



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ, ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ
ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ
ΘΕΠΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΠΟΣΤΟΛΟΥ ΚΟΡΚΟΛΗ

ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΜ. ΚΟΥΚΙΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Ο. ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π. (ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δ. ΔΑΜΙΓΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Β. ΚΑΣΕΛΟΥΡΗ-ΡΗΓΟΠΟΥΛΟΥ, ΟΜΟΤΙΜΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΕΜ. ΚΟΥΚΙΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Ο. ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

Σ. ΤΣΙΜΑΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

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

Σα βγεις στον πηγαιμό για την Ιθάκη,
να εύχεσαι νάναι μακρύς ο δρόμος,
γεμάτος περιπέτειες, γεμάτος γνώσεις.
Τους Λαιστρυγόνας και τους Κύκλωπας,
τον θυμωμένο Ποσειδώνα μη φοβάσαι,
τέτοια στον δρόμο σου ποτέ σου δεν θα βρεις,
αν μέν' η σκέψις σου υψηλή, αν εκλεκτή
συγκίνησις το πνεύμα και το σώμα σου αγγίζει.
Τους Λαιστρυγόνας και τους Κύκλωπας,
τον άγριο Ποσειδώνα δεν θα συναντήσεις,
αν δεν τους κουβανείς μες στην ψυχή σου,
αν η ψυχή σου δεν τους στήνει εμπρός σου.

Να εύχεσαι νάναι μακρύς ο δρόμος.
Πολλά τα καλοκαιρινά πρωιά να είναι
που με τι ευχαρίστησι, με τι χαρά
θα μπαίνεις σε λιμένας πρωτοειδωμένους·
να σταματήσεις σ' εμπορεία Φοινικικά,
και τες καλές πραγμάτειες ν' αποκτήσεις,
σεντέφια και κοράλλια, κεχριμπάρια κ' έβενους,
και ηδονικά μυρωδικά κάθε λογής,
όσο μπορείς πιο άφθονα ηδονικά μυρωδικά·
σε πόλεις Αιγυπτιακές πολλές να πας,
να μάθεις και να μάθεις απ' τους σπουδασμένους.

Πάντα στον νου σου νάχεις την Ιθάκη.
Το φθάσιμον εκεί είν' ο προορισμός σου.
Αλλά μη βιάζεις το ταξείδι διόλου.
Καλλίτερα χρόνια πολλά να διαρκέσει·
και γέρος πια ν' αράξεις στο νησί,
πλούσιος με όσα κέρδισες στον δρόμο,
μη προσδοκώντας πλούτη να σε δώσει η Ιθάκη.

Η Ιθάκη σ' έδωσε τ' ωραίο ταξείδι.
Χωρίς αυτήν δενθάβγαινες στον δρόμο.
Αλλά δεν έχει να σε δώσει πια.

Κι αν πτωχική την βρεις, η Ιθάκη δεν σε γέλασε.
Έτσι σοφός που έγινες, με τόση πείρα,
ήδη θα το κατάλαβες η Ιθάκες τι σημαίνουν.

Κ.Π. Καβάφη, Ποιήματα (1896-1933)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η απομάκρυνση θεικών ιόντων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα προέκυψε ως αποτέλεσμα αρχικά της διπλωματικής εργασίας που εκπόνησα κατά το τελευταίο έτος των σπουδών μου (1998) στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, η οποία αφορούσε την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ένα συγκεκριμένο βιομηχανικό απόβλητο. Η εστίαση σε ένα λιγότερο «δημοφιλή» ρύπο με δεδομένα νομοθετικά όρια διάθεσης, για τον οποίο η έως τότε έρευνα δεν ήταν ιδιαίτερα εκτενής, αποτέλεσε μία αρχικά προκλητική σκέψη για εμένα και την τότε Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., κα. Α. Μουτσάτσου. Στη συνέχεια, οι μεταπτυχιακές μου σπουδές στο University of Warwick στη Μεγάλη Βρετανία μου μετέδωσαν την αναγκαιότητα της συνεχούς θεώρησης της βελτιστοποίησης κόστους στη λήψη αποφάσεων σε επίπεδο οργάνωσης βιομηχανικών διεργασιών και επιχειρήσεων. Η ένταξη της θεώρησης αυτής ως παράμετρο διαμόρφωσης μεθοδολογιών απομάκρυνσης θεικών ιόντων οδήγησε την αρχική σκέψη σε απόφαση εκπόνησης διδακτορικής διατριβής, η οποία ξεκίνησε το χειμώνα του 2000.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, με θέμα «Μελέτη, Διαχείριση και Αξιοποίηση Λυμάτων με Υψηλή Συγκέντρωση Θεικών Ανιόντων» εκπονήθηκε την περίοδο 2000-2005 στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Λόγω της επιβεβλημένης ανάγκης εξασφάλισης πόρων διαβίωσης, μέρος της εργαστηριακής δουλειάς που απαιτήθηκε έλαβε χώρα παράλληλα με τα πρώτα βήματα της επαγγελματικής μου καριέρας. Ως αποτέλεσμα, η παρουσία μου στους χώρους του εργαστηρίου τα απογεύματα, τα σαββατοκύριακα, σε αργίες και ημέρες επαγγελματικών αδειών αποτέλεσαν από ένα σημείο και πέρα μία αντισυμβατική καθημερινότητα γεμάτη έντονη προσπάθεια, για την οποία δεν έχω μετανιώσει.

Κρίσιμη προϋπόθεση για την ικανοποίηση των απαιτήσεων που τέθηκαν αποτέλεσε η διαθεσιμότητα δειγμάτων διαφορετικών τύπων υγρών αποβλήτων από βιομηχανικές μονάδες. Οι σχετικές προσπάθειες οδήγησαν στην εξασφάλιση δειγμάτων πέντε διαφορετικών υγρών αποβλήτων με αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων. Δεδομένης της μεγάλης σημασίας της συγκεκριμένης εξέλιξης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους συνεισέφεραν σε αυτή.

Η επιλογή των δύο βασικών προσεγγίσεων επεξεργασίας που αποτέλεσαν το πλαίσιο εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής αφενός ικανοποίησε απόλυτα τους στόχους που ορίστηκαν στο ξεκίνημα της, ενώ παράλληλα διευκόλυνε την προσανατολισμένη εξέλιξή της.

Σε αυτή την πορεία, η συμβολή της κας. Α. Μουτσάτσου, Καθηγήτριας Ε.Μ.Π., ήταν επιστημονικά καταλυτική. Την ευχαριστώ ειλικρινά για τη στήριξη, την υπομονή της και τις σημαντικές παρεμβάσεις της κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής. Αισθάνομαι ιδιαίτερα τυχερός που συνεργάστηκα με έναν τόσο σημαντικό επιστήμονα και για το γεγονός ότι είχα την ευκαιρία πολυετούς αλληλεπίδρασης με μία εξαιρετικά ευφυή και οξυδερκή προσωπικότητα, από την οποία θεωρώ ότι αποκόμισα οφέλη πέρα από την επιστημονική γνώση και σκέψη.

Ευχαριστώ θερμά τα άλλα δύο μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής, τον κ. Εμ. Κούκιο, Καθηγητή Ε.Μ.Π. και την κα. Ο. Μαρκοπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή την κα. Β. Κασελούρη-Ρηγοπούλου, Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., τον κ. Σ. Τσίμα, Καθηγητή Ε.Μ.Π., τον κ. Δ. Δαμίγο, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π. και τον κ. Κ. Κορδάτο, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π..

Σημαντική θέση στο ταξίδι αυτό είχαν οι υποψήφιοι διδάκτορες με τους οποίους συνυπήρξα και συνεργάστηκα στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. Το ιδιαίτερο μείγμα χαρακτήρων που δημιουργήθηκε οδήγησε στη διαμόρφωση συνθηκών επιστημονικής τριβής και δημιουργικότητας και στην ανάπτυξη ειλικρινών δεσμών, οι οποίοι θα μπορούσαν να διατηρηθούν σε βάθος χρόνου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους γονείς μου και τον αδερφό μου, οι οποίοι αν και δεν ήταν σε θέση να κατανοήσουν απόλυτα τους προβληματισμούς και τις διακυμάνσεις που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της διδακτορικής αυτής διατριβής, με στήριξαν και επέδειξαν υπομονή χωρίς δεύτερη σκέψη. Η συνεισφορά τους στη διαμόρφωση συγκεκριμένων αρετών που κλήθηκαν να ενεργοποιηθούν κατά την περίοδο αυτή έχει υπάρξει καθοριστική και αποτελεί δεδομένο που δεν ξεχνώ. Τέλος, πηγή έμπνευσης για τη συνέχιση και την ολοκλήρωση της προσπάθειας αυτής αποτέλεσαν η σύζυγός μου Ειρήνη και ο γιος μου Ηλίας. Είμαι πολύ τυχερός που έχω και θα έχω δίπλα μου έναν άνθρωπο που μπορεί να αντιληφθεί τον προβληματισμό μου χωρίς να τον εξωτερικεύσω, που μπορεί να μπει σε αυτόν χωρίς χρονοτριβές, που μπορεί να βοηθήσει στην επίλυσή του χωρίς παρεκκλίσεις, που μπορεί να δίνει χωρίς να ζητά να πάρει, που σκέφτεται όπως εγώ. Εύχομαι ο Ηλίας να αντλεί έμπνευση από το αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής και την προσπάθεια που καταβλήθηκε για την εκπόνησή της, από τους γονείς του και τον τρόπο που αυτοί αλληλεπιδρούν.

Απόστολος Κορκολής

Διπλ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π., MSc

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

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

SUMMARY-INTRODUCTION.....	7
---------------------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΘΕΙΚΑ ΑΝΙΟΝΤΑ – ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ, ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ & ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ

I.1 ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΘΕΙΟΥ.....	13
I.1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	13
I.1.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΘΕΙΟ.....	14
I.1.2.1 Φυσικές Πηγές Ατμοσφαιρικού Θείου.....	15
I.1.2.2 Ατμοσφαιρική Χημεία Θείου.....	15
I.1.2.3 Απόθεση Ατμοσφαιρικού Θείου.....	16
I.1.3 ΘΕΙΟ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	16
I.1.3.1 Οργανικό Θείο.....	17
I.1.3.2 Ανόργανο Θείο.....	18
I.1.3.3 Δότες - Δέκτες Θείου Εδάφους.....	19
I.1.3.4 Κύκλος Θείου Εδάφους.....	20
I.1.4 ΘΕΙΟ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΑΠΟΔΕΚΤΩΝ.....	21
I.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΥΞΗΜΕΝΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ SO₄²⁻.....	23
I.2.1 ΚΥΚΛΟΣ ΘΕΙΟΥ.....	23
I.2.2 ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.....	24
I.2.3 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ.....	25
I.2.3.1 Διάβρωση Επιφανειών Σωληνώσεων Τσιμέντου.....	25
I.2.3.2 Διάβρωση Μεταλλικών Επιφανειών Εξοπλισμού.....	26
I.2.3.3 Αναερόβια Επεξεργασία Αποβλήτων - Τοξικότητα.....	26
I.3 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ – ΘΕΙΚΑ ΙΟΝΤΑ.....	29
I.3.1 ΔΙΕΘΝΗ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΔΙΑΘΕΣΗΣ – SO ₄ ²⁻	29
I.3.2 ΕΘΝΙΚΑ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΔΙΑΘΕΣΗΣ - SO ₄ ²⁻	30
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	33
ΔΙΕΘΝΗΣ.....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

II.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	37
II.1.1 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ.....	37
II.1.1.1 Γενικά.....	37
II.1.1.2 Ελληνική Αγορά Συσσωρευτών.....	38
II.1.1.3 Παραγωγή/Ανακύκλωση Συσσωρευτών Μολύβδου Οξέος.....	38
II.1.1.4 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις – Υγρά Απόβλητα.....	42
II.1.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ.....	42
II.1.2.1 Γενικά.....	42
II.1.2.2 Βιομηχανικοί Κλάδοι Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών.....	43
II.1.2.3 Ελληνικός Κλάδος Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών.....	43
II.1.2.4 Διεργασίες & Τεχνικές.....	44
II.1.2.5 Όξινος Καθαρισμός (Pickling).....	46
II.1.2.6 Ηλεκτρολυτικός Όξινος Καθαρισμός.....	49

Π.1.3	ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	50
Π.1.3.1	Γενικά.....	50
Π.1.3.2	Ελληνική Βιομηχανία Ορυκτών Προϊόντων.....	51
Π.1.3.3	Οξύτητα - Όξινες Απορροές Μεταλλείων	54
Π.1.3.4	Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις AMD.....	61
Π.1.4	ΆΛΛΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	62
Π.1.4.1	Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών	62
Π.1.4.2	Παραγωγή Λιπασμάτων.....	64
Π.1.4.3	Μονάδες Αποθείωσης Απαερίων.....	64
Π.2	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	65
Π.2.1	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ.....	65
Π.2.1.1	Γενικά.....	65
Π.2.1.2	Διαδικασίες Παραγωγής Δέψης Δέρματος	68
Π.2.1.3	Παραγωγή Υγρών Αποβλήτων	75
Π.2.2	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ	78
Π.2.2.1	Γενικά.....	78
Π.2.2.2	Μέθοδοι Παραγωγής Αιθανόλης	79
Π.2.2.3	Υγρά Απόβλητα Παραγωγής Αιθανόλης - Ζύμωση	85
Π.2.3	ΆΛΛΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	87
Π.2.4.1	Παραγωγή Απορρυπαντικών	87
Π.2.4.2	Παραγωγή Χαρτιού και Χαρτοπολλτού	87
Π.2.4.3	Παραγωγή Βαμβακιού	88
Π.2.4.4	Στραγγίσματα ΧΥΤΑ.....	89
Π.2.4.5	Επεξεργασία Αλιευμάτων.....	90
Π.2.4.6	Δύλιση Βρώσιμων Ελαίων.....	90
Π.2.4.7	Επεξεργασία Φωτογραφικών Φιλμ.....	90
Π.2.4.8	Παραγωγή Εκρηκτικών.....	91
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	92	
ΔΙΕΘΝΗΣ	92	
ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....	95	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΚΚΡΩΝ – ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΘΕΠΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

ΙΙΙ.1	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	99
ΙΙΙ.1.1	ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	99
ΙΙΙ.1.1.1	Γενικά	99
ΙΙΙ.1.1.2	Ανακύκλωση/Παραγωγή Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος.....	100
ΙΙΙ.1.1.3	Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών.....	100
ΙΙΙ.1.1.4	Εξορυκτικές Διεργασίες	102
ΙΙΙ.1.2	ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	107
ΙΙΙ.1.2.1	Γενικά	107
ΙΙΙ.1.2.2	Ανακύκλωση/Παραγωγή Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος.....	108
ΙΙΙ.1.2.3	Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών.....	108
ΙΙΙ.1.2.4	Εξορυκτικές Διεργασίες	109
ΙΙΙ.2	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	113
ΙΙΙ.2.1	ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	113
ΙΙΙ.2.1.1	Γενικά	113
ΙΙΙ.2.1.2	Διεργασίες Βυρσοδεψίας.....	114
ΙΙΙ.2.1.3	Παραγωγή Αιθανόλης.....	116
ΙΙΙ.2.2	ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	118
ΙΙΙ.2.2.1	Γενικά	118
ΙΙΙ.2.2.2	Διεργασίες Βυρσοδεψίας.....	119
ΙΙΙ.2.2.3	Παραγωγή Αιθανόλης.....	119

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	121
ΔΙΕΘΝΗΣ	121
ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....	123
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV	
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΡΥΠΩΝ – ΥΓΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	
IV.1 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ	127
IV.1.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ.....	127
IV.1.1.1 Ορισμός	127
IV.1.1.2 Χαρακτηριστικά Χημικής Καταβύθισης.....	128
IV.1.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	128
IV.1.2.1 Γενικά	128
IV.1.2.2 Είδη Χημικής Καταβύθισης	129
IV.1.2.3 Μείωση Συγκέντρωσης Ανιόντων.....	138
IV.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	140
IV.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	140
IV.2.1.1 Ορισμός	140
IV.2.1.2 Χαρακτηριστικά Προσρόφησης	141
IV.2.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	141
IV.2.2.1 Γενικά	141
IV.2.2.2 Μέσα Προσρόφησης.....	141
IV.2.2.3 Μείωση Συγκεντρώσεων Ανιόντων	151
IV.3 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ / ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ.....	153
IV.3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ / ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ	153
IV.3.1.1 Ορισμός	153
IV.3.1.2 Χαρακτηριστικά Σταθεροποίησης / Στερεοποίησης.....	154
IV.3.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	154
IV.3.2.1 Γενικά	154
IV.3.2.2 Είδη Διεργασιών Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης.....	155
IV.3.2.3 Παράγοντες Επίδρασης	157
IV.3.2.4 Μείωση Συγκεντρώσεων Ανιόντων	158
IV.4 ΟΞΕΙΔΩΣΗ.....	159
IV.4.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	159
IV.4.1.1 Ορισμός	159
IV.4.1.2 Χαρακτηριστικά Οξειδωσης.....	159
IV.4.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	160
IV.4.2.1 Γενικά	160
IV.4.2.2 Είδη Διεργασιών Οξειδωσης	161
IV.4.2.3 Μείωση Συγκεντρώσεων Ανιόντων	163
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	164
ΔΙΕΘΝΗΣ.....	164
ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....	167

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V**ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΘΕΠΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ**

V.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	171
V.1.1 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ.....	171
V.1.1.1 Προέλευση Υγρού Αποβλήτου	171
V.1.1.2 Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου.....	172
V.1.1.3 Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας.....	173
V.1.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	174
V.1.2.1 Προέλευση Υγρού Αποβλήτου	174

V.1.2.2	Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου.....	174
V.1.2.3	Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας.....	175
V.1.3	ΕΞΟΥΚΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	175
V.1.3.1	Προέλευση Υγρού Αποβλήτου	175
V.1.3.2	Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου.....	176
V.1.3.3	Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας.....	177
V.2	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	180
V.2.1	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ	180
V.2.1.1	Προέλευση Υγρού Αποβλήτου	180
V.2.1.2	Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου.....	180
V.2.1.3	Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας.....	182
V.2.2	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ	182
V.2.2.1	Προέλευση Υγρού Αποβλήτου	182
V.2.2.2	Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου.....	182
V.2.2.3	Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας.....	183
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		184
ΔΙΕΘΝΗΣ.....		184

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI

ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

VI.1	ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ – ΑΡΧΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ	187
VI.1.1	ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ.....	187
VI.1.1.1	Αρχή Προσέγγισης	187
VI.1.1.2	Δοκιμές Επεξεργασίας - Αποτελέσματα.....	188
VI.1.1.3	Συμπεράσματα Προσέγγισης.....	199
VI.1.2	ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΜΟ ΠΡΟΪΟΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	200
VI.1.2.1	Αρχή Προσέγγισης	200
VI.1.2.2	Δοκιμές Επεξεργασίας – Αποτελέσματα	203
VI.1.2.3	Συμπεράσματα Προσέγγισης.....	209
VI.2	ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	211
VI.2.1	ΠΡΟΣΤΑΔΙΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	211
VI.2.1.1	Οξειδωση Υγρών Αποβλήτων – H ₂ O ₂	211
VI.2.2	ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ.....	212
VI.2.2.1	Βιομηχανικά Παραπροϊόντα	212
VI.2.2.1	Μέθοδος Επεξεργασίας	212
VI.2.3	ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΜΟ ΠΡΟΪΟΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	213
VI.2.3.1	Μέσα Επεξεργασίας – Τελικό Προϊόν.....	213
VI.2.3.2	Μέθοδος Επεξεργασίας	214
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		215
ΔΙΕΘΝΗΣ.....		215
ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....		215

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ - ΔΙΗΘΗΣΗ

VII.1	ΜΕΣΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	219
VII.1.1	ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ – ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ	219
VII.1.1.1	Χαρακτηρισμός Ιπτάμενης Τέφρας	219
VII.1.2.1	Χαρακτηρισμός Σκωρίας Χαλυβουργίας	222
VII.2	ΕΞΕΤΑΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ	225
VII.2.1	ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO ₄ ²⁻	225
VII.2.1.1	Απόβλητα Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος	225
VII.2.1.2	Απόβλητα Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών	244

VII.2.2	ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ/ΧΑΜΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	258
VII.2.2.1	Απόβλητα Εξορυκτικών Διεργασιών	258
VII.2.3	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	272
VII.2.3.1	Απόβλητα Διεργασιών Βυρσοδεψίας	272
VII.2.4	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	284
VII.2.4.1	Απόβλητα Παραγωγής Αιθανόλης	284
VII.3	ΣΥΝΟΨΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	295
VII.3.1	ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	295
VII.3.1.1	Δέσμευση SO_4^{2-} - Μεταβολή pH	295
VII.3.1.2	Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων	298
VII.3.1.3	Ορυκτολογική Σύσταση – Μηχανισμοί Δέσμευσης SO_4^{2-}	300
VII.3.1.4	Μεταβολή Βάρους.....	304
VII.3.1.5	Εκπλυσιμότητα	305
VII.3.2	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	308
VII.3.2.1	Δέσμευση SO_4^{2-} - Μεταβολή pH	308
VII.3.2.2	Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων	310
VII.3.2.3	Ορυκτολογική Σύσταση – Μηχανισμοί Δέσμευσης SO_4^{2-}	311
VII.3.2.4	Μεταβολή Βάρους.....	313
VII.3.2.5	Εκπλυσιμότητα	314
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		316
ΔΙΕΘΝΗΣ		316
ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....		319

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII

ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ - ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

VIII.1	ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ - ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ	323
VIII.1.1	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΗΘΗΣΗΣ – ΕΦΙΚΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ	323
VIII.1.1.1	Ευρήματα Συστημάτων Διήθησης.....	323
VIII.1.1.2	Διαμόρφωση Προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους»	324
VIII.2	ΕΞΕΤΑΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ	327
VIII.2.1	ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	327
VIII.2.1.1	Απόβλητα Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος	327
VIII.2.2	ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ/ΧΑΜΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	337
VIII.2.2.1	Απόβλητα Εξορυκτικών Διεργασιών	327
VIII.2.3	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	352
VIII.2.3.1	Απόβλητα Διεργασιών Βυρσοδεψίας	352
VIII.2.4	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	361
VIII.2.4.1	Απόβλητα Παραγωγής Αιθανόλης	361
VIII.3	ΣΥΝΟΨΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	371
VIII.3.1	ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	371
VIII.3.1.1	Δοκιμές Εκπλυσιμότητας	371
VIII.3.1.2	Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί.....	373
VIII.3.1.3	Χρόνος Στερεοποίησης.....	374
VIII.3.1.4	Μεταβολή Βάρους.....	375
VIII.3.1.5	Αντοχή Θλίψης.....	377
VIII.3.1.6	Μελέτη Κινητικότητας Ιόντων	378
VIII.3.2	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	379
VIII.3.2.1	Δοκιμές Εκπλυσιμότητας	379
VIII.3.2.2	Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί.....	381
VIII.3.2.3	Χρόνος Στερεοποίησης.....	383
VIII.3.2.4	Μεταβολή Βάρους.....	384
VIII.3.2.5	Αντοχή Θλίψης.....	386
VIII.3.2.6	Μελέτη Κινητικότητας Ιόντων	387

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	388
ΔΙΕΘΝΗΣ.....	388
ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....	389
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ	
ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΜΟ ΠΡΟΪΟΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	
ΙΧ.1 ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ.....	393
ΙΧ.1.1 ΑΠΟΒΛΗΤΑ – ΜΕΣΑ & ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	393
ΙΧ.1.1.1 Απόβλητα.....	393
ΙΧ.1.1.2 Μέσα Επεξεργασίας.....	393
ΙΧ.1.1.3 Στάδια Επεξεργασίας.....	394
ΙΧ.2 ΕΞΕΤΑΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ.....	395
ΙΧ.2.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	395
ΙΧ.2.1.1 Απόβλητα Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών.....	395
ΙΧ.2.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	409
ΙΧ.2.2.1 Απόβλητα Διεργασιών Βυρσοδεψίας.....	409
ΙΧ.2.3 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}	419
ΙΧ.2.3.1 Απόβλητα Παραγωγής Αιθανόλης.....	419
ΙΧ.3 ΣΥΝΟΨΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	429
ΙΧ.3.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....	429
ΙΧ.3.1.1 Δέσμευση SO_4^{2-} - Μεταβολή pH.....	429
ΙΧ.3.1.2 Ορυκτολογική Σύσταση – Μηχανισμοί Δέσμευσης SO_4^{2-}	431
ΙΧ.3.1.3 Συγκέντρωση Na^+	432
ΙΧ.3.1.4 Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων.....	433
ΙΧ.3.1.5 Στερεό Υπόλειμμα – Βάρος/Καθαρότητα.....	435
ΙΧ.3.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....	436
ΙΧ.3.2.1 Δέσμευση SO_4^{2-} - Μεταβολή pH.....	436
ΙΧ.3.2.2 Ορυκτολογική Σύσταση – Μηχανισμοί Δέσμευσης SO_4^{2-}	439
ΙΧ.3.2.3 Συγκέντρωση - Na^+	440
ΙΧ.3.2.4 Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων.....	441
ΙΧ.3.2.5 Στερεό Υπόλειμμα – Βάρος/Καθαρότητα.....	442
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	444
ΔΙΕΘΝΗΣ.....	444
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	445
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	456

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΘΕΙΚΑ ΑΝΙΟΝΤΑ – ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ, ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ & ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ

ΣΧΗΜΑ Ι. 1: Κύκλος Θείου	14
--------------------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ ΙΙ. 1: Διαδικασία Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος Ξηρής Φόρτισης...	39
ΣΧΗΜΑ ΙΙ. 2: Διάγραμμα Παραγωγικής Διαδικασίας Βυρσοδεμείου	69
ΣΧΗΜΑ ΙΙ. 3: Διαδικασία Παραγωγής Αιθανολης.....	81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI

ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ VI. 1: Αρχική Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Πτολεμαΐδας	189
ΣΧΗΜΑ VI.2: Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Πτολεμαΐδας – Ορυκτολογική Σύσταση	190
ΣΧΗΜΑ VI.3: Στερεό Υπόλειμμα Συστήματος Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (BFKF1/2.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	192
ΣΧΗΜΑ VI.4: Αρχική Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενες Τέφρες ΑΗΣ Καρδιάς & ΑΗΣ Μεγαλόπολης	193
ΣΧΗΜΑ VI.5: Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Καρδιάς – Ορυκτολογική Σύσταση.....	195
ΣΧΗΜΑ VI.6: Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Μεγαλόπολης – Ορυκτολογική Σύσταση.....	195
ΣΧΗΜΑ VI.7: Στερεό Υπόλειμμα Συστήματος Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Καρδιάς (BFKF1/2.5) – Ορυκτολογική Σύσταση	198
ΣΧΗΜΑ VI.8: Στερεό Υπόλειμμα Συστήματος Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης (BFMF1/2.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	198
ΣΧΗΜΑ VI.9: Πρώτη Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών – Χρήση NaOH-Ba(OH) ₂	205

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ – ΔΙΗΘΗΣΗ

ΣΧΗΜΑ VII.1: Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Πτολεμαΐδας – Ορυκτολογική Σύσταση	221
ΣΧΗΜΑ VII.2: Σκωρία Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου – Ορυκτολογική Σύσταση	223
ΣΧΗΜΑ VII.3: Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας.....	226
ΣΧΗΜΑ VII.4: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Υδράσβεστος – Ορυκτολογική Σύσταση.....	229
ΣΧΗΜΑ VII.5: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα (BFF1/33.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	238
ΣΧΗΜΑ VII.6: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα (BFF1/16.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	238

ΣΧΗΜΑ VII.7:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Σκωρία Χαλυβουργίας (BSF1/33.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	241
ΣΧΗΜΑ VII.8:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Σκωρία Χαλυβουργίας (BSF1/16.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	241
ΣΧΗΜΑ VII.9:	Επεξεργασία Αποβλήτου Pickling – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας.....	245
ΣΧΗΜΑ VII.10:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Υδράσβεστος – Ορυκτολογική Σύσταση.....	248
ΣΧΗΜΑ VII.11:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Ιπτάμενη Τέφρα (PFF1/33.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	253
ΣΧΗΜΑ VII.12:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Ιπτάμενη Τέφρα (PFF1/16.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	254
ΣΧΗΜΑ VII.13:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Σκωρία Χαλυβουργίας (PSF1/33.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	255
ΣΧΗΜΑ VII.14:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Ιπτάμενη Τέφρα (PSF1/16.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	255
ΣΧΗΜΑ VII.15:	Επεξεργασία Αποβλήτου Εξόρυξης – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας.....	259
ΣΧΗΜΑ VII.16:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Υδράσβεστος – Ορυκτολογική Σύσταση.....	262
ΣΧΗΜΑ VII.17:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα (MFF1/33.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	267
ΣΧΗΜΑ VII.18:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα (MFF1/16.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	267
ΣΧΗΜΑ VII.19:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Σκωρία Χαλυβουργίας (MSF1/33.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	269
ΣΧΗΜΑ VII.20:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Σκωρία Χαλυβουργίας (MSF1/16.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	269
ΣΧΗΜΑ VII.21:	Επεξεργασία Αποβλήτου Βυρσοδεψείου – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας.....	273
ΣΧΗΜΑ VII.22:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα (TFF1/10) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	280
ΣΧΗΜΑ VII.23:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Σκωρία Χαλυβουργίας (TSF1/10) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	281
ΣΧΗΜΑ VII.24:	Επεξεργασία Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας.....	285
ΣΧΗΜΑ VII.25:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα (VFF1/10) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	291
ΣΧΗΜΑ VII.26:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Σκωρία Χαλυβουργίας (VSF1/10) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	292
ΣΧΗΜΑ VII.27:	Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Δέσμευση SO ₄ ²⁻	297
ΣΧΗΜΑ VII.28:	Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Μεταβολή pH.....	297

ΣΧΗΜΑ VII.29: Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Μεταβολή Βάρους.....	305
ΣΧΗΜΑ VII.30: Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Δέσμευση SO_4^{2-}	309
ΣΧΗΜΑ VII.31: Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Μεταβολή pH.....	309
ΣΧΗΜΑ VII.32: Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Μεταβολή Βάρους.....	314

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII

ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ - ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

ΣΧΗΜΑ VIII.1: Στερεοποίηση Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενη Τέφρα.....	328
ΣΧΗΜΑ VIII.2: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα (BFS1/3.0) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	331
ΣΧΗΜΑ VIII.3: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα (BFS1/2.0) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	331
ΣΧΗΜΑ VIII.4: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα (BFS1/1.7) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	332
ΣΧΗΜΑ VIII.5: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα (BFS1/1.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	332
ΣΧΗΜΑ VIII.6: Στερεοποιημένα Απόβλητα Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα - Μελέτη Κινητικότητας SO_4^{2-}	336
ΣΧΗΜΑ VIII.7: Στερεοποιημένα Απόβλητα Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα - Εξέλιξη pH.....	336
ΣΧΗΜΑ VIII.8: Στερεοποίηση Αποβλήτου Μεταλλείων – Ιπτάμενη Τέφρα	338
ΣΧΗΜΑ VIII.9: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα (MFS1/3.0) – Ορυκτολογική Σύσταση	341
ΣΧΗΜΑ VIII.10: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα (MFS1/2.0) – Ορυκτολογική Σύσταση	342
ΣΧΗΜΑ VIII.11: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα (MFS1/1.7) – Ορυκτολογική Σύσταση	342
ΣΧΗΜΑ VIII.12: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα (MFS1/1.5) – Ορυκτολογική Σύσταση	343
ΣΧΗΜΑ VIII.13: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Σκωρία Χαλυβουργίας (MSS1/3.0) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	344
ΣΧΗΜΑ VIII.14: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Σκωρία Χαλυβουργίας (MSS1/2.0) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	345
ΣΧΗΜΑ VIII.15: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Σκωρία Χαλυβουργίας (MSS1/1.7) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	345
ΣΧΗΜΑ VIII.16: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Σκωρία Χαλυβουργίας (MSS1/1.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	346
ΣΧΗΜΑ VIII.17: Στερεοποιημένα Απόβλητα Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα - Μελέτη Κινητικότητας SO_4^{2-}	349

ΣΧΗΜΑ VIII.18: Στερεοποιημένα Απόβλητα Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα - Εξέλιξη pH.....	349
ΣΧΗΜΑ VIII.19: Στερεοποιημένα Απόβλητα Μεταλλείων - Σκωρία - Μελέτη Κινητικότητας SO_4^{2-}	351
ΣΧΗΜΑ VIII.20: Στερεοποιημένα Απόβλητα Μεταλλείων - Σκωρία - Εξέλιξη pH.....	351
ΣΧΗΜΑ VIII.21: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας.....	353
ΣΧΗΜΑ VIII.22: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα (TFS1/3.0) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	356
ΣΧΗΜΑ VIII.23: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα (TFS1/1.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	356
ΣΧΗΜΑ VIII.24: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Σκωρία Χαλυβουργίας (TSS1/3.0) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	358
ΣΧΗΜΑ VIII.25: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Σκωρία Χαλυβουργίας (TSS1/1.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	358
ΣΧΗΜΑ VIII.26: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας.....	362
ΣΧΗΜΑ VIII.27: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα (VFS1/3.0) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	365
ΣΧΗΜΑ VIII.28: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα (VFS1/1.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	366
ΣΧΗΜΑ VIII.29: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Σκωρία Χαλυβουργίας (VSS1/3.0) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	367
ΣΧΗΜΑ VIII.30: Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Σκωρία Χαλυβουργίας (VSS1/1.5) – Ορυκτολογική Σύσταση.....	367
ΣΧΗΜΑ VIII.31: Συστήματα Στερεοποίησης Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Εκπλυσιμότητα / SO_4^{2-}	372
ΣΧΗΜΑ VIII.32: Συστήματα Στερεοποίησης Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Εκπλυσιμότητα / pH.....	372
ΣΧΗΜΑ VIII.33: Συστήματα Στερεοποίησης Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Χρόνοι Στερεοποίησης.....	375
ΣΧΗΜΑ VIII.34: Συστήματα Στερεοποίησης Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Μεταβολή Βάρους.....	376
ΣΧΗΜΑ VIII.35: Συστήματα Στερεοποίησης Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Αντοχή Θλίψης.....	377
ΣΧΗΜΑ VIII.36: Συστήματα Στερεοποίησης Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Εκπλυσιμότητα / SO_4^{2-}	380
ΣΧΗΜΑ VIII.37: Συστήματα Στερεοποίησης Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Εκπλυσιμότητα / pH.....	381
ΣΧΗΜΑ VIII.38: Συστήματα Στερεοποίησης Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Χρόνοι Στερεοποίησης.....	384
ΣΧΗΜΑ VIII.39: Συστήματα Στερεοποίησης Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Μεταβολή Βάρους.....	385

ΣΧΗΜΑ VIII.40: Συστήματα Στερεοποίησης Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας – Αντοχή Θλίψης.....	386
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ

ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΜΟ ΠΡΟΪΟΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΣΧΗΜΑ ΙΧ.1: Επεξεργασία Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών – Χρήση NaOH-Ba(OH) ₂	396
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.2: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling (NaOH-Ba(OH) ₂) - PBAN0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση.....	401
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.3: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - BBAN0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση	401
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.4: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling (NaOH-Ba(OH) ₂) - PNAΑ0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση.....	402
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.5: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - BNAA0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση	403
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.6: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling (NaOH-Ba(OH) ₂) - PBAA0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση	403
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.7: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - BBAA0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση	404
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.8: Επεξεργασία Αποβλήτου Βυρσοδεψείου – Χρήση NaOH-Ba(OH) ₂	410
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.9: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - TBAN0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση.....	414
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.10: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - TBAA0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση.....	415
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.11: Επεξεργασία Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης –.....	420
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.12: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης (NaOH- Ba(OH) ₂) - VBAN0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση	425
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.13: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης (NaOH- Ba(OH) ₂) - VNAA0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση	425
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.14: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης (NaOH- Ba(OH) ₂) - VBAA0.7/1 – Ορυκτολογική Σύσταση	426
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.15: Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Δέσμευση SO ₄ ²⁻	430
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.16: Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Μεταβολή pH	431
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.17: Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Συγκέντρωση Na ⁺	433
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.18: Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Βάρος Στερεών Υπολειμμάτων	436
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.19: Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Δέσμευση SO ₄ ²⁻	438
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.20: Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Μεταβολή pH	438

ΣΧΗΜΑ ΙΧ.21: Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Συγκέντρωση Na ⁺	441
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.22: Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Βάρος Στερεών Υπολειμμάτων	443

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Π

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΘΕΠΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ Π.1:	Πλάκα Συσσωρευτή Μολύβδου-Οξέος	40
ΕΙΚΟΝΑ Π.2:	Δεσμίδα Πλακών Συσσωρευτή	41
ΕΙΚΟΝΑ Π.3:	Υπολείμματα Διεργασιών Συγκόλλησης Προς Απομάκρυνση Με Όξινο Καθαρισμό	46
ΕΙΚΟΝΑ Π.4:	Λουτρό Οξίνου Καθαρισμού	47
ΕΙΚΟΝΑ Π.5:	Όξινος Καθαρισμός	47
ΕΙΚΟΝΑ Π.6:	Όξινα Στραγγίσματα Ορυχείων	55
ΕΙΚΟΝΑ Π.7:	Βαρέλες Βυρσοδεψείου	68
ΕΙΚΟΝΑ Π.8:	Φόρτωση Δορών	68
ΕΙΚΟΝΑ Π.9:	Μελάσα Ζαχαρότευτλων	82
ΕΙΚΟΝΑ Π.10:	Βινάσσα Ζύμωσης Μελάσας	86

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΘΕΠΚΑ ΑΝΙΟΝΤΑ – ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ, ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ & ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.1: Οξειδωτικές Βαθμίδες Θείου Στις Κυριότερες Ενώσεις του	17
ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.2: Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα - Διεθνείς Οριακές Τιμές Θεικών.....	30
ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.3: Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα - Εθνικές Οριακές Τιμές Θεικών.....	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΘΕΠΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.1: Σύνθεση Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος.....	42
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.2: Στάδια Προκατεργασίας Μεταλλικών Προϊόντων	45
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.3: Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις Προκατεργασίας Μεταλλικών Προϊόντων.....	46
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.4: Θειούχα Ορυκτά	55
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.5: Στοιχεία Ευρωπαϊκής Βυρσοδεψίας	66
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.6: Ισοζύγιο Μάζας Βυρσοδεψείου	75
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.7: Απόβλητα Παραγωγικών Σταδίων Βυρσοδεψείων.....	76
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.8: Τιμές Ρυπαντικού Φορτίου Εκροών Βυρσοδεψείου ανά Τόνο Ακατέργαστης Α' Ύλης.....	76
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.9: Βοηθητικές Ύλες Παραγωγικών Σταδίων Βυρσοδεψείων.....	77
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.10: Πρώτες Ύλες Παραγωγής Αιθανόλης με Ζύμωση	81
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.11: Καλλιέργεια Ζαχαρότευτλων (ΕΕ-15).....	82
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.12: Σύσταση Διαφορών Τύπων Μελάσας.....	83
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.13: Πρώτη Ύλη Ζύμωσης - Παραγόμενες Ποσότητες Βινάσσας.....	85
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.14: Τυπική Σύσταση Αποβλήτου Ζύμωσης Μελάσας Ζαχαρότευτλου	86
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.15: Σύσταση Αποβλήτου Βιομηχανίας Παραγωγής Απορρυπαντικών	87

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙV

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΡΥΠΩΝ – ΥΓΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙV.1: Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Χημικής Καταβύθισης	129
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙV.2: Χαρακτηριστικά Μέσων Καταβύθισης Υδροξειδίων	131
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙV.3: Χαρακτηριστικά Ελληνικών Λιγνιτών	142
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙV.4: Χημική Σύσταση Ελληνικών Ιπτάμενων Τεφρών	143
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙV.5: Τυπική Ποσοστιαία Χημική Σύσταση Ευρωπαϊκών Σκωριών Χάλυβα....	147
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙV.6: Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης.....	155
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙV.7: Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Οξείδωσης	160

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V**ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΘΕΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ**

ΠΙΝΑΚΑΣ V.1: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Παραγωγής Συσσωρευτών	172
ΠΙΝΑΚΑΣ V.2: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Κατεργασίας Μετάλλικών Επιφανειών.....	174
ΠΙΝΑΚΑΣ V.3: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Εξορυκτικών Διεργασιών.....	177
ΠΙΝΑΚΑΣ V.4: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Βυρσοδεψείου	181
ΠΙΝΑΚΑΣ V.5: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης.....	183

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI**ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.1: Αρχικά Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Πτολεμαΐδας	190
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.2: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτων Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Πτολεμαΐδας - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH.....	191
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.3: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτων Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (BFPF1/2.5) - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	191
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.4: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτων Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Πτολεμαΐδας – Μεταβολή Βάρους.....	193
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.5: Αρχικά Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Καρδιάς	194
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.6: Αρχικά Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Μεγαλόπολης	194
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.7: Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενες Τέφρες ΑΗΣ Καρδιάς & ΑΗΣ Μεγαλόπολης	196
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.8: Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Καρδιάς (BFKF1/2.5) - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	197
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.9: Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Μεγαλόπολης (BFMF1/2.5) - Συγκέντρωση Μετάλλων	197
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.10: Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών – Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Καρδιάς & ΑΗΣ Μεγαλόπολης	199
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.11: Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Συσσωρευτών - H_2O_2	204
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.12: Αρχικά Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Χρήση NaOH-Ba(OH) ₂	206
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.13: Αρχική Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών (NaOH) - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH	206
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.14: Αρχική Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών (NaOH) - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	207
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.15: Αρχική Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών (NaOH) - Βάρος Τελικού στερεού	207
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.16: Αρχική Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών (Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH.....	208
ΠΙΝΑΚΑΣ VI.17: Αρχική Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών (Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	209

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.18: Αρχική Επεξεργασία Αποβλήτου Συσσωρευτών (Ba(OH) ₂) - Βάρος Τελικού στερεού & Συγκέντρωση Na ⁺ /OH ⁻	209
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ – ΔΙΗΘΗΣΗ

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.1: Χημική Σύσταση Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Πτολεμαΐδας.....	219
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.2: Περιεκτικότητες Μετάλλων Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Πτολεμαΐδας.....	220
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.3: Κοκκομετρία Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Πτολεμαΐδας	220
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.4: Τιμή pH Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Πτολεμαΐδας.....	220
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.5: Δοκιμή Εκπλυσιμότητας Ιπτάμενης Τέφρας ΑΗΣ Πτολεμαΐδας.....	221
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.6: Χημική Σύσταση Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου	222
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.7: Περιεκτικότητες Μετάλλων Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου	222
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.8: Κοκκομετρία Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου.....	222
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.9: Τιμή pH Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου	223
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.10: Δοκιμή Εκπλυσιμότητας Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου.....	224
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.11: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος.....	226
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.12: Περιεκτικότητα SO ₄ ²⁻ Αποβλήτου Συσσωρευτών - H ₂ O ₂	227
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.13: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Χρήση Υδράσβεστου.....	228
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.14: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Υδράσβεστος - Συγκέντρωση SO ₄ ²⁻ / Τιμές pH	228
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.15: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Υδράσβεστος - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	229
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.16: Κύριο Προϊόν Μηχανισμού Καταβύθισης vs. SO ₄ ²⁻ /pH - Ιπτάμενες Τέφρες & Υδράσβεστος	230
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.17: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Υδράσβεστος - Μεταβολή Βάρους.....	232
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.18: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Υδράσβεστος – Δοκιμή Εκπλυσιμότητας.....	233
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.19: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας & Σκωρίας Χαλυβουργίας	234
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.20: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση SO ₄ ²⁻ / Τιμές pH	234
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.21: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση SO ₄ ²⁻ / Τιμές pH	235
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.22: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση Μετάλλων	236
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.23: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση Μετάλλων	236
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.24: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Μεταβολή Βάρους	242
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.25: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας.....	243

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.26: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Pickling.....	244
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.27: Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Pickling - H_2O_2	245
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.28: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Χρήση Υδράσβεστου.....	246
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.29: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Υδράσβεστος - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH.....	247
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.30: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Υδράσβεστος - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	247
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.31: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Υδράσβεστος - Μεταβολή Βάρους.....	248
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.32: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Υδράσβεστος – Δοκιμή Εκπλυσιμότητας.....	249
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.33: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας & Σκωρίας Χαλυβουργίας.....	250
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.34: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH.....	250
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.35: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH.....	251
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.36: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	251
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.37: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	252
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.38: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Μεταβολή Βάρους.....	256
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.39: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας.....	257
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.40: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Μεταλλείων.....	258
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.41: Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Μεταλλείων - H_2O_2	259
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.42: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Χρήση Υδράσβεστου.....	260
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.43: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Υδράσβεστος - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH.....	260
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.44: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Υδράσβεστος - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	261
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.45: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Υδράσβεστος - Μεταβολή Βάρους.....	262
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.46: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Υδράσβεστος – Δοκιμή Εκπλυσιμότητας.....	263
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.47: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας & Σκωρίας Χαλυβουργίας.....	264
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.48: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH.....	264
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.49: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH.....	265

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.50: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση Μετάλλων	265
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.51: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση Μετάλλων	266
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.52: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Μεταβολή Βάρους	270
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.53: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας.....	271
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.54: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Βυρσοδεψείου	274
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.55: Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - H_2O_2	274
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.56: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Χρήση Υδράσβεστου.....	275
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.57: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Υδράσβεστος - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH	275
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.58: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας & Σκωρίας Χαλυβουργίας	277
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.59: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH	277
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.60: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH	278
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.61: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση Μετάλλων	278
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.62: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση Μετάλλων	279
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.63: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Μεταβολή Βάρους	282
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.64: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας.....	283
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.65: Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης.....	284
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.66: Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - H_2O_2	285
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.67: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Χρήση Υδράσβεστου.....	286
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.68: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Υδράσβεστος - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH	287
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.69: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας & Σκωρίας Χαλυβουργίας	288
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.70: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH	288
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.71: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH	289
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.72: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα - Συγκέντρωση Μετάλλων	289
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.73: Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Σκωρία Χαλυβουργίας - Συγκέντρωση Μετάλλων	290

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.74:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Υδράσβεστος - Μεταβολή Βάρους.....	293
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.75:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας	294
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.76:	Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας - Δέσμευση Μετάλλων....	299
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.77:	Κύριο Προϊόν Μηχανισμού Καταβύθισης vs. SO_4^{2-}/pH - Ανόργανα Απόβλητα - Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας & Υδράσβεστος	303
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.78:	Κύριο Προϊόν Μηχανισμού Καταβύθισης vs. SO_4^{2-}/pH - Ανόργανα Απόβλητα - Σκωρία Χαλυβουργίας & Υδράσβεστος.....	303
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.79:	Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας	307
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.80:	Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας - Δέσμευση Μετάλλων....	310
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.81:	Κύριο Προϊόν Μηχανισμού Καταβύθισης vs. SO_4^{2-}/pH - Οργανικά ΑΠόβλητα - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας ...	313
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.82:	Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας	315

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII

ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ - ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.1:	Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος.....	329
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.2:	Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Συσσωρευτών - H_2O_2	329
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.3:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Συσσωρευτών - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας.....	329
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.4:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας.....	330
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.5:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα - Χρόνος Στερεοποίησης.....	333
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.6:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα – Μεταβολή Βάρους	334
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.7:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Συσσωρευτών - Ιπτάμενη Τέφρα – Αντοχή Θλίψης	335
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.8:	Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Μεταλλείων	338
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.9:	Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Μεταλλείων - H_2O_2	339
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.10:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας & Σκωρίας Χαλυβουργίας.....	339
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.11:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας	340
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.12:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Χρόνος Στερεοποίησης	346
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.13:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία – Μεταβολή Βάρους.....	347

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.14:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Μεταλλείων - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία – Αντοχή Θλίψης.....	348
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.15:	Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Βυρσοδεψείου.....	352
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.16:	Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - H_2O_2	352
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.17:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας & Σκωρίας Χαλυβουργίας.....	354
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.18:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας	355
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.19:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Χρόνος Στερεοποίησης	359
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.20:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία – Μεταβολή Βάρους.....	360
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.21:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία – Αντοχή Θλίψης.....	360
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.22:	Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης.....	361
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.23:	Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - H_2O_2	363
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.24:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας & Σκωρίας Χαλυβουργίας.....	363
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.25:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Δοκιμή Εκπλυσιμότητας	364
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.26:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία - Χρόνος Στερεοποίησης	368
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.27:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία – Μεταβολή Βάρους.....	369
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.28:	Συστήματα Στερεοποίησης Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία – Αντοχή Θλίψης.....	369
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.29:	Κύριο Προϊόν Μηχανισμού Καταβύθισης vs. SO_4^{2-}/pH - Ανόργανα Απόβλητα (στερεοποίηση) - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας.....	374
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.30:	Κύριο Προϊόν Μηχανισμού Καταβύθισης vs. SO_4^{2-}/pH - Οργανικά Απόβλητα (στερεοποίηση) - Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας.....	383

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ

ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΜΟ ΠΡΟΪΟΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.1:	Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Pickling.....	397
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.2:	Περιεκτικότητα SO_4^{2-} Αποβλήτου Pickling - H_2O_2	397
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.3:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Pickling - $NaOH-Ba(OH)_2$	397
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.4:	Α' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών ($NaOH-Ba(OH)_2$) - Συγκέντρωση SO_4^{2-} / Τιμές pH	398
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.5:	Α' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών ($NaOH-$ $Ba(OH)_2$) - Προσθήκη $NaOH$ – Απομείωση Συγκεντρώσεων SO_4^{2-} ...	398

ΠΙΝΑΚΑΣ IX.6:	B' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση SO ₄ ²⁻ / Τιμές pH.....	399
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.7:	B' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) – Συμπυκνωμένο Υγρό Υπόλειμμα - Απομείωση SO ₄ ²⁻	400
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.8:	A' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Na ⁺	404
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.9:	B' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Na ⁺	405
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.10:	A' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	406
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.11:	B' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	407
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.12:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - Βάρος Στερεού Υπολείμματος.....	408
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.13:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτων Pickling/Συσσωρευτών (NaOH-Ba(OH) ₂) - Καθαρότητα Στερεού Υπολείμματος.....	408
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.14:	Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Βυρσοδεψείου.....	409
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.15:	Περιεκτικότητα SO ₄ ²⁻ Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - H ₂ O ₂	409
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.16:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου - Χρήση NaOH-Ba(OH) ₂	411
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.17:	A' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση SO ₄ ²⁻ / Τιμές pH.....	412
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.18:	A' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - NaOH - Απομείωση SO ₄ ²⁻	412
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.19:	B' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση SO ₄ ²⁻ / Τιμές pH.....	413
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.20:	B' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συμπυκνωμένο Υγρό Υπόλειμμα - Απομείωση SO ₄ ²⁻	413
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.21:	A' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Na ⁺	415
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.22:	B' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Na ⁺	416
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.23:	A' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	417
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.24:	B' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Μετάλλων.....	417
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.25:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - Βάρος Στερεού Υπολείμματος.....	418
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.26:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Βυρσοδεψείου (NaOH-Ba(OH) ₂) - Καθαρότητα Στερεού Υπολείμματος.....	419
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.27:	Χαρακτηριστικά Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης.....	419
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.28:	Περιεκτικότητα SO ₄ ²⁻ Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - H ₂ O ₂	421
ΠΙΝΑΚΑΣ IX.29:	Συστήματα Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης - Χρήση NaOH-Ba(OH) ₂	421

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.30: Α' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση SO ₄ ²⁻ / Τιμές pH.....	422
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.31: Α' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης (NaOH-Ba(OH) ₂) - NaOH - Απομείωση SO ₄ ²⁻	422
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.32: Β' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση SO ₄ ²⁻ / Τιμές pH.....	423
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.33: Α' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης (NaOH- Ba(OH) ₂) - Συμπυκνωμένο Υγρό Υπόλειμμα - Απομείωση SO ₄ ²⁻	423
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.34: Α' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Na ⁺	427
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.35: Β' Κύκλος Επεξεργασίας Αποβλήτου Παραγωγής Αιθανόλης (NaOH-Ba(OH) ₂) - Συγκέντρωση Na ⁺	427
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.36: Κύριο Προϊόν Μηχανισμού Καταβύθισης vs. SO ₄ ²⁻ /pH - Ανόργανα Απόβλητα - NaOH-Ba(OH) ₂	432
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.37: Συστήματα Επεξεργασίας Ανόργανων Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων	434
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.38: Κύριο Προϊόν Μηχανισμού Καταβύθισης vs. SO ₄ ²⁻ /pH - Οργανικά Απόβλητα - NaOH-Ba(OH) ₂	440
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.39: Συστήματα Επεξεργασίας Οργανικών Αποβλήτων - NaOH-Ba(OH) ₂ – Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων	442

ΠΕΡΙΛΗΨΗ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων σε υδατικά συστήματα μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή τοξικού υδρόθειου, ενώ υγειονομικές επιπτώσεις έχουν συνδεθεί με υψηλές συγκεντρώσεις τους στο πόσιμο νερό. Η παρουσία τους σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα συνδέονται επιπλέον με φαινόμενα διάβρωσης βιομηχανικού εξοπλισμού και με προβλήματα λειτουργίας μονάδων αναερόβιας επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Οι επιπτώσεις των συγκεκριμένων αποβλήτων έχουν οδηγήσει στη θέσπιση ορίων διάθεσης σε σχέση με τις συγκεντρώσεις θεικών ιόντων. Πολλές βιομηχανικές διεργασίες οδηγούν στην παραγωγή υγρών αποβλήτων με μεγάλες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, ως αποτέλεσμα της χρήσης πρώτων υλών, χημικών μέσων και ρευμάτων που περιέχουν ενώσεις του θείου.

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων αποδίδονται στη χρήση διαλυμάτων θεικού οξέος στην παραγωγική διαδικασία καθώς και στη χρήση βοηθητικών υλών και σε τροφοδοσίες διεργασιών που περιέχουν ενώσεις θείου. Η εξουδετέρωση αποτελεί την ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας των ανόργανων αποβλήτων, στοχεύοντας στη μείωση των απαγορευτικών συγκεντρώσεων, αλλά και στον περιορισμό του συνήθως όξινου χαρακτήρα τους. Τα αυστηρότερα νομοθετικά όρια διάθεσης και η ανάγκη ελαχιστοποίησης του κόστους των διεργασιών επεξεργασίας έχουν οδηγήσει στην εξέταση εναλλακτικών προσεγγίσεων, όπως η ανάκτηση θεικών διαλυμάτων, η οξειδωση ως στάδιο ενδιάμεσης μείωσης του ρυπαντικού φορτίου, οι βιολογικές επεξεργασίες και οι διεργασίες με χρήση μεμβρανών. Κάποιες από τις εφαρμοζόμενες μεθόδους επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων, όπως η οξειδωση, έχουν τη μορφή προ-σταδίων των βιολογικών επεξεργασιών ελάττωσης του οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Η χρήση θειο-αναγωγικών βακτηρίων εφαρμόζεται επίσης σε αναερόβιες επεξεργασίες αποβλήτων για την αποφυγή προβλημάτων από τις υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων. Η πολυπλοκότητα που χαρακτηρίζει την επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων έχει οδηγήσει και στην εξέταση προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας, όπως η νανοδιήθηση και η ηλεκτροδιάλυση, η εφαρμογή των οποίων οδηγεί και στη μείωση συγκεντρώσεων θεικών ιόντων.

Στόχο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, η αρχική τιμή της οποίας δε θα επέτρεπε την απευθείας διάθεσή τους, σύμφωνα με τα σχετικά νομοθετικά όρια. Κρίθηκε ενδεδειγμένη η επιλογή και αναζήτηση πραγματικών δειγμάτων ανόργανων και οργανικών αποβλήτων από διαφορετικές παραγωγικές διαδικασίες και με διαφορετικά επίπεδα αρχικών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων. Δείγματα τριών ανόργανων και δύο οργανικών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων διατέθηκαν για τους σκοπούς της διδακτορικής διατριβής. Δύο ιδιαίτερα όξινα απόβλητα διεργασιών ανακύκλωσης/παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών με πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων ($> 10 \text{ g/L}$) και συγκεκριμένων μετάλλων και το όξινο υγρό απόβλητο διεργασιών εξόρυξης θειούχων μεταλλευμάτων με μικρότερο αρχικό φορτίο θεικών ιόντων αποτελούν τα διαθέσιμα ανόργανα απόβλητα. Τα δύο οργανικά απόβλητα που

χρησιμοποιήθηκαν ήταν το όξινο υγρό απόβλητο βυρσοδεψείου και το αλκαλικό υγρό απόβλητο παραγωγής γεωργικής αλκοόλης (βινάσσα), μέσης (< 4 g/L) και υψηλής (> 8 g/L) συγκέντρωσης θεικών ιόντων αντίστοιχα, χωρίς σημαντικά υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων.

Σημείο πρωτοτυπίας της παρούσας διατριβής αποτέλεσε ο σχεδιασμός κατάλληλων μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων βασισμένος στην ανεύρεση μέσων επεξεργασίας που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε απομείωση των αρχικών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων σε επιτρεπτά επίπεδα, με τη μικρότερη δυνατή επιβάρυνση του συνεπαγόμενου δυνητικού κόστους σε επίπεδο διεργασίας. Σε αυτό το πλαίσιο διαμορφώθηκαν δύο προσεγγίσεις, «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» και «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας». Σύμφωνα με την πρώτη, η αποτελεσματική επεξεργασία υγρών αποβλήτων θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη χρήση μέσων χαμηλού κόστους, όπως τα στερεά βιομηχανικά παραπροϊόντα που παράγονται στον ελληνικό χώρο και τυγχάνουν περιορισμένης περαιτέρω εκμετάλλευσης, στην είσοδο της διεργασίας. Η αποτελεσματική επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε συνδυασμό με την παραγωγή ενός πιθανά εκμεταλλεύσιμου προϊόντος ήταν η αρχή της δεύτερης προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».

Οι πρώτες πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δείγμα του ιδιαίτερα επιβαρυσμένου όξινου υγρού αποβλήτου μονάδας παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος. Στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», εξετάστηκαν πέντε συστήματα επεξεργασίας με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων, ενός υλικού με αποδεδειγμένες δυνατότητες δέσμευσης ανιόντων και μεταλλοκατιόντων. Μεταβλητή των συστημάτων επεξεργασίας αποτέλεσε η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας (Αναλογίες Στερεού/Αποβλήτου (g/mL): 1:25, 1:8.5, 1:5, 1:3.5, 1:2.5), σε σταθερές συνθήκες (500rpm, 30min, 25°C). Ο διαχωρισμός επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος πραγματοποιήθηκε με διήθηση. Η συμπεριφορά του υλικού ως προς την απομείωση των συγκεντρώσεων θεικών ιόντων ήταν ικανοποιητική, ξεπερνώντας στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες το 80%, ενώ σημαντικές ήταν και οι απομειώσεις των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων. Η καταβύθιση θεικών ιόντων με ιόντα ασβεστίου αποδείχθηκε (Περίθλαση Ακτίνων X) ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης θεικών ιόντων, ως αποτέλεσμα της συμμετοχής του ελεύθερου ασβεστίου (CaO_{free}) της ιπτάμενης τέφρας. Η εξέταση συστημάτων επεξεργασίας του ίδιου υγρού αποβλήτου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δύο ακόμη ιπτάμενων τεφρών μικρότερης περιεκτικότητας σε CaO_{free} . Παρατηρήθηκαν μικρότερες απομειώσεις των συγκεντρώσεων θεικών ιόντων κατά την εκδήλωση των ίδιων μηχανισμών δέσμευσης, επιβεβαιώνοντας τη συμμετοχή του ελεύθερου ασβεστίου σε αυτούς.

Στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», η αρχική διερεύνηση για το επιθυμητό μέσο επεξεργασίας και το αντίστοιχο τελικό προϊόν είχε ως αποτέλεσμα το σχεδιασμό ενός συστήματος πρωτότυπης συνδυαστικής χρήσης καυστικού νατρίου και υδροξειδίου του βαρίου. Η αρχική προσθήκη NaOH θα μπορούσε να καταστήσει εφικτή την καταβύθιση των περιεχόμενων συγκεντρώσεων μετάλλων στο απόβλητο με τη μορφή υδροξειδίων, διατηρώντας σε διάλυση τα θειικά ιόντα του αποβλήτου, με τη δέσμευσή

τους να πραγματοποιείται κατά την ακόλουθη προσθήκη ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), οδηγώντας σε ένα στερεό προϊόν (BaSO_4) με τη μικρότερη δυνατή εμφάνιση προσμείξεων (μετάλλων). Εξετάστηκαν τρία συστήματα επεξεργασίας, με μεταβλητή την ποσότητα του πρώτου μέσου (NaOH) σε σχέση με τη στοιχειομετρία ως προς τη συγκέντρωση των θεικών ιόντων του αποβλήτου (Χρησιμοποιούμενη Ποσότητα/Στοιχειομετρία: 0.7, 1.0, 1.5), διατηρώντας σταθερές τόσο την ποσότητα του προστιθέμενου $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Χρησιμοποιούμενη Ποσότητα/Στοιχειομετρία: 1.0) όσο και των συνθηκών ανάμειξης. Ο διαχωρισμός επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος πραγματοποιήθηκε με διήθηση. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή διαθεσιμότητα ιόντων με βάση το θείο με τη μορφή θεικών ιόντων, εντάχθηκε το στάδιο προεπεξεργασίας που περιελάμβανε την προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου (H_2O_2). Η σκοπιμότητα του σταδίου αυτού επιβεβαιώθηκε από τις αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που μετρήθηκαν στο απόβλητο. Κατά το πρώτο στάδιο των συστημάτων επεξεργασίας (NaOH) επιτεύχθηκε μεγάλη απομάκρυνση (> 97%) των περιεχόμενων στο απόβλητο μετάλλων, με παράλληλη διατήρηση των θεικών ιόντων σε διάλυση στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσοότητες NaOH . Η εφαρμογή του δεύτερου σταδίου ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) οδήγησε σε σημαντική απομάκρυνση (80%) των διαθέσιμων θεικών ιόντων, με τελικές συγκεντρώσεις σχετικά κοντά στις οριακές τιμές διάθεσης.

Τα θετικά αποτελέσματα των πρώτων πειραματικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια των δύο προσεγγίσεων επεξεργασίας οδήγησαν στην απόφαση περαιτέρω εξέτασής τους σε όλους τους τύπους αποβλήτων που διατέθηκαν για τους σκοπούς της διατριβής.

Στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», δεδομένης της συνεισφοράς της αυξημένης περιεκτικότητας σε ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου του μέσου επεξεργασίας, η εξέταση περιορίζεται στη χρήση της ιπτάμενης τέφρας με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε CaO_{free} (ΑΗΣ Πτολεμαΐδας), ενώ προστίθεται η εξέταση και ενός δεύτερου στερεού βιομηχανικού παραπροϊόντος με υψηλή περιεκτικότητα σε CaO , της χαλυβουργικής σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (EAF slag) σε συστήματα των τριών ανόργανων και των δύο οργανικών αποβλήτων αντίστοιχα με αυτά της ιπτάμενης τέφρας. Στα συστήματα επεξεργασίας εντάσσεται το στάδιο οξείδωσης του υγρού αποβλήτου με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου και το στάδιο δοκιμών εκπλυσιμότητας στα προκύπτοντα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας, προκειμένου να αξιολογηθεί η καταλληλότητα διάθεσής τους. Οι εξεταζόμενες ποσοότητες του μέσου επεξεργασίας ελαττώνονται σημαντικά, διαμορφώνοντας τρεις νέες αναλογίες Στερεού/Αποβλήτου (Αναλογίες (g/mL): 1:10, 1:16.5, 1:33.5).

Η ένταξη του σταδίου προεπεξεργασίας αποδεικνύεται σημαντική τόσο σε σχέση με την εξασφάλιση της μέγιστης δυνατής διαθεσιμότητας θεικών ιόντων όσο και την οξείδωση μεταλλοκατιόντων που συνεισφέρουν στη διαμόρφωση της συμπεριφοράς των δύο μέσων επεξεργασίας. Τα μεγαλύτερα ποσοστά απομείωσης (> 80%) επιτυγχάνονται κατά την επεξεργασία των ανόργανων και πιο επιβαρυσμένων αποβλήτων, με τελικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που προσεγγίζουν τις οριακές τιμές διάθεσης αποβλήτων και συνοδεύονται από πολύ υψηλές απομειώσεις της συγκέντρωσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων. Η

χρήση σκωρίας χαλυβουργίας οδηγεί σε μεγαλύτερη δέσμευση θεικών ιόντων με συγκριτικά μικρότερες τελικές τιμές pH στην αλκαλική περιοχή. Ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης θεικών ιόντων είναι η καταβύθιση προς το σχηματισμό ενώσεων ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ - Bassanite, CaSO_4 - Anhydrite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - Ettringite), η εξέλιξη του οποίου διαμορφώνεται και από την παρουσία μεταλλοκατιόντων που προϋπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις στα εξεταζόμενα απόβλητα. Τα στερεά υπολείμματα μόνο των συστημάτων επεξεργασίας υψηλής δέσμευσης θεικών ιόντων των ανόργανων αποβλήτων εμφανίζουν αύξηση βάρους σε σχέση με το αρχικό υλικό, με τα υπολείμματα των συστημάτων σκωρίας να εμφανίζουν μικρότερες αυξήσεις. Η εκπλυσιμότητα θεικών ιόντων των στερεών υπολειμμάτων δεν καθιστά απαγορευτική τη διάθεσή τους και είναι πιο περιορισμένη στα συστήματα σκωρίας.

Η περιορισμένη αποτελεσματικότητα των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση των αποβλήτων εξορυκτικών διεργασιών και των οργανικών αποβλήτων και η εμφάνιση προϊόντων εκδήλωσης υδραυλικών ιδιοτήτων σε κάποια από αυτά οδήγησαν στη διαμόρφωση μίας νέας μεθοδολογίας στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους». Αντί της διήθησης για το διαχωρισμό τελικού υγρού και στερεού υπολείμματος, εξετάστηκε η στερεοποίηση, η οποία περιλαμβάνει τη χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας αλλά και την απουσία υγρών υπολειμμάτων. Λόγω εμφάνισης υδραυλικών ιδιοτήτων στα συστήματα διήθησης με τις μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας, οι ποσότητες που επιλέγονται στα συστήματα στερεοποίησης είναι μεγαλύτερες αυτών, διαμορφώνοντας τέσσερα συστήματα επεξεργασίας (Αναλογίες Στερεού/ Αποβλήτου (g/mL): 1:3, 1:2, 1:1.7, 1:1.5).

Τα συστήματα επεξεργασίας του ανόργανου αποβλήτου εξορυκτικών διεργασιών με χρήση μέσων και μεγάλων ποσοτήτων σκωρίας οδηγούν σε τελικά στερεά αποδεκτών (EPA - 350 kPa) αντοχών σε θλίψη, που μπορούν να διατεθούν σε χώρους ταφής ακόμη και αδρανών, χωρίς σημαντικές αυξήσεις βάρους σε σχέση με το αρχικό υλικό, αλλά μετά από σχετικά μεγάλους χρόνους στερεοποίησης. Η χρήση ιπτάμενης τέφρας συνδέεται με αρκετά μεγάλες αυξήσεις βάρους. Ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης θεικών ιόντων κατά τη χρήση ιπτάμενης τέφρας είναι η καταβύθιση προς το σχηματισμό ενώσεων θεικού ασβεστίου και ετtringίτη. Στα συστήματα σκωρίας καταγράφεται σχηματισμός γύψου αλλά και ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου, ως αποτέλεσμα της συμμετοχής του οξειδίου σιδήρου του υλικού. Η στερεοποίηση των οργανικών αποβλήτων συνοδεύτηκε από μεγάλους χρόνους στερεοποίησης και χαμηλές τιμές αντοχών σε θλίψη στα συστήματα σκωρίας και συγκριτικά μεγαλύτερες αυξήσεις βάρους στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης θεικών ιόντων είναι μικρότερες στα συστήματα σκωρίας, με τα περισσότερα από τα τελικά στερεά να μπορούν να διατεθούν σε χώρους ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Η δέσμευση θεικών ιόντων πραγματοποιείται κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης προς το σχηματισμό γύψου και ετtringίτη.

Στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», η συνδυαστική χρήση NaOH - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ εξετάζεται για τα απόβλητα με τις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, η απομείωση των οποίων θα μπορούσε να οδηγήσει σε μεγάλες ποσότητες του επιθυμητού τελικού προϊόντος. Σε συνέχεια της διαθεσιμότητας

ιόντων νατρίου και υδροξυλιόντων στα τελικά υγρά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές, εντάσσεται η προσθήκη ενός επιπρόσθετου κύκλου επεξεργασίας νέας ποσότητας αποβλήτου, όπου το υγρό υπόλειμμα του πρώτου κύκλου αντικαθιστά τη χρήση νέου διαλύματος NaOH. Τα συστήματα επεξεργασίας που εξετάζονται σε κάθε απόβλητο δεν διαφοροποιούνται σε σχέση με τις πρώτες πειραματικές δοκιμές, ως προς την αρχική ποσότητα του πρώτου μέσου επεξεργασίας (NaOH) που παραμένει ως η μόνη μεταβλητή (Χρησιμοποιούμενη Ποσότητα/Στοιχειομετρία: 0.7, 1.0, 1.5), με την οξείδωση με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου να εξακολουθεί να αποτελεί στάδιο προεπεξεργασίας.

Σημαντικά συνολικά ποσοστά απομείωσης (>80%) επιτυγχάνονται κατά την ολοκλήρωση των δύο κύκλων επεξεργασίας όλων των αποβλήτων, με τελικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που βρίσκονται εντός των σχετικών ορίων διάθεσης για τα συστήματα με τη μικρότερη χρησιμοποιούμενη ποσότητα NaOH. Ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης θεικών ιόντων είναι η καταβύθιση προς το σχηματισμό θεικού βαρίου, το οποίο αποτελεί τη μόνη μορφή που ανιχνεύεται στα τελικά στερεά των δύο κύκλων επεξεργασίας για τα περισσότερα απόβλητα. Σε σχέση με το θεωρητικά αναμενόμενο θεικό βάριο, τα ποσοστά του βάρους των τελικών στερεών προϊόντων είναι μεγαλύτερα στον πρώτο κύκλο επεξεργασίας. Στο σύνολο των δύο κύκλων επεξεργασίας, οι μεγαλύτερες αποδόσεις καταγράφονται στα συστήματα με τις μικρότερες αρχικά προστιθέμενες ποσότητες NaOH. Σημαντική καταγράφεται η συνεισφορά των ιόντων βαρίου στα συστήματα των περισσότερων αποβλήτων στην απομάκρυνση ανθρακικών ιόντων που μπορούν να επηρεάσουν την καθαρότητα των τελικών στερεών προϊόντων. Πολύ υψηλές απομειώσεις καταγράφονται και για τη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων, ως αποτέλεσμα των υψηλών τιμών pH που επικρατούν στα περισσότερα στάδια. Οι συγκεντρώσεις νατρίου και υδροξυλιόντων στα τελικά υγρά υπολείμματα δεν κρίνονται επαρκείς για την αποτελεσματική διεξαγωγή ενός τρίτου κύκλου επεξεργασίας.

Σε συνέχεια των αποτελεσμάτων των προσεγγίσεων «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» και «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής, διαμορφώνονται προτεινόμενες λύσεις σχετικά με τις βέλτιστες μεθόδους δέσμευσης θεικών ιόντων για τους τύπους υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, για τα απόβλητα Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος και Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών ($\text{SO}_4^{2-} > 10 \text{ g/L}$), προτείνεται η προσέγγιση «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» (NaOH-Ba(OH)₂, Αναλογία Στερεού/Στοιχειομετρία SO_4^{2-} (g/mL): 0.7, Κύκλοι Επεξεργασίας: 2). Για τα απόβλητα Εξορυκτικών Διεργασιών ($\text{SO}_4^{2-} < 3 \text{ g/L}$), προτείνεται η προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (Διήθηση-Σκωρία, Αναλογία Στερεού/Υγρού (g/mL): 1/10). Για τα απόβλητα Βυρσοδεψείου ($\text{SO}_4^{2-} < 4 \text{ g/L}$), προτείνεται η προσέγγιση «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» (NaOH-Ba(OH)₂, Αναλογία Στερεού/Στοιχειομετρία SO_4^{2-} (g/mL): 0.7, Κύκλοι Επεξεργασίας: 2). Για για τα απόβλητα Παραγωγής Αιθανόλης ($\text{SO}_4^{2-} > 8 \text{ g/L}$), προτείνεται η προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (Στερεοποίηση-Ιπτάμενη Τέφρα, Αναλογία Στερεού/Υγρού (g/mL): 1/1.7).

SUMMARY - INTRODUCTION

Increased sulfate concentrations in aqueous systems may lead to the production of toxic hydrogen sulfide, while health effects have been associated with sulfate concentrations in drinking water. Corrosion effects on industrial equipment have also been reported due to industrial wastewater sulfates, together with operational problems of anaerobic treatment units. Sulfate discharge limits have been established, as a result of these effects. The increased sulfate concentrations in several industrial processes wastewater are attributed to the use of raw materials, chemical agents and other streams with sulfur compounds content.

The increased sulfate concentrations are related to the use of sulfuric acid solutions and the sulfur compounds content of auxiliary materials and other processes input. Neutralisation constitutes the most widely applied method for the treatment of inorganic wastewater, aiming at the decrease of the prohibiting sulfate concentrations, as well as the removal of acidity. The stringent discharge limits and the cost minimisation requirements have led to consideration of alternative approaches, like sulfuric solutions recovery, oxidation as a stage of intermediate pollution load decrease, biological treatment and membrane processes. Some of the applied organic wastewater treatment methods, like oxidation, act as a preliminary stage of the biological treatment units in place for the removal of the organic load of such wastewater. Sulfate-reducing bacteria are used in anaerobic treatment applications, so that problems related to increased sulfate concentrations can be overcome. The complexity of organic wastewater treatment has imposed the consideration of advanced treatment methods, like nanofiltration and electro dialysis, which also address sulfate removal.

The objective of this thesis is the decrease of the sulfate content of industrial wastewater, the concentration of which would not allow their direct disposal, according to the relevant discharge limits. The selection and integration of actual field inorganic and organic wastewater samples from different production processes and of different sulfate content was regarded as innovative and highly recommendable. Three inorganic and two organic industrial wastewater samples were available. The highly acidic lead-acid battery recycling/production and steel pickling wastewater, with very high sulfate (> 10 g/L) and metal concentrations, together with the acidic sulfide mine wastewater with lower sulfate load, were the three inorganic samples. The organic samples were the acidic tannery wastewater and the alkaline alcohol production wastewater (vinasse), with medium (< 4 g/L) and high (> 8 g/L) sulfate content respectively, without significantly increased metal concentrations.

The design of suitable treatment methods based on identification of materials or chemicals that could lead to sulfate concentrations decrease to acceptable levels, with the least potential cost burden of the process, constitutes an innovative aspect of this thesis. In this context, two approaches were formulated, the «Low Cost Media Utilisation» and the «Exploitable Treatment Product». According to the first one, the efficient treatment of industrial wastewater could be achieved by use of low cost materials as process input, like the solid industrial by-products of Greek origin, the further exploitation of which remains at low

levels. The principle of the «Exploitable Treatment Product» approach was the efficient treatment of industrial wastewater leading to a potentially exploitable product.

The first experiments were conducted on a sulfate-loaded acidic lead-acid battery wastewater sample. In the context of the «Low Cost Media Utilisation» approach, five treatment systems were examined with use of lignite fly ash, a by-product with proved anion and metal retention potential. The quantity of fly ash was the only variable (Fly Ash/Wastewater Ratio (g/mL): 1:25, 1:8.5, 1:5, 1:3.5, 1:2.5), under fixed treatment conditions (500rpm, 30min, 25°C). The separation of the solid residue from the treated wastewater was carried out by filtration. The behaviour of fly ash in relation to the decrease of sulfate concentrations was satisfactory, exceeding 80% at the systems with the highest fly ash quantities, while the decrease of metal concentrations was also significant. Precipitation by calcium ions was the main sulfate retention mechanism (X-Ray Diffraction), associated with the fly ash free calcium oxide content (CaO_{free}). Treatment systems of the same wastewater were also examined with use of two additional lignite fly ashes with lower CaO_{free} content. The lower sulfate retention percentages that were observed following the same retention mechanism confirmed the contribution of the CaO_{free} content of fly ash.

In the context of the «Exploitable Treatment Product» approach, the initial evaluation for the identification of the optimum treatment medium and the corresponding final product led to an innovative treatment system that includes the sequential use of sodium hydroxide and barium hydroxide. The NaOH addition could enable the precipitation of the wastewater metal concentrations as hydroxides, while keeping sulfates dissolved, the retention of which would be effected by the subsequent addition of $(\text{Ba}(\text{OH})_2)$, resulting in a solid product (BaSO_4) with the least possible impurities (metals). Three treatment systems were examined, the variable of which was the quantity of the first treatment medium (NaOH) against the wastewater sulfates stoichiometry (Quantity (NaOH)/Stoichiometry: 0.7, 1.0, 1.5), without changing the quantity of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Quantity ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)/Stoichiometry: 1.0) and the treatment conditions. The separation of the solid residue from the treated wastewater was carried out by filtration. In order that the maximum possible availability of all sulphur ions as sulfates is ensured, a preliminary treatment stage was applied, including the addition of a strong oxidising agent (H_2O_2). The objective of this preliminary stage was satisfied by the increased sulfate concentrations measured in the wastewater sample. During the first treatment stage (NaOH), the retention of the wastewater metals accomplished was very high (> 97%), while sulfates remained dissolved in the treatment systems with the higher NaOH quantities. The second treatment stage ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) yielded significant sulfate retention (80%), the final concentrations of which were close to discharge limits.

The positive results in the first experiments, in the context of the «Low Cost Media Utilisation» and the «Exploitable Treatment Product» approaches, led to the decision of their further evaluation for all available wastewater samples.

Taking into account the contribution of the fly ash CaO_{free} confirmed in the «Low Cost Media Utilisation» approach, the evaluation focuses on the lignite fly ash with the highest CaO_{free} content (Ptolemais Plant), while a second solid industrial by-product with high calcium oxide content is also examined, the Electric Arc Furnace steel slag) in equivalent

treatment systems for the three inorganic and the two organic wastewater samples. The wastewater oxidation stage with use of hydrogen peroxide is included, together with the leaching test of the treatment final solid residues, so that their disposal potential can be evaluated. The selected quantities of the treatment medium are significantly lower, formulating three new Solid/Wastewater ratios (Ratios (g/mL): 1:10, 1:16.5, 1:33.5).

The oxidation stage proves to be beneficial, in terms of ensuring the highest possible sulfates availability and the oxidation of metal ions that eventually contribute to the behaviour of fly ash and slag. The highest sulfate retention percentages (> 80%) were observed during the treatment of most sulfate-loaded inorganic wastewater, with final sulfate concentrations close to discharge limits, accompanied with significant decrease of the main heavy metal concentrations. Slag yields higher sulfate retention at comparatively lower alkaline pH values. The main sulfate retention mechanism is calcium precipitation ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ - Bassanite, CaSO_4 - Anhydrite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - Ettringite) and its progress is affected by the presence of metals that exhibited increased initial concentrations in the wastewater samples. The weight of the solid residues of the high sulfate retention treatment systems was increased compared to the initial treatment medium quantity, though less for the slag systems. Sulfate leaching of the solid residues does not prohibit their disposal, being comparatively less for the slag systems.

The limited efficiency of the filtration treatment systems for the mining and the two organic wastewater samples and the identification of phases related to cementitious properties for some of them led to a new methodology within the context of the «Low Cost Media Utilisation» approach. Instead of the filtration applied for the separation of the solid residue from the treated wastewater, solidification was examined, which entails the use of higher fly ash and slag quantities and also the elimination of treatment effluents. As cementitious properties were identified in the filtration systems with the highest fly ash and slag quantities, larger quantities were selected for the solidification systems, formulating four treatment systems (Solid/Wastewater ratios (g/mL): 1:3, 1:2, 1:1.7, 1:1.5).

The treatment systems of the inorganic mining wastewater with use of medium and higher slag quantities produce final solids with acceptable (EPA - 350 kPa) compressive strength that can be disposed of at inert waste landfills, without significant weight increase compared to the initial treatment medium, but after relatively increased solidification times. The use of fly ash yields higher weight increase. The main sulfate retention mechanism during the use of fly ash is precipitation that leads to calcium sulfate compounds and ettringite. Gypsum formation and hydrated iron (III) phases were identified in the slag treatment systems, attributed to the participation of the slag iron oxide content. The organic wastewater systems with slag exhibited increased solidification times and low compressive strength values, while the weight increase of the solidified fly ash products was comparatively higher. The sulfate concentrations resulting from the leaching test were lower for the slag systems, allowing the disposal in non-hazardous landfills for most solidified products. Sulfates retention takes place mainly through precipitation mechanisms that lead to the formation of gypsum and ettringite.

Regarding the «Exploitable Treatment Product» approach, the sequential use of NaOH-Ba(OH)₂ is examined for the wastewater samples with higher initial sulfate concentrations, the decrease of which could lead to increased final product quantities. Given the availability of sodium and hydroxyl ions in the treatment systems effluents in the first experiments, the method includes an additional cycle for the treatment of a new wastewater sample, during which the use of the first cycle effluent replaces the addition of a new NaOH solution. The treatment systems are the same with the ones examined in the first experiments, in terms of the first treatment medium (NaOH) quantity that remains the sole variable (Quantity (NaOH)/ Stoichiometry: 0.7, 1.0, 1.5) and the oxidation preliminary stage with hydrogen peroxide.

After completion of the two treatment cycles for all wastewater samples, the overall sulfate retention percentages are significant (>80%) and the final sulfate concentrations meet the relevant discharge limits for the lower NaOH quantity systems. The main sulfate retention mechanism is barium precipitation, as barium sulfate is the only sulfate compound detected in the solid products of the two treatment cycles for almost all wastewater samples. Compared to the theoretically expected barium sulfate, the weight percentages of the solid products are generally higher after the first treatment cycle. After completion of both treatment cycles, the lower NaOH quantity systems yielded the highest percentages. The contribution of barium ions to the retention of carbonate ions is also significant, as the latter may affect the purity of the final solid products. High metal concentrations decrease is recorded, due to the increased pH values prevailing in most treatment cycles. The sodium and hydroxyl concentrations in the final treatment effluents would not be adequate for the efficiency of a third treatment cycle.

Following the results of the «Low Cost Media Utilisation» and the «Exploitable Treatment Product» approaches, optimum sulfate retention solutions are recommended for the examined industrial wastewater. Specifically, for the Lead-Acid Battery and Pickling wastewater ($\text{SO}_4^{2-} > 10 \text{ g/L}$), the recommended approach is the «Exploitable Treatment Product» (NaOH-Ba(OH)₂, Quantity (NaOH)/Stoichiometry Ratio (g/mL): 0.7, Treatment Cycles: 2). For the Mining wastewater ($\text{SO}_4^{2-} < 3 \text{ g/L}$), the recommended approach is the «Low Cost Media Utilisation» (Filtration-Slag, Solid/Wastewater Ratio (g/mL): 1/10). For the Tannery wastewater ($\text{SO}_4^{2-} < 4 \text{ g/L}$), the recommended approach is the «Exploitable Treatment Product» (NaOH-Ba(OH)₂, Quantity (NaOH)/Stoichiometry Ratio (g/mL): 0.7, Treatment Cycles: 2). For Vinasse ($\text{SO}_4^{2-} > 8 \text{ g/L}$), the recommended approach is the «Low Cost Media Utilisation» (Solidification-Fly Ash, Solid/Wastewater Ratio (g/mL): 1/1.7).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

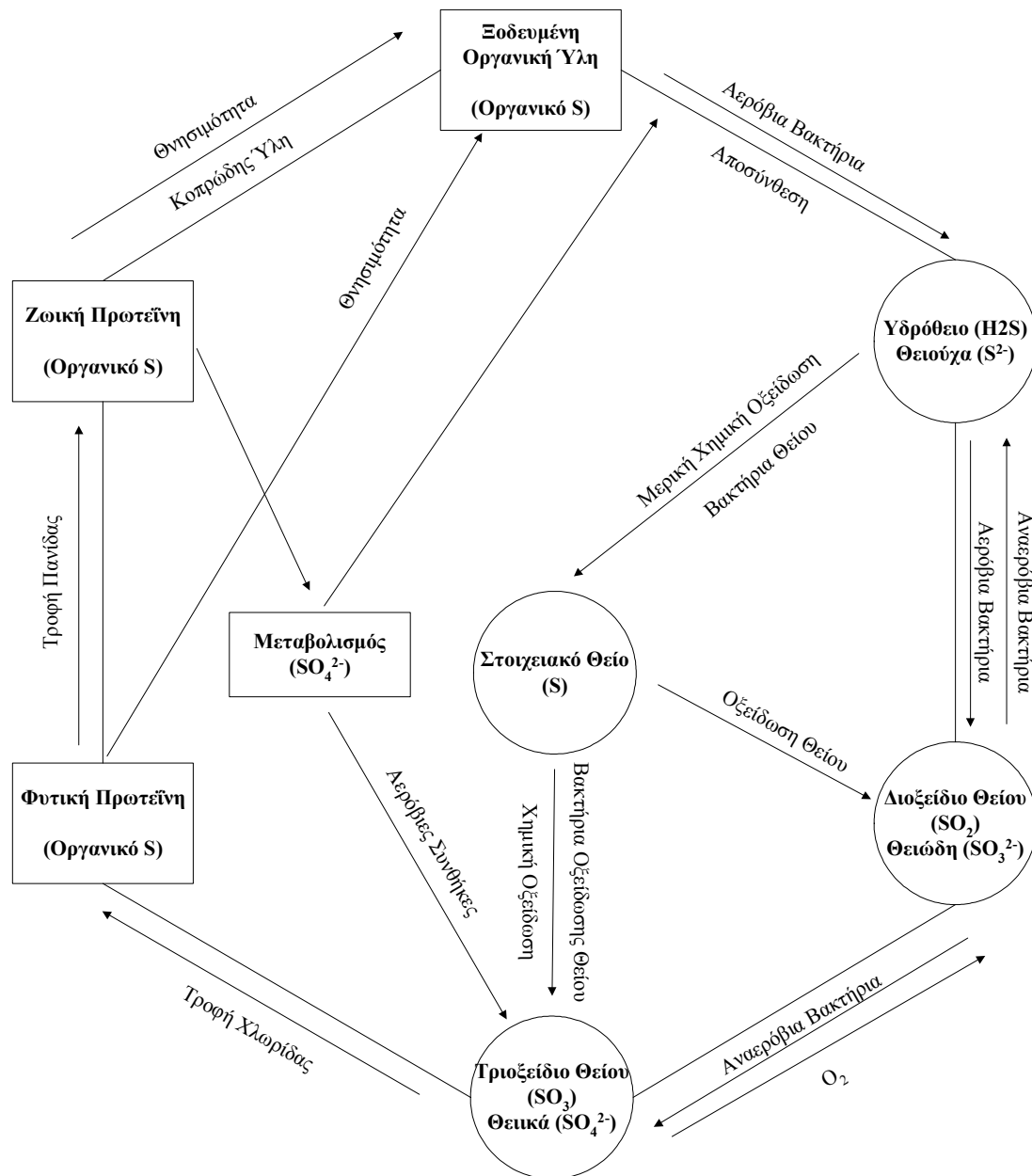
ΘΕΙΚΑ ΑΝΙΟΝΤΑ ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ, ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ & ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ

Το κίνητρο της ερευνητικής ενασχόλησης με το θέμα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής καθίσταται σαφές τόσο από τις πολυεπίπεδες επιπτώσεις του συγκεκριμένου τύπου υγρών βιομηχανικών αποβλήτων όσο και από τις περιοριστικές νομοθετικές διατάξεις διάθεσής τους, οι οποίες έχουν κατά συνέπεια τεθεί σε ισχύ εδώ και αρκετά χρόνια και στις οποίες προδιαγράφονται οριακές τιμές και για τα θεϊκά ιόντα. Προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση των συγκεκριμένων ρυπαντών στα φυσικά οικοσυστήματα, θεωρείται απαραίτητη η παρουσίαση του βιολογικού κύκλου του θείου, καθώς και των σταδίων αυτού στα οποία μπορούν να προκληθούν διαταραχές από την εξωγενώς επιβαλλόμενη είσοδο αυξημένων συγκεντρώσεων θεϊκών ιόντων, μέσω της διάθεσης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Οι επιπτώσεις τέτοιων διαταραχών έχει αποδειχθεί ότι συνδέονται έμμεσα και με επιβαρύνσεις της ομαλής λειτουργίας του ανθρώπινου οργανισμού. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις θεϊκών ιόντων στις βιομηχανικές εκροές αποτελούν πηγή προβληματισμού και για τους λειτουργούς εγκαταστάσεων και διεργασιών, δεδομένων των ανεπιθύμητων φαινομένων διάβρωσης εξοπλισμού και παρέκκλισης ορθής λειτουργίας διεργασιών που έχουν καταγραφεί. Ως αποτέλεσμα νομοθετικά όρια απόρριψης τέτοιων αποβλήτων έχουν θεσπιστεί, αναφορικά με τα θεϊκά ιόντα σε εγχώριο και διεθνές επίπεδο, πάντοτε ανάλογα με τις ιδιαίτερες υφιστάμενες συνθήκες και ανάγκες της εκάστοτε γεωγραφικής περιοχής.

I.1 ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΘΕΙΟΥ

I.1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι βιοχημικές και γεωχημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε εδάφη, ιζήματα και ύδατα παίζουν ζωτικό ρόλο στη φυσική κυκλοφορία του θείου μεταξύ θαλάσσιου και ηπειρωτικού στοιχείου, μέσω της ατμόσφαιρας. Αυτές οι διεργασίες ελέγχουν το ρυθμό με τον οποίο το στοιχείο παγιδεύεται σε δυσδιάλυτους σχηματισμούς, όπως ο πυρίτης και το οργανικό θείο ή εμφανίζει κινητικότητα με τη μορφή ευδιάλυτων θειικών ιόντων ή πτητικού υδροθείου ή οργανικών θειούχων ενώσεων (ΣΧΗΜΑ I.1).



ΣΧΗΜΑ Ι. 1: ΚΥΚΛΟΣ ΘΕΙΟΥ

Ο κύκλος του θείου χαρακτηρίζεται από τη γενίκευση ότι η χλωρίδα συνδέεται με το σχηματισμό αναγμένων ενώσεων από τα θειικά, ενώ η πανίδα οξειδώνει τις αναγμένες ενώσεις προς θειικά. Οι μικροοργανισμοί πραγματοποιούν και τους δύο τύπους αντιδράσεων και επιπλέον κάποια βακτήρια χρησιμοποιούν τα θειικά ανιόντα αντί του οξυγόνου ως τον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων, ενώ άλλα χρησιμοποιούν την οξείδωση αναγμένων ενώσεων του θείου ως πηγή ενέργειας [3].

1.1.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΘΕΙΟ

Οι εκτιμήσεις σχετικά με τις ποσότητες θείου που κυκλοφορούν μέσω της ατμόσφαιρας ως αποτέλεσμα κυρίως ανθρωπογενών δραστηριοτήτων φτάνουν κάποιες δεκάδες μεγατόνων ετησίως. Από τη Βιομηχανική Επανάσταση, οι αυξανόμενες ενεργειακές

ανάγκες του ανθρώπου έχουν ικανοποιηθεί κυρίως μέσω της καύσης άνθρακα και πετρελαίου, οδηγώντας στην έκλυση εκατομμυρίων τόνων θείου στην ατμόσφαιρα. Η καύση φυσικών καυσίμων αποτελεί την πιο διαδεδομένη μορφή ατμοσφαιρικής ρύπανσης θείου και εκτιμάται σε 85% των ανθρωπογενών εκπομπών. Η επεξεργασία των μεταλλευμάτων σε κλιβάνους και η διύλιση πετρελαίου αποτελούν ένα επιπρόσθετο ποσοστό 11% και 4% αντίστοιχα. Το διοξείδιο του θείου (SO_2) ξεπερνά το 95% των βιομηχανικών εκπομπών θείου στην ατμόσφαιρα, ακολουθούμενο από το υδρόθειο (H_2S), το εξαφθοριούχο θείο (SF_6) και τις μερκαπτάνες. Λόγω των μικρών ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής των ενώσεων θείου, οι οποίοι περιορίζονται σε μερικές ημέρες, το μεγαλύτερο μέρος τους αποτίθεται σε ακτίνα 3000 km από την πηγή εκπομπής [3].

1.1.2.1 Φυσικές Πηγές Ατμοσφαιρικού Θείου

Είναι αδύνατος ο άμεσος υπολογισμός του συνολικού μεγέθους των φυσικών, βιολογικών και γεωχημικών, συνεισφορών εκλύσεων θείου στην ατμόσφαιρα, αλλά έχουν γίνει εκτιμήσεις μέσω των ανθρωπογενών εκπομπών αερίων θείου και των μετρήσεων αέριων αποθέσεων, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 35 και 267 Tg θείου ετησίως. Έχει αναφερθεί ότι οι πρώτες εκτιμήσεις του μεγέθους του φυσικού κύκλου θείου βασίζονταν αποκλειστικά σε κάποιες μετρήσεις αποθέσεων στην Ευρώπη και την Αμερική, οι οποίες μπορεί να είχαν επηρεαστεί από τις τοπικές πηγές εκπομπών. Ως αποτέλεσμα, ο κύκλος θείου μπορεί να είναι μικρότερος σε σχέση με τις αρχικές εκτιμήσεις.

Τα ηφαίστεια αποτελούν γεωχημικές πηγές ατμοσφαιρικού SO_2 , H_2S και μικρότερων ποσοτήτων στοιχειακού S, SO_3 σωματιδίων SO_4^{2-} . Οι εκτιμήσεις αναφορικά με τις ποσότητες θείου που απελευθερώνονται κατά τις εκρήξεις φτάνουν μέχρι και τα 3,75 Tg θείου ετησίως. Έτσι κι αλλιώς οι ηφαιστειακές πηγές ατμοσφαιρικού θείου πιθανόν συνεισφέρουν αρκετές τάξεις μεγέθους λιγότερο θείο σε σχέση με τις ανθρωπογενείς πηγές.

Η συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών ενώσεων θείου αυξάνεται πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας λόγω των αερολυμάτων (aerosols), με αποτέλεσμα 44 Tg θείου να εισέρχονται ετησίως στην ατμόσφαιρα, εκ των οποίων μόλις το 10% αποτίθεται στην ενδοχώρα, ενώ το υπόλοιπο επιστρέφει στη θάλασσα είτε μέσω ξηρών αποθέσεων είτε μέσω των βροχοπτώσεων.

Μεγάλες ποσότητες υδρόθειου παράγονται από βακτήρια σε αναερόβια και πλούσια σε θειικά περιβάλλοντα, όπως τα θαλάσσια ιζήματα και οι περιοχές θαλάσσιων ελών. Το υδρόθειο θεωρείται ότι αποτελεί την κυριότερη βιολογική πηγή ατμοσφαιρικού θείου. Μαζί με μικρότερες ποσότητες άλλων οργανικών θειούχων αερίων όπως: CH_3SH (methane thiol), $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (dimethyl sulphide), $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ (dimethyl disulphide), COS (carbonyl sulphide) και CS_2 (carbon disulphide), το υδρόθειο παράγεται κατά την αποσύνθεση θειούχων οργανικών υλικών, όπως οι πρωτεΐνες και τα αμινοξέα [3].

1.1.2.2 Ατμοσφαιρική Χημεία Θείου

Οι ατμοσφαιρικές ενώσεις του θείου συμμετέχουν σε πολύπλοκες χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στην οξειδωσή τους προς θειικά ιόντα. Το υδρόθειο, του οποίου ο ατμοσφαιρικός χρόνος ημιζωής ανέρχεται σε αρκετές ώρες, οξειδώνεται προς SO_2 μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Το SO_2 οξειδώνεται και εκείνο, τελικά προς SO_4^{2-} , ενώ οι οργανικές ενώσεις του θείου ακολουθούν πιθανότατα την ίδια πορεία.

Η οξειδωση του ατμοσφαιρικού SO_2 πραγματοποιείται στην αέρια φάση, μέσα στα σύννεφα, την ομίχλη, τα σταγονίδια, τα αερολύματα και σε άλλες επιφάνειες. Η απευθείας φωτο-οξειδωση του SO_2 και του SO_3 λαμβάνει χώρα στη στρατόσφαιρα με ρυθμό περίπου 0,026% SO_2 ανά ώρα. Ένας σημαντικός μηχανισμός που εκδηλώνεται περίπου στα 0,6-2,0% SO_2 ανά ώρα είναι η οξειδωση του SO_2 προς SO_3 , HSO_3^- και SO_4^{2-} , με σχηματισμό ελεύθερων ριζών από όζον (O_3), φυσικά αλκάνια και υδρατμούς. Το SO_2 αντιδρά επίσης με το όζον,

παρουσία αλκενίων, προς SO_3 και οργανικά κλάσματα. Αυτή η διεργασία δεν είναι φωτοχημική και λαμβάνει χώρα σε νέφη ρυπαντών με ρυθμό περίπου 0,07% SO_2 ανά ώρα. Το διοξείδιο του θείου αντιδρά και με ατμοσφαιρικό νερό προςθειώδες οξύ, το οποίο οξειδώνεται άμεσα προςθειικό οξύ.

Το τριοξείδιο του θείου αντιδρά σχεδόν ακαριαία με υδρατμούς στην ατμόσφαιρα προςθειικό οξύ. Τα σωματίδιαθειικών παράγονται στην ατμόσφαιρα από αερολύματα θαλασσινού νερού και από την αντίδραση τουθειικού οξέος με άλατα θαλάσσης ή με ίχνη αμμωνίας, σχηματίζοντας άλατα νατρίου και αμμωνίου (bisulphates) [3].

1.1.2.3 Απόθεση Ατμοσφαιρικού Θείου

Τα παραγόμενα σωματίδιαθειικών (SO_4^{2-}), με διάμετρο 0,1-2 μm , εμφανίζουν το μεγαλύτερο χρόνο παραμονής και μπορούν να μεταφερθούν σε απόσταση χιλιάδων χιλιομέτρων από την αρχική πηγή εκπομπής.

Η ταχύτητα απόθεσης των σωματιδίων είναι πολύ μικρή και έχει υπολογιστεί σε 10^{-4} - 10^{-3} cm/s και κατά συνέπεια η ξηρή απόθεση δεν αποτελεί σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης του θείου από την ατμόσφαιρα. Αντιθέτως, τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 2 μm εμφανίζουν μεγαλύτερες ταχύτητες απόθεσης (0,5 cm/s). Η υγρή απόθεση αποτελεί την απομάκρυνση αερίων ενώσεων θείου και σωματιδίων αερολυμάτων με τη συνεισφορά του νερού και η δέσμευσή τους από τις σταγόνες της βροχής κατά την πορεία καθόδου. Σε περιοχές αυξημένης βροχόπτωσης, η υγρή απόθεση κυριαρχεί έναντι της ξηρής [3].

1.1.3 ΘΕΙΟ ΕΛΑΦΟΥΣ

Το θείο βρίσκεται σε αφθονία στον εξωτερικό φλοιό της Γης σε συγκέντρωση περίπου 0,1% κατά μέσο όρο. Συγκεκριμένα, η συνολική περιεκτικότητα των ανόργανων εδαφών σε θείο κυμαίνεται συνήθως από 0,01 έως 0,06% (ξηρό βάρος), ενώ στα οργανικά εδάφη μπορεί να ξεπεράσει και το 0,5%. Το συνολικό θείο στα εδάφη αποτελείται από οργανικά δεσμευμένο θείο και μία σειρά διαθέσιμων και μη ανόργανων σχηματισμών στη χλωρίδα, με κύρια μορφή αυτή τωνθειικών (SO_4^{2-}).

Λόγω της παρουσίας του στα φυσικά καύσιμα και στα κοιτάσματαθειούχων μετάλλων, η περιβαλλοντική ρύπανση από ενώσεις του θείου έχει αυξηθεί παράλληλα με την εκμετάλλευση αυτών των πρώτων υλών από τον άνθρωπο. Αναμφίβολα, οι δραστηριότητες του ανθρώπου σε παγκόσμιο επίπεδο συνεισφέρουν στο αυξανόμενο ποσοστό του ατμοσφαιρικού θείου. Επιπρόσθετα, η διάβρωση των φυσικώνθειούχων αποθεμάτων, η καταγεγραμμένη αυξανόμενη περιεκτικότητα των υδάτων σε θείο και η ατμόσφαιρα έχουν σαν αποτέλεσμα την αυξημένη τροφοδοσία θείου στα πόσιμα ύδατα.

Το θείο, το οποίο απαντάται σε οξειδωτικές βαθμίδες από -2 μέχρι και +6 (ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1) αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό για κάθε μορφή ζωής και ως τέτοιο διαφέρει από άλλους ρυπαντές. Όμως, κάποιες ενώσεις θείου είναι τοξικές για τη χλωρίδα και την πανίδα, άμεσα ή έμμεσα, λόγω της οξύτητας που παράγεται από τοθειικό οξύ [3, 18].

Τρεις τύποι στερεών ενώσεων θείου βρίσκονται στη φύση. Η πλειονότητα του θείου βρίσκεται με τη μορφήθειικών ορυκτών (κυρίως ως γύψος, CaSO_4),θειούχων ορυκτών (κυρίως πυρίτης, Fe_2S) και κοιτασμάτων στοιχειακού θείου (S^0), τα οποία έχουν σχηματιστεί κατά τη διάρκεια διαφορετικών γεωλογικών περιόδων [4].

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.1: ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΒΑΘΜΙΔΕΣ ΘΕΙΟΥ ΣΤΙΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ

ΕΝΩΣΕΙΣ ΘΕΙΟΥ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΒΑΘΜΙΑ
Οργανικό Θείο (R-SH)	-2
Θειούχα (H_2S , HS^- , S^{2-})	-2
Δισουλφίδιο (H_2S_2) Διθειούχα (S_2^{2-}) Πολυθειούχα ($-S(S_n)S-$)	-1
Στοιχειακό Θείο (S^0) Οργανικά Πολυσουλφίδια (R-S _n -R)	0
Διχλωρο-δισουλφίδια (Cl-S-S-Cl)	+1
Διχλωριούχο Θείο (SCl_2) Sulfoxylate (SO_2^{2-})	+2
Θειοθειικά ($S_2O_3^{2-}$)	+2
Tetrathionate ($S_4O_6^{2-}$)	+2,5
Diothinite ($S_2O_4^{2-}$)	+3
Διοξείδιο του θείου (SO_2) Θειώδη (SO_3^{2-})	+4
Diothinate ($S_2O_6^{2-}$) Σουλφονικά (RSO_3^-)	+5
Τριοξείδιο του θείου (SO_3) Θειικά (SO_4^{2-}), Peroxosulfate (SO_5^{2-})	+6

I.1.3.1 Οργανικό Θείο

Το μεγαλύτερο μέρος του θείου στα αγροτικά εδάφη είναι σε οργανικές ενώσεις. Σε ορίζοντες σε μεγαλύτερο βάθος, η ποσότητα του οργανικού θείου είναι συνήθως μικρότερη σε σχέση με τα επιφανειακά εδάφη. Το οργανικό θείο απαντάται σε δύο βασικές μορφές:

- ✓ Εστέρες οργανικού θείου (θείο δεσμευμένο με οξυγόνο ή άζωτο)
- ✓ Θείο δεσμευμένο με άνθρακα (απευθείας δεσμός C-S)

Πέρα από αυτές τις κατηγορίες, η παρουσία του ετεροκυκλικού θείου θεωρείται επίσης σημαντική σε κάποια εδάφη. Αυτές οι μορφές του οργανικού θείου μπορούν να διαχωριστούν με χημική επεξεργασία του εδάφους αλλά η ανάλυση καθίσταται πολύπλοκη λόγω της διάρρηξης κάποιων υλικών κατά την εκχύλιση και κάποιων προβλημάτων ταυτοποίησης. Κατά συνέπεια, η ακριβής φύση των οργανικών ενώσεων θείου στα εδάφη δεν είναι πλήρως γνωστή.

Στις οργανικές θεικές ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί περιλαμβάνονται τα σουλφωνομένα πολυσακχαρίδια (sulphated polysaccharides), οι θεικές χολίνες (choline sulphates), οι θεικές φαινόλες (phenolic sulphates) και τα θειικά λιπίδια (lipid sulphates), ενώ σε κάποια εδάφη ένα ποσοστό 30-60% μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή θεικών εστέρων. Τα εδάφη με υψηλές περιεκτικότητες οργανικής ύλης εμφανίζονται να έχουν αναλογικά μικρότερες ποσότητες θείου σε δεσμούς με άνθρακα. Σε αυτή την κατηγορία, στην οποία υπάγονται οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα και τα πολυπεπίδια, το θείο είναι γενικά δεσμευμένο σε οργανικά οξέα και σε κλάσματα κολλοειδών ορυκτών. Η συγκέντρωση των ενώσεων αυτής της κατηγορίας είναι πολύ μικρή στα εδάφη, λόγω της ταχύτατης δέσμευσης και κατακράτησής τους από μικροοργανισμούς, αλλά η συγκέντρωση αυτή αυξάνεται μετά από όξινες επεξεργασίες, μάλλον ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης των πρωτεϊνών. Οι οργανικές ενώσεις με δεσμούς C-S στα εδάφη περιλαμβάνουν και άλλες οξειδωμένες μορφές, όπως σουλφωνομένες ενώσεις (sulphonates), σουλφοξειδία (sulphoxides) και σουλφόνες (sulphones). Το οργανικό θείο αποτελεί ένα σημαντικό απόθεμα, από όπου το διαθέσιμο θείο μπορεί να ελευθερωθεί και να χρησιμοποιηθεί στην ανάπτυξη της χλωρίδας [3].

I.1.3.2 Ανόργανο Θείο

Οι ανόργανες ενώσεις του θείου είναι πολύ λιγότερο άφθονες σε σχέση με τις αντίστοιχες οργανικές και αντιπροσωπεύουν το 25% του συνολικού θείου στα περισσότερα οργανικά εδάφη. Η μορφή του ανόργανου θείου που κυριαρχεί σε επαρκώς στραγγισμένα εδάφη είναι τα θειικά (SO_4^{2-}), με τους αναγμένους ανόργανους σχηματισμούς να μην ξεπερνούν το 1% του συνολικού θείου. Αναλυτικότερα οι πέντε μορφές ανόργανου θείου που έχουν αναγνωριστεί στα εδάφη είναι οι ακόλουθες:

- ✓ Ευδιάλυτα θειικά
- ✓ Προσροφημένα θειικά
- ✓ Δυσδιάλυτα θειικά
- ✓ Δυσδιάλυτα θειικά συγκαταβιθυσμένα με CaCO_3
- ✓ Αναγμένες ανόργανες ενώσεις

Πέρα από τις ξηρές περιοχές, όπου μπορεί να λάβει χώρα συσσώρευση θεικών, τα ευδιάλυτα θειικά στα εδάφη αντιπροσωπεύουν το 1-10% του συνολικού θείου. Τα εδάφη, στα οποία παρατηρείται έλλειψη θείου, περιέχουν συνήθως λιγότερο από 10ppm ευδιάλυτων θεικών. Οι περιεκτικότητες των ευδιάλυτων θεικών ποικίλλουν σε διάφορα βάθη και συγκεκριμένα είναι μικρές σε αμμώδη υπεδάφη ή πολύ υψηλές σε ασβεστούχο, ελλειπώς στραγγιζόμενους ορίζοντες.

Τα προσροφημένα θειικά έχουν ιδιαίτερη σημασία για τα οργανικά εδάφη που περιέχουν ποσότητες ενυδατωμένων οξειδίων αργιλίου ή σιδήρου. Τα εδάφη με υψηλές περιεκτικότητες προσροφημένων θεικών είναι τροπικά και εμφανίζουν κόκκινο και κίτρινο χρωματισμό. Οι μηχανισμοί προσρόφησης είναι περίπλοκοι και δεν έχουν πλήρως κατανοηθεί, αλλά μάλλον περιλαμβάνουν διεργασίες εναλλαγής ανιόντων, πολύπλοκους σχηματισμούς και επιφανειακές επιπτώσεις σε αργιλικά ορυκτά. Η σχέση μεταξύ των ευδιάλυτων και των προσροφημένων θεικών αποτελεί πιθανότατα ένα δυναμικό ισοζύγιο.

Σε ασβεστούχα εδάφη, τα θειικά δεν καθίστανται διαθέσιμα για τη χλωρίδα, λόγω συγκαταβύθισης με ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), παρά λόγω διεργασιών προσρόφησης. Σε κάποια εδάφη ένα ποσοστό του συνολικού θείου που φτάνει το 93% βρίσκεται σε αυτή τη μορφή.

Σε αναερόβιες συνθήκες, που προκύπτουν από την παρουσία περίσσειας οργανικής ύλης, μπορεί να παραχθεί υδρόθειο μέσω βακτηριακής αναγωγής θεικών ή μέσω αποσύνθεσης της οργανικής ύλης. Συσσώρευση θειούχων ενώσεων απαντάται σε εκροές ορυχείων, παλιροϊκά υπολείμματα λάσπης και ιζήματα θαλάσσης, εκβολών ποταμών και επιφανειακών υδάτων. Στα εδάφη που περιέχουν σημαντικές ποσότητες σιδήρου, το υδρόθειο μετατρέπεται σε δυσδιάλυτο FeS/FeS_2 (πυρίτη). Όταν παράγεται περίσσεια

υδρόθειου σε εδάφη με χαμηλές περιεκτικότητες σιδήρου, τα θειούχα μπορεί να συσσωρευθούν σε επίπεδα τοξικών συγκεντρώσεων. Κατά τη διείσδυση του οξυγόνου σε αναερόβια εδάφη (αποστράγγιση τελμάτων και θαλάσσιων ιζημάτων), τα θειούχα οξειδώνονται χημικά και μικροβιολογικά προς στοιχειακό θείο, το οποίο στη συνέχεια προσβάλλεται από ετεροτροφικούς (χρήση οργανικών ενώσεων ως πηγή άνθρακα) και αυτοτροφικούς (χρήση CO₂ ως πηγή άνθρακα) μικροοργανισμούς και μετατρέπεται τελικά σε θειικά. Ενδιάμεσα στάδια οξείδωσης του ανόργανου θείου (S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻) λαμβάνουν χώρα, αλλά συνήθως σε πολύ μικρές ποσότητες.

Η μικροβιακή προσβολή του στοιχειακού θείου καθορίζεται από το pH, τη θερμοκρασία και την υγρασία και υπό ευνοϊκές συνθήκες, η οξείδωση προς θειικά είναι ακαριαία. Όμως, στα εδάφη που υφίστανται περιοδικές πλημμύρες το στοιχειακό θείο μπορεί να συσσωρευθεί.

Οι περισσότερες από τις μετατροπές στον κύκλο του θείου είναι κοινοί στα εδάφη καθώς και στα ιζήματα, αλλά οι ρυθμοί πραγματοποίησης αυτών των μετατροπών ελέγχονται από περιβαλλοντικές παραμέτρους, μεταξύ των οποίων το pH, η διαθεσιμότητα οξυγόνου, η οργανική ύλη, η υγρασία και η θερμοκρασία [3].

1.1.3.3 Δότες - Δέκτες Θείου Εδάφους

Η ύπαρξη εδαφών με ελλείμματα θείου καθιστά αναγκαία την κατανόηση της φύσης, των μετατροπών των πηγών και των αποθέσεων του θείου στο έδαφος. Τα ελλείμματα θείου συνδέονται με επαρκώς στραγγισμένα αμμώδη εδάφη, τα οποία περιέχουν μικρές περιεκτικότητες οργανικής ύλης.

Η είσοδος του θείου στο έδαφος αποδίδεται σε έναν αριθμό πηγών, στις οποίες περιλαμβάνονται η ατμόσφαιρα, η διάβρωση των πετρωμάτων, τα λιπάσματα, τα μικροβιοκτόνα και τα αρδευτικά ύδατα. Το στοιχείο απομακρύνεται από το έδαφος με διαλυτοποίηση στα υπόγεια ύδατα, δέσμευση από τη χλωρίδα και εξάτμιση.

Το θείο εισέρχεται στα εδάφη από την ατμόσφαιρα είτε απευθείας, σε ξηρή και διαλυτοποιημένη μορφή (βροχοπτώσεις), είτε έμμεσα κατά τη δέσμευση αέριων ενώσεων θείου από τη βλάστηση και την ακόλουθη έκλυσή του στο έδαφος μέσω της αποσύνθεσης. Η σημασία της ατμόσφαιρας ως πηγή θείου εξαρτάται από την εγγύτητα με την πηγή εκπομπής του θείου (ακτές, τέλματα), τη διεύθυνση των ανέμων και τη βροχόπτωση. Οι ετήσιες ποσότητες του ατμοσφαιρικά προερχόμενου θείου κυμαίνονται μεταξύ 0,1 kg S ανά στρέμμα για απομακρυσμένες περιοχές χαμηλής ρύπανσης και 10 kg S ανά στρέμμα σε επιβαρυνμένες βιομηχανικές περιοχές.

Η χλωρίδα αποτελεί σημαντική πηγή θείου για τα εδάφη, ως αποτέλεσμα του θείου που προσροφάται από την ατμόσφαιρα και την έκλυσή του αφενός κατά την αποσύνθεση των φυτικών ιστών και κατά από τις ζωντανές ρίζες με τη μορφή θεικών και οργανικών ενώσεων. Η βλάστηση είναι επίσης σημαντικός συλλέκτης της ξηρής απόθεσης των ενώσεων θείου, οι οποίες στη συνέχεια εκπλένονται από την επιφάνεια των φυτών μέσω της βροχής. Κατά συνέπεια, η βροχή μετά την παρεμβολή των φυτών περιέχει περισσότερο θειικά σε σχέση με την περίπτωση της απευθείας βροχόπτωσης στο έδαφος, αν και μέρος της αύξησης της συγκέντρωσης προκαλείται από την εξάτμιση νερού από την επιφάνεια των φυτών.

Κατά το παρελθόν, άγνωστες ποσότητες θείου εισέρχονταν στα εδάφη με τη μορφή πληρωτικών στα λιπάσματα (θειικό αμμώνιο, θειικό κάλιο), τα οποία χρησιμοποιούνταν για την παροχή άλλων θρεπτικών συστατικών. Αυτή η πρακτική έχει πλέον συρρικνωθεί, με τη χρήση λιπασμάτων με υψηλότερες συγκεντρώσεις N, P και K και πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε θείο, η οποία όμως εντείνει το πρόβλημα των ελλειμμάτων θείου σε αντίστοιχα εδάφη.

Το θείο μπορεί επίσης να εισέλθει στο έδαφος ως έμμεσο αποτέλεσμα της χρήσης μικροβιοκτόνων, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται σε πολλά μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα, ενώ ανόργανες μορφές του (θειοθειικό αμμώνιο και θειικό οξύ) έχουν χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των ζιζανίων. Η ποσότητα του θείου που προστίθεται σε αυτές τις μορφές είναι εξαιρετικά μικρές σε σχέση με τις ποσότητες που προέρχονται από άλλες πηγές.

Τα αρδευτικά ύδατα αποτελούν μία ακόμα πιθανή πηγή θείου για τα εδάφη. Σε ξηρές περιοχές, τα διαλυτοποιημένα θειικά αυτών των υδάτων συχνά επαρκούν για να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις των σοδειών, αλλά σε εύκρατες περιοχές η περιεκτικότητα σε θείο αυτής της πηγής μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την εποχή, την αποστράγγιση και τη ρύπανση.

Οι απώλειες θείου μέσω διαλυτοποίησης στα υπόγεια ύδατα αποτελούν τον κύριο τρόπο απομάκρυνσής του από τα εδάφη. Οι απώλειες αποστράγγισης εξαρτώνται από την κατάσταση του θείου στο έδαφος, τη σύσταση του εδάφους και τη βροχόπτωση, αν και είναι πιο έντονες σε εδάφη που παραμένουν ανεκμετάλλευτα παρά σε καλλιεργήσιμα εδάφη.

Τα θειικά αποτελούν τη βασική μορφή με την οποία το θείο εκπλένεται από τα εδάφη. Το στοιχειακό και το οργανικό θείο πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε θειικά, μέσω χημικών και μικροβιολογικών διεργασιών, πριν εξέλθουν από τα εδάφη. Σε κάποια εδάφη, τα θειικά που εκπλένεται από ανώτερα στρώματα μπορεί να κατακρατηθούν μέσω φαινομένων προσρόφησης σε κατώτερα. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η προσρόφηση των θεικών αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωσή τους και όσο μικρότερη είναι η τιμή του pH, ενώ επηρεάζεται από την παρουσία άλλων ανιόντων.

Η εξάτμιση του θείου ως τρόπος εξόδου από τα εδάφη έχει ήδη μελετηθεί σε σχέση με την κυκλοφορία του θείου στην ατμόσφαιρα, ενώ έχουν αναγνωριστεί και οι σχετικές κύριες πτητικές μορφές θείου (CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$). Πολλά βακτήρια είναι σε θέση να παράγουν υδρόθειο από πρωτεΐνες και φαίνεται πιθανό το υδρόθειο να αποτελεί ένα σημαντικό ενδιάμεσο στο κύκλο του θείου στα εδάφη. Οι συγκεντρώσεις του υδρόθειου παραμένουν χαμηλές σε αερόβια εδάφη λόγω του ταχύτατου ρυθμού οξειδωσης, ενώ οι διεργασίες ρόφησης θεωρείται ότι αποτρέπουν την έκλυσή του στην ατμόσφαιρα, ακόμα και από τα πιο αναερόβια εδάφη.

Σημαντικές ποσότητες θείου απομακρύνονται από τα εδάφη και κατά την ανάπτυξη των φυτών και υπολογίζονται ετησίως σε 0,5-0,15 kg S ανά στρέμμα. Σε περίπτωση που οι σοδειές καταναλώνονται από ζώα και δεν πραγματοποιείται συγκομιδή και μεταφορά, το 60-70% του συσσωρευμένου θείου στο φυτό περιέρχεται στο μεταβολισμό των ζώων.

1.1.3.4 Κύκλος Θείου Εδάφους

Οι μικροοργανισμοί παίζουν σημαντικό ρόλο στον κύκλο του θείου στο έδαφος. Είναι υπεύθυνοι για την αλληλομετατροπή των διαφόρων ανόργανων μορφών θείου, την ορυκτοποίηση των οργανικών ενώσεων θείου στα υπολείμματα νεκρών φυτών και ζώων και για την ακινητοποίηση του θείου στις οργανικές ουσίες.

Η οργανική ύλη αποτελεί τόσο δότη όσο και δέκτη του διαθέσιμου θείου στα εδάφη, αν και το οργανικό θείο είναι σχεδόν πλήρως διαθέσιμο στα φυτά. Ως αποτέλεσμα, η μετατροπή του οργανικού θείου σε θειικά είναι ιδιαίτερα σημαντική για την τροφοδοσία των φυτών με θείο. Σε κάποια εδάφη ο ρυθμός ορυκτοποίησης του οργανικού θείου είναι πολύ αργός για να ικανοποιηθεί η ζήτηση των αναπτυσσόμενων σοδειών και αν δεν παρέχεται κάποιος εύχρηστος τύπος θείου από ατμοσφαιρική απόθεση ή χρήση λιπασμάτων, προκαλούνται ελλείψεις.

Οι μηχανισμοί ορυκτοποίησης δεν είναι γενικά γνωστοί, αλλά η συμμετοχή των μικροοργανισμών είναι σχεδόν σίγουρη. Η ορυκτοποίηση διάφορων οργανικών κλασμάτων πραγματοποιείται πιθανότατα με σχεδόν κοινό ρυθμό, δεδομένου ότι δεν αναγνωρίζεται κάποιες συγκεκριμένες γρήγορες αντιδράσεις. Το ποσοστό του οργανικού θείου που ορυκτοποιείται φτάνει ετησίως περίπου 1-3% του συνολικού θείου στα εδάφη σε περιοχές σχετικής υγρασίας. Ο ρυθμός της οργανικής αποσύνθεσης επηρεάζεται από τους περισσότερους από τους παράγοντες που επηρεάζουν την μικροβιακή δραστηριότητα και γενικά η ορυκτοποίηση του οργανικού θείου είναι παραπλήσια με εκείνη του αζώτου. Η ορυκτοποίηση επιταχύνεται σε αερόβιες συνθήκες και επιβραδύνεται σε όξινες συνθήκες (pH<5).

Η πανίδα παίζει έναν εξίσου σημαντικό ρόλο στον κύκλο του θείου στα εδάφη επιστρέφοντας το θείο των φυτών στο έδαφος, μέσω των προϊόντων μεταβολισμού. Αν και το

περιεχόμενο σε αυτά οργανικό θείο βρίσκεται σε μορφές που ανθίστανται περισσότερο στην ορυκτοποίηση έναντι του αρχικού υλικού από τα φυτά, ένα μεγάλο μέρος του θείου (και του αζώτου) εκκρίνεται από τα προϊόντα μεταβολισμού σε μορφή που επιτρέπει μεγαλύτερη ορυκτοποίηση σε σχέση με την περίπτωση παροχής του απευθείας από τα φυτά.

Στα εδάφη που εμφανίζουν ελλείμματα οξυγόνου ως αποτέλεσμα πλημμυρικών φαινομένων, τα επίπεδα θειούχων μπορεί να ξεπεράσουν και τα 150 ppm, ενώ παρατηρείται μία αλυσιδωτή ελάττωση της συγκέντρωσης θεικών συχνά καταβύθιση FeS/FeS₂. Κατά την εξέλιξη αυτών των μεταβολών, ο πληθυσμός των βακτηρίων αναγωγής θεικών (Sulphate-Reducing Bacteria, SRB) αυξάνεται σημαντικά. Μεγάλο μέρος των θειούχων που συσσωρεύονται προκύπτει από την αναγωγή των θεικών, αλλά κάποια παράγονται κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Τα SRB απαντώνται σε ιζήματα θαλάσσιων, επιφανειακών και στάσιμων υδάτων και υδάτων εκβολών. Κατά τις διεργασίες αναγωγής που πραγματοποιούν, τα θειικά (SO₄²⁻) και άλλες μορφές θείου (SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S₂O₄²⁻, S⁰) αποτελούν τον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων και όχι το μοριακό οξυγόνο. Η απαιτούμενη ενέργεια παρέχεται από απλές οργανικές ενώσεις, όπως αιθανόλη, λακτικό οξύ και υδρογονάνθρακες, οι οποίες μπορεί να παραχθούν από άλλους γεινιάζοντες αναερόβιους οργανισμούς.

Οι περιβαλλοντικές μεταβολές που ευνοούν την ανάπτυξη SRB, όπως η έλλειψη οξυγόνου σε περιβάλλοντα πλούσια σε θειικά, μπορεί να έχουν αξιόλογες επιδράσεις στα εδάφη και στα υδάτινα οικοσυστήματα, οι οποίες προκαλούνται κυρίως από την τοξικότητα του υδρόθειου που παράγεται από την αναγωγή των θεικών. Όμως, η περιοχή pH για την ανάπτυξη των SRB είναι αρκετά μικρή, ενώ η ανάπτυξη δεν λαμβάνει χώρα σε τιμές pH < 5,5. Αυτό το γεγονός έχει άμεσες συνέπειες στην απουσία ικανοποιητικού σχηματισμού θειούχων σε πολλά όξινα και ανεπαρκώς στραγγιζόμενων εδαφών.

Στα θαλάσσια συστήματα, όπου η παρουσία των θεικών είναι ιδιαίτερα σημαντική, ο σχηματισμός θειούχων ιζημάτων πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά ως αποτέλεσμα της αναγωγής θεικών. Τα θειούχα σχηματίζονται επίσης από τη διάρρηξη των οργανικών ενώσεων, αλλά η συνεισφορά της συγκεκριμένης πηγής θεωρείται πολύ μικρότερη. Στα συστήματα επιφανειακών υδάτων, όπου η συγκέντρωση θεικών είναι συχνά μικρότερη από 100 ppm, η ορυκτοποίηση του άνθρακα από την αναγωγή των θεικών είναι λιγότερο σημαντική και η αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων θείου μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη παραγωγή θειούχων έναντι της αναγωγής θεικών.

Τα SRB παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό κάποιων γεωλογικών αποθεμάτων. Εκτιμάται ότι περίπου το 95% των παγκόσμιων αποθεμάτων θείου προέκυψαν από τη δραστηριότητα των SRB, όπως και πολλά κοιτάσματα θειούχων (σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού και μολύβδου).

I.1.4 ΘΕΙΟ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΑΠΟΔΕΚΤΩΝ

Το μεγαλύτερο μέρος του θείου στους υδάτινους αποδέκτες (επιφανειακά και υπόγεια ύδατα) προέρχεται από τη διάβρωση των θειούχων ορυκτών και από την οξείδωση του οργανικού θείου από χερσαίες πηγές (βλ. § I.1.3). Στις ατμοσφαιρικές αποθέσεις (βλ. § I.1.2), των οποίων η συνεισφορά είναι σημαντική, κυριαρχούν τα θειικά ιόντα και το διοξείδιο του θείου. [7].

Στις περισσότερες περιπτώσεις το θείο μεταφέρεται από τα εδάφη στους αποδέκτες με τη μορφή θεικών (SO₄²⁻), όπου με την επίδραση βακτηρίων ανάγονται σε θειούχα, τα οποία μπορεί να καταβυθιστούν με τη μορφή ιζημάτων πυρίτη, ενώ τα θειικά ιόντα μπορεί επίσης με εξάτμιση να καταβυθιστούν με τη μορφή γύψου σε απομονωμένες λεκάνες. Με την πάροδο του χρόνου, αυτά τα κοιτάσματα θείου ανέρχονται και εκτίθενται σε συνθήκες οξείδωσης, αποδίδοντας εκ νέου θειικά ιόντα [4].

Η συγκέντρωση των θεικών στα επιφανειακά ύδατα είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στο θαλασσινό νερό. Τα θειούχα βρίσκουν διέξοδο τη

θάλασσα και ως αποτέλεσμα υποθαλάσσιας ηφαιστειακής δραστηριότητας. Το θείο εκλύεται από υδρόθερμα ρευστά που κυκλοφορούν στο ηφαιστειακό σύστημα, με λιγότερο από 30% αυτού του θείου να προέρχεται από τα θειικά ιόντα του θαλασσινού νερού κατά την υδρόθερμη κυκλοφορία και με το υπόλοιπο να προέρχεται από το μανδύα [4].

Οι υδάτινοι αποδέκτες αποτελούν κομβικό σημείο τόσο στη διαδικασία μελέτης των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στις διαταραχές του κύκλου του θείου όσο και στην εκδήλωση των επιπτώσεων αυτών των διαταραχών στα οικοσυστήματα και στον ίδιο τον άνθρωπο. Επιπρόσθετα, αντιπροσωπεύουν ουσιαστικά τον πυρήνα και την πηγή προβληματισμού αυτής της διατριβής και για αυτό το λόγο, τόσο οι σχετικές με τα θειικά διαταραχές που συνδέονται με αυτούς όσο και οι συνεπαγόμενες επιπτώσεις παρουσιάζονται εκτενώς στην επόμενη παράγραφο του κεφαλαίου.

I.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΥΞΗΜΕΝΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ SO_4^{2-}

I.2.1 ΚΥΚΛΟΣ ΘΕΙΟΥ

Οι εκπομπές θεικών ιόντων δεν αποτελούν άμεση απειλή για το περιβάλλον, δεδομένου ότι οι θεικές ενώσεις είναι χημικά αδρανείς, μη πτητικές και μη τοξικές. Οι περιορισμοί στην περιβαλλοντική νομοθεσία που σχετίζονται με την απόθεση θεικών έχουν κυρίως ως στόχο τη μείωση της περιεκτικότητας των επιφανειακών υδάτων σε άλατα και/ή την ελαχιστοποίηση της συμπύκνωσης οξέων στις αποχετεύσεις. Όμως, οι υψηλές συγκεντρώσεις θεικών μπορεί να προκαλέσουν διαταραχές στο φυσικό κύκλο του θείου. Σε αναερόβια περιβάλλοντα με υψηλά επίπεδα οξειδωμένων ενώσεων του θείου, η αναγωγή θεικών πραγματοποιείται (παράλληλα με τη μεθανογένεση) με τη μορφή τελικού σταδίου, επιτρέποντας τη σημαντική μεταβολή των μηχανισμών βιο-αποικοδόμησης [12].

Τα θειικά και τα θειούχα αποτελούν τις πιο σημαντικές μορφές ρύπανσης θείου στα υδατικά περιβάλλοντα. Ενώσεις θείου όπως τα θειοθειικά, οι μερκαπτάνες, τα θειοκυανιούχα και οι σουλφονωμένες ενώσεις έχουν λιγότερο σημαντική παρουσία. Οι τοξικές ιδιότητες των θεικών είναι γενικά εκείνες που συνδέονται με τα δεσμευόμενα υδρογονοκατιόντα (H^+). Έχει αναφερθεί ότι τα ψάρια του γλυκού νερού μπορούν να επιβιώσουν σε συγκεντρώσεις θεικού νατρίου μέχρι και 12.000 ppm, σε αντίθεση με άλλα θειικά άλατα, όπως αυτά του μολύβδου και του ψευδαργύρου, τα οποία είναι 300 φορές πιο τοξικά. Όταν ο θειούχος ρυπαντής είναι το θεικό οξύ, τα υδατικά συστήματα γίνονται πιο όξινα, αν δεν διατίθενται από τα εδάφη υλικά εξουδετέρωσης ή λιπάσματα.

Στις περιπτώσεις όπου τα θειικά αποτελούν τον κυρίαρχο ρυπαντή υγρών αποβλήτων, είναι εφικτός ο σχηματισμός ενός μεγάλου εύρους αλάτων. Σε πολλά ξηρά περιβάλλοντα, μπορεί να αποτελέσουν και την κύρια αιτία δημιουργίας φαινομένων αλατότητας (salinity) στις εγγείς περιοχές της απόθεσης των αποβλήτων. Επιπλέον, σε πολλές χώρες, όπως στη Νότια Αφρική, σημαντικές ποσότητες επιφανειακών υδάτων έχουν επιβαρυνθεί, με αποτέλεσμα τα υδατικά οικοσυστήματα να έχουν ξεπεράσει τα όρια ανοχής [2].

Όταν οι συνθήκες pH, θερμοκρασίας, διαθεσιμότητα οργανικής ύλης και έλλειψης οξυγόνου το επιτρέπουν, η προσθήκη θεικών στα υδατικά συστήματα μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή του ιδιαίτερα τοξικού υδρόθειου (H_2S), τόσο κατά την αποσύνθεση οργανικών ενώσεων θείου όσο και παρέχοντας υποστρώματα άνθρακα για τα βακτήρια αναγωγής θεικών (SRB). Το υδρόθειο που εκλύεται από υδατικές ιλεις μπορεί να αντισταθεί στην οξείδωση για αρκετές ώρες και, σε περιπτώσεις ρηχών συστημάτων, μπορεί να μεταφερθεί στην επιφάνεια και να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα.

Το υδρόθειο είναι ιδιαίτερα τοξικό για τις περισσότερες μορφές ζωής και συγκεκριμένα οι αναπνευστικές του επιπτώσεις στον άνθρωπο εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις πάνω από 10 $\mu g/m^3$. Στα επιφανειακά ύδατα, η ελάχιστη θανατηφόρα συγκέντρωση θειούχων ιόντων (100% θνησιμότητα σε 120 h) για κάποια ψάρια είναι περίπου 1 ppm, ενώ σε παρόμοιες συνθήκες, η μέγιστη θανατηφόρα συγκέντρωση θεικού νατρίου είναι 6.700 ppm. Στα εδάφη, το υδρόθειο μπορεί να προκαλέσει σημαντικές επιπτώσεις στις ρίζες των φυτών και να λειτουργήσει τοξικά για κάποια φυτά, αν και η χλωρίδα εμφανίζεται πιο ανθεκτική στην επίδραση του υδρόθειου σε σχέση με τα ψάρια. Η χημική οξείδωση του υδρόθειου στα εδάφη και τα ύδατα δημιουργεί απαίτηση οξυγόνου. Σε περίπτωση που ο ρυθμός οξείδωσης είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου στο περιβάλλον, προκαλείται έλλειμμα οξυγόνου. Υπό τέτοιες συνθήκες περιβαλλοντικής πίεσης, η οποία προκαλείται από την έλλειψη οξυγόνου, τα υψηλά επίπεδα υδρόθειου ή την περίσσεια οξύτητας ή αλκαλικότητας, ο αριθμός των ζωντανών ειδών περιορίζεται, αλλά η συνολική βιομάζα δεν διαφοροποιείται σημαντικά όπως σε λιγότερο επιβαρυνμένα περιβάλλοντα [3, 6].

1.2.2 ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Τα θειικά απαντώνται συχνά και στο πόσιμο νερό. Προβληματισμοί υγειονομικού χαρακτήρα σχετικά με τα θειικά έχουν προκύψει από αναφορές περιστατικών διάρροιας κατά την κατανάλωση νερού με υψηλά επίπεδα θεικών. Σύμφωνα με τα υπάρχοντα στοιχεία, ο άνθρωπος εγκλιματίζεται πολύ γρήγορα στην παρουσία θεικών στο πόσιμο νερό. Όμως, υπάρχουν ομάδες πληθυσμού που μπορεί να διατρέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο από τις ήπιες καθαριστικές επιδράσεις των θεικών, ειδικά σε περιπτώσεις απότομης αλλαγής από πόσιμο νερό χαμηλών θεικών σε νερό με υψηλές περιεκτικότητες θεικών. Μία τέτοια ομάδα είναι τα βρέφη που λαμβάνουν είτε νερό βρύσης είτε τις ποσότητες παρασκευασμένου γάλακτος από μπουκάλια που περιέχουν νερό βρύσης. Έχει αναφερθεί ότι υφίσταται κίνδυνος εμφάνισης γαστροεντερίτιδας, με συμπτώματα όπως η διάρροια και η αφυδάτωση, κατά την πρώτη τους έκθεση σε νερό με μεγάλες ποσότητες θεικών.

Άλλες ομάδες που μπορεί να επηρεαστούν από υψηλές συγκεντρώσεις θεικών στο νερό είναι οι μετακινούμενοι πληθυσμοί (π.χ. τουρίστες, κυνηγοί, φοιτητές και άλλοι προσωρινοί επισκέπτες) και γενικότερα οι άνθρωποι που μετακινούνται από περιοχές με πόσιμο νερό χαμηλών θεικών σε περιοχές με πιο επιβαρυνμένο νερό (έχει εκτιμηθεί ότι συγκέντρωση θεικών πάνω από 750 mg/L μπορεί να έχει τέτοιες συνέπειες και μάλιστα σε πιο έντονο βαθμό όταν αυτά βρίσκονται υπό τη μορφή θεικού μαγνησίου έναντι του θεικού νατρίου). Κατά την έκθεση πληθυσμού σε πόσιμο νερό με συγκέντρωση θεικών κάτω από 200 mg/L, επιπτώσεις αναφέρθηκαν από το 22%, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις θεικών (1000 mg/L) το ποσοστό αυτό ανήλθε σε 62%, χωρίς όμως σε κάποια περίπτωση οι επιπτώσεις αυτές να καθίστανται επιθετικές. Μάλιστα, οι επιπτώσεις ήταν πιο δραστικές κατά την απότομη αλλαγή της συγκέντρωσης των θεικών (από 0 σε 1200 mg/L) σε σχέση με τη σταδιακή αύξησή τους (0, 200, 400, 600, 800, 1000 και 1200 mg/L).

Πειραματικές μελέτες για τη σχέση της περιεκτικότητας του νερού σε θεικά και των συμπτωμάτων διάρροιας έχουν πραγματοποιηθεί και σε πληθυσμούς ζώων και συγκεκριμένα χοίρων. Οι δίαιτες στις οποίες υποβλήθηκαν περιείχαν 0, 1200, 1600 και 2000 mg/L ανόργανων θεικών (με τη μορφή άνυδρου θεικού νατρίου) για 28 ημέρες, με τις συγκεντρώσεις των 1800 mg/L να εμφανίζουν επίμονες επιπτώσεις.

Αν και οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί είναι μεμονωμένες και όχι πλήρως δομημένες, έτσι ώστε να μπορεί να εξαχθεί ένα καλά τεκμηριωμένο συμπέρασμα, μπορεί να θεωρηθεί ως αποδεκτή η τάση που διαγράφεται αναφορικά με τις επιπτώσεις των υψηλών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων στις εντερικές λειτουργίες του ανθρώπινου και όχι μόνο οργανισμού [17].

I.2.3 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

I.2.3.1 Διάβρωση Επιφανειών Σωληνώσεων Τσιμέντου

Η διαβρωτική επίδραση των αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, ειδικά έναντι του σκυροδέματος, καθίσταται όλο και περισσότερο ένα σημαντικό πρόβλημα για την ποιότητα των αποβλήτων διαφόρων βιομηχανικών διεργασιών. Το πρόβλημα παραγωγής προϊόντων τσιμέντου ανθεκτικών στην επίδραση των θεικών και κατάλληλων για διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών. Η παρουσία ελεύθερης υδράσβεστου αποτελεί την πιο σημαντική αιτία φθοράς των προϊόντων τσιμέντου, ειδικά σε περιβάλλοντα με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών. Έχει αναφερθεί ότι δύο είναι οι βασικές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την επίδραση των θεικών στο τσιμέντο [12-13]:

- ✓ Η αλληλεπίδραση θεικών και ελεύθερης υδράσβεστου που απελευθερώνονται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου οδηγούν στο σχηματισμό γύψου
- ✓ Η αλληλεπίδραση γύψου και ενυδατωμένων ασβεστο-πυριτικών ενώσεων οδηγεί στο σχηματισμό ετρινγκίτη

Τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων (κρύσταλλοι γύψου και ετρινγκίτη) εμφανίζουν ιδιαίτερα αυξημένους όγκο σε σχέση με τις ενώσεις που αντικαθιστούν. Αυτή η διεργασία κρυστάλλωσης συνοδεύεται από διόγκωση, η οποία προκαλεί διάρρηξη των πόρων του σκυροδέματος, ειδικά σε επιφανειακές στοιβάδες και οδηγεί τελικά στη καταστροφή του προϊόντος τσιμέντου. Στην περίπτωση σωληνώσεων τσιμέντου, αυτές οι προκαλούμενες ρωγμές ενδέχεται να μην επηρεάσουν άμεσα τη δομική σταθερότητα του υλικού. Όμως, με την πάροδο του χρόνου διευρύνονται, επιτρέποντας τη διείσδυση ανεπιθύμητων ιόντων στο πλέγμα του υλικού [13].

1.2.3.2 Διάβρωση Μεταλλικών Επιφανειών Εξοπλισμού

Τα οργανικά υγρά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών μπορούν έμμεσα να προκαλέσουν αντίστοιχα προβλήματα και σε μεταλλικές επιφάνειες. Οι μικροοργανισμοί συμμετέχουν στη διάβρωση σωληνώσεων και εξοπλισμού. Συγκεκριμένα, τα θειοαναγωγικά βακτήρια (SRB) είναι μεταξύ των πιο συχνά εμπλεκόμενων μικροοργανισμών σε φαινόμενα διάβρωσης επιφανειών σιδήρου, χαλκού και σιδηρούχων κραμάτων. Ο μεταβολισμός αυτών των βακτηρίων δεν βασίζεται σε μηχανισμούς ζύμωσης, αλλά στην αναγωγή θεικών προς θειούχες ενώσεις, κατά την οποία τα βακτήρια χρησιμοποιούν το οξυγόνο των θεικών ριζών ως δέκτη ηλεκτρονίων. Η σχηματιζόμενη ιλύς από αυτή την αναγωγή εγκαθίσταται στις μεταλλικές επιφάνειες και στη συνέχεια οι παραγόμενες θειούχες ενώσεις μετατρέπονται σε υδρόθειο με την λήψη υδρογονοκατιόντων. Το υδρόθειο μπορεί στη συνέχεια να οξειδωθεί προς θεικό οξύ, με περαιτέρω βιοχημικούς μετασχηματισμούς, το οποίο βρίσκεται με αυτό τον τρόπο σε άμεση επαφή με τις μεταλλικές επιφάνειες. Οι συνθήκες που ευνοούν ιδιαίτερα τις παραπάνω διεργασίες ενέχουν μικρή ροή αποβλήτου και περιόδους σχετικής ξηρασίας [5, 10].

Έχει επιπλέον αναφερθεί ότι και σε περιπτώσεις κατά τις οποίες τα θειικά δεν έχουν κάποια χημική συμμετοχή στο προϊόν της διάβρωσης, η παρουσία τους έχουν άμεση επίπτωση στην πυκνότητα και το πορώδες του. Συγκεκριμένα, υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ευνοούν τη δημιουργία συμπαγών προϊόντων διάβρωσης [16].

1.2.3.3 Αναερόβια Επεξεργασία Αποβλήτων - Τοξικότητα

Οι αναερόβιες τεχνολογίες αποτελούν μία οικονομικά συμφέρουσα εναλλακτική έναντι των αερόβιων τεχνολογιών για την επεξεργασία πολλών επιβαρυσμένων βιομηχανικών αποβλήτων. Όμως, κατά την αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων με μεγάλες περιεκτικότητες θεικών ιόντων μπορεί να λάβουν χώρα φαινόμενα παρεμπόδισης της εξέλιξης της διεργασίας λόγω του σχηματισμού υδρόθειου, ως αποτέλεσμα της αναγωγής των θεικών από τα βακτήρια SRB στις συνήθεις συνθήκες που επικρατούν κατά την αναερόβια χώνευση. Σε περίπτωση που το υδρόθειο συσσωρευτεί σε υψηλά επίπεδα, η ανάπτυξη των βακτηρίων μεθανογένεσης παρεμποδίζεται επίσης, όπως και η δραστηριότητά τους [9, 11].

Κατά την αναερόβια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών, η απομάκρυνση της οργανικής ύλης μπορεί να επιτευχθεί μέσω θειοαναγωγής, μέσω μεθανογένεσης ή συνδυασμό τους. Γενικά, η θειοαναγωγή προτιμάται τόσο για κινητικούς όσο και για θερμοδυναμικούς λόγους. Τα βακτήρια SRB δρουν ως τέλεια ή ατελή οξειδωτικά των πτητικών οργανικών οξέων, ανάλογα με τον τύπο τους. Σε περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων θεικών, τα SRB αποτελούν τους κύριους χρήστες των οργανικών οξέων [11].

Υπό αναερόβιες συνθήκες, τα βακτήρια αναγωγής θεικών (SRB) χρησιμοποιούν τα θειικά ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων και υδρογόνου. Για αυτό το λόγο, το πιο σημαντικό πρόβλημα που συνδέεται με την αναερόβια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων είναι ο σχηματισμός θειούχων ενώσεων. Σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα, τα παραγόμενα θειούχα κατανέμονται με τη μορφή S^{2-} , HS^- και H_2S σε διαλελυμένη μορφή, H_2S στο βιοαέριο και αδιάλυτες θειούχες ενώσεις μετάλλων ακολουθώντας χημικά και φυσικά ισοζύγια. Ακολούθως παρατίθενται κάποια σημαντικά μειονεκτήματα της αναγωγής θεικών σε αναερόβιους αντιδραστήρες, τα οποία σχετίζονται με την επακόλουθη παραγωγή θειούχων [8, 12, 15]:

- ✓ *Τοξικότητα:* Είναι τοξικά για τα μεθανογενή (MB) και τα θειοαναγωγικά βακτήρια (SRB), με τους μεθανογενείς μικροοργανισμούς να είναι οι πλέον ευαίσθητοι.
- ✓ *Παραγωγή Μεθανίου:* Σε περίπτωση μεθανογενούς επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου, μέρος των περιεχόμενων οργανικών ενώσεων χρησιμοποιούνται από τα

βακτήρια SRB παρά από τα MB και για αυτό το λόγο δεν μετατρέπονται σε μεθάνιο. Αυτό οδηγεί σε μικρότερη παραγωγή μεθανίου ανά μονάδα αποικοδομησιμότητας οργανικού αποβλήτου, επηρεάζοντας αρνητικά το ενεργειακό ισοζύγιο της διεργασίας. Το δυναμικό παρεμπόδισης των διάφορων ενώσεων θείου για τα μεθανογενή βακτήρια (MB) ελαττώνεται σύμφωνα με την ακολουθία: Θειούχα > Θειώδη > Θειοθειικά > Θειικά

- ✓ *Βιοαέριο:* Η ποιότητα του βιοαερίου ελαττώνεται, δεδομένου ότι ένα μέρος των παραγόμενων θειούχων ενώσεων καταλήγουν στο βιοαέριο με τη μορφή υδρόθειου. Ο σχηματισμός υδρόθειου ως τελικό προϊόν δεν είναι επιθυμητός, λόγω της ανύπαρκτης ενεργειακής του αξίας. Κατά συνέπεια, απαιτείται συνήθως απομάκρυνση του υδρόθειου από το βιοαέριο.
- ✓ *Εξοπλισμός:* Οι παραγόμενες θειούχες ενώσεις προκαλούν δυσοσμία και μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα σε σωληνώσεις, μηχανές και λέβητες. Έτσι, το κόστος συντήρησης της εκάστοτε εγκατάστασης αυξάνεται και απαιτούνται νέα επενδυτικά κόστη για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων.
- ✓ *Απόβλητα Επεξεργασίας:* Μέρος των θειούχων ενώσεων εμφανίζονται και στα υγρά απόβλητα του αναερόβιου αντιδραστήρα, ελαττώνοντας έτσι την αποδοτικότητα επεξεργασίας του συστήματος, δεδομένου ότι οι θειούχες ενώσεις συνεισφέρουν στο COD του υγρού αποβλήτου (ανά γραμμομόριο θειούχου ένωσης απαιτούνται δύο γραμμομόρια οξυγόνου για την πλήρη οξειδωση προς θειικά).
- ✓ *Απόδοση Επεξεργασίας:* Οι θειούχες ενώσεις είναι σε θέση να διαταράξουν την αποδοτικότητα επεξεργασίας του αερόβιου συστήματος τελικής επεξεργασίας, καθιστώντας πιθανή τη χρήση νέου συστήματος επεξεργασίας για την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων από το υγρό απόβλητο.

Η παρουσία θειικών ιόντων σε ένα υγρό απόβλητο αυξάνει σημαντικά την πολυπλοκότητα των τρόπων βιοαποικοδόμησης. Εξ ορισμού, όλες οι διεργασίες μεθανογενικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορούν επίσης να εφαρμοστούν για υγρά απόβλητα που περιέχουν θειικά ιόντα, με την προϋπόθεση ότι λαμβάνονται τα κατάλληλα προληπτικά μέτρα κατά της διάβρωσης και ότι πραγματοποιείται απομάκρυνση του αερίου υδρόθειου [8].

Όταν ένα υγρό απόβλητο με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών τροφοδοτείται σε έναν αναερόβιο βιοαντιδραστήρα, εάν η οργανική ύλη οξειδώνεται μέσω αναγωγής θειικών, 8 ηλεκτρόνια μπορούν να ληφθούν ανά μόριο θειικών. Δεδομένου ότι ένα μόριο οξυγόνου μπορεί να λάβει μόνο 4 ηλεκτρόνια, η δυναμικότητα λήψης ηλεκτρονίων 2 γραμμομορίων οξυγόνου ισούται με 1 γραμμομόριο θειικών (SO_4^{2-}), ή $0,67\text{g O}_2/\text{SO}_4^{2-}$. Αυτό σημαίνει ότι σε ρεύματα υγρών αποβλήτων με λόγο $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}=0,67$ υπάρχει θεωρητικά αρκετή ποσότητα διαθέσιμων θειικών για την πλήρη απομάκρυνση της οργανικής ύλης (COD) μέσω αναγωγής θειικών. Για λόγους μικρότερους από 0,67, η ποσότητα της οργανικής ύλης είναι ανεπαρκής για την πλήρη αναγωγή των υπαρχόντων θειικών και απαιτείται η προσθήκη επιπρόσθετου υποστρώματος, εάν η απομάκρυνση των θειικών αποτελεί το σκοπό της επεξεργασίας. Αντίθετα, για υγρά απόβλητα με λόγο $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}>0,67$, πλήρης απομάκρυνση της οργανικής ύλης μπορεί να επιτευχθεί σε περίπτωση που λαμβάνει χώρα μεθανογένεση, πέρα από την αναγωγή θειικών [12].

Στην πράξη, η αναερόβια επεξεργασία εξελίσσεται πάντα επιτυχώς για υγρά απόβλητα με αναλογία $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ μεγαλύτερη από 10, δεδομένου ότι για τέτοια απόβλητα η συγκέντρωση υδρόθειου στον αναερόβιο αντιδραστήρα δεν πρόκειται να ξεπεράσει την δεδομένη κρίσιμη τιμή των 150 mg/L. Σε αναλογίες μικρότερες από 10 έχουν αναφερθεί αστοχίες της διεργασίας, ενώ σε άλλες περιπτώσεις η διεργασία εξελίσσεται επιτυχώς, όταν λαμβάνονται τα παρακάτω απαραίτητα μέτρα για την αποφυγή της τοξικότητας των θειούχων ενώσεων [8]:

- ✓ Αραίωση του εισερχόμενου ρεύματος
 - Ύδατα διεργασίας χωρίς περιεκτικότητες θειικών

- Ανακύκλωση εκροής μετά την απομάκρυνση θειούχων ιόντων (απογύμνωση ή βιολογική οξείδωση προς στοιχειακό θείο)
- ✓ Μείωση της συγκέντρωσης θειούχων ιόντων
 - Αύξηση του pH στον αντιδραστήρα
 - Αύξηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα
 - Απογύμνωση των υδάτων του αντιδραστήρα (επανακυκλοφορία βιοαερίου μετά τον καθαρισμό του ή άλλου επεξεργασμένου αερίου)
- ✓ Επιλεκτική παρεμπόδιση βακτηρίων SRB
- ✓ Αναερόβια χώνευση δύο σταδίων
 - Διαχωρισμός παραγωγής θειούχων και μεθανογένεσης

Δεδομένων των ενδεχόμενων προβλημάτων που σχετίζονται με την πραγματοποίηση της αναγωγής των θεικών σε μία διεργασία αναερόβιας χώνευσης, ο πλήρης περιορισμός της αναγωγής των θεικών και η πλήρης μετατροπή του οργανικού υποστρώματος σε μεθάνιο θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως η βέλτιστη επιλογή. Για αυτό το λόγο, έχουν καταγραφεί προσπάθειες για τον επιλεκτικό περιορισμό της αναγωγής των θεικών με χρήση συγκεκριμένων μέσων (στοιχεία μετάπτωσης, αντιβιοτικά). Όμως, μέχρι στιγμής δεν έχει βρεθεί κάποιο μέσο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αναερόβιους αντιδραστήρες, υποδηλώνοντας έτσι το γεγονός ότι η αναγωγή θεικών δεν μπορεί να αποφευχθεί στην πράξη [8].

Γενικά, η παρουσία θεικών (ή ενώσεων θείου) σε ένα υγρό απόβλητο πρέπει να συνυπολογίζεται κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος επεξεργασίας. Απαιτείται λήψη μέτρων προκειμένου να αποφευχθεί η τοξικότητα θειούχων ενώσεων σε αντιδραστήρες μεθανογένεσης, καθώς και μία σειρά ιδιαίτερων διεργασιών (απομάκρυνση οργανικής ύλης μόνο με θειοαναγωγικά βακτήρια, απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και αζώτου, ελάττωση της παραγωγής ιλύος) [12].

I.3 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ – ΘΕΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

I.3.1 ΔΙΕΘΝΗ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΔΙΑΘΕΣΗΣ – SO_4^{2-}

Σύμφωνα με σχετικά πρόσφατα συγκεντρωτικά στοιχεία του Οργανισμού Βιομηχανικής Ανάπτυξης των Ηνωμένων Εθνών (UNIDO, United Nations Industry Development Organization), θεσμοθετημένες οριακές τιμές απόρριψης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων ως προς τη συγκέντρωση θειικών ιόντων υφίστανται στις περισσότερες χώρες (ΠΙΝΑΚΑΣ I.2) και διαμορφώνονται ανάλογα με τις εγχώριες ανάγκες, έτσι όπως αυτές προκύπτουν από την έκταση φαινομένων βιομηχανικής ρύπανσης συγκεκριμένων κλάδων καθώς και της επιβάρυνσης των υφιστάμενων αποδεκτών [1].

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.2: ΥΓΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ - ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΘΕΙΚΩΝ

ΧΩΡΑ	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ (mg/L)	ΥΠΟΝΟΜΟΙ (mg/L)
Αργεντινή	-	1000
Αυστραλία	-	2000
Κροατία	-	300
Δανία	300	-
Φινλανδία	-	400
Ουγγαρία	-	400
Ινδία	1000	1000
Ιράν	-	400
Ιταλία	1000	1000
Κένυα	-	100
Ολλανδία	150	300
Νικαράγουα	-	1500
Πακιστάν	1000	-
Πολωνία	1000	-
Νότια Αφρική	-	500-1000
Ισπανία	2000	2000
Ελβετία	300	-
Τυνησία	400	600
Τουρκία	-	1700
Ουγκάντα	500	-
Ηνωμένο Βασίλειο	-	1000-1200
Βενεζουέλα	-	400
Ζάμπια	-	1500

Ι.3.2 ΕΘΝΙΚΑ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΔΙΑΘΕΣΗΣ - SO_4^{2-}

Στον ελληνικό χώρο, η διάθεση των υγρών αποβλήτων, σε σχέση με τους επιτρεπόμενους φυσικούς αποδέκτες, υπαγορεύεται από την Κοινή Υπουργική Απόφαση Ε1β.221/65 («Περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων», ΦΕΚ 138Β/24-2-65). Το πλαίσιο ισχύος της συνοψίζεται στις ακόλουθες γραμμές:

Επιτρέπεται η διάθεση λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων εις επιφανειακά ύδατα (γλυκέα, θαλάσσια) ή το έδαφος (επιφανειακά, υπεδαφίως) μόνον κατόπιν αδείας και εφ'όσον αποφεύγονται:

- α) Η δημιουργία κινδύνων διά την Δημοσίαν Υγείαν, ως μολύνσεων, οχλήσεων ή αντιαισθητικών καταστάσεων.
 β) Η αλλοίωσις των φυσικών, χημικών ή βιολογικών χαρακτηριστικών των υδάτων εν γένει εις βαθμόν, ώστε να παραβλάπτηται η εκάστοτε προβλεπόμενη χρήσις αυτών.
 γ) Η παρακόλυσις του φυσικού αυτοκαθαρισμού των υδάτων και του εδάφους.
 δ) Βλάβαι εις έργα και οικονομικά ζημίαι εν γένει.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.3: ΥΓΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ - ΕΘΝΙΚΕΣ ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΘΕΙΚΩΝ

ΝΟΜΟΣ	ΔΙΑΘΕΣΗ	ΦΕΚ	ΟΡΙΑ ΔΙΑΘΕΣΗΣ	
			Επιθυμητές Τιμές (mg/L)	Ανώτατες Επιτρεπόμενες Τιμές (mg/L)
Αττικής	Επιφανειακή	ΦΕΚ 582B/2-7-79	-	1000
	Υπόνομοι	ΦΕΚ 1132/21-12-79 ΦΕΚ 1136/27-12-79	-	1500
Θεσσαλονίκης	Επιφανειακή	ΦΕΚ 1079/15-7-10	-	1000
Γρεβενών Ημαθίας Καστοριάς Κοζάνης Πιερίας	Επιφανειακή	ΦΕΚ 115B/2-3-84	150	250
Αρκαδίας	Επιφανειακή	ΝΑ 6067/85	-	100
Έβρου	Επιφανειακή	ΝΑ 1251/95	-	1000
Κυκλίας	Επιφανειακή	ΝΑ 3019/87	-	250
Λακωνίας	Επιφανειακή	ΝΑ 8133/01	-	1000
Ξάνθης	Επιφανειακή	ΝΑ 3014/85	100	1000
Τρικάλων	Επιφανειακή	ΝΑ 4391/04	250	250
Θεσσαλία	Επιφανειακή	ΦΕΚ 53/26-01-96	-	1000

Πηγή: ΕΛΙΝΥΑΕ (http://www.elinyae.gr/el/category_details.jsp?cat_id=735)

Η παρούσα σε συνδυασμό με την ΚΥΑ 46399/4352/86 («Απαιτούμενη ποιότητα των επιφανειακών νερών που προορίζονται για: «πόσιμα», «κολύμβηση», «διαβίωση ψαριών σε γλυκά νερά» και «καλλιέργεια και αλιεία οστρακοειδών», μέθοδοι μέτρησης, συχνότητα δειγματοληψίας και ανάλυση των επιφανειακών νερών που προορίζονται για πόσιμα, σε συμμόρφωση με τις οδηγίες του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων 75/440/ΕΟΚ, 76/160/ΕΟΚ, 78/659/ΕΟΚ, 79/923/ΕΟΚ και 79/869/ΕΟΚ», ΦΕΚ 438B/3-7-86) έχουν αποτελέσει οδηγό για τη διαμόρφωση των επιμέρους νομοθετικών διατάξεων που έχουν τεθεί σε ισχύ και αφορούν τη διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε διάφορους αποδέκτες

ανά γεωγραφική υποδιαίρεση της χώρας και συγκεκριμένα τις οριακές τιμές ανεπιθύμητων ρύπων, στους οποίους περιλαμβάνονται και τα θεϊκά ανιόντα (ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.3).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ

- [1] Bosnic M., Buljan J., Daniels R. P. (2000) ‘Pollutants in tannery effluents – Definitions and environmental impact, Limits for discharge into water bodies and sewers’, United Nations Industrial Development Organization, US/RAS/92/120
- [2] Bowell R.J. (2000) ‘Sulphate and salt minerals: the problem of treating mine waste’, *Mining Environmental Management*
- [3] Brown K.A. (1982) ‘Sulphur in the environment: A review’, *Environmental Pollution*, Series B, Vol. 3, pp. 47-80
- [4] Canfield D.E. (2004) ‘The evolution of the earth surface sulfur reservoir’, *American Journal of Science*, Vol. 304, pp. 839–861
- [5] Fan C., Field R., Pisano W.C., Barsanti J., Joyce J.J., Sorenson H., ‘Sewer and tank flushing for Corrosion and pollution control, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/J-01/120
- [6] Ghigliazza R., Lodi A., Rovatti M. (2000) ‘kinetic and process considerations on biological reduction of soluble and scarcely soluble sulfates’, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 29, pp. 181-194
- [7] Holmer M., Storkholm P. (2001) ‘Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review’, *Freshwater Biology*, Vol. 46, pp. 431-451
- [8] Hulshoff Pol L.W., Lens P.N.L., Stams A.J.M., Lettinga G. (1998) ‘Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters’, *Biodegradation*, Vol. 9, pp. 213-224
- [9] Imai T., Ukita M., Sekine M., Nakanishi H., Fukagawa M. (1998) ‘Treatment characteristics of high strength fermentation wastewater consisting of high sulfate and ammonia by UAHB process’, *Water Science and Technology*, Vol. 38, No. 8-9, pp. 377-384
- [10] Jhobalia C.M., Hu A., Gu T., Nestic S., ‘Biochemical engineering approaches to MIC’, *Proceedings of ‘Corrosion 2005’*, Paper No. 05500
- [11] Khanla S.K., Huang J. (2005) ‘Effect of high influent sulfate on anaerobic wastewater treatment’, *Water Environment Research*, Vol. 77, No. 7
- [12] Lens P.N.L., Visser A., Janssen A.J.H., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1998) ‘Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters’, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 28 (1), pp. 41-88
- [13] Matti M.A., Al-Adeeb A. (1985) ‘Sulphate attack on asbestos cement pipes’, *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, Vol. 7, No. 3, pp. 169-176
- [14] Nedwell D.B., Reynolds P.J. (1996) ‘Treatment of landfill leachate by methanogenic and sulphate-reducing digestion’, *Water Research*, Vol. 30, No.1, pp. 21-28

- [15] Rintala J.A., Lepistö S.S. (1998) 'Thermophilic anaerobic treatment of sulphur rich forest industry wastewater', *Biodegradation*, Vol. 9, pp. 225-232
- [16] Shemilt L.W., Cha C.Y., Fiadzigbe E., Ponter A.B. (1980) 'Steel pipe corrosion under flow conditions-III. Effect of sulphate ion', *Corrosion Science*, Vol. 20, pp.443-455
- [17] United States Environmental Protection Agency (1999) 'Health Effects from Exposure to High Levels of Sulfate in Drinking Water Study', Office of Water 4607, EPA 815-R-99-001
- [18] Vallero M.V.G., 'Sulfate reducing processes at extreme salinity and temperature: extending its application window', Thesis, Wageningen University, The Netherlands, 2003

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Πέρα από τα αστικά απόβλητα που εμφανίζουν κάποιες περιεκτικότητες θεικών ανιόντων, οι οποίες όμως δεν ξεπερνούν τα 500 mg/L, υπάρχουν πολλές βιομηχανικές διεργασίες που οδηγούν στην παραγωγή υγρών αποβλήτων με πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η ρύπανση των βιομηχανικών αποβλήτων με ενώσεις θείου προκύπτει ως αποτέλεσμα της χρήσης τόσο πρώτων υλών και χημικών μέσων όσο και ρευμάτων υδάτων που περιέχουν τέτοιες ενώσεις. Προκειμένου, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, να καταστεί εφικτή η πλήρης και ταυτόχρονα περιεκτική παρουσίαση των βιομηχανικών κλάδων και αντίστοιχων διεργασιών που συνδέονται με την παραγωγή υγρών αποβλήτων με σημαντικές, συνήθως εκτός νομοθετικών ορίων διάθεσης, συγκεντρώσεις θεικών ανιόντων, στις παραγράφους αυτού του κεφαλαίου ακολουθείται ο κύριος διαχωρισμός ανόργανων και οργανικών αποβλήτων. Εκτενέστερη ανάλυση παρατίθεται για τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική εργασία που πραγματοποιήθηκε, έτσι ώστε να διευκολύνεται η ομαλή αντιπαραβολή των πειραματικών αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων με τις αντίστοιχες παραγωγικές διεργασίες κάθε αποβλήτου. Επιπλέον, αναφορά γίνεται και σε άλλα χαρακτηριστικά απόβλητα που άπτονται του αντικείμενου της διατριβής, έτσι ώστε να μπορεί να δοθεί η γενικότερη εικόνα των συναφών βιομηχανικών διεργασιών, οι οποίες εμπίπτουν στα τελικά συμπεράσματα της παρούσας έρευνας.

Π.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Π.1.1 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ

Π.1.1.1 Γενικά

Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος χρησιμοποιούνται συνήθως σε εφαρμογές εκκίνησης, ανάφλεξης και φωτισμού σε αυτοκίνητα και φορτηγά. Παρέχουν ενέργεια κίνησης σε σειρά αυτοκινούμενων, από περνοφόρα μέχρι υποβρύχια, και λειτουργούν υποστηρικτικά στα εφεδρικά συστήματα που παρέχουν ενέργεια όταν το ηλεκτρικό δίκτυο αστοχεί. Η εξέλιξη των κλειστών συσσωρευτών μολύβδου (sealed-lead battery) έχει επιτρέψει τη χρήση των συσσωρευτών αυτών σε εφαρμογές, όπως ηλεκτρονικές, οι οποίες χρειάζονται καθαρές πηγές ενέργειας.

Δύο τύποι συσσωρευτών μολύβδου-οξέος κατασκευάζονται, οι υγρής και ξηρής φόρτισης. Σε έναν συσσωρευτή υγρής φόρτισης το ηλεκτρολυτικό διάλυμα (θειικό οξύ) τοποθετείται στο συσσωρευτή, ενώ στους συσσωρευτές ξηρής φόρτισης το θειικό οξύ παρέχεται ξεχωριστά από το συσσωρευτή και προστίθεται όταν ο συσσωρευτής είναι σε χρήση. Η παραγωγική διαδικασία και των δύο τύπων είναι παρόμοια, εκτός από το στάδιο της φόρτισης.

Παρόμοια με τους συσσωρευτές άλλων τύπων, οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος αποτελούνται από ένα θετικό ηλεκτρόδιο, ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο και ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Σε όλους τους συσσωρευτές μολύβδου-οξέος λαμβάνει χώρα η ίδια γενική αντίδραση φόρτισης και εκφόρτισης κατά τη λειτουργία. Κατά την εκφόρτιση το διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2) του θετικού ηλεκτροδίου και ο πορώδης μολύβδος του αρνητικού

ηλεκτροδίου μετατρέπονται σε θειικό μόλυβδο (PbSO_4). Κατά τη φόρτιση, ο θειικός μόλυβδος στο θετικό ηλεκτρόδιο μετατρέπεται σε διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2) και ο θειικός μόλυβδος στο αρνητικό ηλεκτρόδιο μετατρέπεται σε πορώδη μόλυβδο. Ο ηλεκτρολύτης (θειικό οξύ) αποτελεί ενεργό συστατικό των αντιδράσεων και στα δύο ηλεκτρόδια [14].

II.1.1.2 Ελληνική Αγορά Συσσωρευτών

Η ελληνική αγορά ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών χωρίζεται σε δύο βασικές ομάδες: την ομάδα των «φορητών» (ηλεκτρικές στήλες και συσσωρευτές με βάρος μικρότερο από 1 kg) και την ομάδα των συσσωρευτών βιομηχανίας και αυτοκινήτων» (ηλεκτρικές στήλες και συσσωρευτές με βάρος μικρότερο από 1 kg).

Οι συσσωρευτές αυτοκινήτων είναι κυρίως μολύβδου-οξέος και χρησιμοποιούνται για την εκκίνηση αυτοκινήτων, τον φωτισμό και τα συστήματα ανάφλεξης των οχημάτων. Η αγορά ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών βιομηχανίας και αυτοκινήτων υποδιαιρείται στην αγορά πρωτότυπου εξοπλισμού (ηλεκτρικές στήλες που πωλούνται με καινούργια αυτοκίνητα) και στην αγορά μετά την πώληση, που αφορά τις ηλεκτρικές στήλες που πωλούνται ανεξαρτήτως εξοπλισμού σε πρατήρια βενζίνης και συνεργεία αυτοκινήτων. Οι μπαταρίες βιομηχανίας (συνήθως μολύβδου-οξέος και νικελίου-καδμίου) χρησιμοποιούνται για βιομηχανικούς σκοπούς, (π.χ. έλξη, εφεδρικές μονάδες ηλεκτρικής ισχύος σε τηλεπικοινωνίες και σιδηροδρόμους).

Αναφορικά με την κατανάλωση συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, για το έτος 2000, εκτιμάται ότι ανήλθε σε 40.000 τόνους, από τους οποίους ανακυκλώθηκε το 55% (22.000 τόνοι). Ο βαθμός εισαγωγικής διείσδυσης στον κλάδο των συσσωρευτών είναι υψηλός, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της αγοράς καλύπτεται από εισαγωγές. Οι εγχώρια παραγόμενες μπαταρίες καλύπτουν ένα πολύ μικρό μέρος της αγοράς.

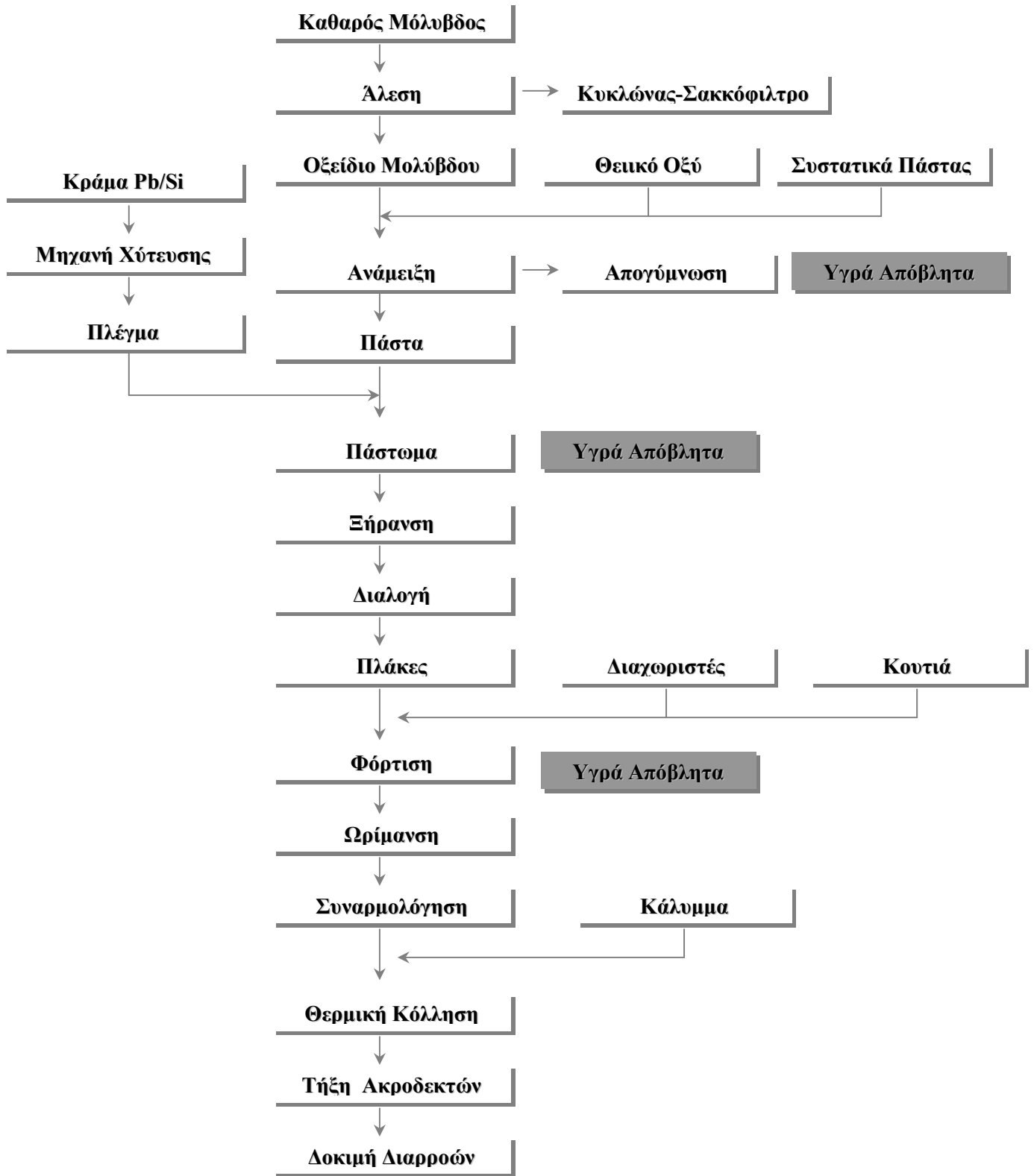
Το έτος 2006, σύμφωνα με τους στόχους του ΣΥ.ΔΕ.ΣΥΣ. (Συλλογικό Σύστημα για την Εναλλακτική Διαχείριση των Συσσωρευτών), θα συλλέγονται 31.000 τόνοι χρησιμοποιημένων συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (Ποσοστό: 75%). Οι συσσωρευτές θα οδηγούνται στις εγκαταστάσεις ανακύκλωσης στην Ελλάδα, όπου αρχικά θα γίνεται διαλογή των υλικών (μόλυβδος, πλαστικά), και στη συνέχεια ο μόλυβδος θα υφίσταται θερμική επεξεργασία [63].

II.1.1.3 Παραγωγή/Ανακύκλωση Συσσωρευτών Μολύβδου Οξέος

Σε μία τυπική μονάδα ανακύκλωσης συσσωρευτών μολύβδου-οξέος ανακυκλώνονται περίπου 50.000 συσσωρευτές ανά εβδομάδα. Τα κουτιά συνθλίβονται και αφαιρείται το περιεχόμενο θειικό οξύ, ενώ από τα υπολείμματα αφαιρείται ο μόλυβδος με τη μορφή Pb^0 , PbSO_4 , PbO και PbO_2 . Αυτά τα προϊόντα τήκονται για την παραγωγή στοιχειακού μολύβδου. Άλλα μέταλλα που βρίσκονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις είναι το αντιμόνιο (Sb), το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), ο χαλκός (Cu), το σελήνιο (Se) και ο κασσίτερος (Sn), τα οποία χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα και σαν μέσα σκλήρυνσης για τα πλέγματα των συσσωρευτών [35].

Η διαδικασία παραγωγής των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος περιλαμβάνει την εφαρμογή πάστας οξειδίου του μολύβδου σε πλέγμα κράματος μολύβδου και την συναρμολόγηση των πλακών, για να σχηματιστεί ο συσσωρευτής. Η βασική διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί χειρωνακτικά ή με τη χρήση αυτοματοποιημένων μηχανών. Ο τύπος της χρησιμοποιούμενης διαδικασίας εξαρτάται από παραμέτρους, όπως το μέγεθος της εταιρείας και τη δυναμικότητά της. Πολλές μέθοδοι χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για την πραγματοποίηση των παραπάνω λειτουργιών. Μερικοί από τους κύριους παραγωγούς συσσωρευτών κατασκευάζουν οι ίδιοι τα κράματα, τους διαχωριστήρες και τα πλαστικά κουτιά, αλλά οι περισσότεροι κατασκευαστές προμηθεύονται τα υλικά.

Το διάγραμμα ροής παραγωγής συσσωρευτών ξηρής φόρτισης παρουσιάζεται στο ΣΧΗΜΑ Π.1, όπου διακρίνονται και οι σημειακές πηγές αποβλήτων [14].



ΣΧΗΜΑ Π. 1: ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΘΕΕΟΣ ΞΗΡΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ

II.1.1.3.1 Χύτευση Πλέγματος

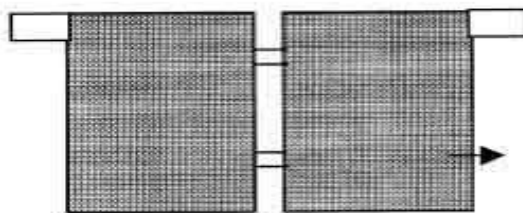
Στο στάδιο αυτό, ράβδοι/χελώνες κράματος μολύβδου τήκονται και ο τηγμένος μολύβδος εισάγεται στα καλούπια των πλεγμάτων, τα οποία στη συνέχεια ψύχονται με χρήση νερού ψύξης. Το καλούπι, μετά την ψύξη του κράματος ανοίγεται, προκειμένου να ελευθερωθεί το πλέγμα. Το πλέγμα καθαρίζεται από τυχόν περισσεύματα μολύβδου, τα οποία οδηγούνται ξανά προς τήξη. Όλες αυτές οι διεργασίες πραγματοποιούνται σε μία μηχανή, η οποία είναι συνήθως αυτοματοποιημένη. Κατά τη διεργασία χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τύποι κραμάτων μολύβδου για τη χύτευση των πλεγμάτων, τα οποία έχουν διαφορετικό πάχος. Έτσι, τα πλέγματα κατηγοριοποιούνται με βάση τον τύπο του κράματος και το πάχος του χυτευμένου πλέγματος. Η τήξη του μολύβδου συνοδεύεται από το σχηματισμό περισσευμάτων και κάποιων στερεών αποβλήτων, τα οποία μαζί με τα μη αποδεκτά πλέγματα οδηγούνται ξανά προς τήξη.

II.1.1.3.2 Παραγωγή Πάστας

Δύο τύποι πάστας κατασκευάζονται, ένας για τις θετικές πλάκες και ένας για τις αρνητικές. Τα υλικά που απαιτούνται για την κατασκευή πάστας είναι: οξείδιο του μολύβδου, θειικό οξύ, νερό και άλλα πρόσθετα. Τα πρόσθετα αυτά είναι διαφορετικά για θετικές και αρνητικές πάστες. Τα παραπάνω συστατικά αναμειγνύονται σε δεδομένη αναλογία (ο λόγος των συστατικών εξαρτάται από τον τύπο του πλέγματος προς χρησιμοποίηση για την κατασκευή της πλάκας), σε αναμεικτήριο, όπου σχηματίζεται η πάστα που τοποθετείται στη συνέχεια στα πλέγματα. Το οξείδιο του μολύβδου είναι το κύριο συστατικό (85%) που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της πάστας.

II.1.1.3.3 Πάστωμα Πλεγμάτων

Οι πλάκες δημιουργούνται από την τοποθέτηση της πάστας πάνω στα πλέγματα. Το πάστωμα των πλακών πραγματοποιείται σε μηχανές, οι οποίες χωρίζονται σε τέσσερα τμήματα, την τροφοδοσία, το πάστωμα, την ξήρανση και τη συλλογή. Τα πλέγματα τροφοδοτούνται σε μεταφορική ταινία, μέσω τροφοδοτικού μηχανισμού, η πάστα τοποθετείται και το παστωμένο πλέγμα περνά ανάμεσα από κυλίνδρους, όπου απλώνεται η πάστα. Στη συνέχεια, η πάστα ξηραίνεται σε μηχανές ξήρανσης και οι ξηρές πλάκες συλλέγονται και στοιβάζονται στο άκρο της παστωτικής μηχανής. Μεταφορική ταινία χρησιμοποιείται και για τη μεταφορά των πλακών μεταξύ των τμημάτων παστώματος, ξήρανσης και συλλογής της μηχανής. Οι πλάκες (ΕΙΚΟΝΑ II.1) ταξινομούνται ανάλογα με το πάχος της πάστας σε ένα συγκεκριμένο τύπο πλέγματος. Οι απορριπτόμενες πλάκες και η πλεονάζουσα πάστα στα πλέγματα προκύπτουν από αυτό το τμήμα. Επιπλέον, το πλύσιμο του εξοπλισμού οδηγεί στην παραγωγή υγρών αποβλήτων, τα οποία περιέχουν πάστα και κατ'επέκταση μολύβδο.



ΕΙΚΟΝΑ II.1: ΠΛΑΚΑ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΗ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ

II.1.1.3.4 Ωρίμανση Πλακών

Η ωρίμανση είναι η διεργασία να εκτεθούν οι παστωμένες θετικές και αρνητικές πλάκες σε μία κατάσταση ελεγχόμενου χρόνου (τουλάχιστον 32 ώρες), θερμοκρασίας (30-

35°C) και σχετικής υγρασίας ($\geq 90\%$). Κατά τη διεργασία ο ελεύθερος σίδηρος μετατρέπεται σε οξειδίο του σιδήρου, χρησιμοποιώντας το οξυγόνο του περιβάλλοντος αέρα. Οι πλάκες αφήνονται για ωρίμανση τουλάχιστον 32 ώρες. Επίσης, λαμβάνεται μέριμνα προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι η μέγιστη θερμοκρασία των πλακών δεν ξεπερνά τους 60°C. Στη συνέχεια, οι ωριμασμένες πλάκες διαχωρίζονται.

II.1.1.3.5 Φόρτιση

Οι ξηρές αφόρτιστες πλάκες χρειάζεται να φορτιστούν με προσθήκη θεικού οξέος. Αυτό πραγματοποιείται με εμβάπτιση των πλακών σε λουτρά θεικού οξέος (Ειδικό βάρος: 1245-1255 στους 25°C). Το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, κατά το οποίο οι πλάκες φορτίζονται. Πλάκες για διαφορετικούς τύπους συσσωρευτών απαιτούν διαφορετικά ρεύματα φόρτισης, για τα οποία χρησιμοποιούνται διαφορετικά συστήματα φόρτισης.

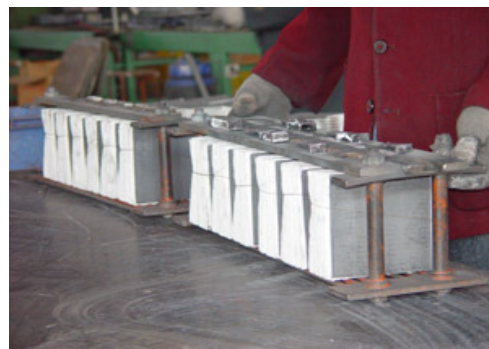
Οι διεργασίες πλήρωσης και εκκένωσης του θεικού οξέος από τα λουτρά πραγματοποιούνται αυτόματα με χρήση μηχανών. Το οξύ τροφοδοτείται με τη βαρύτητα μέχρι στάθμης που υπερβαίνει τις κορυφές των πλακών. Η φόρτιση ολοκληρώνεται όταν δεν παρατηρείται μεταβολή του ειδικού βάρους για 3 ώρες. Στη συνέχεια, το θεικό οξύ αδειάζεται από τους συσσωρευτές, τροφοδοτείται ένα νέο διάλυμα θεικού οξέος. Υγρά απόβλητα παράγονται στο στάδιο αυτό, σαν αποτέλεσμα της φόρτισης και του πλυσίματος των συσσωρευτών, είναι όξινα και περιέχουν θεικό οξύ.

II.1.1.3.6 Διαχωρισμός Πλακών

Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται, επίσης, με τη χρήση μηχανών. Οι ωριμασμένες και φορτισμένες πλάκες τροφοδοτούνται με μηχανικά μέσα, χωρίζονται εντός της μηχανής και συλλέγονται στο άλλο άκρο της, χειρωνακτικά. Οι διαχωρισμένες πλάκες συλλέγονται και στοιβάζονται για χρήση στη συναρμολόγηση των συσσωρευτών. Μη αποδεκτές πλάκες προκύπτουν και σε αυτό το στάδιο, όπως και κάποια ποσότητα σκόνης μολύβδου. Το σύστημα εξαερισμού στο χώρο αυτό εξασφαλίζει την απομάκρυνση της παραγόμενης μολυβδόσκονης από το χώρο εργασίας και ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μέσω σακκόφιλτρων.

II.1.1.3.7 Συναρμολόγηση Συσσωρευτών

Η πρώτη διεργασία στο στάδιο αυτό είναι η περιτύλιξη των θετικών πλακών σε φύλλο πολυαιθυλενίου, έτσι ώστε να απομονώνονται ηλεκτρικά το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Ένα μηχανικό σύστημα κενού χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία θετικών και αρνητικών πλακών προς αυτοματοποιημένη δημιουργία δεσμίδων πλακών στην επιθυμητή σειρά (ΕΙΚΟΝΑ II.2), ενώ ακολουθεί η τοποθέτησή τους σε πλαστικό κουτί. Ο αριθμός των θετικών και των αρνητικών πλακών σε κάθε συσσωρευτή εξαρτάται από τον τύπο του συσσωρευτή, όπως και ο τύπος των θετικών ή των αρνητικών πλακών. Το σύστημα κενού προκαλεί τη δημιουργία σκόνης μολύβδου λόγω της τροφοδότησης των πλακών, η οποία ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μέσω σακκόφιλτρων.



ΕΙΚΟΝΑ II.2: ΔΕΣΜΙΔΑ ΠΛΑΚΩΝ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΗ

Ο συσσωρευτής υποβάλλεται σε επιπλέον διεργασίες όπως η τήξη των αυτιών, συγκόλληση και η προετοιμασία των καπακιών. Όλες αυτές οι διεργασίες πραγματοποιούνται πριν τοποθετηθούν οι πλάκες στα πλαστικά κουτιά. Μετά την συναρμολόγηση των πλακών στο κουτί φορτώνονται σε μεταφορική ταινία για τις τελικές διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν δοκιμές τάσης, θερμοσυγκολλήσεις, καύση ακροδεκτών και δοκιμές διαρροών. Στο σημείο αυτό, το προϊόν ονομάζεται ξηρός αφόρτιστος συσσωρευτής.

II.1.1.4 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις – Υγρά Απόβλητα

Τα υγρά απόβλητα βιομηχανιών παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος αποτελούνται κυρίως από διάλυμα θεικού οξέος σε pH=1.2-2.5 σε νερό, του οποίου η σύνθεση είναι παρόμοια με αυτή του πόσιμου νερού και περιέχει ευδιάλυτο Pb σε συγκέντρωση 5-15 mg/L, γεγονός που γίνεται πλήρως αντιληπτό από τη σύνθεση ενός συσσωρευτή μολύβδου-οξέος (ΠΙΝΑΚΑΣ II.1). Έντονη είναι και η παρουσία ιόντων σιδήρου στο υγρό απόβλητο και αποδίδεται κυρίως στη διαβρωτική δράση του θεικού οξέος που χρησιμοποιείται στην παραγωγική διαδικασία. Η ύπαρξη του σιδήρου στα υγρά απόβλητα καθιστά την επαναχρησιμοποίησή τους στην παραγωγική διαδικασία απαγορευτική, λόγω της αρνητικής επίδρασης που μπορεί να έχει στον κύκλο ζωής του συσσωρευτή [10, 28, 33].

ΠΙΝΑΚΑΣ II.1: ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ

ΥΛΙΚΟ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (%)	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (%)
Μόλυβδος	61,4	Πρωτογενής Μόλυβδος	30,7
		Ανακυκλωμένος Μόλυβδος	30,7
Ηλεκτρολύτης	32,2	Νερό	19,3
		Θεικό Οξύ	12,9
Πλαστικό	6,4	Πολυπροπυλένιο	3,2
		Πολυαιθυλένιο	3,2

II.1.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

II.1.2.1 Γενικά

Η κατεργασία μεταλλικών επιφανειών χρονολογείται από την εποχή που ο άνθρωπος χρησιμοποιούσε τον χρυσό για διακοσμητικούς λόγους (πριν το 4000 π.Χ.). Οι επιχρυσώσεις και οι επαργυρώσεις ήταν γνωστές κατά τον 13^ο αιώνα μ.Χ., ενώ η επικασσιτέρωση του σιδήρου λάμβανε χώρα στη Βοημία από το 1200 μ.Χ.. Σήμερα, οι επιφανειακές ιδιότητες των μετάλλων μεταβάλλονται συνήθως για τους ακόλουθους λόγους:

- ✓ Διακόσμηση και/ή αντανάκλαστικότητα
- ✓ Βελτιωμένη σκληρότητα (αντίσταση σε φθορά)
- ✓ Αντιδιαβρωτικότητα

Οι κύριες τρέχουσες περιοχές εφαρμογής της κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών είναι: οι κλάδοι της αυτοκινητοβιομηχανίας και των μεταφορών, οι συσκευασίες και οι κλάδοι των δομικών υλικών και κατασκευών [21].

Π.1.2.2 Βιομηχανικοί Κλάδοι Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών

Η κατεργασία μεταλλικών επιφανειών δεν αποτελεί ένα διακριτό καθετοποιημένο βιομηχανικό κλάδο. Οι κατεργασίες δεν δημιουργούν προϊόντα, αλλά μεταβάλλουν τις επιφανειακές ιδιότητες των μορφοποιημένων εξαρτημάτων ή προϊόντων (π.χ. πρεσαρισμένα και καλουπωμένα εξαρτήματα, φύλλα ή λαμαρίνες) για περαιτέρω χρήση. Αποτελούν, σε μεγάλο βαθμό, ένα είδος υπηρεσίας για πολλούς βιομηχανικούς κλάδους (Αυτοκινητοβιομηχανία: 22%, Κατασκευές: 9%, Συσκευασίες Τροφίμων-Ποτών: 8%, Ηλεκτρική Βιομηχανία: 7%, Μεταλλικά Προϊόντα: 7%, Ηλεκτρονική Βιομηχανία: 7%, Βιομηχανικοί Εξοπλισμοί: 5%, Αεροπορική Βιομηχανία: 5%).

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η πλειονότητα των επιχειρήσεων που επιδίδονται σε τέτοιες δραστηριότητες είναι μικρού ή μεσαίου μεγέθους. Η κατεργασία επιφανειών τοποθετείται μεταξύ της παραγωγής του αρχικού υλικού ή υποστρώματος και της τελικής συναρμολόγησης, ολοκλήρωσης και συσκευασίας. Η κατεργασία δεν αποτελεί ύψιστη προτεραιότητα στην παραγωγική αλυσίδα, αν και έχουν καταγραφεί σημαντικές εξαιρέσεις. Σαν αποτέλεσμα, μπορεί να παρατηρηθεί ανεπαρκής προσοχή στις διαδικασίες τροποποίησης και ανανέωσης προδιαγραφών, στο σχεδιασμό προϊόντων για την ελαχιστοποίηση καταναλώσεων, όπως και στην έλλειψη επενδύσεων. Με όρους γεωγραφικής κατανομής του κλάδου στην ΕΕ, στη Γαλλία υπάρχει σαφής διάδοση τόσο στις νοτιο-ανατολικές περιοχές (21%) όσο και στην ευρύτερη περιοχή της πρωτεύουσας (24%). Γενικά, το γεωγραφικό μέγεθος της αγοράς είναι συχνά ανάλογο του βαθμού εξειδίκευσης της κατεργασίας. Οι περισσότερες παραγωγικές γραμμές είναι αρθρωτές και οι χρόνοι ζωής τους είναι δύσκολο να υπολογιστούν, δεδομένου ότι οι επιμέρους διεργασίες επισκευάζονται και αντικαθίστανται μεμονωμένα. Συνήθως, αντικατάσταση πλήρων παραγωγικών γραμμών πραγματοποιείται αρκετά αραιά, όταν η συντήρηση των επιμέρους διεργασιών δεν θεωρείται επαρκής ή κατά την εισαγωγή νέων τεχνολογιών [21].

Το χαμηλό κόστος και η ευκολία που παρέχεται από την αρθρωτή κατασκευή των γραμμών αποτελούν μικρό εμπόδιο για την εισαγωγή στην αγορά. Οι επιχειρήσεις που επιδίδονται σε κατεργασία μεταλλικών επιφανειών και διαθέτουν μία ή δύο παραγωγικές γραμμές είναι συχνά ανταγωνιστικές έναντι εκείνων που εμφανίζουν μεγαλύτερες δυναμικότητες. Στην Ελλάδα, σύμφωνα με την Εθνική Στατιστική Υπηρεσία, ο κλάδος κατεργασίας και επικάλυψης μετάλλων περιλαμβάνει [58]:

- ✓ Επιμετάλλωση, ανοδίωση μετάλλων
- ✓ Θερμική κατεργασία μετάλλων
- ✓ Αφαίρεση γρεζιών, αμμοβολή, λείανση με περιστροφή και καθαρισμό μετάλλων
- ✓ Χρωματισμό και χάραξη μετάλλων
- ✓ Μη μεταλλική επικάλυψη μετάλλων (πλαστικοποίηση, ενυάλωση, βερνίκωμα κλπ.)
- ✓ Σκλήρυνση και στίλβωση μετάλλων

Π.1.2.3 Ελληνικός Κλάδος Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών

Ο κλάδος της κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών και της επιμετάλλωσης αποτελείται από έναν μεγάλο αριθμό μονάδων, οι οποίες ανήκουν κατά πλειοψηφία στην κατηγορία των μικρομεσαίων επιχειρήσεων και βρίσκονται συγκεντρωμένες στους νομούς Αττικής και Θεσσαλονίκης. Οι μονάδες αυτές λειτουργούν συνήθως εκτός οργανωμένων χώρων λειτουργίας, καταναλώνουν καθημερινά μεγάλους όγκους νερού και παράγουν σημαντικούς όγκους υγρών αποβλήτων, λόγω της χημικής σύνθεσης των διαλυμάτων που

χρησιμοποιούνται στις παραγωγικές διαδικασίες (βαρέα ή/και τοξικά μέταλλα, κυανιούχες ενώσεις, οξέα, βάσεις, οργανικές ενώσεις) [64].

II.1.2.4 Διεργασίες & Τεχνικές

Η κατεργασία των μεταλλικών αντικειμένων πραγματοποιείται συνήθως σε τρία στάδια, σε κάθε ένα από τα οποία το αντικείμενο διέρχεται από λουτρά περιέχοντα κατάλληλα για τη διεργασία χημικά συστατικά [58]:

- ✓ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ: Η ποιότητα των τελικών κατεργασιών των μετάλλων (π.χ. επικαλύψεις) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση της επιφάνειας που επικαλύπτεται. Για αυτό το λόγο, είναι απαραίτητη η προηγούμενη απομάκρυνση οξειδίων (σκουριά), λιπαρών ουσιών και λαδιών (ΠΙΝΑΚΑΣ II.2). Ο καθαρισμός της επιφάνειας οδηγεί σε «ενεργοποίησή» της, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δεκτικότητα της στα υλικά της τελικής κατεργασίας (π.χ. υλικό επικάλυψης).
 - Οι οργανικές ουσίες απομακρύνονται με καθαρισμό από οργανικούς διαλύτες (τριχλωροαιθυλένιο, μεθυλενοχλωρίδιο, τριχλωροτριφθορο-αιθάνιο), γαλακτωματοποιητές και αλκαλικά (διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, ανθρακικού νατρίου, φωσφορικού νατρίου).
 - Για την απομάκρυνση των ανόργανων ουσιών (pickling) χρησιμοποιούνται οξέα (συνήθως θειικό, και υδροχλωρικό οξύ) ή τηγμένα άλατα.
 - Εκτός από τις παραπάνω χημικές μεθόδους, διάφορες ατέλειες της επιφάνειας, όπως σκουριά, μπορούν να απομακρυνθούν και μηχανικά (βούρτσισμα, τρίψιμο).
- ✓ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ: Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η μεταβολή της επιφάνειας του προϊόντος. Για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων το αντικείμενο διέρχεται από μία σειρά λουτρών περιέχοντα κατάλληλα κάθε φορά χημικά συστατικά. Μετά από κάθε μεταβολή (π.χ. ανοδίωση, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση), το αντικείμενο ξεπλένεται με στόχο τον καθαρισμό του από το διάλυμα του λουτρού.
- ✓ ΜΕΤΑ-ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ: Οι διεργασίες που εφαρμόζονται με στόχο να προσδώσουν σε αυτό περαιτέρω ιδιότητες ή να βελτιώσουν την εμφάνιση του.

Οι κατεργασίες μεταλλικών επιφανειών έχουν συνήθως ως βάση τους τη χρήση νερού και οι εγκαταστάσεις πραγματοποιούν τις επί μέρους δραστηριότητες σε σειρά. Οι τυπικές παραγωγικές γραμμές περιέχουν περισσότερους από έναν τύπους κατεργασίας, συνήθως με την παρεμβολή σταδίων έκπλυσης. Ιστορικά, ο κλάδος της κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών χαρακτηριζόταν από μεγάλους όγκους νερού.

Κοινό χαρακτηριστικό των εγκαταστάσεων κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών είναι ο μεγάλος αριθμός και ο πολύπλοκος συνδυασμός των διεργασιών που πραγματοποιούνται, ο οποίος καθορίζεται από τον τύπο της κατεργασίας, τα πρότυπα ποιότητας που χρησιμοποιούνται, τον τύπο, το μέγεθος και την ποσότητα των προς κατεργασία μεταλλικά προϊόντα καθώς και από τα συστήματα μεταφοράς για τη διακίνησή τους. Πριν και μετά την κατεργασία ενδέχεται να λαμβάνουν χώρα άλλες διεργασίες στο μεταλλικό προϊόν ή στο υπόστρωμα, όπως: πρεσάρισμα, μορφοποίηση, διάτρηση και συγκόλληση. Αυτές οι διεργασίες, όπως και η τελική χρήση του επεξεργασμένου προϊόντος, αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους για τον προσδιορισμό των προδιαγραφών και του τύπου της κατεργασίας που πρέπει να εφαρμοστεί.

Παρά την πολυπλοκότητα και το εύρος των διεργασιών, όλα τα μεταλλικά προϊόντα ή υποστρώματα περνούν από μία κοινή σειρά σταδίων. Σε αυτές περιλαμβάνονται: παραλαβή και αποθήκευση εισερχομένων πρώτων υλών, προϊόντων και υποστρωμάτων, φόρτωση στα κατάλληλα συστήματα μεταφοράς πριν την προ-κατεργασία, κατεργασία, τελική κατεργασία, αποθήκευση και διανομή [21].

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.2: ΣΤΑΔΙΑ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ
Λείανση	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Δημιουργία άμορφης επιφάνειας, υπό πίεση και υψηλή θερμοκρασία. ✓ Χρήση ταινιών, άμμου, πάστας και υφασμάτων ✓ Σταδιακή εξάλειψη. Οι σύγχρονες τεχνικές παραγωγής αποδίδουν άμεσα καλύτερης ποιότητας εξαρτήματα. ✓ Σε περιπτώσεις μαζικής παραγωγής εξαρτημάτων, η λείανση είναι συνήθως αυτοματοποιημένη.
Ηλεκτροχημική και Χημική Λείανση	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Διεργασίες επιλεκτικής διαλυτοποίησης σημείων άγριας επιφάνειας ✓ Ομοιότητες με διεργασίες ανοδίωσης και ηλεκτρο-επικάλυσης ✓ Καθαρή προκύπτουσα επιφάνεια, καλύτερης πρόσφυσης και υψηλής αντιδιαβρωτικότητας ✓ Υψηλής ποιότητας αντανακλαστικότητα και χρωματισμός
Αφαίρεση Γράσου -Διαλύτες	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Χρήση χλωριωμένων υδρογονανθράκων, αλκοολών, κετονών ✓ Ψυχρός καθαρισμός: Εμβάπτιση σε διαλύτη ή καθαρισμός με ρεύμα διαλύτη ✓ Καθαρισμός Ατμού: Ατμοποίηση διαλύτη και αιώρηση εξαρτήματος στον ατμό, συμπύκνωση ατμού επί του εξαρτήματος
Υδατικός Καθαρισμός	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Χρήση αλκαλικών ή ουδέτερων διαλυμάτων ή/και όξινων υψηλής θερμοκρασίας ✓ Παραμονή εξαρτημάτων εντός του διαλύματος για αρκετά λεπτά ✓ Αποφυγή χρήσης διαλυτών ✓ Μικροί χρόνοι ζωής διαλυμάτων
Όξινος Καθαρισμός	Π.1.2.4 & Π.1.2.5
Απογύμνωση Μετάλλων	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Κατεργασία ελαττωματικών ηλεκτρο-επικαλυμμένων εξαρτημάτων ✓ Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων ✓ Χημικές και ηλεκτρολυτικές τεχνικές

Π.1.2.4.1 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις Κατεργασιών Μεταλλικών Επιφανειών

Ο κλάδος παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στην επέκταση του χρόνου ζωής των μετάλλων όσο στην αύξηση της ασφάλειας και στη μείωση της κατανάλωσης άλλων πρώτων υλών. Τα βασικά περιβαλλοντικά θέματα που προκύπτουν από την κατεργασία μεταλλικών επιφανειών σχετίζονται με την κατανάλωση νερού και πρώτων υλών, τις επιφανειακές και υπόγειες εκπομπές, τα παραγόμενα στερεά και υγρά απόβλητα και τις επικρατούσες συνθήκες στους χώρους στους οποίους σταματούν να πραγματοποιούνται τέτοιες δραστηριότητες (ΠΙΝΑΚΑΣ Π.3) [58].

Οι κατεργασίες μεταλλικών επιφανειών συνδέονται παραδοσιακά με μεγάλες καταναλώσεις νερού, δημιουργώντας ένα υγρό περιβάλλον εργασίας, αν και πολλές εγκαταστάσεις έχουν απομακρυνθεί από τέτοιες μεθόδους εργασίας. Τα χημικά που χρησιμοποιούνται μπορούν να δημιουργήσουν περιβαλλοντικά προβλήματα τόσο σε επιφανειακά και υπόγεια νερά όσο και στο έδαφος. Τα μέταλλα που απομακρύνονται από τα υγρά απόβλητα καταλήγουν σε στερεά απόβλητα και σε συνδυασμό με κάποιες εκροές άλλων διεργασιών, μπορεί να χρειάζονται ειδική διαχείριση σε σχέση με ενδεχόμενη περαιτέρω ανάκτηση και διάθεση. Ο κλάδος συνδέεται, επίσης, με την έκλυση ατμών και σκόνης στον αέρα, καθώς και με την παραγωγή θορύβου. Τέλος, ο κλάδος εμπεριέχει σημαντικές καταναλώσεις ηλεκτρισμού, νερού και μη ανανεώσιμων πόρων (μέταλλα).

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.3: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ
Λείανση	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Θόρυβος ✓ Σκόνη ✓ Επικίνδυνα στερεά απόβλητα, ανάλογα με το υπόστρωμα.
Ηλεκτροχημική και Χημική Λείανση	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Διάθεση χρησιμοποιημένων λουτρών (χρήση τοξικών χημικών) ✓ Χρησιμοποιημένοι ηλεκτρολύτες (χαμηλό pH, υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων) ✓ Νερά έκπλυσης ✓ Ατμοί οξέων
Αφαίρεση Γράσου -Διαλύτες	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Τοξικά υλικά (CHCs) ✓ Εύφλεκτοι διαλύτες
Υδατικός Καθαρισμός	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Κατανάλωση ενέργειας ✓ Νερά έκπλυσης ✓ Αρωματικές ενώσεις (αλκαλικά μέσα)
Όξινος Καθαρισμός	Π.2.3.1 & Π.2.3.2
Απογύμνωση Μετάλλων	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Επικίνδυνες και διαβρωτικές διαρροές (χρήση ισχυρών οξέων) ✓ Ατμοί οξέων ✓ Στερεά απόβλητα (υλείς κατεργασίας/χρησιμοποιημένων οξέων)

Π.1.2.5 Όξινος Καθαρισμός (Pickling)

Πρόκειται για διεργασία απογύμνωσης μετάλλων, η οποία χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση οξειδίων από τις μεταλλικές επιφάνειες μετά την αφαίρεση του γράσου και



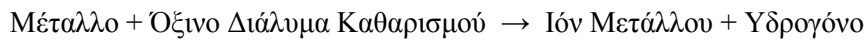
πριν την πραγματοποίηση άλλων διεργασιών κατεργασίας. Συγκεκριμένα, ανεπιθύμητες διαστρωματώσεις στη μεταλλική επιφάνεια, όπως φιλμ οξειδίων και άλλα προϊόντα διάβρωσης, απομακρύνονται με χημική αντίδραση με τη χρήση όξινου μέσου (ΕΙΚΟΝΑ Π.3). Προκειμένου αυτή η απομάκρυνση να είναι αποτελεσματική, πρέπει να

ΕΙΚΟΝΑ Π.3: ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ ΠΡΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕ ΟΞΙΝΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ

εφαρμόζονται συγκεκριμένες συγκεντρώσεις οξέων, συγκεκριμένη θερμοκρασία και συγκεκριμένοι χρόνοι διεργασίας. Τα μέσα που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το υδροχλωρικό οξύ και το θειικό οξύ. Σε ειδικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται το υδροφθορικό ή το φωσφορικό οξύ, καθώς και μείγματα οξέων. Τα διαλύματα που περιέχουν φθοριόνια θεωρούνται απαραίτητα για τον αξιόπιστο καθαρισμό συγκεκριμένων κραμάτων. Η τυπική αντίδραση όξινου καθαρισμού περιγράφεται ακολούθως (ΕΙΚΟΝΑ II.4) [20-21]:



Η μικρής έκτασης φθορά της μεταλλικής επιφάνειας είναι επιθυμητή, όχι όμως και η υπερβολική επίδραση του οξέος στο βασικό υλικό. Συνήθης είναι ο σχηματισμός υδρογόνου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η επίδραση των οξέων μπορεί να ελαττωθεί με τη χρήση των επονομαζόμενων επιβραδυντών όξινου καθαρισμού. Αυτά τα μέσα παρεμποδίζουν επίσης το σχηματισμό υδρογόνου, ελαχιστοποιώντας έτσι την «ευθραυστότητα υδρογόνου (ή όξινου καθαρισμού)», η οποία προκαλείται κατά την επιφανειακή παγίδευση υδρογόνου στη μεταλλική κρυσταλλική δομή και τις αναπτυσσόμενες τάσεις σε ορισμένες θέσεις του υλικού κατά τη διάχυση υδρογόνου. Αυτή η εξέλιξη μπορεί να αποτελέσει αιτία καταστροφικών αστοχιών στους χάλυβες υψηλών αντοχών.



ΕΙΚΟΝΑ II.4: ΛΟΥΤΡΟ ΟΞΙΝΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

προκύπτουν διάλυμα, ενώ η ισχύς του ελεύθερου οξέος εξασθενεί. Η κατανάλωση οξέος που συνδέεται με την διαλυτοποίηση του μετάλλου συμπληρωθεί με την προσθήκη νέου διαλύματος καθαρισμού. Όμως, αυτή η τεχνική περιορίζεται από τη συνεχή αύξηση της περιεκτικότητας σε μέταλλο. Αναφορικά με το σίδηρο, η μέγιστη προτεινόμενη περιεκτικότητα για το θειικό οξύ είναι 8%, 12% για το υδροχλωρικό οξύ και 2,5% για το φωσφορικό οξύ. Σε περίπτωση που η περιεκτικότητα φτάσει τα παραπάνω όρια, το διάλυμα καθαρισμού πρέπει να απομακρυνθεί μερικά ή συνολικά.

Στα εξαρτήματα προς καθαρισμό πρέπει να έχει αφαιρεθεί πλήρως το γράσο, αλλιώς ο καθαρισμός που θα λάβει χώρα θα είναι ανομοιογενής, δεδομένου ότι το διάλυμα θα επιδρά μόνο στις καθαρές, από γράσο, περιοχές. Η χρήση ενυδατικών μέσων επιταχύνει τη διεργασία. Τα σιδηρούχα υλικά μπορούν να καθαριστούν με τη χρήση όξινων μέσων αφαίρεσης γράσου, χωρίς να έχει προηγηθεί ξεχωριστή διεργασία για το γράσο. Αυτά τα μέσα περιέχουν μείγματα ενυδατικών και γαλακτοματοποιητικών αντιδραστηρίων,

Η συγκέντρωση των ιόντων του διαλελυμένου μετάλλου αυξάνεται στο οξύ εξασθενεί. Η κατανάλωση οξέος που συνδέεται με την διαλυτοποίηση του μετάλλου και των οξειδίων του μετάλλου μπορεί να

Η συγκέντρωση των ιόντων του διαλελυμένου μετάλλου αυξάνεται στο οξύ εξασθενεί. Η κατανάλωση οξέος που συνδέεται με την διαλυτοποίηση του μετάλλου και των οξειδίων του μετάλλου μπορεί να



ΕΙΚΟΝΑ II.5: ΟΞΙΝΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

τα οποία βοηθούν τη γαλακτοματοποίηση λιπών και ελαίων σε ισχυρά όξινες συνθήκες [21].

Το οξύ περιέχεται συνήθως σε χαλύβδινες δεξαμενές. Τα αντικείμενα προς καθαρισμό εμβαπτίζονται με τη βοήθεια μηχανικών μέσων (γερανοί, γάντζοι), φτιαγμένων από υλικά που ανθίστανται στην επίδραση των οξέων (ΕΙΚΟΝΑ II.5). Οι δεξαμενές γεμίζονται κατά 2/3 με κρύο νερό και στη συνέχεια προστίθεται σταδιακά το οξύ, κατά τρόπο ώστε να αποφευχθούν ενδεχόμενες υπερχειλίσεις. Το λουτρό αναδεύεται συνεχώς κατά την προσθήκη του οξέος, ενώ το κατάλληλο ύψος στάθμης εξασφαλίζεται με νέα προσθήκη νερού [20, 54].

Είναι προφανές ότι ο χρόνος καθαρισμού εξαρτάται από το πάχος της στοιβάδας οξειδίου πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, όταν η εν λόγω στοιβάδα είναι λεπτή, μερικά λεπτά μπορεί να είναι αρκετά για την απομάκρυνσή της, ενώ σε αντίθετη περίπτωση μπορεί να χρειαστεί θερμή διεργασία και χρόνος που ξεπερνά τη μία ώρα. Ο χρόνος καθαρισμού μπορεί να ελαττωθεί με χρήση υψηλών συγκεντρώσεων οξέων και θερμοκρασιών, με βέλτιστη τη θερμοκρασία των 60°C. Ο πιο αποτελεσματικός καθαρισμός μπορεί να επιτευχθεί με συγκέντρωση θειικού οξέος 25%, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η ταχύτητα καθαρισμού μειώνεται. Ο καθαρισμός μπορεί επίσης να επιταχυνθεί με την μετακίνηση των εξαρτημάτων μέσα στο διάλυμα ή με τη μετακίνηση του ίδιου του διαλύματος, με χρήση μεθόδων έγχυσης. Μείγματα θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) χρησιμοποιούνται στον όξινο καθαρισμό του ανοξειδωτού χάλυβα, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρέχουν, όπως το χαμηλό κόστος επεξεργασίας αποβλήτων, τη μειωμένη επιβάρυνση στη μεταλλική επιφάνεια και τη δυνατότητα πραγματοποίησης της διεργασίας τόσο σε συνεχή λειτουργία όσο και κατά παρτίδες [41, 54].

Προκειμένου να παραμείνει το διάλυμα καθαρισμού ενεργό, η περιεκτικότητά του σε ελεύθερο θειικό οξύ πρέπει να διατηρείται με τακτική προσθήκη διαλύματος θειικού οξέος. Βέβαια, με την πάροδο του χρόνου η περιεκτικότητά του διαλύματος σε μέταλλα φτάνει σε επίπεδα που καθιστούν την αποτελεσματικότητά της χρήσης του ανεπαρκή. Σε περιπτώσεις που ο καθαρισμός πραγματοποιείται σε μικρή έκταση, συνηθίζεται η τακτική ανανέωση το διαλύματος έναντι της αντικατάστασής του. Σε βιομηχανικό επίπεδο, κατά τον καθαρισμό χαλύβδινων αντικειμένων, η περιεκτικότητά του διαλύματος σε σίδηρο πρέπει να διατηρείται εντός λογικών ορίων, μέσω διεργασιών κρυστάλλωσης χαμηλών θερμοκρασιών και απομάκρυνσης της περίσσειας σιδήρου με τη μορφή αλάτων δισθενούς σιδήρου [54].

Το υδροχλωρικό οξύ αποτελεί επίσης ένα καλό μέσο καθαρισμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις, δρα άμεσα, σε συγκέντρωση 18-22%. Όμως, μειονέκτημα της χρήσης του αποτελεί η έκλυση ατμών. Η θέρμανση σε θερμοκρασία 30-35°C δεν αυξάνει μόνο την αποτελεσματικότητά του καθαρισμού, αλλά οδηγεί και στην έκλυση αερίων εκπομπών υδροχλωρικού οξέος [21].

Το υδροφθορικό οξύ χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά για τον καθαρισμό χυτοσιδήρου (π.χ. μέρη μηχανών). Οι συγκεντρώσεις που προτιμώνται ανέρχονται σε 20-25% (ως HF) και σε θερμοκρασία 35-40°C [21].

II.1.2.5.1 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις Όξινου Καθαρισμού

Δύο τύποι υδάτων συνδέονται με τα υγρά απόβλητα των διεργασιών όξινου καθαρισμού. Συγκεκριμένα, το νερό που χρησιμοποιείται για την προετοιμασία των λουτρών καθαρισμού και το νερό πλυσίματος των δεξαμενών μετά την ολοκλήρωση του καθαρισμού. Έτσι, τα υγρά απόβλητα που παράγονται σε μία τυπική μονάδα κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών είναι συνήθως όξινα υδατικά διαλύματα και προέρχονται κυρίως από [54, 64]:

- ✓ Εξαντλημένα (spent) χημικά διαλύματα των λουτρών της διαδικασίας
- ✓ Νερό δοχείων πλύσης μεταξύ διαδοχικών λουτρών
- ✓ Υγρά τυχαίων απορρίμτων ή/και ατυχημάτων

Είναι γενικά αποδεκτό το γεγονός ότι τα χρησιμοποιημένα διαλύματα των διεργασιών όξινου καθαρισμού αποτελούν επικίνδυνα απόβλητα (US Resource Conservation and Recovery Act, Public Law 94-580), λόγω των διαβρωτικών τους επιπτώσεων και των

μεγάλων περιεκτικοτήτων τους σε διαλελυμένο δισθενή σίδηρο (40 kg/m^3) και θειικό οξύ ($\text{pH} \sim 0$). Στους σημαντικούς ρυπαντές συμπεριλαμβάνονται τα αιωρούμενα στερεά, ο ολικός και ο δισθενής σίδηρος [25, 30, 54].

Τα υγρά αυτά απόβλητα χαρακτηρίζονται από αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων ή/και τοξικών μετάλλων (Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Sn, Cd, Al και Fe), επικίνδυνων ανιόντων (CN^- , SO_4^{2-} και Cl^-) και επιβλαβών οργανικών ενώσεων (παράγωγα υδρογονανθράκων). Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις θεικών ανιόντων της τάξης των 130 g/L σε υγρά απόβλητα όξινου καθαρισμού επιφανειών χαλκού [34]. Η χημική σύνθεση των υγρών αποβλήτων που παράγονται στις μονάδες κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών ποικίλει και εξαρτάται από το είδος της παραγωγικής διαδικασίας, τη χημική σύνθεση των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται, τη χωρητικότητα των λουτρών και των δοχείων πλύσης και τον τρόπο με τον οποίο συνδυάζονται τα επί μέρους ρεύματα των αποβλήτων της μονάδας. Ο όγκος των υγρών αποβλήτων που παράγονται στις μονάδες κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών εξαρτάται από το μέγεθος και τη δυναμικότητα της μονάδας, καθώς και από το σχεδιασμό της παραγωγικής διαδικασίας [64].

Το χρησιμοποιημένο διάλυμα καθαρισμού πρέπει να υφίσταται επεξεργασία ή να διατίθεται μέσω συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ή να διατίθεται ως υγρό απόβλητο. Η συνεχής επέμβαση στη μεταλλική επιφάνεια οδηγεί στην απομάκρυνση σημαντικής ποσότητας σιδήρου, η οποία μπορεί να έχει αντίστροφες συνέπειες στα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, όπως η παραγωγή αυξημένων ποσοτήτων ιλύων. Οι εκροές μπορούν εύκολα να υποστούν επεξεργασία σε συνήθεις μονάδες υγρών αποβλήτων.

Οι δεξαμενές στις οποίες πραγματοποιείται η διεργασία πρέπει να είναι εξοπλισμένες με σύστημα απαγωγής των παραγόμενων ατμών, στην περίπτωση χρήσης υδροχλωρικού οξέος και νιτρικού οξέος (ατμοί νιτρώδους οξέος) [21].

II.1.2.6 Ηλεκτρολυτικός Όξινος Καθαρισμός

Ο καθαρισμός μπορεί να βελτιωθεί καθιστώντας το υπόστρωμα ανοδικό. Ο μη ηλεκτρολυτικός καθαρισμός των μετάλλων συνοδεύεται συχνά από ηλεκτρολυτική ενεργοποίηση, έτσι ώστε να απομακρυνθούν ανεπιθύμητα υπολείμματα από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η απομάκρυνση πραγματοποιείται με ηλεκτρολυτικό σχηματισμό υδρογόνου (H_2) στην επιφάνεια της καθόδου και αερίου οξυγόνου (O_2) στην επιφάνεια της ανόδου. Η βασική σύνθεση του διαλύματος είναι παρόμοια με εκείνη των αλκαλικών μέσων αφαίρεσης γράσου, αν και οι συγκεντρώσεις είναι διπλάσιες. Τα μέσα ενυδάτωσης αποφεύγονται, έτσι ώστε να μη δημιουργούνται φαινόμενα αφρισμού. Όμως, κυανιούχα και άλλα σύμπλοκα μέσα μπορεί να προστεθούν για τη βελτίωση της ενεργοποίησης των σιδηρούχων εξαρτημάτων. Αναφορικά με τις κοινές εφαρμογές, οι ηλεκτρολύτες που δεν περιέχουν κυανιούχα και χηλικά μέσα είναι επαρκείς [21].

II.1.2.6.1 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις Ηλεκτρολυτικού Όξινου Καθαρισμού

Οι δεξαμενές στις οποίες πραγματοποιείται η διεργασία πρέπει να είναι εξοπλισμένες με σύστημα απαγωγής των παραγόμενων ατμών. Τα λουτρά καθίστανται κορεσμένα με ακαθαρσίες, λίπη και έλαια.

Τα υγρά έκπλυσης και τα χρησιμοποιημένα διαλύματα μπορούν να υποστούν επεξεργασία ως αλκαλικά ή κυανιούχα διαλύματα σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η ποσότητα λιπών και ελαίων καθώς και η σύσταση των διαλυμάτων μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην εγκατάσταση επεξεργασίας (π.χ. φωσφορικά, επιφανειακά ενεργά μέσα που παρεμβάλλονται στις διεργασίες καθίζησης).

Οι κατεργασίες μεταλλικών επιφανειών συνδέονται με τη χρήση υδατικών διαλυμάτων. Οι τεχνικές που εφαρμόζονται τόσο κατά την παραγωγική διαδικασία όσο και

μετά από αυτή μπορούν να επηρεάσουν τον τύπο και την ποσότητα των παραγόμενων υγρών και στερεών αποβλήτων.

Τα υγρά απόβλητα των διεργασιών υφίστανται συχνά επεξεργασία σε εσωτερικές μονάδες. Οι εκροές οδηγούνται συνήθως σε μονάδες επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων, ή, σε περίπτωση επαρκούς επεξεργασίας, απευθείας σε επιφανειακά ύδατα. Η κύρια οδός χρόνιας μόλυνσης, η οποία προκαλείται από ανεπαρκή έλεγχο των διεργασιών, μπορεί να αποδοθεί είτε σε κακή διαχείριση και συντήρηση είτε σε έλλειψη επενδύσεων.

Αν και ο κλάδος έχει βελτιώσει τόσο τις πρακτικές του όσο και την υποδομή σε πολλούς τομείς, αποτελεί ακόμα πηγή σημαντικού αριθμού περιβαλλοντικών ατυχημάτων. Στη Γαλλία, το 1,2% των σοβαρών βιομηχανικών περιστατικών μόλυνσης, κατά την περίοδο 1992-2002, αποδίδεται στις κατεργασίες μεταλλικών επιφανειών. Στη Μεγάλη Βρετανία, ο κλάδος έχει χαρακτηριστεί ως υψηλού κινδύνου για τις εγκαταστάσεις αποχέτευσης και τους υδάτινους πόρους. Οι επιπτώσεις περιλαμβάνουν τις απώλειες από διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων και ιλύων, όπως και τις επιβλαβείς συνέπειες σε υδάτινους πόρους, αναφορικά με τη χρήση πόσιμου νερού και τα υδατικά οικοσυστήματα.

Η ανεπαρκής συντήρηση ή τα ατυχήματα κατά τη διαχείριση και αποθήκευση διαλυμάτων, συμπεριλαμβανομένων των αστοχιών δοχείων αποθήκευσης και των δεξαμενών των διεργασιών, οδηγούν σε ρυπασμένες εκροές προς επιφανειακά ύδατα, όπως και περιστατικά βραχυπρόθεσμων και χρόνιων ρυπάνσεων σε υπόγεια ύδατα και εδάφη. Η διάθεση ξοδευμένων διαλυμάτων διεργασιών χωρίς επαρκή επεξεργασία, ή υπερχειλίσεων εγκαταστάσεων επεξεργασίας, αποτελεί επίσης αιτία ρύπανσης επιφανειακών υδάτων. Η υπερχειλίση μπορεί να προκληθεί από κακώς σχεδιασμένες ή απαρχαιωμένες εγκαταστάσεις, από παραγωγικές δυναμικότητες που αυξάνονται πέρα από τις αντίστοιχα σχεδιασμένες, καθώς και από ελλιπή έλεγχο της χρήσης νερού και υλικών στις διεργασίες.

Η χρήση νερού αποτελεί επίσης μία σημαντική παράμετρο. Το μεγαλύτερο ποσοστό του εισερχόμενου νερού χρησιμοποιείται για ξέπλυμα μεταξύ των παραγωγικών σταδίων, ενώ στη συνέχεια απορρίπτεται. Μικρότερες ποσότητες νερού μπορεί να υπάρξουν στα απόβλητα, στις απώλειες εξάτμισης από εξαρτήματα ξήρανσης, θερμά διαλύματα σε ανοιχτές δεξαμενές και από κάποιες διεργασίες ανάκτησης [21].

II.1.3 ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

II.1.3.1 Γενικά

Οι πρακτικές εξόρυξης προκαλούν περιβαλλοντικά προβλήματα τόσο στα οικοσυστήματα όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Οι εξορύξεις διαταράσσουν τους γεωλογικούς σχηματισμούς, οι οποίοι δημιουργήθηκαν με την πάροδο εκατομμυρίων ετών. Με τον ίδιο τρόπο διαταράσσονται τα αντίστοιχα φυσικά συστήματα και διεργασίες, όπως η υδρολογία. Με την πραγματοποίηση της διαταραχής μπορεί να προκύψει μία σειρά προβλημάτων, από φυσικούς κινδύνους μέχρι ρύπανση υδάτων και εδάφους. Τα πιο σημαντικά και εκτεταμένα περιβαλλοντικά προβλήματα συνδέονται πάντα με τα ύδατα. Υπολείμματα από σφωρούς αποβλήτων μπορεί να ανατιναχθούν και να ρυπάνουν τις γύρω περιοχές με μέταλλα. Ιλύς και ιζήματα μπορεί να διαρρεύσουν σε παρακείμενα ρεύματα, εμποδίζοντας τη ροή των υδάτων. Άλλες πηγές ρύπανσης οι οποίες δεν λαμβάνονται αρχικά υπόψη είναι τα εγκαταλειμμένα κτίρια και βιομηχανικοί εξοπλισμοί [11, 27].

Έχουν αναγνωριστεί έξι διακριτές επιπτώσεις των εξορυκτικών διεργασιών στα ύδατα. Αν και δεν συνδέονται όλες με τη ρύπανση, κρίνεται χρήσιμος ο προβληματισμός πάνω σε όλα τα ενδεχόμενα προβλήματα, προκειμένου να είναι εφικτή μία συνολική θεώρηση κατά το σχεδιασμό ενός αποτελεσματικού πλάνου δράσης [11]:

- ✓ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΞΟΡΥΞΗΣ: Συνδέεται με τη διατάραξη της υδρολογίας των υπόγειων νερών. «Ο μεταλλωρύχος και ο διαχειριστής των υδάτινων πόρων μοιράζονται ένα

- κοινό συμφέρον που σχετίζεται με την είσοδο νερού στη στοά: Η απώλεια νερού για τον διαχειριστή αποτελεί αυξημένη ανουσιότητα για το μεταλλωρύχο»
- ✓ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ: Τα εγκαταλειμμένα ρυπασμένα στραγγίσματα μπορεί να οδηγήσουν σε ρυπασμένες απορροές από τα ορυχεία.
 - ✓ ΑΝΤΛΗΣΗ ΥΔΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΞΟΡΥΞΕΩΝ: Κάποια από τα προβλήματα που μπορεί να προκύψουν είναι η υποχώρηση του υδροφόρου ορίζοντα και η συνεπαγόμενη ελάττωση του διαθέσιμου νερού για τους κατοίκους και το περιβάλλον υδρολογικό σύστημα, η υποχώρηση ή η κατάρρευση εδάφους και η επιφανειακή ή υπόγεια ρύπανση, σε περίπτωση που τα ύδατα του ορυχείου είναι χαμηλής ποιότητας και οδηγούνται σε παρακείμενους υδάτινους αποδέκτες. Όμως, σύμφωνα με τις σύγχρονες πρακτικές, λαμβάνονται μέτρα όπως οι εφεδρικές ροές (προσθήκη νερού σε ευαίσθητα επιφανειακά ύδατα), τοπική έγχυση υπόγειων υδάτων, επεξεργασία υδάτων χαμηλής ποιότητας (όχι απαραίτητα ρυπασμένων) πριν την τελική διάθεση.
 - ✓ ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΣΩΡΟΥΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Ακόμα και αν η περιεκτικότητα σε μέταλλα είναι χαμηλή και συνεπώς η ανάκτησή τους αντιοικονομική, το υλικό μπορεί να περιέχει αρκετές ποσότητες πυρίτη για τη δημιουργία οξυτήτας και την ενίσχυση της κινητικότητας των μετάλλων
 - ✓ ΠΛΗΜΜΥΡΙΣΜΑ ΟΡΥΧΕΙΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟ ΠΕΡΑΣ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ: Όταν ο υδροφόρος ορίζοντας υποχωρεί και ο πυρίτης είναι σε θέση να προκαλέσει οξείδωση και σχηματισμό αλάτων δημιουργίας οξυτήτας, η επάνοδος του ορίζοντα οδηγεί σε διαλυτοποίηση των αλάτων και συνεπώς αύξηση του pH και των διαλυμένων μετάλλων. Μεταξύ άλλων δυναμικών κινδύνων περιλαμβάνεται η διάβρωση των στηλών στήριξης εντός των στοών και η άνοδος της στάθμης των υπόγειων υδάτων, λόγω ενυδάτωσης του εδάφους, ειδικά των αργίλων.
 - ✓ ΥΠΕΡΧΕΙΛΙΣΗ ΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΥΔΑΤΩΝ: Οδηγεί σε ρύπανση των επιφανειακών υδάτων, αποδεκτών, τοπικές πλημμύρες και μπλοκάρισμα αποχετευτικού δικτύου.

Π.1.3.2 Ελληνική Βιομηχανία Ορυκτών Προϊόντων

Πρόκειται για το παραδοσιακά πιο σημαντικό και δυναμικό κομμάτι της ελληνικής βιομηχανίας. Οι περισσότερες από τις επιχειρήσεις είναι καλά οργανωμένες, έχουν εξαγωγικούς προσανατολισμούς και επιτυγχάνουν μεγάλους ρυθμούς ανάπτυξης. Ο κλάδος μπορεί να χωριστεί σε τρεις υποκλάδους. Συγκεκριμένα:

- ✓ Μεταλλικά Ορυκτά
- ✓ Βιομηχανικά Ορυκτά
- ✓ Μάρμαρα

Ο υποκλάδος των μεταλλικών ορυκτών περιλαμβάνει κυρίως ένα σχετικά μικρό αριθμό μεγάλων επιχειρήσεων, οι οποίες, σε κάποιες περιπτώσεις, είναι πλήρως καθετοποιημένες (εξόρυξη και μεταλλουργική επεξεργασία). Οι επιχειρήσεις που δραστηριοποιούνται στο χώρο των βιομηχανικών ορυκτών και των μαρμάρων είναι γενικά μικρότερου μεγέθους αλλά αρκετά περισσότερες. Επιπλέον, σε αντίθεση με τις επιχειρήσεις μεταλλικών ορυκτών, παράγουν και εκμεταλλεύονται εμπορικά μία σειρά διαφορετικών προϊόντων για ποικίλες εφαρμογές. Ο κλάδος εμφανίζει σημαντικά ανταγωνιστικά πλεονεκτήματα, όπως η έγκυρη τεχνογνωσία τόσο σε εξορυκτικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο επεξεργασίας, οι σύγχρονες, ευέλικτες και οικονομικά συμφέρουσες εγκαταστάσεις, η υψηλή και διαρκής ποιότητα προϊόντων, τα μεγάλα και καλά οργανωμένα δίκτυα διανομής και το έμπειρο προσωπικό και διοικητικά επιτελεία υψηλού διαμετρήματος [18].

Ο κύκλος εργασιών της βιομηχανίας ορυκτών προϊόντων, στην Ελλάδα, εκτιμάται σε € 1,26 δισεκατομμύρια, ο μισός από τον οποίο αποδίδεται στις εξορυκτικές δραστηριότητες, ενώ ο υπόλοιπος στη βασική μεταλλουργία.

II.1.3.2.1 Αλουμίνιο

Ο βωξίτης είναι το φυσικό ακάθαρτο μείγμα μεταλλευμάτων υδροξειδίου του αργιλίου μαζί με μείγματα σίλικας, υδροξειδίου του σιδήρου, διοξειδίου του τιτανίου, αργιλοπυριτικών και ιχνοστοιχείων. Τα βασικά ορυκτά που απαντώνται σε ποικίλες αναλογίες στο βωξίτη είναι ο γυμπσίτης (gibbsite, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) και ο βοημίτης (boehmite, $Al_2O_3 \cdot H_2O$). Από το σύνολο της ποσότητας βωξίτη που εξορύσσεται, το 85% μετατρέπεται σε αλούμινα (Al_2O_3), η οποία χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου με ηλεκτρολυτική αναγωγή.

Το 1999, η παγκόσμια παραγωγή βωξίτη ανερχόταν σε 127 εκατομμύρια τόνους, με τις Αυστραλία, Γουινέα, Βραζιλία και Τζαμάικα να καλύπτουν το 70% της συνολικής εξορυσσόμενης ποσότητας βωξίτη. Η Ελλάδα κατείχε τη 12^η θέση στη σχετική κατάταξη. Η παγκόσμια παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου ήταν 22 εκατομμύρια τόνοι, το 1998, με τις Η.Π.Α., Ρωσία, Καναδά, Κίνα, Αυστραλία και Βραζιλία να αποτελούν τις κύριες παραγωγούς χώρες.

Η Ελλάδα αποτελεί τη μεγαλύτερη παραγωγό χώρα βωξίτη στην ΕΕ, με ετήσια παραγωγή που έφτανε, το 1999, τους 1.882.500 τόνους. Η ετήσια παραγωγή αλούμινας, το 1999, ήταν 632.500 τόνοι και 170.300 αντίστοιχα για το αλουμίνιο. Τα κύρια κοιτάσματα βωξίτη, στην Ελλάδα, βρίσκονται στη γεωτεκτονική ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας (Όρη Παρνασσός, Γκιώνα, Αλικιώνας και Οίτη), με αποδεδειγμένα κοιτάσματα της τάξης των 100 εκατομμυρίων τόνων. Σημαντικά κοιτάσματα υπάρχουν και στην περιοχή του όρους Καλλίδρομο, στην περιοχή του Δομοκού, στην Εύβοια, στη Σκόπελο, στη Χαλκιδική και σε άλλες περιοχές.

II.1.3.2.2 Νικέλιο

Το νικέλιο αποτελεί μέταλλο στρατηγικής σημασίας για την ευρωπαϊκή βιομηχανία και η διαθεσιμότητά του σημαντική παράμετρο για τη βιομηχανική ανταγωνιστικότητα και την οικονομική ανάπτυξη. Πρόκειται για ένα ελατό, ελαφρά μαγνητικό, λευκό μέταλλο, το οποίο είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Το μεγαλύτερο μέρος από το νικέλιο που καταναλώνεται χρησιμοποιείται στην παραγωγή διάφορων κραμάτων χάλυβα για την αεροπορική βιομηχανία και τη βιομηχανία επικαλύψεων και σε εφαρμογές του χάλυβα στην ηλεκτρονική και τη χημική βιομηχανία.

Η παγκόσμια εξορυκτική δυναμικότητα έφτασε τους 1,1 εκατομμύρια τόνους, το 1999, από λατεριτικά (60%) και θειούχα (40%) κοιτάσματα. Τα δύο τρίτα της παγκόσμιας παραγωγής αποδίδονται στις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης, τον Καναδά, την Αυστραλία και τη Νέα Καληδονία.

Στην Ελλάδα, τα κύρια σιδηρο-νικελιούχα κοιτάσματα λατερίτη διαχωρίζονται στα *in situ* λατεριτικά κοιτάσματα νικελίου (Λωκρίδα, Βέρμιο και Καστοριά), στα μεταφερόμενα λατεριτικά κοιτάσματα νικελίου (Λωκρίδα, Εύβοια και Βέρμιο) και στα λατεριτικά κοιτάσματα βωξίτη (Λωκρίδα). Τα εν δυνάμει κοιτάσματα σιδηρο-νικελίου στην Ελλάδα εκτιμώνται στους 100 εκατομμύρια τόνους.

Η Ελλάδα αποτελεί βασικό παραγωγό λατερίτη και σιδηρο-νικελίου στην ΕΕ και το μόνο παραγωγό νικελίου στην ΕΕ που χρησιμοποιεί εγχώρια κοιτάσματα. Η εξορυκτική παραγωγή ανήλθε το 1999 σε 1.639.411 τόνους λατερίτη σιδηρο-νικελίου, ενώ η παραγωγή νικελίου έφτασε τους 13.462 τόνους. Οι εξορύξεις πραγματοποιούνται στις περιοχές των Ψαχνών (Κεντρική Εύβοια), του Αγίου Ιωάννη (Λωκρίδα) και στην Καστοριά, ενώ οι μεταλλουργικές εγκαταστάσεις βρίσκονται στη Λάρυμνα (Φθιώτιδα).

II.1.3.2.3 Μόλυβδος - Ψευδάργυρος

Ο μόλυβδος είναι ένα ελαφρώς μπλε-λευκό ορυκτό, με χαμηλό σημείο τήξης ($327^\circ C$), ελατό και κακός αγωγός του ηλεκτρισμού. Λαμβάνεται κυρίως από τη γαλένα μέσω

μίας διεργασίας έμφυσης και διύλισης, αλλά και με ανακύκλωση. Ο ψευδάργυρος είναι ένα μπλε-γκρι ορυκτό και το πιο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό του είναι η φυσική του ικανότητα να προστατεύει άλλα μέταλλα. Παράγεται κυρίως από το ορυκτό σφαλερίτης. Τα δύο αυτά μέταλλα συνήθως συνυπάρχουν στη φύση αποτελώντας τα μεταλλικά συστατικά των βασικών θειούχων κοιτασμάτων μετάλλων, τα οποία απαντώνται ευρέως σε παγκόσμιο επίπεδο.

Αναφορικά με το μόλυβδο, η Αυστραλία αποτελεί τη μεγαλύτερη παραγωγό χώρα, σε διεθνές επίπεδο, καλύπτοντας το 23% της παγκόσμιας παραγωγής, ακολουθούμενη από την Κίνα, τις Η.Π.Α., το Περού και τον Καναδά. Όσον αφορά τον ψευδάργυρο, οι μεγαλύτερες παραγωγόι χώρες είναι η Κίνα, η Αυστραλία, ο Καναδάς, το Περού και οι Η.Π.Α..

Στην Ελλάδα, τα πιο σημαντικά θειούχα κοιτάσματα Pb-Zn είναι εκείνα της Ολυμπιάδας, του Μαντέμ Λάκκου και των Μαύρων Πετρών, στην περιοχή της Χαλκιδικής. Το δεύτερο από τα κοιτάσματα βρίσκεται σε συνεχή εξερεύνηση από τη δεκαετία του 50. Το κοιτάσμα της Ολυμπιάδας ανακαλύφθηκε το 1969 και η εξερεύνησή του ξεκίνησε το 1976. Η λειτουργία του μεταλλείου της Ολυμπιάδας διακόπηκε προσωρινά το 1994, προκειμένου να εκπονηθεί σχέδιο που θα περιλάμβανε και την εξόρυξη του χρυσού που περιείχαν τα στερεά απόβλητα. Τα παρόντα κοιτάσματα του Μαντέμ Λάκκου και των Μαύρων Πετρών είναι περιορισμένα, δεδομένου ότι η συνολική παραγωγή Pb-Zn έχει προέλθει εξολοκλήρου από τα δύο κοιτάσματα. Το 1999, στις εγκαταστάσεις του Στρατωνίου έλαβε χώρα επεξεργασία 224.114 τόνων μεταλλεύματος (8,8% Zn, 9,8% Pb και 200g/t Ag) από το Μαντέμ Λάκκο και τις Μαύρες Πέτρες, οδηγώντας σε παραγωγή 26.460 τόνων συμπυκνώματος μολύβδου-αργύρου και 32.370 τόνων συμπυκνώματος ψευδαργύρου.

Στην περιοχή Πολύκαστρο-Σκρα, στη Βόρεια Ελλάδα, έχει εντοπιστεί ένα μεικτό θειούχο κοιτάσμα, εκτιμώμενο σε 2.500.000 τόνους με περιεκτικότητα 3,85% Zn, 3,03% Pb, 0,23% Cu και 15/t Ag. Επίσης, στην περιοχή των Μολάων, στη Νοτιο-ανατολική Πελοπόννησο υπάρχει κοιτάσμα Zn-Ag-Pb, το οποίο εκτιμάται σε 3.800.000 τόνους και περιεκτικότητα 8,27% Zn, 1,76% Pb και 55/t Ag. Τέλος, στο κοιτάσμα Pb-Zn, της Κίρκης, στην περιοχή της Αλεξανδρούπολης, έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες εξορυκτικές εργασίες, κατά το παρελθόν, καθιστώντας την τρέχουσα δραστηριότητα περιοδική. Πρέπει να σημειωθεί ότι η περιοχή της Κίρκης έχει χαρακτηριστεί υψηλής προτεραιότητας ως προς την εξόρυξη πολύτιμων μετάλλων, λόγω των υφιστάμενων ευνοϊκών γεωλογικών και μεταλλογενετικών συνθηκών. Στις γειτονικές περιοχές Κώνος και Πέραμα-Πετρώτας έχουν επίσης εντοπιστεί κοιτάσματα χρυσού.

Ο εντοπισμός νέων κοιτασμάτων Pb-Zn στην Ελλάδα δεν αποτελεί στόχο πρώτης προτεραιότητας. Όμως, η περιοχή της Χαλκιδικής εξακολουθεί να θεωρείται ως ευνοϊκός στόχος εξερεύνησης, λόγω της παρουσίας πολύτιμων μετάλλων (Au, Ag). Άλλες περιοχές ενδιαφέροντος είναι η περιοχή της Δράμας και ο ορεινός όγκος της Ροδόπης, όπου έχουν εντοπιστεί τόσο κοιτάσματα μαγγανίου όσο και μεταλλικά θειούχα κοιτάσματα.

II.1.3.2.4 Μαγγάνιο

Πρόκειται για ένα από τα πλέον διαθέσιμα στοιχεία στο φλοιό της γης και απαντάται σε πολλά ορυκτά. Το πιο εμπορικά σημαντικό ορυκτό του μαγγανίου είναι ο πυρολουσίτης (pyrolusite, MnO₂), περιεκτικότητα 63% σε μαγγάνιο, ακολουθούμενος από ορυκτά όπως το psilomelane ((BaMn)Mn₈O₁₆(OH)₄), το οποίο απαντάται σε κolloειδή μορφή με περιεκτικότητα 45-60% σε μαγγάνιο και το rhodochrosite (MnCO₃), με περιεκτικότητα 47%. Ανάλογα με την περαιτέρω χρήση τους, τα ορυκτά του μαγγανίου χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: μεταλλουργικό μαγγάνιο, μαγγάνιο συσσωρευτών ξηρού κελιού και μαγγάνιο χημικού τύπου.

Στη διεθνή αγορά, το μαγγάνιο πωλείται κυρίως με τη μορφή μεταλλεύματος, κραμάτων χάλυβα, μετάλλου και χημικού μαγγανίου. Το 1999, η εξορυκτική παραγωγή μαγγανίου έφτασε τους 7 εκατομμύρια τόνους, με πρωτοπόρους τη Νότια Αφρική, την Κίνα, την Γκαμπόν, την Αυστραλία, την Ουκρανία, τη Βραζιλία και την Ινδία.

Στην Ελλάδα, κοιτάσματα πυρολουσίτη υπάρχουν στο όρος Φαλακρό, στην οροσειρά της Ροδόπης. Η ποιότητα του πυρολουσιτικού μαγγανίου της περιοχής (Περιεκτικότητα MnO_2 : 72-74%) θεωρείται από τις καλύτερες παγκοσμίως, λόγω της ηλεκτροχημικής του συμπεριφοράς. Μέχρι σήμερα, έχουν εξορυχθεί 2 εκατομμύρια τόνοι μεταλλεύματος και έχουν παραχθεί 400.000 τόνοι συμπυκνώματος. Στην περιοχή της Χαλκιδικής, έχουν εντοπιστεί επίσης κοιτάσματα μαγγανίου, τα οποία εκτιμώνται σε 10,5 εκατομμύρια τόνους (Περιεκτικότητα Mn: 34%). Το μαγγάνιο που μπορεί να παραχθεί και από τα δύο κοιτάσματα θεωρείται κατάλληλο για την παραγωγή συσσωρευτών ξηρού κελιού.

II.1.3.2.5 Χρυσός

Από τους προϊστορικούς χρόνους έχει καταγραφεί εκτεταμένη εξορυκτική δραστηριότητα στην Αρχαία Ελλάδα, ιδιαίτερα στην περιοχή της σημερινής Κεντρικής Μακεδονίας. Ο χρυσός λαμβάνεται από πολλά ορυκτά, αλλά σε μεγαλύτερο ποσοστό απαντάται στη φυσική του μορφή.

Οι πιο σημαντικές παραγωγί χώρες είναι η Νότια Αφρική, οι Η.Π.Α., η Αυστραλία, η Κίνα, ο Καναδάς, η Ινδονησία, το Περού και η Ρωσία, με τις Η.Π.Α. και Αυστραλία να καλύπτουν το 43,4% της παγκόσμιας παραγωγής.

Στην Ελλάδα, αξιοπρόσεκτες συγκεντρώσεις έχουν εντοπιστεί στο θειούχο κοίτασμα Zn-Pb-Au-Ag της Ολυμπιάδας και στο κοίτασμα Cu-Au στις Σκουριές Χαλκιδικής. Τα δύο αυτά κοιτάσματα περιέχουν 209 τόνους χρυσού και 1260 τόνους αργύρου. Το κοίτασμα της Ολυμπιάδας ανέρχεται σε 9,1 εκατομμύρια τόνους (Περιεκτικότητα: 8,7/t Au, 138,3/t Ag, 4,7% Pb και 5,9% Zn).

Η εξερεύνηση για κοιτάσματα χρυσού εξακολουθεί να είναι δημοφιλής στην Ελλάδα, με ενδιαφέρον τόσο από ελληνικές όσο και από διεθνείς επιχειρήσεις, με τις πιθανότητες εξεύρεσης νέων κοιτασμάτων να φαίνονται ευνοϊκές. Σύμφωνα με τα υπάρχοντα γεωλογικά και μεταλλο-γενετικά δεδομένα, προβλέπεται η ανακάλυψη κοιτασμάτων στις περιοχές του Έβρου, της Ροδόπης και των νησιών του Αιγαίου.

II.1.3.2.6 Χαλκός

Τα ορυκτά του χαλκού ταξινομούνται σε φυσικά, θειούχα, ορυκτά οξειδίων και μεικτά. Ο χαλκός εξορύσσεται σε περίπου 50 χώρες, από τις οποίες οι δύο πρώτες (Χιλή και Η.Π.Α.) καλύπτουν το 46% της παγκόσμιας παραγωγής (12.6 εκατομμύρια τόνοι, 1999) και οι πρώτες 10 το 80%.

Στην Ελλάδα, τα πιο σημαντικά κοιτάσματα χαλκού βρίσκονται στις Σκουριές, στην Ανατολική Χαλκιδική, το οποίο αποτελείται κυρίως από χαλκοπυρίτη και βορνίτη. Ο χαλκός απαντάται ως φυσικό υλικό σε όλο το κοίτασμα, με τη μορφή εγκλίσεων στη θειούχο ζώνη (χαλκοπυρίτης) και συχνά με τη μορφή ελεύθερων κόκκων στην ελεύθερη περιοχή. Φαίνεται ότι το κοίτασμα φτάνει τους 129,5 εκατομμύρια τόνους (Περιεκτικότητα: 0,56% Cu και 0,89gr/t Au), περιέχοντας έτσι 115 τόνους χρυσού. Αυτά τα κοιτάσματα επαρκούν για ένα χρόνο ζωής ορυχείου γύρω στα 20 χρόνια. Η μεταλλο-γενετική περιοχή της Νότιας Χαλκιδικής θεωρείται πρώτης προτεραιότητας σε σχέση με την εξερευνητική δραστηριότητα για τον εντοπισμό κοιτασμάτων Cu-Au. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η περιοχή Βαθύ στο Νομό Κιλκίς.

II.1.3.3 Οξύτητα - Όξινη Απορροές Μεταλλείων

Οι όξινη απορροές μεταλλείων (AMD, Acid Mine Drainage) είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσης των θειούχων μεταλλευμάτων (κυρίως χαλκού, ψευδαργύρου, χρυσού, αργύρου και μολύβδου) και αποβλήτων, όταν αυτά εκτίθενται στη συνδυασμένη δράση του νερού και του οξυγόνου (ΕΙΚΟΝΑ II.6). Θεωρείται το χειρότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα

που προκαλείται από τις μεταλλευτικές δραστηριότητες εξόρυξης άνθρακα, λιγνίτη και πολυμεταλλικών θειούχων μεταλλευμάτων (γαληνίτης – PbS, σφαλερίτης – ZnS, αρσеноπυρίτης - FeAsS, σιδηροπυρίτης – FeS₂, χαλκοπυρίτης – CuFeS κ.λπ.) [27, 62].



ΕΙΚΟΝΑ Π.6: ΟΞΙΝΑ ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΑ ΟΡΥΧΕΙΩΝ

Αν και τα αποθέματα μεταλλευμάτων που περιέχουν θειούχες ενώσεις αποτελούν ενδεχόμενη πηγή AMD, κάποιοι συγκεκριμένοι τύποι εξόρυξης είναι περισσότερο επιρρεπείς από άλλους. Όξινη απορροές έχουν καταγραφεί, μεταξύ άλλων, σε περιοχές εξόρυξης άνθρακα, πυριτικού θείου, χαλκού, ψευδαργύρου, αργύρου και μολύβδου. Οι άνθρακες και κάποιοι σχιστόλιθοι θαλάσσιων καταβολών έχουν την τάση να περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θειούχων σε σχέση με υποστρώματα που προέρχονται από παλιό-περιβάλλοντα πόσιμου νερού. Τα πιο σημαντικά θειούχα ορυκτά παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα [27]:

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.4: ΘΕΙΟΥΧΑ ΟΡΥΚΤΑ

ΟΡΥΚΤΟ	ΣΥΝΘΕΣΗ
Αρσеноπυρίτης (Arsenopyrite)	FeS ₂ .FeAs
Βορνίτης (Bornite)	CuFeS ₄
Χαλκοσίτης (Chalcocite)	Cu ₂ S
Χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite)	CuFeS ₂
Κοβελίτης (Covellite)	CuS
Γαλένα (Galena)	PbS
Μιλερίτης (Millerite)	NiS
(Mobybdenite)	MoS ₂
Πυρίτης (Pyrite)	FeS ₂
(Pyrrhotite)	Fe ₁₁ S ₁₂
Σφαλερίτης (Sphalerite)	ZnS

Οι AMD επηρεάζουν τα υδατικά συστήματα με πολλαπλούς και αλληλένδετους τρόπους, οδηγώντας σε εξίσου πολλαπλές πιέσεις, άμεσες και έμμεσες, στους οργανισμούς που συνιστούν τη δομή του οικοσυστήματος. Αυτές οι επιπτώσεις μπορούν να ταξινομηθούν ως χημικές, φυσικές, βιολογικές και οικολογικές, αν και η συνολική επίδραση σχετίζεται με την εξαφάνιση ειδών, την απλοποίηση της διατροφικής αλυσίδας και την ελάττωση της οικολογικής ισορροπίας. Στην ουσία, η οικολογική σταθερότητα αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η πολυπλοκότητα της διατροφικής αλυσίδας, η οποία επιτρέπει στα υδατικά συστήματα και οργανισμούς να αντιμετωπίζουν τους ρυπαντές και να επανέρχονται όταν η τροφοδοσία ρύπανσης παύει να υφίσταται ή αποικοδομείται βιολογικά ή απομακρύνεται με φυσικοχημικές διεργασίες. Όμως, οι επιπτώσεις των ΟΑΜ είναι τόσο πολυσχιδείς ώστε τα συστήματα και οι οργανισμοί καταρρέουν άμεσα και συνολικά, ακόμα και όταν ένας μόνο

ρυπαντής θα προκαλούσε τόσο σημαντική οικολογική επίπτωση. Η επάνοδος περιορίζεται λόγω τροποποιήσεων υποστρωμάτων, τοξικότητας των ιζημάτων και βιο-συσσώρευσης μετάλλων στη χλωρίδα και την πανίδα.

Η δημιουργία των AMD είναι το αποτέλεσμα μιας περίπλοκης σειράς χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν [62]:

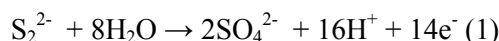
- Παραγωγή θειικού οξέος, εξαιτίας της οξειδωσης των θειούχων ορυκτών που περιέχονται στα μεταλλεύματα και στα στερεά απόβλητα από τη συνδυασμένη δράση οξυγόνου και νερού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αυτοκαταλυόμενες και η ταχύτητά τους επιταχύνεται από τη δράση τυχόν υπαρχόντων βακτηρίων.
- Εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας από ανθρακικά κυρίως ορυκτά. Οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν την καταβύθιση γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων, οξυ-υδροξειδίων και άλλων ενώσεων. Εάν η ικανότητα ενός υλικού (δυναμικό εξουδετέρωσης) να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της παραγωγής της, τότε η προκαλούμενη απορροή θα είναι αλκαλική ή ουδέτερη. Πάντως θεωρείται πιθανόν, ακόμη και στην περίπτωση αυτή, να παράγεται τοπικά όξινη απορροή από κάποια τμήματα ενός αποβλήτου ή στείρου εκμετάλλευσης, στα οποία υπερτερούν οι θειούχες ενώσεις.

Κύριες πηγές των AMD, οι οποίες συνήθως παραμένουν ενεργές για πολλές δεκαετίες μετά το πέρας λειτουργίας των αντίστοιχων μονάδων, είναι οι επιφανειακές και υπόγειες μεταλλευτικές δραστηριότητες, οι σωροί υπερκειμένων και στείρων και τα τέλματα εμπλουτισμού. Οι AMD χαρακτηρίζονται από χαμηλό pH (1,5-3,5) και υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ιόντων, με αποτέλεσμα να προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση, σε περίπτωση που έλθουν σε επαφή με επιφανειακά και υπόγεια νερά ή με εδάφη. Οι αντιδράσεις δημιουργίας των AMD είναι αυτοκαταλυόμενες και συνεπώς, όταν αρχίσουν, είναι πολύ δύσκολο να ανασταλούν.

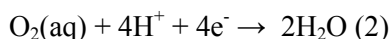
Από τους ανωτέρω αποδέκτες είναι δυνατόν να προκληθεί σημαντική επιβάρυνση της υγείας ανθρώπων και ζώων δια μέσου διαφόρων οδών έκθεσης στα τοξικά συστατικά, όπως βρώση, αναπνοή και δερματική επαφή ή διαμέσου κατανάλωσης νερών, αγροτικών προϊόντων και κρέατος [62].

II.1.3.3.1 Αντιδράσεις Οξειδωσης – Δημιουργίας Οξύτητας

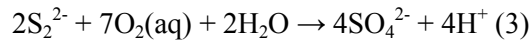
Η οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων λαμβάνει χώρα μέσω μιας σειράς αντιδράσεων που περιλαμβάνουν άμεσους, έμμεσους και βακτηριακά ελεγχόμενους μηχανισμούς. Μερικές αντιδράσεις οξειδωσης έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξύτητας, ενώ άλλες προκαλούν διαλυτοποίηση και κινητοποίηση των βαρέων μετάλλων. Ο σιδηροπυρίτης, FeS₂, είναι το βασικό ορυκτό, το οποίο προκαλεί την παραγωγή οξύτητας. Ο σιδηροπυρίτης θεωρείται συνήθως ως ένα σταθερό και αδιάλυτο ορυκτό, όταν δεν έρχεται σε επαφή με τον αέρα και το νερό. Εξαιτίας όμως της μεταλλευτικής δραστηριότητας εκτίθεται στους ανωτέρω παράγοντες και διαλυτοποιείται μερικώς. Η αντίδραση αυτή περιλαμβάνει ανοδική οξείδωση του ιόντος S₂²⁻ το οποίο περιέχει θείο με σθένος -1 σε θειικό ιόν, SO₄²⁻ το οποίο περιέχει θείο με σθένος +6 [62]:



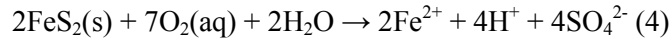
Η οξείδωση συνοδεύεται από την καθοδική αναγωγή του διαλελυμένου O₂.



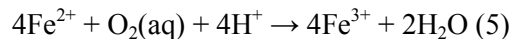
Προσθέτοντας τις δύο παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει η αντίδραση της καθαρής οξειδοαναγωγής:



Σύμφωνα με τα ανωτέρω, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη μπορεί να εκφραστεί συνολικά από την αντίδραση:



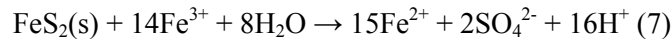
Η αντίδραση αυτή παράγει οξύτητα. Εάν το δυναμικό οξείδωσης διατηρηθεί σε υψηλές τιμές, λαμβάνει χώρα οξείδωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+} καταναλώνοντας μέρος των παραχθέντων υδρογονοκατιόντων από την τελευταία αντίδραση, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου λαμβάνει χώρα, επίσης, απουσία οξυγόνου σε υψηλές τιμές pH και επιβραδύνεται, όταν το pH μειώνεται. Αυτό συμβαίνει, διότι σε τιμές $pH > 4,5$ η αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως ως προς τη ενεργότητα των OH^- . Η χημική οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε σχεδόν ουδέτερες τιμές pH είναι πολύ ταχύτερη από ότι σε όξινο pH και σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Σε $pH < 3,5$ η αντίδραση (2.5) είναι ανεξάρτητη από το pH. Σε περιοχές χαμηλού pH η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να επιταχυνθεί κατά μερικές τάξεις μεγέθους λόγω της δράσης των βακτηρίων *Thiobacillus*. Εάν το pH του προκύπτοντος διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 3 (όπως στα αρχικά στάδια της αντίδρασης), τότε λαμβάνει χώρα υδρόλυση του τρισθενούς σιδήρου και καταβύθισή του ως υδροξείδιο με ταυτόχρονη παραγωγή οξύτητας.

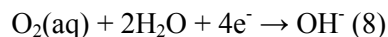


Επιπλέον, ο Fe^{3+} που παράγεται από την αντίδραση (5) θα οξειδώσει τον FeS_2 σύμφωνα με την έμμεση αντίδραση:

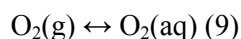


Ο προκύπτων δισθενής σίδηρος θα οξειδωθεί προς τρισθενή, σύμφωνα με την αντίδραση (5), με αποτέλεσμα να συνεχίζεται η οξείδωση του σιδηροπυρίτη (αυτοκαταλυόμενη αντίδραση).

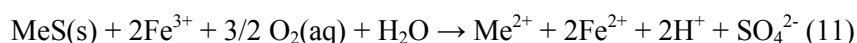
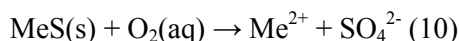
Το διαλελυμένο στο νερό οξυγόνο, O_2 (δρα ως οξειδωτικό μέσο για τις αντιδράσεις (4) και (5). Με βάση αυτές τις αντιδράσεις, καθένα από τα άτομα του οξυγόνου ανάγεται από σθένος 0 σε σθένος -2, σχηματίζοντας ή OH^- σε όξινα ή βασικά διαλύματα αντίστοιχα. Η αντίδραση, που λαμβάνει χώρα σε όξινα διαλύματα, είναι η (2), ενώ σε βασικά διαλύματα λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



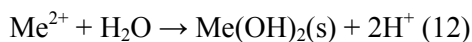
Η συγκέντρωση του διαλελυμένου οξυγόνου στο νερό είναι μικρή και έτσι, η αντίδραση εξαρτάται από την ισορροπία:



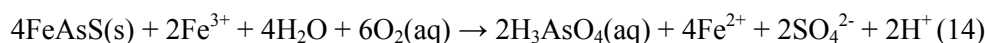
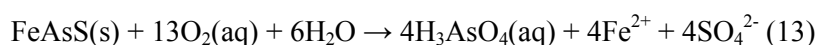
Ο σιδηροπυρίτης είναι συνήθως το κυριότερο θειούχο ορυκτό, το οποίο με την οξείδωσή του προκαλεί την παραγωγή των μεγαλύτερων ποσοτήτων όξινης απορροής. Τα άλλα θειούχα ορυκτά, τα οποία συνεισφέρουν στη δημιουργία AMD, είναι τα θειούχα ορυκτά δισθενών μετάλλων (MeS, όπου Me: Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni), τα οποία οξειδώνονται έμμεσα ή άμεσα με τη δράση των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου προς τα αντίστοιχα θειικά ιόντα:



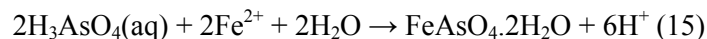
Οι παραπάνω αντιδράσεις δεν δημιουργούν οξύτητα (τα υδρογονοκατιόντα που παράγονται από την αντίδραση (11) καταναλώνονται σύμφωνα με την αντίδραση (5) και παράγουν, εκτός αν υδρολυθούν, τα ιόντα Me^{2+}):



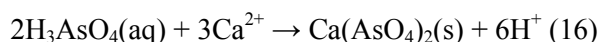
Η διαλυτότητα των ιόντων Cd^{2+} , Zn^{2+} και Ni^{2+} είναι υψηλή στην περιοχή pH 4,5-7, συνεπώς τα ιόντα αυτά δεν αναμένεται να υδρολυθούν σε μεγάλο βαθμό για να παράγουν οξύτητα. Συνεισφέρουν όμως σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης της προκύπτουσας απορροής σε βαρέα μέταλλα. Ο Cu^{2+} καταβυθίζεται ως Cu(OH)_2 σε pH=5-6 παράγοντας οξύτητα, ενώ ο Pb θα σχηματίσει την αδιάλυτη ένωση PbSO_4 . Ο αρσενοπυρίτης οξειδώνεται άμεσα ή έμμεσα ως εξής:



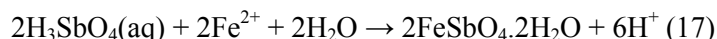
Σε όλες τις παραπάνω αντιδράσεις το διαλελυμένο αρσενικό θεωρείται ως μη διασπώμενο, $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$, όταν βρίσκεται στην πεντασθενή του κατάσταση. Μπορεί όμως να διαλυτοποιηθεί μερικώς σαν H_2AsO_4^- (aq). Η άμεση ή έμμεση οξείδωση του αρσενοπυρίτη μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό τρισθενούς αντί πεντασθενούς As στο διάλυμα, $\text{HAsO}_2(\text{aq})$ ή AsO_2^- (aq). Η καταβύθιση του αρσενικού σιδήρου λαμβάνει χώρα σε pH>3 υπό μορφή $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή βασικού αρσενικού σιδήρου, $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe(OH)}_3$.



Καταβύθιση αρσενικών ενώσεων μπορεί να γίνει και με προσθήκη ιόντων ασβεστίου:

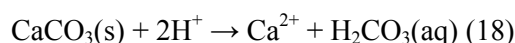


Τέλος, τα ιόντα του αντιμονίου καταβυθίζονται με όμοιες αντιδράσεις:



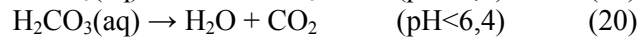
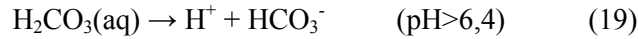
II.1.3.3.2 Αντιδράσεις Εξουδετέρωσης

Τα κυριότερα ορυκτά, τα οποία μπορούν να καταναλώσουν την παραγόμενη οξύτητα, είναι τα ανθρακικά (ασβεστίτης, αραγωνίτης, δολομίτης, μαγνησίτης) και τα αλουμινοπυριτικά (ολιβίνης, πυρόξενος, μαρμαρυγίας, μίκα κλπ). Όταν τα ορυκτά αυτά συνυπάρχουν με θειούχα ορυκτά, είναι δυνατόν να αντιδράσουν με τα παραγόμενα όξινα διαλύματα και να προκαλέσουν την εξουδετέρωσή τους. Για παράδειγμα, ο ασβεστίτης αντιδρά σύμφωνα με την παρακάτω τυπική αντίδραση [62]:

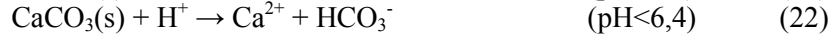
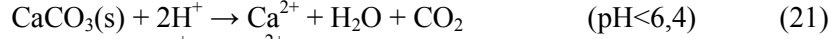


Το ασθενές και ασταθές ανθρακικό οξύ, που παράγεται από την αντίδραση (18), διασπάται σε $\text{CO}_2(\text{aq})$ και ιόντα HCO_3^- και CO_3^{2-} . Η κατανομή των ιόντων αυτών είναι συνάρτηση του pH. Σε τιμές pH=7-10 συνήθως παράγεται HCO_3^- , ενώ σε pH μικρότερο του

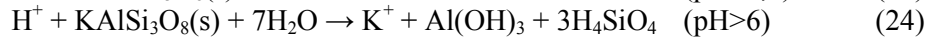
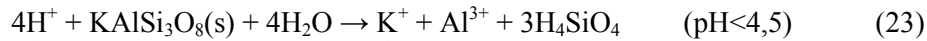
6 παράγεται CO₂. Συνεπώς, οι αντιδράσεις διάσπασης μπορούν να διατυπωθούν όπως στη συνέχεια:



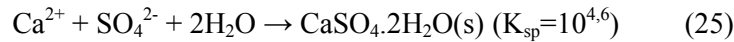
Εάν συνδυασθούν οι τρεις τελευταίες αντιδράσεις, τότε θα προκύψουν οι καθαρές αντιδράσεις εξουδετέρωσης παρουσία CaCO₃:



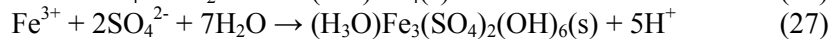
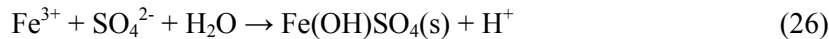
Από τις αντιδράσεις αυτές αποδεικνύεται ότι απαιτείται διπλάσια ποσότητα ασβεστίτη για να εξουδετερωθεί ένα όξινο διάλυμα μέχρι τελικό pH>6,4, σε σχέση με την εξουδετέρωσή του έως την ελαφρώς αλκαλική περιοχή (pH<6,4). Κατά τον ίδιο τρόπο, τα αλουμινοπυριτικά ορυκτά, όπως για παράδειγμα οι καλιούχοι μαρμαρυγίες, υπόκεινται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων αυτών, και με την αύξηση του pH, τα βαρέα μέταλλα καταβυθίζονται ως υδροξειδία παράγοντας οξύτητα (αντιδράσεις (12) και (6)). Γύψος καταβυθίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Σε χαμηλό pH λαμβάνουν χώρα και άλλες αντιδράσεις καταβύθισης, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία βασικών θειικών ενώσεων ή ζαροσιτών:



II.1.3.3.3 Βακτήρια

Οι μηχανισμοί οξειδωσης του σιδηροπυρίτη και των άλλων θειούχων ενώσεων παρουσία βακτηρίων θεωρούνται εξαιρετικά σημαντικοί σε περιοχές pH<4. Τα βακτήρια, που συμμετέχουν στην οξειδωση των ενώσεων αυτών, ανήκουν στα γένη Thiobacillus και Leptospirillum. Το γένος Thiobacillus περιλαμβάνει το είδος Thiobacillus ferrooxidans (Th. f.), το οποίο συμμετέχει ενεργά στην οξειδωση των θειούχων ενώσεων. Το βακτήριο αυτό χαρακτηρίζεται ως αυτότροφο οξεόφιλο και είναι ικανό να οξειδώσει Fe²⁺, S⁰, σουλφίδια μετάλλων όπως και άλλες ανόργανες ενώσεις του θείου. Το είδος Thiobacillus thiooxidans (Th. th.) μπορεί να οξειδώσει στοιχειακό S⁰ και θειούχο S προς θειικά ιόντα, αλλά δεν μπορεί να οξειδώσει ιόντα Fe²⁺. Το είδος Leptospirillum ferrooxidans συνυπάρχει με το είδος Th. f. Τα παραπάνω βακτήρια είναι ενεργά σε περιοχές pH=1,4-4 και θερμοκρασίας 5-35°C, ενώ ως βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξής τους θεωρούνται περιοχές pH πλησίον του 2 και θερμοκρασίας 30-35°C.

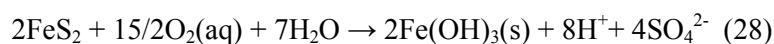
Οι βακτηριακοί μηχανισμοί οξειδωσης των θειούχων ενώσεων περιλαμβάνουν άμεσες και έμμεσες αντιδράσεις. Οι άμεσες αντιδράσεις προϋποθέτουν φυσική επαφή μεταξύ των βακτηρίων και των θειούχων ενώσεων. Οι έμμεσες αντιδράσεις δεν απαιτούν φυσική επαφή, αλλά συμβάλλουν στην οξειδωση του Fe²⁺ προς Fe³⁺ στην υδατική φάση. Ο παραγόμενος Fe³⁺ συμμετέχει στη συνέχεια σε αντιδράσεις έμμεσης οξειδωσης των θειούχων

ενώσεων και στην παραγωγή επιπλέον ιόντων Fe^{2+} και οξύτητας μέσω μιας επαναλαμβανόμενης κυκλικής διεργασίας [5, 62].

II.1.3.3.4 Δημιουργία & Μετανάστευση AMD

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι AMD δημιουργούνται από μια σειρά πολύπλοκων και αλληλοεξαρτώμενων αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα με μηχανισμούς χημικής και βακτηριακής οξείδωσης και εξαρτώνται από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να περιλαμβάνουν τα παρακάτω τρία στάδια [62]:

- ✓ Κατά το πρώτο στάδιο, που αρχίζει σε περίπου ουδέτερο pH και τελειώνει σε pH περίπου 4,5, λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις (4) και (7), που αφορούν στην οξείδωση του σιδηροπυρίτη, και η αντίδραση (5), που αφορά στην οξείδωση του δισθενούς σιδήρου. Στην περιοχή αυτή του pH η διαλυτότητα του Fe^{3+} είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα να προκαλείται καταβύθιση υδροξειδίων του σιδήρου (αντίδραση (6)). Συνεπώς, η συνολική αντίδραση οξείδωσης του σιδηροπυρίτη και δημιουργίας οξύτητας μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



- ✓ Εξαιτίας της περιορισμένης ύπαρξης ιόντων Fe^{3+} , οι έμμεσοι μηχανισμοί οξείδωσης στο στάδιο αυτό (π.χ. αντιδράσεις (7), (11) και (14)) δεν θεωρούνται σημαντικοί. Εάν το ορυκτό περιέχει ανθρακικά ορυκτά, το παραγόμενο οξύ θα καταναλωθεί εν μέρει από τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης που θα λάβουν χώρα. Όταν ελαττωθεί η περιεχόμενη αλκαλικότητα, το pH αναμένεται να μειωθεί. Ο ρυθμός μείωσης του pH επιβραδύνεται από τη μεγάλη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης (5).
- ✓ Το δεύτερο στάδιο της δημιουργίας οξύτητας αρχίζει από pH περίπου 4,5 και τελειώνει σε pH 2,5. Ενώ η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου επιβραδύνεται κατά το τέλος του πρώτου σταδίου, η βακτηριακή οξείδωση επιταχύνεται εξαιτίας της συμμετοχής των βακτηρίων του είδους *Thiobacillus ferrooxidans* και, συνεπώς, οι αντιδράσεις (5) και (7) επιταχύνονται σημαντικά. Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη σύμφωνα με την αντίδραση (4) λαμβάνει χώρα με άμεσους και έμμεσους μηχανισμούς. Σε pH μικρότερο του 3, η αυξημένη διαλυτότητα του Fe^{3+} μειώνει τον ρυθμό καταβύθισης υδροξειδίων (αντίδραση (7)), με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενεργότητα του Fe^{3+} στο διάλυμα και να επιταχύνεται η ταχύτητα των αντιδράσεων έμμεσης οξείδωσης (αντίδραση (8)).
- ✓ Το τρίτο στάδιο αρχίζει σε pH περίπου 2,5, στο οποίο ουσιαστικά τερματίζονται οι αντιδράσεις καταβύθισης, όταν η ενεργότητα των ιόντων Fe^{3+} γίνεται σημαντική. Στην περίπτωση αυτή το κυριότερο οξειδωτικό μέσο, σύμφωνα με την αντίδραση οξείδωσης του πυρίτη (8), είναι ο Fe^{3+} . Η αντίδραση (5) λαμβάνει χώρα με ταχύτητα που καθορίζεται από την ενεργότητα των βακτηρίων του είδους *Th. f.* και αποτελεί το βραδύτερο στάδιο της αντίδρασης οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Επιπλέον, ο Fe^{3+} συμμετέχει στην οξείδωση των άλλων θειούχων ορυκτών (γαληνίτης, χαλκοσίτης, χαλκοπυρίτης, σφαλερίτης). Αν και αυτά τα ορυκτά δεν παράγουν οξύτητα με την οξείδωσή τους, προκαλούν την απελευθέρωση ιόντων βαρέων μετάλλων και συνεπώς επιδεινώνουν τις οδυνηρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της AMD. Το συνολικό λοιπόν αποτέλεσμα του τρίτου σταδίου είναι η δημιουργία εξαιρετικά όξινων διαλυμάτων με $\text{pH} < 2,5$, τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και θειικών ιόντων, ενώ επίσης χαρακτηρίζονται από μεγάλη οξύτητα.

Όπως εύκολα γίνεται αντιληπτό, η βακτηριακή οξείδωση, η οποία λαμβάνει χώρα κατά το δεύτερο και τρίτο στάδιο, θεωρείται εξαιρετικά σημαντική. Τα βακτήρια του είδους *Th. f.* μπορούν θεωρητικά να επιταχύνουν την ταχύτητα της αντίδρασης (5) κατά ένα συντελεστή 10^6 , αν και σε πραγματικά συστήματα η επιτάχυνση της ταχύτητας γίνεται μέχρι

5 φορές. Οι βακτηριακές αντιδράσεις της AMD καθιστούν τη συνολική κινητική του συστήματος εξαιρετικά πολύπλοκη, ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι στο εργαστήριο αναπαράγονται εξαιρετικά δύσκολα.

Κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου, τόσο οι χημικοί όσο και οι βακτηριακοί μηχανισμοί, που προκαλούν την οξείδωση των θειούχων ορυκτών και την παραγωγή οξύτητας, καθίστανται αυτοκαταλυόμενοι. Συνεπώς, όταν το φαινόμενο της δημιουργίας AMD ξεκινήσει, είναι πολύ δύσκολο να ανασταλεί.

Τα όξινα διαλύματα, τα οποία παράγονται στο μικρο-περιβάλλον των κόκκων των θειούχων ορυκτών, σύντομα αρχίζουν να μεταναστεύουν. Βασικά, η έννοια της AMD αναφέρεται σε διαλύματα, τα οποία μεταναστεύουν από την πηγή παραγωγής τους και στην πορεία τους συμμετέχουν σε ένα σημαντικό αριθμό αντιδράσεων με το περιβάλλον οικοσύστημα. Ένα από τα αποτελέσματα, που προκαλούνται κατά τη διαδρομή των διαλυμάτων αυτών, είναι η αύξηση του pH εξαιτίας της αραίωσής τους, η οποία οφείλεται στην ανάμιξη με επιφανειακά και υπόγεια νερά ή σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης, που λαμβάνουν χώρα, όταν η όξινη απορροή έλθει σε επαφή με αλκαλικά πετρώματα. Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης οδηγούν στην καταβύθιση μιας σειράς ενώσεων, όπως γύψου (αντίδραση (26)), υδροξειδίων των μετάλλων, όπως $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ και $\text{Cd}(\text{OH})_2$ καθώς και οξυ-υδροξειδίων, FeOOH , βασικών θειικών ενώσεων όπως ζαροσίτες (αντίδραση (27)) και αρσενικών αλάτων. Εάν η αλκαλικότητα του συστήματος είναι σημαντική (αντίδραση (20)), τότε λαμβάνει χώρα καταβύθιση βαρέων μετάλλων υπό μορφή ανθρακικών ενώσεων. Τα προϊόντα καταβύθισης αποτίθενται εν μέρει κατά μήκος της διαδρομής των διαλυμάτων, ενώ εν μέρει μεταφέρονται ως εν διαλύσει στερεά προσδίδοντας χρωματισμό τόσο στα διαλύματα όσο και στα τοιχώματα των οδών μεταφοράς.

Άλλα φαινόμενα, τα οποία παρατηρούνται κατά μήκος των οδών μεταφοράς των διαλυμάτων της AMD, είναι:

- ✓ Προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια των κόκκων διαφόρων αργιλικών ορυκτών των εδαφών και υδροξειδίων του σιδήρου ή ζαροσιτών, που παράγονται επί τόπου κατά την εξουδετέρωση των διαλυμάτων της AMD.
- ✓ Αντιδράσεις ιονεναλλαγής.
- ✓ Συμπλοκοποίηση των μετάλλων με οργανικές ενώσεις των εδαφών.
- ✓ Καταβύθιση αδιάλυτων θειούχων ενώσεων, όταν τα ελεύθερα ιόντα των διαλυμάτων έλθουν σε επαφή με ιόντα τα οποία παράγονται από τη δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων σε αναγωγικές συνθήκες.

Τέλος, τα όξινα διαλύματα, τα οποία παράγονται στους πόρους των αποβλήτων, μπορούν να μεταναστεύσουν προς την επιφάνεια εξαιτίας της ύπαρξης τριχοειδών φαινομένων. Στην περίπτωση εξάτμισης του νερού λαμβάνει χώρα καταβύθιση των περιεχομένων αλάτων στην επιφάνεια των αποβλήτων (υδροξείδια σιδήρου, ζαροσίτης, αλουμίτης, γύψος κ.λπ.).

Π.1.3.4 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις AMD

Οι όξινες απορροές μεταλλείων περιέχουν συνήθως υψηλές συγκεντρώσεις διαλελυμένων βαρέων μετάλλων και θειικών αλάτων και χαμηλές τιμές pH που φτάνουν μέχρι και 2. Κατά συνέπεια, η απόρριψη αυτών των αποβλήτων σε αποχετευτικά ρεύματα καθίσταται απαγορευτική, λόγω αρνητικών επιπτώσεων στην υδρόβια χλωρίδα και στη ζωή των ψαριών. Επιπλέον, τα στραγγίσματα μπορεί να παράγονται από μία συγκεκριμένη πηγή ακόμα και για 100 χρόνια, αν δε ληφθούν κάποια διορθωτικά μέτρα [5, 23].

Αν και τα θέματα που σχετίζονται με ρύπους, όπως τα κυανιούχα ιόντα, τα τοξικά μέταλλα, το αρσενικό και η οξύτητα, είναι υψηλής προτεραιότητας στο χώρο της επεξεργασίας των αποβλήτων ορυχείων, δεν είναι και τα πλέον επίμονα. Ογκομετρικά, τα συστατικά των διαλελυμένων αλάτων, όπως θειικά, νάτριο και ασβέστιο, είναι πιο συντηρητικά και κάθε προσέγγιση μετριασμού τους πολύ πιο δύσκολη. Αναφορικά με τα

προϊόντα οξειδωσης του πυρίτη, από ένα τόνο ορυκτού που περιέχει 1% πυριτικό θείο, μπορούν να παραχθούν περισσότερα από 30 kg θειικού οξέος.

Αν και τα θειικά δεν είναι τοξικά, εκτός από περιπτώσεις πολύ υψηλών συγκεντρώσεων, έχουν καθαρτικές επιπτώσεις. Η διαβρωτική επίδραση των υδάτων με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών, ειδικά έναντι του σκυροδέματος, αποτελεί όλο και περισσότερο ένα σημαντικό πρόβλημα ποιότητας για τα ύδατα των διεργασιών εξόρυξης και των μονάδων επεξεργασίας, δεδομένου ότι τα νομοθετικά όρια που αφορούν στα ύδατα γίνονται όλο και πιο αυστηρά. Επιπρόσθετα, σε πολλές χώρες, όπως περιοχές στη Νότιο Αφρική, μία αξιόλογη ποσότητα επιφανειακών υδάτων έχει επηρεαστεί όχι μόνο από τη βιομηχανία, αλλά από τη γεωργία, την αστυφιλία και την ξηρασία, με αποτέλεσμα το ήδη επιβαρημένο υδάτινο οικοσύστημα να μην μπορεί να αντέξει περαιτέρω επιπτώσεις.

Τα θειικά από τελούν συχνά τον κυρίαρχο ρυπαντή στα ύδατα ορυχείων και είναι σε θέση να οδηγήσουν στο σχηματισμό ενός αριθμού αλάτων. Σε πολλά άνυδρα περιβάλλοντα, μπορεί να συνεισφέρει, σε μεγάλο βαθμό, στην αλατότητα. Σε σημεία συσσώρευσης αλάτων, όπως φράγματα ή λίμνες ορυχείων (mine pit lakes), μπορούν να συσσωρευτούν σημαντικές ποσότητες θειικών.

Τα ύδατα αποτελούν συχνά ένα από τα κύρια, αν όχι το κυριότερο, προβλήματα των διεργασιών εξόρυξης. Υπάρχουν τόσο ενεργητικές όσο και παθητικές τεχνολογίες για την επίλυση των προβλημάτων της συσσώρευσης αλάτων στα υγρά απόβλητα των ορυχείων. Διατίθενται διάφορες διεργασίες επεξεργασίας των θειικών, όπως φυσικές, χημικές και βιολογικές. Αυτές οι διεργασίες περιλαμβάνουν είτε το διαχωρισμό αλάτων με χρήση μεμβρανών είτε την καταβύθιση των θειικών με τη μορφή αδιάλυτων αλάτων, αναμμένων θειούχων στερεών ή μέσω εξάτμισης. Η επιλογή της διεργασίας επεξεργασίας υπαγορεύεται από τις συγκεντρώσεις θειικών και ασβεστίου, λόγω προβλημάτων φραξίματος που προκαλείται από τη γύψο (CaSO_4) [6]

II.1.4 ΑΛΛΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

II.1.4.1 Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών

Μετά το στάδιο της προκατεργασίας, η επεξεργασία των μεταλλικών και μη αντικειμένων περιλαμβάνει τα στάδια της Κατεργασίας Επιφανειών και της Μετακατεργασίας Επιφανειών (βλ. II.1.2.4). Οι διεργασίες επικάλυψης γενικά κατηγοριοποιούνται σε ηλεκτρολυτικές και μη ηλεκτρολυτικές ανάλογα με το αν εμπεριέχεται χρήση εξωτερικής πηγής ηλεκτρικού ρεύματος ή όχι. Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής κατεργασίας, η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Στη συνέχεια περιγράφονται οι διεργασίες κατεργασίας και επικάλυψης μετάλλων που συνδέονται με την παραγωγή υγρών αποβλήτων που άπτονται της παρούσας διατριβής [58]:

- ✓ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ (ELECTROLYTIC PLATING/ELECTROPLATING): Επιτυγχάνεται με την παροχή συνεχούς ρεύματος σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει μεταλλικά ιόντα και το μεταλλικό υπόστρωμα που πρόκειται να επικαλυφθεί, το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος, και έλκει τα ιόντα του διαλύματος. Σιδηρούχα και μη σιδηρούχα υποστρώματα επικαλύπτονται με ένα πλήθος μετάλλων όπως αλουμίνιο, ορείχαλκος, κάδμιο, χαλκός, χρώμιο, χρυσός, άργυρος, μόλυβδος, νικέλιο, πλατίνα, σίδηρος, κασσίτερος και ψευδάργυρος. Τα λουτρά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις είναι τριών ειδών:
 - Οξίνα διαλύματα: Χρησιμοποιούνται στην επινικέλωση, επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση και επικασσιτέρωση και παρασκευάζονται από θειικά ή

χλωριούχα άλατα του μετάλλου. Στην περίπτωση της επιχρωμίωσης παρασκευάζονται από χρωμικό οξύ.

- Αλκαλικά διαλύματα: Τέτοια διαλύματα είναι τα κυανιούχα και χρησιμοποιούνται στην επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση, επικαδμίωση, επιχρύσωση, επαργύρωση κλπ.
 - Σύνθετα διαλύματα: Διαχωρίζονται σε όξινα και ουδέτερα. Τα όξινα διαλύματα περιέχουν σουλφαμικά για επιμετάλλωση νικελίου, μολύβδου, φθοριοβορικά και φθοριοπυριτικά για επιμετάλλωση κασσιτέρου, μολύβδου, νικελίου, ψευδαργύρου και καδμίου. Τα ουδέτερα διαλύματα περιέχουν πυροφωσφορικά και χρησιμοποιούνται κυρίως στην επιχάλκωση.
- ✓ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ (ELECTROLESS PLATING): Αφορά την χημική απόθεση ενός στρώματος μετάλλου πάνω σε μία μεταλλική επιφάνεια χωρίς τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Η επιμετάλλωση πραγματοποιείται με απλή χημική αντίδραση μεταξύ του μεταλλικού υποστρώματος και ενός άλλου μετάλλου, το οποίο βρίσκεται με τη μορφή ιόντων σε υδατικό διάλυμα. Τα κύρια συστατικά του διαλύματος στο οποίο εμβαπτίζεται το υπόστρωμα είναι η πηγή των μεταλλικών ιόντων (συνήθως με τη μορφή άλατος), ένα ορισμένο μέσο αναγωγής, κάποιος παράγοντας συμπλοκοποίησης (π.χ. άλας γαλακτικού, γλυκολικού ή μηλικού οξέος) και διάφοροι σταθεροποιητές και άλλες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη διατήρηση της σταθερότητας του λουτρού και την αύξηση του χρόνου ζωής του.
- ✓ ΑΝΟΔΙΩΣΗ: Ο βασικός στόχος της διεργασίας είναι η δημιουργία προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του αντικειμένου. Η επεξεργασία επιτυγχάνεται με την ανοδική ηλεκτρολυτική οξείδωση του προϊόντος. Τα αντικείμενα φορτώνονται σε ειδικά τελάρα και υφίστανται μια διαδικασία διαδοχικών εμβαπτίσεων σε ειδικά λουτρά που περιέχουν υδατικά διαλύματα χημικών ενώσεων (συνήθως μεταλλικά άλατα ή οξέα). Το προστατευτικό στρώμα (μεταλλικό οξείδιο) που δημιουργείται, ανάλογα με τις συνθήκες της επεξεργασίας, μπορεί να είναι μικρού πάχους και μεγάλης πυκνότητας ή πορώδες και μεγάλου πάχους. Η ανοδίωση μπορεί να εφαρμοστεί σε περιορισμένο αριθμό ειδικών μετάλλων (συνήθως αλουμίνιο). Πολλές φορές η διεργασία αποτελεί προγενέστερο στάδιο της βαφής.

Τα υγρά απόβλητα στις διεργασίες επικάλυψης προέρχονται κυρίως από:

- ✓ ΞΕΠΛΥΜΑΤΑ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ. Η απόδοση απόθεσης των χημικών συστατικών που χρησιμοποιούνται κατά την επιμετάλλωση είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με άλλες χημικές διεργασίες. Η απόδοση επιχρωμίωσης είναι περίπου 15%, δηλαδή 15% του μετάλλου που περιέχεται στο λουτρό επιμετάλλωσης εναποτίθεται στο αντικείμενο που κατεργάζεται. Το ποσοστό αυτό ανέρχεται σε 70% για το νικέλιο, 80% για τον ψευδάργυρο και 99% για το χρυσό. Από τα ανωτέρω συμπεραίνεται ότι τα ξεπλύματα των επιμεταλλώσεων περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου. Ειδικά στην περίπτωση των διεργασιών επιμετάλλωσης νικελίου, όπου οι συγκεντρώσεις του θεικού νικελίου στο λουτρό μπορεί να φτάσει και τα 300 g/L, τα ξεπλύματα αναμένεται να περιέχουν πολύ υψηλές περιεκτικότητες και θεικών ανιόντων [8].
- ✓ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΠΑΝΙΑ: Τα μπάνια επιμετάλλωσης πρέπει να αντικαθίστανται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Ανάλογα με τη φύση τους, τα μπάνια, όξινα ή αλκαλικά, περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων και κυανιούχων, λάδια, γράσα, διαλύτες, διάφορες οργανικές ενώσεις και αιωρούμενα στερεά. Ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ανιόντων (>70 g/L) έχουν καταγραφεί στα μπάνια μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης νικελίου [32].

II.1.4.2 Παραγωγή Λιπασμάτων

Οι βιομηχανίες παραγωγής λιπασμάτων αποτελούν τον κλάδο στον οποίο χρησιμοποιείται πάνω από το 60% της παγκόσμιας παραγωγής θειικού οξέος. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι στα μέσα της δεκαετίας του 90 η ποσότητα του θειικού οξέος που αντιστοιχούσε στην παραγωγή λιπασμάτων έφτανε τους 90 εκατομμύρια τόνους [1].

Η παραγωγή αζωτούχων λιπασμάτων είναι κυρίως συνδεδεμένη με τη χρήση θειικού οξέος και συγκεκριμένα η παραγωγή λιπάσματος θειικού αμμωνίου. Το τελευταίο παράγεται με εξουδετέρωση πυκνού θειικού οξέος με άνυδρη αμμωνία και φυγοκέντριση του ιζήματος που προκύπτει. Θειικό οξύ (ή φωσφορικό οξύ) ενδέχεται να χρησιμοποιηθεί και κατά την παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων, οπότε λαμβάνει χώρα προσβολή φωσφορούχων ορυκτών (απατίτης) από οξέα [57].

Υγρά απόβλητα με συγκεντρώσεις ενώσεων θείου απαντώνται κυρίως κατά την παραγωγή αζωτούχων αποβλήτων. Σε περιπτώσεις όπου η συνολική παραγωγική διαδικασία περιλαμβάνει μονάδα σύνθεσης αμμωνίας, τα νερά ψύξης και καθαρισμού των αερίων που παράγονται περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και αιωρούμενα στερεά. Οι ποσότητες των νερών ψύξης κυμαίνονται μεταξύ 400 και 500 m³ ανά τόνο παραγόμενης αμμωνίας, όταν δεν εφαρμόζεται ανακυκλοφορία. Σε περίπτωση που τα νερά ψύξης δεν χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό αερίων, τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρόθειου από τα αέρια σύνθεσης με καταιονισμό νερού περιέχουν και τα δύο. Όταν δεν πραγματοποιείται ανακύκλωση νερού, ο όγκος των παραγόμενων υγρών αποβλήτων κυμαίνεται μεταξύ 40 και 50 m³ ανά τόνο παραγόμενης αμμωνίας.

Γενικά, τα υγρά απόβλητα της παραγωγής αζωτούχων λιπασμάτων έχουν μικρό οργανικό φορτίο (COD~100 mg/l), αλλά υψηλές αζώτου συγκεντρώσεις. Σχετικά υψηλές είναι και οι περιεκτικότητες σε αιωρούμενα στερεά (230-290 mg/l) και θειικά (200-500 mg/l) [50].

II.1.4.3 Μονάδες Αποθείωσης Απαερίων

Η χρήση καυσίμων με περιεκτικότητες θείου οδηγεί τόσο σε αέριες εκπομπές SO₂ και SO₃ όσο και αποθέσεις θειικού οξέος. Στην προσπάθεια ελαχιστοποίησης των αρνητικών επιπτώσεων της καύσης τέτοιων καυσίμων, έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνικές αποθείωσης. Βασίζονται κυρίως στην προσρόφηση των ενώσεων θείου σε μία υδατική φάση, δημιουργώντας έτσι απόβλητα με μεγάλες συγκεντρώσεις θειικών ανιόντων. Κατά την εξέλιξη αυτών των διεργασιών επεξεργασίας, τα απαέρια διέρχονται αρχικά από ηλεκτροστατικά φίλτρα για την απομάκρυνση της ιπτάμενης τέφρας και στη συνέχεια οδηγούνται σε διατάξεις προσρόφησης, στις οποίες το SO₂ απομακρύνεται με τη μορφή θειωδών ιόντων (SO₃²⁻). Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με ξηρές ή υγρές διεργασίες απογύμνωσης, στις οποίες χρησιμοποιούνται αλκαλικά μέσα, όπως το καυστικό νάτριο (NaOH), η κοινή σόδα (Na₂CO₃) και ο ασβεστόλιθος (CaCO₃). Παράδειγμα αποτελούν οι περισσότεροι βιομηχανικοί λέβητες για τη λειτουργία των οποίων χρησιμοποιείται κωκ ως καύσιμο, οι οποίοι είναι συνήθως εξοπλισμένοι με συστήματα υγρής αποθείωσης απαερίων (FGD, Flue Gas Desulphurisation) υδράσβεστο (ασβεστόλιθου)-γύψου, προκειμένου να ικανοποιούνται οι υφιστάμενες απαιτήσεις εκπομπών SO₂. Στις περιπτώσεις κατά τις οποίες το διάλυμα έκπλυσης υφίσταται κορεσμό με αέρα τα θειώδη ιόντα οξειδώνονται άμεσα σε θειικά.

Τα υγρά απόβλητα τέτοιων διεργασιών περιέχουν αιωρούμενα στερεά (υδροξείδια σιδήρου και αργιλίου), διαλελυμένα θειικού και θειούχου νατρίου (χρήση καυστικής ή μη σόδας) άλατα διάλυμα υπερκορεσμένης γύψου (χρήση υδράσβεστο ή ασβεστόλιθου) και διαλελυμένα άλατα (χλωριούχα άλατα ασβεστίου, νατρίου και μαγνησίου) και ίχνη βαρέων μετάλλων. Οι συγκεντρώσεις θειικών ανιόντων που έχουν καταγραφεί σε τέτοια απόβλητα ξεπερνούν τα 1,2 g/L [19, 57].

Π.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Π.2.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ

Π.2.1.1 Γενικά

Ο κλάδος δέρματος και γουναρικών περιελάμβανε μέχρι πρόσφατα τη βιομηχανική επεξεργασία δέρματος, την επεξεργασία γουναρικών και κατασκευή ειδών από γούνα, εκτός των ειδών ενδυμασίας, καθώς και την κατασκευή ειδών από δέρμα ή υποκατάστατων του εκτός των ενδυμάτων και υποδημάτων. Από το έτος 1993, ισχύει νέα ταξινόμηση οικονομικών δραστηριοτήτων, σύμφωνα με την οποία ο κλάδος δέρματος περιλαμβάνεται στο σύνολό του στον κωδικό κατεργασίας δέρματος, κατασκευή δερματίνων ειδών και υποδηματοποιία [65].

Π.2.1.1.1 Διεθνής Βυρσοδεψία

Η παραγωγή δέρματος στην Ευρώπη καλύπτει περίπου το 25% της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι παγκόσμια ο πλέον σημαντικός παραγωγός δέρματος, αφού αντιπροσωπεύει το 50% περίπου του παγκόσμιου εμπορίου.

Γεωγραφικά, η Ευρωπαϊκή Βιομηχανία Δέρματος είναι συγκεντρωμένη κύρια στις χώρες της Νότιας Ευρώπης, οι οποίες και καλύπτουν το 90% της συνολικής Ευρωπαϊκής παραγωγικής ικανότητας. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι μόνο η Ιταλία με 2400 μονάδες είναι η δεύτερη μεγαλύτερη παραγωγός κατεργασμένων δερμάτων σε παγκόσμια κλίμακα,

ενώ κατείχε την πρώτη θέση μέχρι πρόσφατα, οπότε και εκτοπίστηκε από την Κίνα. Δεύτερη σε αριθμό μονάδων μεταξύ των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι η Ισπανία με 330 βυρσοδεμεία [65].

Τα μεγαλύτερα κέντρα παραγωγής δέρματος, σε παγκόσμιο επίπεδο, βρίσκονται στο Μεξικό, στη Βραζιλία, στην Ιαπωνία, στη Νότια Κορέα, στην Κίνα, στην Ινδία και στο Πακιστάν. Η Ιαπωνία και η Ιταλία εισάγουν δορές από χώρες με μεγάλη βιομηχανία παραγωγής κρέατος, όπως οι ΗΠΑ, η Αυστραλία και οι Ευρωπαϊκές χώρες. Από την άλλη, οι χώρες της Λατινικής Αμερικής, όπως η Αργεντινή και η Βραζιλία, όπου η βιομηχανία δέρματος κυριαρχεί, επεξεργάζονται εγχώριες δορές [3].

Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, η βιομηχανία δέρματος απαρτίζεται από 3.000 περίπου βυρσοδεμεία που απασχολούν άμεσα 50.000 άτομα. Ο βιομηχανικός κλάδος της βυρσοδεμείας στην Ευρώπη εμφανίζεται σε όλες τις ευρωπαϊκές χώρες πλην του Λουξεμβούργου, παρόλο που η πλειοψηφία είναι συγκεντρωμένη σε χώρες της νότιας Ευρώπης. Παρά τις διαδοχικές διευρύνσεις της ΕΕ, ο συνολικός αριθμός των βυρσοδεμιών εξακολουθεί να ελαττώνεται. Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, ο κλάδος έχασε το ¼ της βιομηχανικής δυναμικότητάς του και το 1/3 του εργατικού δυναμικού του. Οι μεγαλύτερες απώλειες καταγράφηκαν στις χώρες της Βόρειας Ευρώπης, με τις Γερμανία και Μεγάλη Βρετανία να επιδεικνύουν κατακόρυφες μειώσεις των αριθμών των βυρσοδεμιών.

Το μέγεθος των επιχειρήσεων ποικίλλει, από μικρές επιχειρήσεις με προσωπικό μικρότερο των 20 ατόμων έως και επιχειρήσεις μεσαίου μεγέθους με προσωπικό που ανέρχεται σε μερικές εκατοντάδες. Η μέση μονάδα στις Κάτω Χώρες, το Ηνωμένο Βασίλειο και τη Γερμανία διαθέτει 50-90 άτομα προσωπικό, ενώ ένα βυρσοδεμείο μεσαίου μεγέθους στη Γαλλία, Ισπανία και Πορτογαλία διαθέτει περίπου 30 άτομα. Η απασχόληση στον κλάδο γνωρίζει κατά την τελευταία δεκαετία σημαντική μείωση, που για την περίοδο 1989-1993 ανέρχεται σε 26%, καθώς το 1989 απασχολούνταν 70000 άτομα, το 1991 60000 άτομα, το 1994 52000 άτομα και το 1995 μόλις 48000 εργαζόμενοι (ΠΙΝΑΚΑΣ Π.5). Με έσοδα που αγγίζουν τα 8 δις ευρώ, οι βυρσοδέμνες της Ευρώπης είναι πολύ ανταγωνιστικοί στην παγκόσμια αγορά δέρματος [12, 65].

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.5: ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΒΥΡΣΟΔΕΜΪΑΣ

ΧΩΡΑ	ΑΠΑΣΧΟΛΗΣΗ	ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ (000 m ²)	
			ΒΟΟΕΙΔΗ	ΑΙΓΟΠΡΟΒΑΤΑ
Βέλγιο	169	4	363	836
Δανία	150	1	725	
Γαλλία	2583	84	6000	4150
Γερμανία	3211	27	16000	
Ελλάδα	1000	120	2700	5100
Ιταλία	30300	2400	168300	46550
Ιρλανδία	400	2	4080	67
Ολλανδία	600	20	4200	1300
Ισπανία	7399	223	28300	20850
Πορτογαλία	1835	26	9593	1288
Μ. Βρετανία	3400	43	11500	3200
Σουηδία	430	4	2600	
Φινλανδία	229	16	626	127
Αυστρία	1800	6		
Νορβηγία	160	3	6000	40
Σλοβενία	590	7	64	179

Μεταξύ των χωρών της τελευταίας διεύρυνσης, η Πολωνία αποτελεί τον μεγαλύτερο παραγωγό δέρματος, ακολουθούμενη από την Τσεχία, τη Ρουμανία και την Ουγγαρία. Σε όρους σχετικού μεγέθους, ο κλάδος δέρματος καταλαμβάνει το μικρότερο μερίδιο της μεταποίησης στα περισσότερα από αυτά τα κράτη [12].

II.2.1.1.2 *Ιστορικά Στοιχεία Βυρσοδεψείων στην Ελλάδα*

Η βυρσοδεψία, αποτελεί κατεξοχήν παραδοσιακή μεταποιητική δραστηριότητα, με ρίζες που φθάνουν στην Αρχαία Βοιωτία (Ομήρου Ιλιάδα), ενώ εμφανίζεται σαν υποκλάδος από τα πρώτα βήματα της ελληνικής βιομηχανίας. Οι πρώτες βιομηχανικές μονάδες εγκαταστάθηκαν στα νησιά του Ανατολικού Αιγαίου (Σάμο, Σύρο, Χίο, Λέσβο), όπου υπήρχε το ανταγωνιστικό πλεονέκτημα της εύκολης πρόσβασης στα Μικρασιατικά Κέντρα διακίνησης εμπορικών αγαθών. Πολύ αργότερα και ιδιαίτερα μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, ιδρύθηκαν πολλές και σημαντικές μονάδες στις Περιοχές της Αττικής και Θεσσαλονίκης, που συνοδεύτηκε από την ταυτόχρονη αναβάθμιση και εκσυγχρονισμό πολλών βιοτεχνικών μονάδων μικρού και μεσαίου μεγέθους στην περιφέρεια. Την περίοδο 1978-1984 παρατηρείται μικρή μόνο αύξηση του αριθμού των μονάδων, μειώθηκε ο αριθμός των απασχολούμενων, με ταυτόχρονη αύξηση της μέσης ιπποδύναμης ανά εργαζόμενο.

Αντίθετα, την τελευταία δεκαετία ο παραδοσιακός κλάδος της Βυρσοδεψίας αντιμετωπίζει σειρά προβλημάτων που οδήγησαν στη σταδιακή συρρίκνωσή του, τόσο σε αριθμό μονάδων, όσο και σε παραγωγική δυναμικότητα. Πλέον ευνοϊκοί τόποι εγκατάστασης παραμένουν το λεκανοπέδιο της Αττικής, η Θεσσαλονίκη, η Πάτρα και η Κρήτη. Τα νησιά, ιδίως εκείνα του Ανατολικού Αιγαίου, όπου ήταν συγκεντρωμένο το 1/3 του δυναμικού της βιομηχανίας δέρματος, δεν άντεξαν στη δοκιμασία νέων πρακτικών και δυνατοτήτων, έχασαν το δυναμισμό τους και τη συμμετοχή τους στην παραγωγική δραστηριότητα. Έτσι, από τα απογραφέντα, το έτος 1984, 374 καταστήματα με 2348 εργαζόμενους (Πηγή : ΕΣΥΕ), στην πλέον πρόσφατη απογραφή του Υπουργείου Εργασίας φέρονταν να συνεχίζουν να λειτουργούν συνολικά 155 μονάδες, που απασχολούν μόλις 1309 εργαζόμενους, αρκετές από τις οποίες, ιδιαίτερα στην περιφέρεια, παρήγαγαν δέρμα εποχιακά. Η συρρίκνωση του υποκλάδου συνεχίστηκε και κατά την τελευταία διετία, όπως άλλωστε αναμενόταν, με αποτέλεσμα τη διακοπή της λειτουργίας τουλάχιστον τεσσάρων (4) μεγάλων μονάδων [65].

II.2.1.1.3 *Προοπτικές Κλάδου στην Ελλάδα*

Η πορεία του υποκλάδου της Βυρσοδεψίας, όσο και του κλάδου Δέρματος στο σύνολό του είναι φθίνουσα σε Εθνικό Επίπεδο, αλλά και Κοινοτικό επίπεδο. Οι παραγωγικές μονάδες που απέμειναν συνεχίζουν να διαθέτουν τον απαραίτητο δυναμισμό για την παγίωση της επιβιώσής του και αειφόρο ανάπτυξή του, εφόσον αντιμετωπισθούν τα υπάρχοντα προβλήματα με τις απαραίτητες διορθωτικές συντονισμένες παρεμβάσεις. Χαρακτηριστικό στοιχείο του δυναμισμού του υποκλάδου είναι το γεγονός ότι κατορθώνει να πραγματοποιεί εξαγωγές που φθάνουν έως και 20% της παραγωγής κατεργασμένων δερμάτων, από τις οποίες περίπου 58% απορροφάται από τις αγορές της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Κάποια από τα προβλήματα που αντιμετωπίζει ο υποκλάδος είναι τα εξής [65]:

- ✓ Ο τεχνολογικός εξοπλισμός των υφιστάμενων μονάδων χαρακτηρίζεται από χαμηλό βαθμό αξιοποίησής του και μηδαμινή συμβολή στη μείωση και έλεγχο της ρύπανσης παρά τις σημαντικές διεθνείς εξελίξεις σε αυτό τον τομέα.
- ✓ Η περιβαλλοντική διαχείριση αποτελεί και τον κυριότερο παράγοντα για την επιβίωση και ανάπτυξη του υποκλάδου, καθώς και η έκδοση άδειας λειτουργίας και επέκτασης υπόκεινται σε περιβαλλοντικούς όρους. Το σύνολο των υφιστάμενων μονάδων στην Αττική και στη Θεσσαλονίκη στερούνται των απαραίτητων χώρων για την υλοποίηση εγκατάστασης αντιρρυπαντικών τεχνολογιών, το δε λειτουργικό και

πάγιο κόστος αυτών των εγκαταστάσεων σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να αντιμετωπισθεί από μικρές και μεσαίες μονάδες.

- ✓ Η καθυστέρηση της εκσυγχρονιστικής διαδικασίας, που γίνεται επιτακτικότερη την τελευταία πενταετία και οφείλεται κατά ένα μέρος στην αρνητική ψυχολογία του υποκλάδου κατά την τελευταία εικοσιπενταετία.
- ✓ Η άμβλυνση των εγγενών αδυναμιών που οφείλονται στο μικρό μέγεθος της πλειονότητας των υφιστάμενων μονάδων να επιτευχθεί μόνο με τη δημιουργία κοινοπραξιών στους νέους χώρους εγκατάστασης των μονάδων.

Ο εκσυγχρονισμός και η στρατηγική ανασύνταξης του υποκλάδου της Βυρσοδεψίας, που θεωρείται αναπόφευκτος και αναγκαίος για την επιτυχή μεταφορά και λειτουργία των μονάδων στη Βοιωτία και στη Σίνδο, αποτελούν σημαντικούς αναπτυξιακούς στόχους.

Π.2.1.2 Διαδικασίες Παραγωγής Δέψης Δέρματος

Μια απλοποιημένη καταγραφή των παραγωγικών διαδικασιών περιλαμβάνει δέκα παραγωγικές φάσεις, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες δοκιμών διαδικασιών (Σχήμα Π.2).

Π.2.1.2.1 Παραγωγή ετοιμών επανοδερμάτων βοοειδών

Η επεξεργασία του δέρματος σε όλα τα βυρσοδεψεία που παράγουν επανοδέρματα βοοειδών διακρίνεται σε τρεις φάσεις [65]:

✓ ΣΤΑΔΙΑ «ΝΕΡΩΝ»: Τα στάδια «νερών» περιλαμβάνουν το σύνολο των διαδικασιών με τις οποίες επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από το δέρμα των ξένων συστατικών (ακαθαρσίες, κρέατα, τρίχες) και η προετοιμασία του για τις επόμενες παραγωγικές διαδικασίες:

- ΜΑΛΑΚΩΜΑ: Κατά τη διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται η ενυδάτωση των δορών σε βαρέλες (ΕΙΚΟΝΑ Π.7), καθώς και η απομάκρυνση ξένων σωμάτων (ακαθαρσίες, άλατα κ.α.). Οι δορές φορτώνονται σε βαρέλες μαλακώματος (ΕΙΚΟΝΑ Π.8) ώστε να επιτευχθεί η επανύγραυσή τους, το πλύσιμο για απομάκρυνση ακαθαρσιών, καθώς και η προετοιμασία τους για τα επόμενα υγρά στάδια, με την προσθήκη και των απαραίτητων για αυτό σκοπό χημικών υλικών, όπως διαβρέκτες ή ήπια αλκαλικά μέσα.
- ΑΣΒΕΣΤΩΜΑ: Σε αυτό το στάδιο προετοιμάζονται οι δορές για την κατεργασία, αφαιρούνται η τρίχα, τα λίπη, μέρος του υποδόριου ιστού, η ελασίνη, καθώς και άλλες σκληροπρωτεΐνες.
- ΑΠΟΣΑΡΚΩΣΗ (ΞΕΛΕΣΑΣΜΑ): Η απομάκρυνση του λιπώδους υποδόριου ιστού ολοκληρώνεται μηχανικά με τη

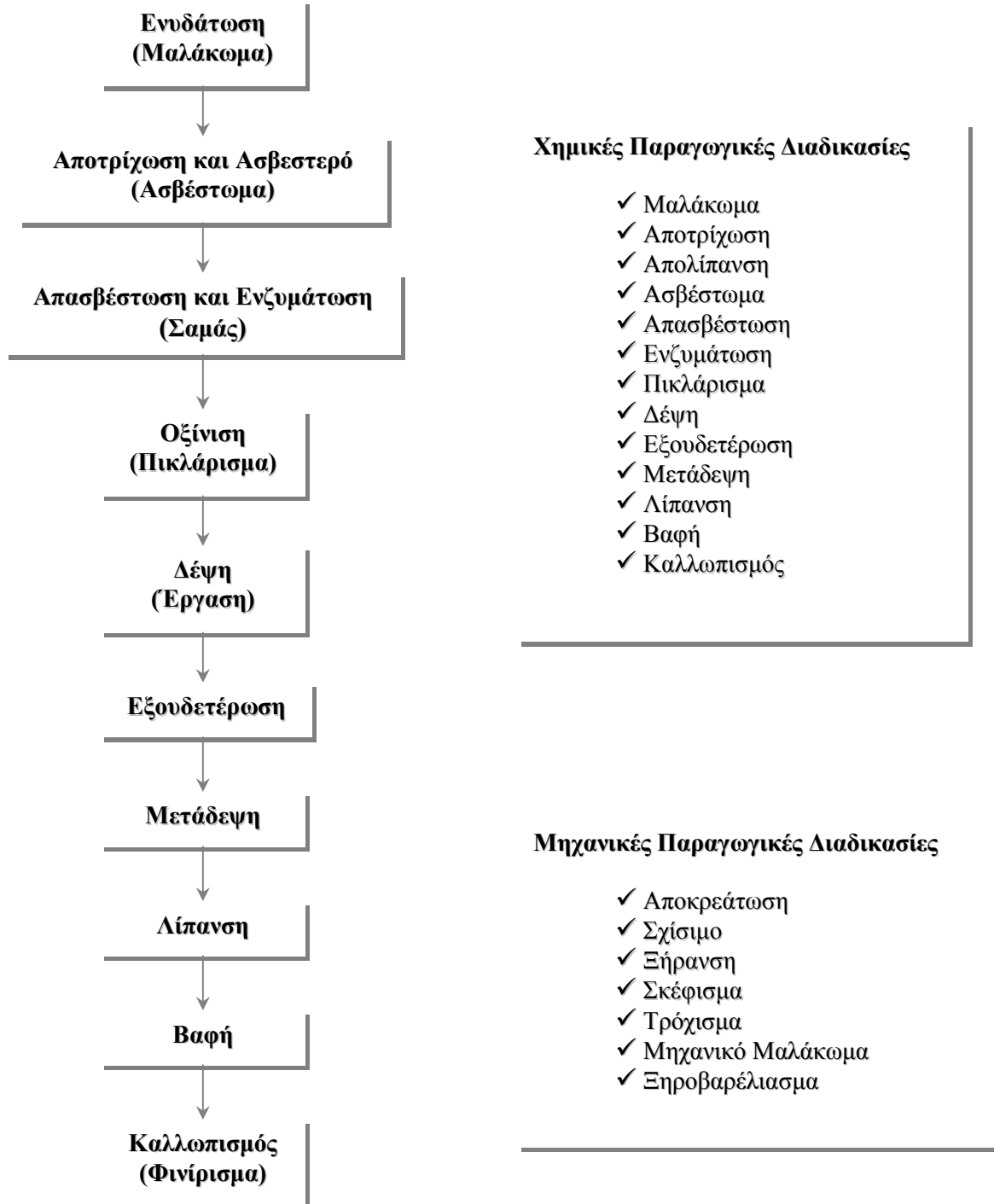


ΕΙΚΟΝΑ Π.8: ΒΑΡΕΛΕΣ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ



ΕΙΚΟΝΑ Π.7: ΦΟΡΤΩΣΗ ΔΟΡΩΝ

βοήθεια βαριάς μηχανής (ξελεσάστρα), παράγονται δε στερεά απόβλητα (λέσια). Ακολουθεί νέα ζύγιση των δορών, για τον προσδιορισμό του Λευκού Βάρους (Λ.Β.). Μετά το στάδιο αυτό η δορά ονομάζεται «ψίλα».



ΣΧΗΜΑ Π. 2: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ

- ΑΠΑΣΒΕΣΤΩΣΗ – ΕΝΖΥΜΑΤΩΣΗ: Κατά την απασβέστωση-ενζυμάτωση επιτυγχάνεται η ομαλή και σταδιακή επαναφορά του πλέγματος των ινών του κολλαγόνου στην αποδιογκωμένη αρχική τους κατάσταση, αφού προηγηθεί η έκπλυσή τους. Στη συνέχεια ακολουθεί ο καθαρισμός της στοιβάδας του προσώπου των δωρών με την επίδραση ενζυματικών σκευασμάτων.
 - ΠΙΚΛΑΡΙΣΜΑ: Με το πικλάρισμα επιτυγχάνεται καταρχήν η οξίνιση των δωρών με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας θεικού και μυρμηκικού οξέος και η συμπλήρωση της απασβέστωσης και προετοιμασία των ψιλών για τη δέψη του χρωμίου.
 - ΔΕΨΗ ΧΡΩΜΙΟΥ: Το δέρμα αποκτά σειρά από επιθυμητές ιδιότητες και άλλες αντοχές. Μετά τη δέψη, οι δωρές επονομάζονται διεθνώς «wet-blue» (χρωμοδέψες).
 - Στοιβάσμα: Οι χρωμοδέψες ξεφορτώνονται από τις βαρέλες της κατεργασίας, στοιβάζονται σε ξύλινους υποδοχείς, όπου παραμένουν για τουλάχιστον 24 ώρες, ενώ ακολουθεί διαλογή τους κατά ποιότητα, ανάλογα με τον τύπο του επιθυμητού τελικού προϊόντος.
 - ΑΠΟΣΤΡΑΓΓΙΣΗ – ΣΧΙΣΙΜΟ: Οι δέψες αποστραγγίζονται με τη βοήθεια βαριάς μηχανής (Ξεζουμιστήρα) ή αποθηκεύονται χωρίς να στραγγιστούν σαν δεψασμένες δωρές (wet-blue). Στη συνέχεια αποκόπτονται με μαχαίρια χειρός τυχόν άχρηστα μέρη της δέψας (ξάκρισμα). Ακολουθεί το σχίσιμο της δέψας, δηλαδή η οριζόντια διχοτόμηση ως προς το πάχος της δέψας κατά μήκος της σπονδυλικής στήλης του ζώου, με τη βοήθεια βαριάς σχιστικής μηχανής, χωρίζεται δε η κάθε δέψα σε κρούτα και δέρμα. Οι κρούτες είτε πωλούνται ως έχουν, ή αφού υποστούν χειρονακτικό καθαρισμό (ξελούρισμα), ακολουθούν την ίδια διαδρομή με τα δέρματα στις υγρές μετεπεξεργασίες.
 - ΣΚΕΦΙΣΜΑ: Τα δέρματα στη συνέχεια ισοπαχύνονται (σκεφίσμα), κατά μήκος, με τη βοήθεια βαριάς σκεφιστικής μηχανής ακριβείας, αφού κοπούν – συνήθως – εγκάρσια σε δύο ημιδέρματα (αριστερή και δεξιά μάντα).
- ✓ ΣΤΑΔΙΑ ΛΑΔΩΜΑΤΩΝ: Πρόκειται για το σύνολο των υγρών μετεπεξεργασιών των δερμάτων σε βαρέλες, με τις οποίες επιτυγχάνεται η βαφή και λίπανση του δέρματος, ενώ αποδίδονται σε αυτό, με την προσθήκη κατάλληλων φυτικών εκχυλισμάτων ή/και τεχνητών δεψικών ουσιών, πολλές από τις επιθυμητές οργανοληπτικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.
- ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΚΑΙ ΕΚΠΛΥΣΕΙΣ: Αρχικά, τα δέρματα ζυγίζονται για τον προσδιορισμό του βάρους σκεφισμένων ή του βάρους των δερμάτων CRUST και καταμετρούνται καθώς φορτώνονται στις βαρέλες. Για τα λαδώματα, οι θεωρητικές ποσότητες των προστιθέμενων σε αυτό το στάδιο βοηθητικών υλών υπολογίζονται με βάση το βάρος σκεφισμένου. Οι χρωμοδέψες αρχικά εκπλένονται και στη συνέχεια σε νέο λουτρό προστίθενται αλκαλικές βοηθητικές ύλες για την επαναφορά του pH των δεψών σε ασθενώς όξινες περιοχές. Η χρονική διάρκεια της εξουδετέρωσης ποικίλει ανάλογα με την προηγηθείσα κατεργασία και τον τύπο του τελικού προϊόντος. Ακολουθεί έκπλυση με ανοιχτές τις βαλβίδες.
 - ΜΕΤΑΔΕΨΗ: Η μετάδεψη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το χαρακτήρα του τελειωμένου δέρματος, ειδικότερα σε ότι αφορά την πληρότητα, την συνοχή του προσώπου κλπ. Τα υλικά της μετάδεψης, είναι οι τεχνητές οργανικές ουσίες αντικατάστασης, ρητίνες και φυσικές δεψικές ουσίες.
 - ΒΑΦΗ – ΛΙΠΑΝΣΗ: Από αυτή τη φάση ξεκινάει η διαδικασία του λεγόμενου «υγρού καλλωπισμού», όπου θα δοθεί στη δέψα το επιθυμητό χρώμα και μαλακότητα. Η ποιότητα βαφής επηρεάζεται τόσο από τις συνθήκες της βαφής όσο και η επιλογή των χρωστικών ουσιών. Σκοπός της λίπανσης είναι να διαχωρίσει τις ίνες της δέψας, επικαλύπτοντας αυτές με μία λιπαρή επίστρωση, που μειώνει τις τριβές μεταξύ τους και διευκολύνει την κινητικότητα του πλέγματος. Έτσι, το δέρμα αποκτά την

- επιθυμητή τρυφερότητα και μαλακότητα, ενώ ενισχύεται η αντίσταση στη διάσχιση, η εκτατότητά του και η αντίστασή του στο νερό.
- ΣΤΕΡΕΩΣΗ: Η στερέωση των χρωστικών, των λιπαντικών και των άλλων βοηθητικών ουσιών στο πλέγμα του δεγασμένου κολλαγόνου. Μετά τη στερέωση ακολουθεί έκπλυση τουλάχιστον για 10 λεπτά. Ακολουθεί στοίβαγμα των δερμάτων σε παλέτες για τουλάχιστον 16 ώρες. Τα δέρματα, μετά το λάδωμα, αποστραγγίζονται και λειαίνονται με τη βοήθεια ειδικής μηχανής, ενώ είναι πλέον έτοιμα για την ξήρανσή τους. Μετά την ξήρανση τα δέρματα αποθηκεύονται είτε προωθούνται για τον τελικό καλλωπισμό.
 - ✓ ΚΑΛΛΩΠΙΣΜΟΣ (ΦΙΝΙΡΙΣΜΑ): Τα δέρματα στη συνέχεια καλλωπίζονται, σύμφωνα με τον τύπο του τελικού προϊόντος, με την εφαρμογή σειράς επιφανειακών διαδικασιών, χημικών ή/και μηχανικών, που αποβλέπουν στην κάλυψη ελαττωμάτων, την απόδοση της τελικής απόχρωσης και των απαιτούμενων αντοχών στη χρήση, ενώ το δέρμα καθίσταται ελκυστικό στην εμφάνιση και αφή (οργανοληπτικά χαρακτηριστικά). Μηχανικές διεργασίες συνήθεις στην παραγωγή έτοιμων δερμάτων είναι το ξηροβαρέλιασμα, το τρόχισμα, με κατάλληλη μηχανή, δηλαδή η μερική και ακριβής αφαίρεση μέρους της στοιβάδας προσώπου του δέρματος. Το σταμπάρισμα των δερμάτων με πρότυπες πλάκες σε κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση, το σιδέρωμα, η επικάλυψη με φύλλο, είναι μερικές από τις δόκιμες μεθόδους που ενδεικτικά μόνο αναφέρονται, καθότι αποτελούν αντικείμενο συνεχών νεωτερισμών με την εισαγωγή νέων τύπων που υπαγορεύονται από τη σύγχρονη μόδα, όπως πρόσφατα η χρήση κεριών και λαδιών για την παραγωγή αντίστοιχων τύπων ετοιμών δερμάτων. Τα δέρματα είναι πλέον «έτοιμα» για την περαιτέρω προώθησή τους στη μετρητική μηχανή, συσκευασία και πώλησή τους.

II.2.1.2.2 Παραγωγική Διαδικασία Αρνοδερμάτων

Τα πακέτα των ακατέργαστων ανοίγονται, τα αρνοδέρματα καθαρίζονται με την κοπή των κεφαλιών και διαλέγονται σε παρτίδες. Τα επόμενα στάδια είναι τα ακόλουθα [65]:

- ✓ ΑΠΟΣΑΡΚΩΣΗ: Γίνεται μηχανική απομάκρυνση του λιπώδους υποδόριου ιστού με κατάλληλη μηχανή (Αποσαρκωτική).
- ✓ ΑΠΟΜΑΛΛΩΣΗ – ΠΛΥΣΙΜΟ ΜΑΛΛΙΟΥ: Γίνεται άλειμμα των αρνοδερμάτων από τη σάρκα με αποτριχωτικό μίγμα με τη βοήθεια ειδικής μηχανής καταιονισμού. Μετά το μαλλί αφαιρείται μηχανικά με ειδική μηχανή (Απομαλλωτική - Ξεμαλιάστρα). Οι σύγχρονες μηχανές είναι εφοδιασμένες με ψεκαστήρες νερού για την ταυτόχρονη έκπλυση των αρνοδερμάτων με νερό.
- ✓ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΥΠΟΛΕΙΠΟΜΕΝΟΥ ΜΑΛΛΙΟΥ – ΠΛΥΣΙΜΟ ΑΡΝΟΔΕΡΜΑΤΩΝ: Οι απομαλλωμένες ψίλες φορτώνονται σε ανέμες, ή στις πλέον σύγχρονες «μπετονιέρες» και «κοκτελιέρες», όπου με ελάχιστη μηχανική κίνηση και με την προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας θειούχου νατρίου, καταστρέφεται το μαλλί που παραμένει στους θύλακες του υποστρώματος. Ακολουθούν εκπλύσεις με ελάχιστη μηχανική κίνηση και οι ψίλες ξεφορτώνονται.
- ✓ ΑΠΟΔΙΟΓΚΩΣΗ – ΕΝΖΥΜΑΤΩΣΗ: Οι ψίλες αποδιογκώνονται με την προσθήκη συνήθως θειικού αμμωνίου, ή οργανικών οξέων. Η μηχανική κίνηση είναι ήπια και τα δέρματα αφήνονται όλο το βράδυ μέσα στο λουτρό. Στη συνέχεια οι ανέμες αδειάζουν, οι ψίλες εκπλύνονται και προστίθεται εκ νέου νερό, ενώ διοχετεύεται ατμός στα κενά τοιχώματα της ανέμης.
- ✓ ΑΠΟΛΙΠΑΝΣΗ: Η απολίπανση μπορεί να γίνει σε διάφορες φάσεις της παραγωγής με τη βοήθεια μη ιονικών τασιενεργών.
- ✓ ΠΙΚΛΑΡΙΣΜΑ: Το λουτρό του «πικλαρίσματος» δεν ξεπερνάει, συνήθως το 100% επί του λευκού βάρους και χρησιμοποιούνται χλωριούχο νάτριο και θειικό οξύ. Η διάρκεια της

διαδικασίας είναι περίπου τέσσερις ώρες. Σε πολλές περιπτώσεις η απολίπανση γίνεται μετά το πικλάρισμα με τη χρήση μη-ιονικών τασιενεργών, με τους εξής τρόπους:

- Σε νέο λουτρό προστίθεται χλωριούχο νάτριο και μετά φορτώνονται τα πικλαρισμένα δέρματα. Στη συνέχεια προστίθενται λιπαρή αλκοόλη ή αλκύλ-πολυγλυκόλαιθερα. Ακολουθεί η αφοξίνιση και κατόπιν η προσθήκη όξινου ανθρακικού νατρίου. Η βαρέλα στραγγίζει και ακολουθεί έκπλυση, δύο φορές με νερό και τασιενεργό.
- Σε νέο λουτρό προστίθεται μυρμηκικό νάτριο, όξινο ανθρακικό νάτριο και μη-ιονικό τασιενεργό. Μετά την καλή ανάμειξη του μπάνιου, φορτώνονται τα πικλαρισμένα αρνιά. Ακολουθεί η προσθήκη τροποποιημένης χημικά γλουταρδιαλδεΐδης. Η βαρέλα αδειάζει και ακολουθούν εκπλύσεις με ανοιχτές τις βαλβίδες με νερό. Ανάλογα με τη λιπαρότητα των αρνοδερμάτων μπορούν να ακολουθήσουν και 1-2 εκπλύσεις με την προσθήκη μη-ιονικού τασιενεργού.
- ✓ ΔΕΨΗ ΧΡΩΜΙΟΥ: Εφόσον η απολίπανση έχει γίνει αμέσως μετά την ενζυμάτωση και η δέψη χρωμίου θα γίνει με στο ίδιο λουτρό με το πικλάρισμα. Στη συνέχεια ακολουθούν εκπλύσεις. Εφόσον η απολίπανση γίνει μετά το πικλάρισμα, η συμβατική δέψη χρωμίου στα σύγχρονα βυρσοδεψεία γίνεται σε νέο λουτρό μετά από επανοξίνιση σε λουτρό που περιέχει χλωριούχο νάτριο, θειικό οξύ και μυρμηκικό οξύ ή και χωρίς επανοξίνιση. Σαν δεψική ύλη χρησιμοποιείται βασικό θειικό χρώμιο σε σκόνη. Η δέψη χρωμίου διαρκεί 4-6 ώρες και η βασικοποίηση γίνεται συχνά με όξινα ανθρακικό νάτριο. Στη συνέχεια ακολουθούν εκπλύσεις.
- ✓ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ – ΕΚΠΛΥΣΕΙΣ: Χρησιμοποιούνται αλκαλικά προϊόντα όπως όξινο ανθρακικό νάτριο.
- ✓ ΒΑΦΗ - ΜΕΤΑΔΕΨΗ - ΛΙΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΕΚΠΛΥΣΕΙΣ: Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται όξινες χρωστικές, άμεσες και βασικές, αμμωνία, τεχνητές και φυσικές δεψικές ύλες, φυσικές και συνθετικές σουλφουρωμένες και μη σουλφουρωμένες λιπαντικές ύλες.

II.2.1.2.3 Παραγωγική Διαδικασία Επεξεργασίας Αιγοδερμάτων

Τα πακέτα των ακατέργαστων δερμάτων ανοίγονται, τα αιγοδέρματα καθαρίζονται (κόβονται τα κεφάλια) και διαλέγονται κατά μέγεθος. Στη συνέχεια ακολουθούν [65]:

- ✓ ΠΡΟΜΑΛΑΚΩΜΑ – ΜΑΛΑΚΩΜΑ: Τα ακατέργαστα μαλακώνονται σε υδατικά λουτρά σε ανέμες, μπετονιέρες ή «κοκτελιέρες», με την προσθήκη τασιενεργών. Ακολουθούν εκπλύσεις και τα μαλακωμένα αιγοδέρματα ξεφορτώνονται.
- ✓ ΑΠΟΤΡΙΧΩΣΗ – ΑΣΒΕΣΤΕΡΟ: Η αποτρίχωση γίνεται με την καταστροφή και πολτοποίηση της τρίχας σε ιδιαίτερα δραστικές συνθήκες. Έτσι, χρησιμοποιείται ποσότητα θειούχου νατρίου και υδράσβεστου.
- ✓ ΑΠΟΣΑΡΚΩΣΗ: Αποτελεί συνήθη πρακτική στα ελληνικά βυρσοδεψεία η αποσάρκωση να γίνεται με αποσαρκωτική μηχανή μετά το ασβέστωμα. Ακολουθεί ζύγιση (Λευκό Βάρος).
- ✓ ΑΠΑΣΒΕΣΤΩΣΗ – ΕΝΖΥΜΑΤΩΣΗ: Για την απασβέστωση χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά θειικό αμμώνιο, ενώ υπάρχει και η δυνατότητα χρήσης και οργανικών απασβεστωτικών μέσων σε συνδυασμό με ενζυματικά προϊόντα πλούσια σε αμμωνιακά άλατα.
- ✓ ΠΙΚΛΑΡΙΣΜΑ: Σύμφωνα με τη σύγχρονη συμβατική μεθοδολογία, η δέψη χρωμίου λαμβάνει χώρα σε νέο λουτρό με την προσθήκη νέας ποσότητας χλωριούχου νατρίου. Το πικλάρισμα γίνεται με την προσθήκη επαρκών ποσοτήτων χλωριούχου νατρίου και τη χρήση θειικού οξέος. Τα αιγοδέρματα «πικλέ» ξεφορτώνονται για διαλογή και ζυγίζονται. Για τη συμβατική δέψη χρωμίου σε νέο λουτρό προστίθεται επαρκής ποσότητα χλωριούχου νατρίου χρησιμοποιείται δε βασικό θειικό χρώμιο που περιέχει άλατα συγκάλυψης όπως προηγουμένως.

- ✓ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ – ΕΚΠΛΥΣΕΙΣ: Επιτυγχάνεται με τη χρήση διάφορων ανόργανων και οργανικών μέσων αποξίνισης, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί βόρακας ή κolloειδές πυριτικό νάτριο.
- ✓ ΒΑΦΗ - ΜΕΤΑΔΕΨΗ – ΛΙΠΑΝΣΗ: Σε αυτή τη φάση χρησιμοποιούνται φυτικές δευτικές ύλες, χρωστικές όξινες ή βασικές λιπαντικές ύλες, συνθετικές τανίνες και αμμωνία. Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι για την παραγωγή καστοριού είναι απαραίτητο το ενδιάμεσο στέγνωμα ή/και ο υγρός τροχός – όπου υπάρχει – πριν την τελική βαφή και λίπανση.

II.2.1.2.4 Παραγωγική Διαδικασία Επεξεργασίας Χοιρινών Δερμάτων

Οι κυριότερες από τις διαφοροποιήσεις των χοιρινών από τις δορές άλλης ζωικής προέλευσης είναι η εξής [65]:

- ✓ Το περιεχόμενο φυσικό λίπος στον υποδόριο ιστό των χοιρινών ακατέργαστων δερμάτων πρέπει να αφαιρεθεί με μηχανικές διαδικασίες.
- ✓ Οι ρίζες του τριχωτού των χοιρινών έχουν μεγαλύτερη διάμετρο και βάθος από άλλες α' ύλες που προσδίδει ειδική μορφολογία στη στοιβάδα προσώπου και απαιτεί εξειδικευμένη πρακτική κατά την αποτρίχωση.
- ✓ Η δομή του πλέγματος των ινών του κολλαγόνου και η πυκνότητα του τριχωτού των χοιρινών δερμάτων διαφέρει σημαντικά ανά θέση ή περιοχή του δέρματος.
- ✓ Η ηλικία του ζώου μπορεί να αποτελεί και την αιτία για την εμφάνιση σημαντικών αλλαγών στην ινώδη δομή και ιδιότητες του πλέγματος σε μεγάλο βαθμό και την έκταση.

Τα υγράλατα ακατέργαστα δέρματα καταρχήν καθαρίζονται με την απομάκρυνση της κοιλιάς και της περιοχής της ουράς και στη συνέχεια ακολουθούν τα εξής παραγωγικά στάδια:

- ✓ ΣΚΕΦΙΣΜΑ: Τα ελληνικά βυρσοδεψεία παραγωγής χοιρινών δερμάτων έχουν υιοθετήσει σαν πρότυπη πρακτική το σκέφισμα των υγραλάτων ακατέργαστων χοιρινών δερμάτων από τη σάρκα με τη χρήση σκεφιστικών μηχανών για την απομάκρυνση όσο το δυνατόν νωρίτερα μεγάλου μέρους του λιπώδους υποδόριου ιστού. Στην περίπτωση που τα χοιρινά υγράλατα δεν «σκεφισθούν» πριν το μαλάκωμα, «ζύνονται» μετά το μαλάκωμα.
- ✓ ΜΑΛΑΚΩΜΑ – ΞΥΣΙΜΟ: Τα υγράλατα ακατέργαστα χοιρινά δέρματα φορτώνονται σε υδατικό λουτρό. Η βαρέλα στραγγίζεται και τα μαλακωμένα χοιρινά δέρματα, εάν δεν έχουν ήδη «σκεφισθεί», «ζύνονται» με ειδική αποσαρκωτική μηχανή.
- ✓ ΑΠΟΛΙΠΑΝΣΗ: Μετά το «ξύσιμο», τα μαλακωμένα δέρματα φορτώνονται στη βαρέλα απολίπανσης, με την προσθήκη τασιενεργών σε αλκαλικό περιβάλλον. Γυρίζουν για μία ώρα, παραμένουν κατά τη διάρκεια της νύχτας στη βαρέλα με περιοδικό γύρισμα και στη συνέχεια η βαρέλα στραγγίζεται. Ακολουθεί έκπλυση σε νέο μπάνιο και νέο στράγγισμα της βαρέλας.
- ✓ ΑΠΟΤΡΙΧΩΣΗ – ΑΣΒΕΣΤΕΡΟ: Τα δέρματα φορτώνονται σε υδατικό λουτρό, ενώ προστίθενται ικανές ποσότητες όξινου θειούχου νατρίου και κατάλληλου τασιενεργού. Τα δέρματα γυρίζουν για περίπου 90 λεπτά, μένουν τη νύχτα στη βαρέλα και στη συνέχεια η βαρέλα στραγγίζεται. Ακολουθούν τουλάχιστον δύο εκπλύσεις με νερό κάθε φορά και στράγγισμα, αντίστοιχα.
- ✓ ΑΠΟΣΑΡΚΩΣΗ – ΣΧΙΣΙΜΟ: Τα δέρματα πρέπει ξανά να αποσαρκωθούν με τη βοήθεια αποσαρκωτικής μηχανής. Η αποσάρκωση μπορεί να γίνει και μετά την επανασβέστωση.
- ✓ ΕΠΑΝΑΣΒΕΣΤΩΣΗ: Τα ξελεσασμένα και σχισμένα δέρματα ζυγίζονται και φορτώνονται σε νέο λουτρό επανασβέστωσης (25% νερό, 30°C), όπου προστίθεται νέα ποσότητα υδράσβεστου και τασιενεργού. Τα δέρματα παραμένουν στη βαρέλα τη νύχτα και τις επόμενες τρεις ημέρες. Η βαρέλα στραγγίζεται και ακολουθούν εκπλύσεις, τουλάχιστον δύο φορές.
- ✓ ΑΠΑΣΒΕΣΤΩΣΗ – ΕΝΖΥΜΑΤΩΣΗ: Τα δέρματα φορτώνονται σε υδατικό λουτρό και στη συνέχεια προστίθεται θειικό αμμώνιο ή χλωριούχο αμμώνιο, ή χλωριούχο αμμώνιο και

υδροχλωρικό οξύ. Επίσης, στο λουτρό της απασβέστωσης προστίθεται ικανή ποσότητα τασιενεργού και μεταθειώδους νατρίου για την οξειδωση των θειούχων. Ακολουθεί έκπλυση με νερό.

- ✓ ΠΙΚΛΑΡΙΣΜΑ – ΔΕΨΗ ΧΡΩΜΙΟΥ: Σε νέο λουτρό προστίθεται χλωριούχο νάτριο. Στη συνέχεια προστίθεται τασιενεργό και τα δέρματα γυρίζουν, πριν προστεθούν μυρμηκικό οξύ και θειικό οξύ. Μετά την προσθήκη των οξέων τα δέρματα γυρίζουν και προστίθεται βασικό θειικό χρώμιο σε σκόνη, που περιέχει άλατα συγκάλυψης. Η βασικοποίηση γίνεται με αλκαλικά μέσα (όξινο ανθρακικό νάτριο).
- ✓ ΣΚΕΦΙΣΜΑ: Η ισοπάχυνση των χοιρινών χρωμοδεσμών αποτελεί ουσιαστική μηχανική διαδικασία για την απόδοση των τελικών ιδιοτήτων των ετοιμών χοιρινών δερμάτων. Έτσι, το σκέφισμα γίνεται από τη σάρκα και από το πρόσωπο, ενώ για καστόρια ενδεχομένως να είναι απαραίτητο και το υγρό τρόχισμα. Η ισοπάχυνση γίνεται κατά μήκος και εγκάρσια προς την επιφάνεια του δέρματος με εναλλασσόμενη φορά εισαγωγής του δέρματος στην μηχανή.
- ✓ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ – ΕΚΠΛΥΣΕΙΣ: Τα σκεφισμένα δέρματα φορτώνονται στις βαρέλες λαδώματος σε λουτρό με την προσθήκη μη-ιονικού τασιενεργού. Στη συνέχεια μπορεί να ακολουθήσουν ανάλογα με τον τύπο του τελικού προϊόντος οι εξής διαδικασίες:
 - *Φόδρες*: Εξουδετέρωση σε νέο λουτρό με την προσθήκη μυρμηκικού νατρίου, τεχνητής δεσμικής ύλης εξουδετέρωσης. Η βαρέλα στραγγίζεται και ακολουθεί εξουδετέρωση σε νέο λουτρό με την προσθήκη συνθετικών τανινών εξουδετέρωσης, μυρμηκικού νατρίου, όξινου και έκπλυση με νερό.
 - *Φορματικά - Επανάδεψη Χρωμίου*: Γίνεται στο ίδιο μπάνιο με την προσθήκη νερού, με τεχνητές χρωμιούχες δεσμικές ύλες και θειικό χρώμιο, με την προσθήκη δικαρβοξυλικών οξέων για μεγιστοποίηση της στερέωσης και εξάντλησης των λουτρών και θειωμένης λιπαντικής ύλης. Τα δέρματα στη συνέχεια αφήνονται στο λουτρό της επανάδεψης ολόκληρη τη νύχτα. Την άλλη ημέρα προστίθεται ανθρακικό νάτριο. Η εξουδετέρωση διαρκεί για δύο ώρες, ακολουθεί δε καλή έκπλυση.
- ✓ ΜΕΤΑΔΕΨΗ - ΒΑΦΗ - ΛΙΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΕΚΠΛΥΣΕΙΣ: Η μετάδεψη, βαφή και λίπανση ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του τελικού προϊόντος. Έτσι, για την παραγωγή φόδρας, η μετάδεψη και βαφή γίνεται συνήθως σε νέο λουτρό, με την προσθήκη ναφθαλικών συνθετικών δεσμικών υλών, όξινων χρωστικών και φυτικών δεσμικών υλών και διαρκεί περίπου μία ώρα. Η βαρέλα στραγγίζεται και σε νέο λουτρό γίνεται η λίπανση με θειωμένες λιπαντικές ύλες και ωμό ποδέλαιο για επιφανειακή λίπανση. Η λίπανση διαρκεί περίπου μία ώρα συμπεριλαμβανομένης της στερέωσης σε μυρμηκικό οξύ. Η βαρέλα στραγγίζεται και τα δέρματα εκπλύνονται με κρύο νερό.
- ✓ ΞΗΡΑΝΣΗ – ΚΑΛΛΩΠΙΣΜΟΣ: Η ξήρανση των χοιρινών δερμάτων γίνεται καταρχήν με κρέμασμα στον αέρα. Στη συνέχεια ξηροβαρελιάζονται και τελαρώνονται για την τελική ξήρανση. Ανάλογα με τον τύπο του τελικού προϊόντος τα στεγνά δέρματα τροχίζονται ή βάφονται με χρώματα ανιλίνης. Για τα χοιρινά nubuk, μετά το τελάρωμα ακολουθεί τρόχισμα από τη σάρκα και στη συνέχεια από το πρόσωπο. Σε γενικές γραμμές ο καλλωπισμός των χοιρινών δερμάτων συνίσταται σε μηχανικές παρά σε χημικές διαδικασίες.

II.2.1.2.5 Κατανάλωση Νερού

Οι εκτιμήσεις των συνολικών αναλώσεων νερού για την παραγωγή δέρματος που υπάρχουν στη διεθνή βιβλιογραφία παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις, ενώ δεν είναι πάντοτε συνεπείς με τη βιομηχανική πρακτική. Η διασπορά των αντίστοιχων μεγεθών για τις ανάγκες και αναλώσεις νερού ανά είδος πρώτης ύλης και ανά παραγωγικό στάδιο είναι εμφανώς ανάλογη των ανωτέρω διακυμάνσεων, ανάλογα με την πηγή από την οποία προέρχονται. Επιπλέον, οι συνεχείς προσπάθειες των βυρσοδεσμών σε παγκόσμια κλίμακα έχουν οδηγήσει στον περιορισμό των αναλώσεων νερού στις απολύτως αναγκαίες ποσότητες,

με την εφαρμογή κατά πρώτο λόγο τεχνολογιών παραγωγής με μικρούς όγκους λουτρών (short-float processes) σε σύγχρονους αντιδραστήρες («μπετονιέρες», «κοκτελιέρες»), ακόμη και σε παραγωγικές διαδικασίες που κάτι τέτοιο φαινόταν ιδιαίτερα δύσκολο (π.χ. ασβεστερό, δέψη αρνιών) και κατά δεύτερο λόγο μέσα από το καλό «νοικοκυριό» και την άρτια οργάνωση των παραγωγικών γραμμών [65].

II.2.1.2.6 Κατανάλωση Βοηθητικών Χημικών Υλών

Τα χαρακτηριστικά των απόνερων των παραγωγικών διαδικασιών εξαρτώνται σχεδόν αποκλειστικά από την αρχική σύσταση των λουτρών και χυμών της κάθε παραγωγικής διαδικασίας, καθώς και από τη δόκιμη τεχνολογία και εγκατεστημένο στην παραγωγική γραμμή μηχανολογικό εξοπλισμό. Συνεπώς, ο πλήρης έλεγχος των χρησιμοποιούμενων για κάθε τύπο παραγωγικής διαδικασίας βοηθητικών χημικών υλών είναι απολύτως απαραίτητος καταρχήν για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων και στη συνέχεια για την επιλογή των κατάλληλων μέτρων για την πρόληψη και περιορισμό της παραγόμενης ρύπανσης. Οι χημικές ύλες που χρησιμοποιούνται στη Βυρσοδεψία μπορούν να διαφέρουν σημαντικά ποιοτικά και ποσοτικά ανάλογα με τη δόκιμη παραγωγική διαδικασία, το πάχος και τον τύπο δέρματος, την προέλευση και τον τρόπο συντήρησης της ακατέργαστης πρώτης ύλης, τη μόδα και τις προτιμήσεις του πελάτη [65].

II.2.1.3 Παραγωγή Υγρών Αποβλήτων

Τα περισσότερα στάδια των διεργασιών που πραγματοποιούνται στα βυρσοδεψία περιλαμβάνουν τη χρήση νερού. Κατά συνέπεια, τα υγρά απόβλητα αποτελούν σημαντικό σημείο προβληματισμού σε σχέση με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η επεξεργασία δέρματος χαρακτηρίζεται από αυξημένο αριθμό (ΠΙΝΑΚΑΣ II.7) και μεγάλες ποσότητες υγρών και στερεών αποβλήτων (ΠΙΝΑΚΑΣ II.6).

ΠΙΝΑΚΑΣ II.6: ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ

ΡΕΥΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ (kg)	ΣΤΕΡΕΑ (ΞΗΡΑ) (kg)
Εισροές		
✓ Υγράλατες Δορές	1000	560
✓ Χημικές Ύλες	521	422
ΣΥΝΟΛΟ ΕΙΣΡΟΩΝ	1521	982
Εκροές		
✓ Έτοιμο Δέρμα	202	192
✓ Παραπροϊόντα & Στερεά Απόβλητα	180	107
✓ Υγρά Απόβλητα	600	51
✓ Οργανικοί διαλύτες στον ατμοσφαιρικό αέρα	-	-
ΣΥΝΟΛΟ ΕΚΡΟΩΝ	982	350

Χαρακτηριστικά στην Ιταλία, τη δεύτερη παραγωγό χώρα προϊόντων δέρματος (περισσότερες από 2500 παραγωγικές μονάδες, 25000 εργαζόμενοι και 600000 ton/y επεξεργασμένες δορές), η ποσότητα των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείων φθάνει τα 40 εκατομμύρια m³/έτος, παρά το γεγονός ότι οι βελτιώσεις στις διεργασίες τα τελευταία χρόνια έχουν ελαττώσει τις τεχνικές ανάγκες για νερό (από 100 L νερού/kg δέρματος σε 12-13) [22].

Τα υγρά απόβλητα (7-15 m³ ανά τόνο ακατέργαστου δέρματος) είναι σύνθετα και αποτελούν ένα από τα πιο δύσκολα προβλήματα των βυρσοδευείων (ΠΙΝΑΚΑΣ Π.8). Τα απόβλητα που προέρχονται από τα στάδια της ενυδάτωσης (μαλακώματος) και του ασβεστερού (ασβεστόματος) αποτελούν το 31% των συνολικών εκροών, ενώ τα υγρά απόβλητα της διεργασίας της δέψης αποτελεί το 11% των συνολικών αποβλήτων. Τα υπόλοιπα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν τα απόβλητα μετάδεσης (25%), τα απόβλητα εκπλύσεων (26%) και τα νερά των μηχανών (7%). Η τυπική συνολική απορροή βυρσοδευείου είναι αλκαλική και χαρακτηρίζεται από υψηλή απαίτηση οξυγόνου και υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα (άλατα χρωμίου, θειούχα, χλωριόντα), αμμωνία και χρώμο, οι οποίοι αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες για κάθε είδους βιολογική επεξεργασία [2, 52].

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.7: ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΤΑΔΙΩΝ ΒΥΡΣΟΔΕΥΣΙΩΝ

ΣΤΑΔΙΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΠΗΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ
Ενυδάτωση (Μαλάκωμα)	Υπερχειλίσεις	Υγρό
Αποτρίχωση και Ασβεστερό (Ασβέστομα)	Χρησιμοποιημένο αλκαλικό υγρό Ιλύς υδρασβέστου	Υγρό Στερεό
Απασβέστωση και Ενζυμάτωση (Σαμάς)	Χρησιμοποιημένο υγρό Νερά εκπλύσεων Χημικές υπερχειλίσεις	Υγρό
Οξίνιση (Πικλάρισμα)	Χρησιμοποιημένα υγρά λουτρών	Υγρό
Δέψη (Εργαση)	Χρησιμοποιημένα υγρά λουτρών Νερά εκπλύσεων	Υγρό
Εξουδετέρωση	Χρησιμοποιημένα υγρά	Υγρό
Μετάδεση	Χρησιμοποιημένα υγρά λουτρών	Υγρό
Λίπανση	Χρησιμοποιημένα υγρά λουτρών	Υγρό
Βαφή	Χρησιμοποιημένα υγρά λουτρών	Υγρό
Καλλωπισμός (Φινίρισμα)	Υπολείμματα Εκλύσεις	Στερεό Αέριο

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.8: ΤΙΜΕΣ ΡΥΠΑΝΤΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΕΚΡΟΩΝ ΒΥΡΣΟΔΕΥΣΕΙΟΥ ΑΝΑ ΤΟΝΟ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΗΣ Α' ΥΛΗΣ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΒΟΔΙΝΑ	ΑΡΝΙΑ	ΚΑΤΣΙΚΙΑ	ΧΟΙΡΙΝΑ	ΚΡΟΥΠΟΝ
Όγκος αποβλήτων (m ³ /tn)	45	90	85	50	40
BOD ₅ (kg/tn)	90	67	120	113	128
COD (kg/tn)	220	204	360	325	309
Στερεά ως SS	140	200	365	180	150
Θειούχα (kg S ²⁻ /tn)	3.8	7.4	7.6	6.3	3.8
Χρώμο (kg Cr ₂ O ₃ /tn)	6.5	16	23.2	6.6	-
Χλωριούχα (kg Cl ⁻ /tn)	163	240	215	180	102

Η παραδοσιακή ενυδάτωση και το ασβέστομα του δέρματος οδηγεί σε περισσότερο από 50% ρύπανση στα βυρσοδευεία. Η υδράσβεστος, σε ανάμειξη με θειούχο νάτριο, χρησιμοποιείται παραδοσιακά για την χαλάρωση του μαλλιού και των τριχών, ή για την διαλυτοποίησή τους σε ένα πολτό. Αυτή η διεργασία είναι υπεύθυνη για το μεγαλύτερο μέρος

του φορτίου COD και του BOD₅ ενός βυρσοδεψείου. Οι οργανικοί ρυπαντές (λιπιδικά συστατικά) προέρχονται από τις δορές (υπολογίζεται ότι οι δορές εμφανίζουν απώλειες 30% της οργανικής ύλης κατά τη διάρκεια του κύκλου εργασίας) ή τροφοδοτούνται κατά τον κύκλο εργασίας (π.χ. τανίνες). Θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικοί ρυπαντές και η διάσπασή τους επίσης δύσκολη. Οι ανόργανοι ρυπαντές αποτελούν το υπόλειμμα των χρησιμοποιημένων χημικών που δεν έχουν απορροφηθεί εντελώς από τις δορές, λόγω της χαμηλής απόδοσης των διεργασιών [2, 7, 52].

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.9: ΒΟΗΘΗΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΤΑΔΙΩΝ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΩΝ

ΣΤΑΔΙΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΒΟΗΘΗΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ
Αποτρίχωση και Ασβεστερό (Ασβέστομα)	Χλωριούχο Ασβέστιο Ασβέστης Θειούχο/Θειώδες/Όξινο θειούχο Νάτριο Πρωτεολυτικά Ένζυμα Μη Ιονικά Απορρυπαντικά
Απασβέστωση και Ενζυμάτωση (Σαμάς)	Θειικό/Χλωριούχο Αμμώνιο Όξινο Θειώδες Νάτριο Μυρμηκικό Οξύ Τριψίνη Ένζυμα
Οξίνιση (Πικλάρισμα)	Θειικό Οξύ Μυρμηκικό Οξύ Χλωριούχο Νάτριο Θειούχο Νάτριο
Δέψη (Εργασία)	Χρωμικό Νάτριο Φυτικές/Συνθετικές Τανίνες Θειικό/Όξικό Νάτριο Βασικό Θειικό Χρώμιο Θειικό/Όξαλικό Οξύ Βόρακας Σόδα/Ποτάσα Διαβρέκτες
Μετάδεψη-Λίπανση-Βαφή	Τανίνες Μυρμηκικό Οξύ Υπεροξειδίο Υδρογόνου Θειούχο Νάτριο Υδροχλωρικό Οξύ Ανθρακικό Αμμώνιο Όξινες Χρωστικές Μεταλλικά Οξειδία Λιπαντικές Ουσίες
Καλλωπισμός (Φινίρισμα)	Γαλακτώματα Αλκαλικών Ρητινών Σύμπλοκα Χρωμίου Τριαιθάνιο Νάφθα/Λινέλαιο Οργανικοί Διαλύτες

Η διεργασία δέψης χρωμίου παράγει επίσης μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων και συνολικής ρύπανσης. Τα απόβλητα που προέρχονται από τα στάδια εκπλύσεων/ενυδάτωσης και ασβεστόματος και τα απόβλητα της διεργασίας δέψης αποτελούν λιγότερο του 50% των υγρών αποβλήτων, όμως οι ρυπαντικές τους επιδράσεις είναι οι πιο

σημαντικές (πάνω από 90%). Έτσι, οι εσωτερικές διεργασίες συνδέονται με το 88% του BOD₅, το 73% του COD και 83% των αιωρούμενων στερεών, ενώ οι εξωτερικές διεργασίες με το 8% του BOD₅, το 13% του COD και 11% των αιωρούμενων στερεών [3, 52].

Κατά τη συμβατική παραγωγή δέρματος ένα σημαντικό ποσοστό της παραγόμενης ρύπανσης είναι εγγενές και συνεπώς είναι αναπόφευκτη. Σε κάθε περίπτωση τα απόβλητα των βυρσοδευείων περιέχουν τουλάχιστον το διπλάσιο φορτίο ρύπων από την ανωτέρω ελάχιστη αναπόφευκτη ποσότητα, καθώς με τη διαθέσιμη μέχρι σήμερα τεχνολογία, λόγω κυρίως των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και της μορφολογίας του ίδιου του δέρματος, δεν είναι δυνατόν ακόμη να αποφευχθεί η χρήση σημαντικής περισσειας βοηθητικών υλών σε όλα τα παραγωγικά στάδια. Ενδεικτικά στον ΠΙΝΑΚΑ II.9 δίδεται μία εικόνα των βοηθητικών υλών που συνήθως χρησιμοποιούνται [65].

Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υγρά απόβλητα βυρσοδευείων και συγκεκριμένα σε εκείνα που προέρχονται από το στάδιο του ασβεστόματος (επεξεργασία του αρχικού δέρματος με ανθρακικό ασβέστιο (3%) και θειούχο νάτριο (1.5%)) και το στάδιο της δέψης (επεξεργασία με τρισθενές θειικό χρώμιο (7%), ένα προϊόν που περιέχει περίπου 26% Cr₂O₃ και αλκαλικότητας 33%). Τα απόβλητα του ασβεστόματος εξετάστηκαν ως προς τις τιμές pH και τη συγκέντρωση του θειούχου νατρίου, ενώ τα απόβλητα της δέψης ως προς το pH και τη συγκέντρωση Cr₂O₃. Απόβλητα και των δύο σταδίων αναμείχθηκαν σε αναλογίες 1:9, 3:7, 5:5, 7:3 και 9:1 αντίστοιχα.

Μετά την ανάμειξη προσδιορίστηκαν η συγκέντρωση των θειούχων και του διοξειδίου του χρωμίου, ο όγκος του σχηματιζόμενου ιζήματος και το βάρος των αιωρημάτων. Η συσχέτιση της τιμής του pH στα διαλύματα αυτά μετρήθηκε για μία χρονική περίοδο 120 min, προκειμένου να προσδιοριστεί το χρονικό εύρος που χρειάζεται για την σταθεροποίηση των ιδιοτήτων των διαλυμάτων.

Το υδροξείδιο του ασβεστίου και το θειούχο νάτριο σε συνδυασμό με το νερό οδηγούν σε μεγάλες συγκεντρώσεις υδροξυλιόντων και κατ'επέκταση στην υψηλή τιμή pH (12.5) για το απόβλητο που προέρχεται από το στάδιο του ασβεστόματος. Η καταβύθιση των θειούχων με θειικό σίδηρο (10%) έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης Na₂S κάτω από 2 mg/dm³. Στο απόβλητο της δέψης χρωμίου η συγκέντρωση των Cr₂O₃ ήταν 561 mg/dm³, ενώ μετά την καταβύθιση με υδράσβεστο (1%) ήταν 36 mg/dm³. Η καταβύθιση των Cr₂O₃ με υδράσβεστο (3 και 5%) οδήγησε σε ελάττωση των Cr₂O₃ κάτω του 1 mg/dm³ [2].

II.2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

II.2.2.1 Γενικά

Η πρώτη εμπορική ανάπτυξη παραγωγής αιθανόλης από ξύλο εμφανίστηκε κατά τη δεκαετία του 1910 στις ΗΠΑ. Η επιτυγχανόμενη παραγωγή έφτανε τα 0,065-0,085g αιθανόλης/g ξύλου. Με βάση τη μέση περιεκτικότητα του ξύλου σε κυτταρίνη (42%) και ημι-κυτταρίνη (21%), η μέγιστη θεωρητική παραγωγή αιθανόλης μπορεί να εκτιμηθεί στα 0,23g (0,41L) αιθανόλης/g ξύλου (Υπόθεση: Πλήρης μετατροπή κυτταρίνης και ημι-κυτταρίνης σε σάκχαρα και μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη με θεωρητική απόδοση 0,51g/g).

Η εκτιμώμενη παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης κατά το τέλος της δεκαετίας του 90 ήταν 33,3 δισεκατομμύρια λίτρα. Η ζήτηση αιθανόλης καταμερίζεται στη χρήση της ως καύσιμο (68%), στις βιομηχανικές εφαρμογές (21%) και στην ποτοποιία (11%). Περίπου το 9% της αιθανόλης παράγεται συνθετικά και συνεπώς στη ζύμωση αποδίδεται το 91% της παγκόσμιας παραγωγής, στην οποία κυρίαρχη θέση κατέχει η Βραζιλία. Όπου η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βενζίνη σε ποσοστό 22%. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, παρά τις παρατεταμένες συζητήσεις για την καύσιμη αιθανόλη, η συγκεκριμένη αγορά είναι

σχετικά μικρή, με τη Γαλλία να αποτελεί πιθανή εξαίρεση, όπου η ευρέως χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή της είναι τα ζαχαρότευτλα.

Αναφορικά με τους παραγωγούς συνθετικής αιθανόλης, υπάρχουν περίπου δώδεκα κύριοι παραγωγοί, σε διεθνές επίπεδο, με τη Μεγάλη Βρετανία να καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μερίδιο στη σχετική αγορά (16%), ακολουθούμενη από τη Σαουδική Αραβία και τη Νότια Αφρική [48].

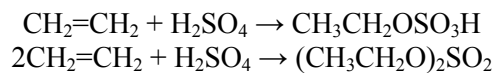
Τα αποστακτήρια αλκοόλης στην Ελλάδα αποτελούν τυπικές παραδοσιακές αγροτικές βιομηχανίες και είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την εθνική οικονομία. Τα εννέα ελληνικά αποστακτήρια έχουν συνολική παραγωγή 170000 λίτρων αλκοόλης/ημέρα και 2000m³ αποβλήτων/ημέρα [53].

II.2.2.2 Μέθοδοι Παραγωγής Αιθανόλης

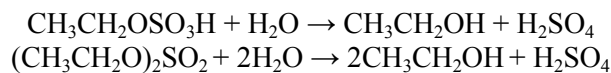
Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί συνθετικά με απευθείας ζύμωση σακχάρων, ή από άλλους υδρογονάνθρακες που μπορούν να μετατραπούν σε σάκχαρα, όπως το άμυλο και η κυτταρίνη [48].

II.2.2.2.1 Συνθετική Αιθανόλη

Η βαθμιαία ενυδάτωση του αιθυλενίου αποτελεί την παλαιότερη διεργασία μεταξύ δύο κύριων μεθόδων παραγωγής αιθανόλης από αιθυλένιο και εφαρμόστηκε για πρώτη φορά πάνω από εκατό χρόνια πριν. Η αιθανόλη παρασκευάζεται από το αιθυλένιο σε τρία στάδια, με τη χρήση θειικού οξέος. Στο πρώτο, η τροφοδοσία υδρογονανθράκων που περιέχει 35-95% αιθυλένιο εκτίθεται σε θειικό οξύ (95-98%) εντός αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις [48]:

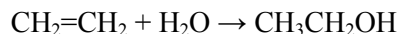


Στη συνέχεια τα προϊόντα υδρολύονται με αρκετό νερό αποδίδοντας διάλυμα θειικού οξέος 50-60%, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Η αιθανόλη διαχωρίζεται από το αραιό διάλυμα θειικού οξέος μέσα σε στήλη απογύμνωσης. Το τελευταίο στάδιο της διεργασίας είναι η συμπύκνωση του θειικού οξέος και η ανακύκλωσή του στη διεργασία.

Η απευθείας ενυδάτωση του αιθυλενίου εμπορευματοποιήθηκε το 1947. Σε αυτή τη διεργασία, ένα αέριο πλούσιο σε αιθυλένιο αναμειγνύεται με νερό και διέρχεται από καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (fixed-bed), όπου η αιθανόλη σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

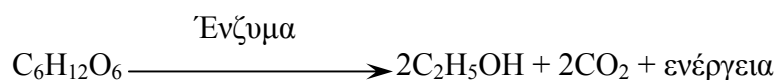


Στη συνέχεια, η αιθανόλη ανακτάται σε σύστημα απόσταξης.

Και τα δύο είδη ενυδάτωσης αιθυλενίου οδηγούν στην παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, όπως ο διαιθυλεθέρας, τα οποία ελαττώνουν την ποιότητα της αιθανόλης. Υπάρχουν και άλλες διεργασίες συνθετικής παραγωγής αιθανόλης, χωρίς όμως να εμφανίζουν εμπορικό ενδιαφέρον.

II.2.2.2 Παραγωγή Αιθανόλης με Ζύμωση

Η αλκοολική ζύμωση αποτελεί μία από τις παλαιότερες, πιο γνωστές και πιο σημαντικές βιομηχανικές ζυμώσεις. Η ζάχαρη που περιέχεται στη μελάσα μπορεί άμεσα να μετατραπεί σε αιθανόλη. Η διεργασία είναι εξωκυτταρική και η συνολική βιοχημική μετατροπή που επιτυγχάνεται, από τα ένζυμα που παράγονται με τη χρήση μαγιάς. Οι μελάσες είναι οι πιο κοινές πρώτες ύλες στην παραγωγή της αλκοόλης, λόγω της χαμηλής της τιμής και της διαθεσιμότητας μεγάλων ποσοτήτων τους. Συγκεκριμένος είναι ο τύπος μαγιάς που χρησιμοποιείται για τη ζύμωση (*Saccharomyces cerevisiae*), λόγω της δυνατότητας ταχείας ανάπτυξής του, της ανθεκτικότητάς του και του ότι είναι σε θέση να οδηγήσει σε παραγωγή μεγάλης ποσότητας αλκοόλης. Η ικανότητα της μαγιάς να μετατρέπει την ζάχαρη σε αλκοόλη και άλλα τελικά προϊόντα αξίας έχει τύχει εκμετάλλευσης σε μεγάλο βαθμό από ζυθοποιίες, βιομηχανίες άρτου, αποστακτήρια, οινοποιία, παραγωγούς χημικών ουσιών και ξιδιού. Η αλκοολική ζύμωση μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη αντίδραση:

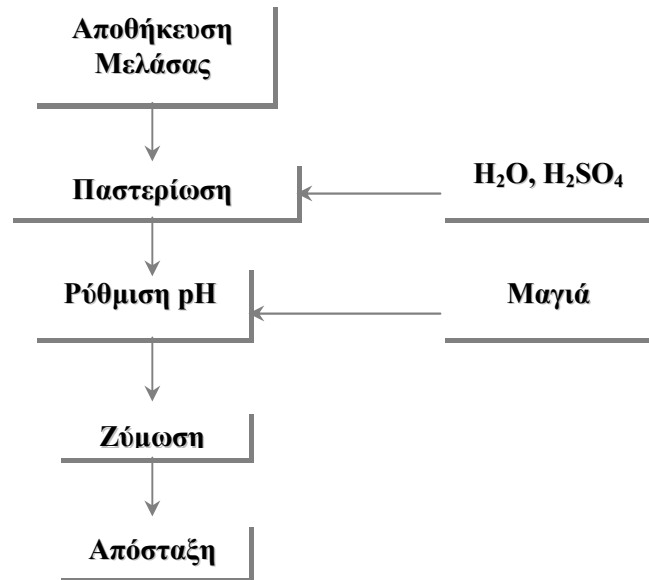


Πρόκειται για την επονομαζόμενη αντίδραση Gay Lussac για την παραγωγή αιθανόλης υπό αναερόβιες συνθήκες. Δεδομένου ότι κάποιες από τις πηγές άνθρακα χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό βιομάζας, η πραγματική απόδοση της αντίδρασης είναι περίπου 90-95% της θεωρητικής. Πέρα από την αιθανόλη, το διοξείδιο του άνθρακα και τη βιομάζα, δύο γραμμομόρια τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) παράγονται ανά γραμμομόριο γλυκόζης [47].

Η αλκοολική ζύμωση αποτελεί μία ευρείας κλίμακας βιοτεχνολογική διεργασία, η οποία απαιτεί μεγάλους αυλωτούς πύργους ζύμωσης (βιο-αντιδραστήρες) και περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια, τα οποία συνοψίζονται στο ΣΧΗΜΑ II.3 [57]:

- ✓ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΕΣΟΥ: Στη μελάσα προστίθεται νερό, προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση ζάχαρης στα επιθυμητά επίπεδα (συνήθως 15%). Προστίθενται και θρεπτικά, κυρίως άζωτο ((NH₄)₂SO₄) σε αναλογία 70-400g/1000L υγρού και σε κάποιες περιπτώσεις φώσφορος (H₃PO₄) σε αναλογία 400g/1000L υγρού. Στη συνέχεια, προστίθεται ποσότητα θεικού οξέος (1-2L/1000L υγρού) και, σε περιπτώσεις μη χρήσης του αποβλήτου της ζύμωσης ως ζωοτροφή, υδροφθορικού οξέος για αντισηπτικούς λόγους (350-400g /1000L υγρού), έτσι ώστε να ρυθμιστεί το pH στην όξινη περιοχή (4,5-5).
- ✓ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΑΓΙΑΣ: Αφού ρυθμιστεί η κατάλληλη θερμοκρασία, η μαγιά εμβολιάζεται στο υγρό (αναλογία: 5-8% κ.ό.) μέσα στη δεξαμενή ζύμωσης.
- ✓ ΖΥΜΩΣΗ: Η ζύμωση διαρκεί 30-72 ώρες (σε περίπτωση που πριν τη ζύμωση πραγματοποιηθεί διαύγαση και παστερίωση ο χρόνος δεν ξεπερνά τις 30 ώρες) και ως αναερόβια διεργασία οδηγεί στην παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα (160kg/τόνο μελάσας). Η μεγάλη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα εκλύεται κατά την πορεία της διεργασίας. Το αέριο (παραπροϊόν της βιομηχανίας αλκοόλης) συλλέγεται, καθαρίζεται και χρησιμοποιείται σε πολλές άλλες βιομηχανίες.
- ✓ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΙΘΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ: Το ζυμωμένο μέσο περιέχει αλκοόλη (6-9%) καθώς και άλλα πτητικά και μη χρησιμοποιημένα συστατικά της μελάσας. Σε περίπτωση που προηγηθεί της ζύμωσης διαύγαση και παστερίωση (αύξηση περιεκτικότητας σε σάκχαρα), η περιεκτικότητα σε αλκοόλη είναι μεγαλύτερη (10-13%). Για το λόγο αυτό, ο διαχωρισμός της αιθυλικής αλκοόλης από άλλες προσμίξεις είναι απαραίτητος και πραγματοποιείται με απόσταξη.
- ✓ ΔΙΥΛΙΣΗ: Τελικά, η αλκοόλη καθαρίζεται με χρήση στηλών και αποθηκεύεται. Για τη διύλιση της παραγόμενης με ζύμωση αιθανόλης χρησιμοποιούνται συνήθως τρεις αποστακτικές στήλες, οι οποίες εξασφαλίζουν υψηλή απόδοση της διεργασίας (92-98%). Στην πρώτη, αφαιρούνται τα πρώτα αποστάγματα, των οποίων η

περιεκτικότητα σε αλκοόλη είναι περίπου 55%, ενώ στο κάτω μέρος τη στήλης λαμβάνεται το υγρό απόβλητο της διεργασίας (βινάσσα), στη δεύτερη αποστάζονται οι «κεφαλές» (αλδεΐδες) με περιεκτικότητα 9% σε αλκοόλη και στην τρίτη αποστάζεται η καθαρή αλκοόλη (96,2%), ενώ παραλαμβάνονται και έλαια (υγρά απόβλητα), τα οποία διοχετεύονται προς χρήση στη βιομηχανία καλλυντικών. Για την παραγωγή αιθανόλης υψηλής καθαρότητας απαιτείται η χρήση μίας επιπρόσθετης στήλης διόρθωσης.



ΣΧΗΜΑ Π. 3: ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί με ζύμωση από διαφορετικά είδη πρώτων υλών, οι οποίες εντάσσονται σε τρεις κατηγορίες αγροτικών πρώτων υλών: προϊόντα ζάχαρης, προϊόντα αμύλου και προϊόντα κυτταρίνης (ΠΙΝΑΚΑΣ Π.10) [3].

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.10: ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΖΥΜΩΣΗ

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΖΑΧΑΡΗΣ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΜΥΛΟΥ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ
Ζαχαροκάλαμο Ζαχαρότευτλο Μελάσα Φρούτα	Καλαμπόκι Πατάτα	Ξύλο Αγροτικά Υπολείμματα Αστικά Στερεά Απόβλητα Χρησιμοποιημένο Χαρτί Υπολείμματα Σοδειάς

Κάποια σάκχαρα μπορούν να μετατραπούν απευθείας σε αιθανόλη, ενώ το άμυλο και η κυτταρίνη πρέπει πρώτα να υδρολυθούν προς σάκχαρα, πριν τη μετατροπή τους. Οι περισσότερες από τις πολυμερικές πρώτες ύλες είναι διαθέσιμες σε τιμές χαμηλότερες από τα διυλισμένα σάκχαρα. Όμως, το κόστος μεταφοράς των πρώτων υλών καθιστά απαραίτητη τη χρήση τοπικά διαθέσιμων πρώτων υλών. Κατά συνέπεια, κάθε χώρα καλείται να αναπτύξει παραγωγή αιθανόλης με βάση τις εγχώριες διαθέσιμες πρώτες ύλες [48].

Η μελάσα, η οποία και αποτελεί την βασική πρώτη ύλη της αλκοολικής ζύμωσης, είναι παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής ζάχαρης. Παραθέτοντας μία ευρύτερη εικόνα της αγοράς που περιλαμβάνει και την παραγωγή αλκοόλης, η βιομηχανία ζάχαρης εμπεριέχει την επεξεργασία ζαχαροκάλαμων και ζαχαρότευτλων, σε ποσοστό χρήσης των τελευταίων που φτάνει το 40%. Πρόκειται για έναν εποχιακό βιομηχανικό κλάδο με περιόδους λειτουργίας 6-18 εβδομάδων για τα ζαχαρότευτλα και 20-32 εβδομάδων για τα

ζαχαροκάλαμα. Αναφορικά με τα ζαχαρότευτλα, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως στον ελληνικό κλάδο, περιέχουν νερό (75%) και ζάχαρη (17%). Τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών ζάχαρης εμφανίζουν συνήθως BOD=1700-6600 mg/L, COD=2300-8000 mg/L (ζαχαροκάλαμο) και BOD=4000-7000 mg/L, COD μέχρι και 10000 mg/L (ζαχαρότευτλο), αιωρούμενα στερεά που φτάνουν τα 5000 mg/L και υψηλή περιεκτικότητα αμμωνιακών. Τα περισσότερα από τα στερεά απόβλητα μπορούν να υποστούν επεξεργασία προς άλλα προϊόντα ή παραπροϊόντα.

Η καλλιέργεια ζαχαρότευτλων κάλυπτε 18 εκατομμύρια στρέμματα στην ΕΕ των 15, αποτελώντας ποσοστό 1,4% της καλλιεργούμενης αγροτικής έκτασης (ΠΙΝΑΚΑΣ Π.11). Η παραγωγή ζάχαρης στην ΕΕ των 15 κυμαινόταν μεταξύ 15 και 18 εκατομμυρίων τόνων (σε ισοδύναμα δύλισης). Με τα δέκα νέα κράτη-μέλη, οι περιοχές με καλλιέργεια ζαχαρότευτλων αναμένεται να αυξηθούν κατά 30% και η παραγωγή ζάχαρης κατά 15%. Στην ΕΕ των 15 υπήρχαν 135 μονάδες επεξεργασίας ζάχαρης και 6 μονάδες δύλισης. Η Γερμανία και η Γαλλία καλύπτουν περισσότερο από το 50% της ευρωπαϊκής παραγωγής ζάχαρης, ακολουθούμενες από τη Μεγάλη Βρετανία (8%) και την Ιταλία (8%) [55].

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.11: ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΖΑΧΑΡΟΤΕΥΤΛΩΝ (ΕΕ-15)

ΚΡΑΤΟΣ-ΜΕΛΟΣ	ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΖΑΧΑΡΟΤΕΥΤΛΩΝ (10 ³ ΣΤΡΕΜΜΑΤΑ)	ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΥΛΙΣΗΣ ΖΑΧΑΡΗΣ		ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΖΑΧΑΡΗΣ	
		92-93	01-02	92-93	01-02
Αυστρία	471	1	1	3	3
Βέλγιο	909	9	5	9	8
Δανία	629	1	1	4	3
Φινλανδία	322	1	2	3	2
Γαλλία	4091	30	16	48	34
Γερμανία	4892	14	11	52	30
Ελλάδα	329	1	1	5	5
Ιρλανδία	322	1	1	2	2
Ιταλία	2243	12	9	25	20
Ολλανδία	1198	2	2	6	5
Πορτογαλία	77	2	1	-	1
Ισπανία	1319	5	3	22	13
Σουηδία	599	1	1	5	2
Μεγάλη Βρετανία	1726	2	2	10	7

Μεταξύ των δέκα νέων κρατών-μελών, επτά διαθέτουν παραγωγή ζάχαρης, η οποία ανέρχεται συνολικά σε 3 εκατομμύρια τόνους, με την Πολωνία να καλύπτει τα δύο τρίτα αυτής της παραγωγής.

Η μελάσα (ΕΙΚΟΝΑ Π.9) αντιπροσωπεύει μία έτοιμη και ανανεώσιμη πηγή για την ζύμωση της αιθανόλης, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητάς της και του χαμηλού κόστους της. Μπορεί να ποικίλλει ως προς τη σύνθεσή της, αλλά συνήθως περιέχει 50-55% ζυμώσιμης ζάχαρης, γεγονός που καθιστά τη χρήση της ως υπόστρωμα σε διεργασίες ζύμωσης την πιο



ΕΙΚΟΝΑ Π.9: ΜΕΛΑΣΑ ΖΑΧΑΡΟΤΕΥΤΛΩΝ

συχνή εφαρμογή της και για αυτό το λόγο, αποτελεί την βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή αλκοόλης με απόσταξη. Αυτό το παραπροϊόν αποτελεί μία πηγή άνθρακα χαμηλού κόστους, η οποία χρησιμοποιείται σε πολλές σημαντικές βιομηχανικές διεργασίες ζύμωσης, πέρα από την παραγωγή αλκοόλης, όπως η παραγωγή αμινοξέων και η ζύμωση μαγιάς. Ο όρος «μελάσα» αναφερόταν παλαιότερα αποκλειστικά στο τελικό υγρό απόβλητο που λαμβάνεται κατά την προετοιμασία της σουκρόζης με επανειλημμένη εξάτμιση, κρυστάλλωση και φυγοκέντριση των χυμών από ζαχαροκάλαμα και τα ζαχαρότευτλα. Σήμερα, αναγνωρίζονται αρκετοί τύποι μελάσας και γενικά κάθε συστατικό υγρής τροφοδοσίας που περιέχει περισσότερο από 43% ζάχαρη χαρακτηρίζεται ως μελάσα [13, 24, 56-57].

Η μέση σύσταση των διαφόρων τύπων μελάσας παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα [13]:

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.12: ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΜΕΛΑΣΑΣ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	Ζ/ΚΑΛΑΜΟ	Ζ/ΤΕΥΤΛΟ	ΕΣΠΕΡ/ΔΗ	ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ	ΆΜΥΛΟ
Ολικά Στερεά (%)	75,0	77,0	65,0	65,0	73,0
Ειδικό Βάρος	1,41	0,41	1,36	1,32	1,40
Ολική Ζάχαρη (%)	46,0	48,0	45,0	55,0	50,0
Πρωτογενής Πρωτεΐνη (%)	3,0	6,0	4,0	0,5	0,4
Ελεύθερο Εκχύλισμα N (%)	63,0	62,0	55,0	55,0	65,0
Ολικά Λίπη (%)	0,0	0,0	0,2	0,5	0,0
Ολικές Ίνες (%)	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0
Τέφρα (%)	8,1	8,7	6,0	5,0	6,0
Ασβέστιο (%)	0.8	0.2	1.3	0.8	0.1
Φώσφορος (%)	0.08	0.03	0.15	0.05	0.2
Κάλιο (%)	2,4	4,7	0,1	0,04	0,02
Νάτριο (%)	0.2	1.0	0.3	-	2,5
Χλώριο (%)	1,4	0.9	0.07	-	3.0
Θείο (%)	0.5	0.5	0.17	-	0.05

Όπως και στα περισσότερα βιομηχανικά παραπροϊόντα, η χημική σύσταση της μελάσας παρουσιάζει διακυμάνσεις. Η σύστασή της επηρεάζεται από παραμέτρους όπως ο τύπος του εδάφους, η θερμοκρασία περιβάλλοντος, η υγρασία, η εποχή παραγωγής, η ποικιλία, οι παραγωγικές πρακτικές στη μονάδα επεξεργασίας, καθώς και από μεταβλητές που σχετίζονται με την αποθήκευση. Κατά συνέπεια, σημαντικές διακυμάνσεις μπορούν να παρατηρηθούν στην περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά, στο άρωμα, στο χρώμα, στο ιξώδες και στην ολική περιεκτικότητα σε ζάχαρη.

Η χρήση της μελάσας σε ζωοτροφές θηλαστικών και πουλερικών χρονολογείται από το 19^ο αιώνα, οπότε και εμφανίζονται στη Βόρειο Αμερική οι πιο παλιές έντυπες αναφορές στις οποίες παρουσιάζεται η σημασία της μελάσας ζαχαροκάλαμων στις ζωοτροφές για βοοειδή (Gulley & Carson, 1890), χοίρους (Lindsey et al, 1907) και πουλερικά (Graham, 1906). Η έκταση της χρήσης της μελάσας στις ζωοτροφές ποικίλλει από μικρές ποσότητες για την εξάλειψη της σκόνης και της απώλειας τροφής μέχρι στη χρήση τους ως κύρια πηγή διατροφικής ενέργειας.

Ο Αμερικανικός Οργανισμός Αξιωματούχων Ελέγχου Τροφών (AAFCO, Association of American Feed Control Officials) κατηγοριοποιεί τους τύπους μελάσας ως εξής:

- ✓ ΜΕΛΑΣΑ ΖΑΧΑΡΟΚΑΛΑΜΟΥ: Παραπροϊόν της παραγωγής και διύλισης της σουκρόζης ζαχαροκάλαμων. Δεν πρέπει να περιέχει ζάχαρη σε ποσοστό μικρότερο από 46%. Σε περίπτωση που η περιεχόμενη υγρασία ξεπερνά το 27%, η πυκνότητά της, προσδιοριζόμενη με διπλή διαλυτοποίηση, δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 79,5°BRIX*.
- ✓ ΜΕΛΑΣΑ ΖΑΧΑΡΟΤΕΥΤΛΟΥ: Παραπροϊόν της παραγωγής της σουκρόζης ζαχαρότευτλων. Δεν πρέπει να περιέχει ζάχαρη σε ποσοστό μικρότερο από 48%. Η πυκνότητά της, προσδιοριζόμενη με διπλή διαλυτοποίηση, δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 79,5°BRIX.
- ✓ ΜΕΛΑΣΑ ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΩΝ: Πρόκειται για τους μερικώς αφυδατωμένους χυμούς που λαμβάνονται από την παραγωγή ξηρού πολτού εσπεριδοειδών. Δεν πρέπει να περιέχει ζάχαρη σε ποσοστό μικρότερο από 45%. Η πυκνότητά της, προσδιοριζόμενη με διπλή διαλυτοποίηση, δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 71,0°BRIX.
- ✓ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ ΗΜΙ-ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ: Παραπροϊόν της παραγωγής πεπιεσμένου ξύλου. Πρόκειται για το συμπυκνωμένο ευδιάλυτο υλικό που λαμβάνεται κατά την επεξεργασία του ξύλου σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση χωρίς τη χρήση οξέων, βάσεων και αλάτων. Περιέχει πεντόζες, εξόζες και ολική περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες που δεν είναι μικρότερη από 55%.
- ✓ ΜΕΛΑΣΑ ΑΜΥΛΟΥ: Παραπροϊόν αμυλοσακχάρου της παραγωγής αμύλου από καλαμπόκι ή κόκκων ζαχαρόχορτου, όπου το άμυλο υδρολύεται με χρήση ενζύμων και/ή οξέων. Δεν πρέπει να περιέχει ζάχαρη σε ποσοστό μικρότερο από 50%, εκφρασμένο σε αμυλοσάκχαρο, και ολικά στερεά σε ποσοστό μικρότερο από 73%.

Τα κύρια προϊόντα της ζύμωσης της μελάσας, πέρα από την αλκοόλη και τα οποία εμφανίζουν οικονομικό ενδιαφέρον διεθνώς είναι τα ακόλουθα [44]:

- ✓ ΡΟΥΜΙ: Πρόκειται για το αλκοολικό απόσταγμα της ζύμωσης του χυμού του ζαχαροκάλαμου, του σιροπιού ή της μελάσας. Η παραγωγή του προέρχεται από μία απλουστευμένη, αλλά επιλεκτική, αιθυλική ζύμωση και απόσταξη. Ένας τόνος μελάσας αντιστοιχεί σε 230 L παραγόμενου προϊόντος. Σε περιπτώσεις όπου ο παραγωγός είναι επίσης ο εμφιαλωτής και ο χονδρέμπορος, το κέρδος είναι σημαντικό και η παραγωγή ρουμιού από μελάσα καθίσταται η πλέον κερδοφόρα βιομηχανία εκμετάλλευσης παραπροϊόντων.
- ✓ ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ: Το ξίδι παράγεται από ζαχαρώδη ή αμυλώδη υλικά με αλκοολική και στη συνέχεια οξική ζύμωση και περιέχει τουλάχιστον 4% οξικό οξύ.
- ✓ ΒΟΥΤΑΝΟΛΗ-ΑΚΕΤΟΝΗ: Πρόκειται για προϊόντα αναερόβιας ζύμωσης, βασικές πρώτες ύλες της οποίας είναι η μελάσα και το καλαμπόκι. Η βουτανόλη (C₄H₉OH) χρησιμοποιείται ως διαλύτης βερνικιών, ως πλαστικοποιητής και ως υδραυλικό ρευστό. Η χρήση της ακετόνης ως διαλύτη αποτελεί την κύρια οδό εκμετάλλευσής της. Περίπου 500 kg μελάσας απαιτούνται για την παραγωγή 65 kg βουτανόλης, 30 kg ακετόνης και 5 kg αιθανόλης. Η οικονομικότητα της διεργασίας της ζύμωσης εξαρτάται σημαντικά από το κόστος της μελάσας. Οι σύνθετες μονάδες παραγωγής βουτανόλης από ακεταλδεϋδη θεωρούνται πιο οικονομικές από τις μονάδες ζύμωσης και για αυτό το λόγο η παραγωγή βουτανόλης μέσω ζύμωσης αντιπροσωπεύει λιγότερο από το 10% της παγκόσμιας παραγωγής.
- ✓ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ: Πρόκειται για προϊόν ζύμωσης, η οποία συνίσταται σε ένα σύνθετο αερόβιο κύκλο και στην οποία η μελάσα ζαχαρότευτλου είναι καταλληλότερη σε σχέση με τη μελάσα ζαχαροκάλαμου. Η αποδοτικότητα της παραγωγής κιτρικού οξέος φτάνει το 65% της συνολικής χρησιμοποιούμενης ζάχαρης. Το προϊόν χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών. Δεδομένης της απουσίας απειλής από κάποιο συνθετικό κιτρικό οξύ, η παραγωγή του μέσω ζύμωσης φαίνεται να αποτελεί εγγύηση για τις χώρες όπου η τιμή της μελάσας είναι αρκετά χαμηλή, σε

* BRIX: Δείκτης ειδικού βάρους

συνδυασμό με την ύπαρξη αγοράς ελαφρών ποτών, προϊόντων ζαχαροπλαστικής και φαρμακευτικών παρασκευασμάτων.

- ✓ **ΜΑΓΙΑ:** Ο όρος περιλαμβάνει σύνθετους μονοκύτταρους ζωντανούς οργανισμούς, πλούσιους σε πρωτεΐνες. Ένας συγκεκριμένος τύπος μαγιάς (Baker's yeast) παράγεται από μελάσα ή πατάτες (περίπου 4 kg μελάσας για την παραγωγή 1 kg μαγιάς). Το κόστος παραγωγής επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή της μελάσας. Κύρια χρήση του προϊόντος είναι η παρασκευή ψωμιού.
- ✓ **ΓΛΟΥΤΑΜΙΝΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ ($C_5H_6O_4.NH_2Na.H_2O$):** Πρόκειται για ένα σημαντικό εμπορικό αρωματικό, με παγκόσμια παραγωγή που φτάνει τους 250.000 τόνους/έτος. Παράγεται με αερόβια ζύμωση μελάσας, αλλά υπάρχει και ένας αριθμός συνθετικών τρόπων παραγωγής. Περίπου 4,5 kg απαιτούνται για την παραγωγή 1 kg προϊόντος. Θεωρείται αρκετά δύσκολο για μία χώρα με μικρή παραγωγή ζάχαρης να εισέλθει σε αυτή την πολύ ανταγωνιστική αγορά, ειδικά λόγω της αρκετά περίπλοκης τεχνικής ζύμωσης που απαιτείται.

Στην Ελλάδα, η βασική πρώτη ύλη των διεργασιών παραγωγής αλκοόλης είναι η μελάσα, κυρίως από ζαχαρότευτλα αλλά και από σταφίδες και κρασιά [53].

Π.2.2.3 Υγρά Απόβλητα Παραγωγής Αιθανόλης - Ζύμωση

Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν κατά τη ζύμωση της μελάσας για την παραγωγή αλκοόλης προέρχονται κυρίως από τις διεργασίες ψύξης και συμπύκνωσης, από τα στάδια του πλυσίματος της ζύμης του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού και των χώρων, όπως και από την αλληλεπίδραση της μελάσας με υπολείμματα ξοδευμένων υλικών [57].

Οι παραγόμενες ποσότητες των αποβλήτων δεν είναι γενικά μεγάλες και μπορούν να φτάσουν το 80πλάσιο του όγκου της μελάσας που υφίσταται επεξεργασία. Έχει υπολογιστεί ότι κατά την παραγωγή 1 τόνου άνυδρης αλκοόλης, παράγονται 16 m³ βινάσας και απαιτούνται 60 m³ νερού ψύξης. Η ποσότητα και ο όγκος των παραγόμενων αποβλήτων εξαρτώνται από την πρώτη ύλη (ΠΙΝΑΚΑΣ Π.13) [53, 57].

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.13: ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ ΖΥΜΩΣΗΣ - ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΕΣ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΒΙΝΑΣΣΑΣ

ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΟΓΚΟΣ ΒΙΝΑΣΣΑΣ (m ³ ΒΙΝΑΣΣΑΣ/ΤΟΝΟ ΜΕΛΑΣΑΣ)	ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ ΒΙΝΑΣΣΑΣ (BOD/m ³ ΒΙΝΑΣΣΑΣ)
Μελάσα	3,7	45,5
Κρασί	0,9	16,1
Σταφίδα	4.0	30.0

Η μελάσα που παραμένει στα αποστακτήρια (νερό και μη πτητικά συστατικά από τον χυλό ζύμωσης), ως κατάλοιπο της απόσταξης, αποτελεί το πιο πυκνό συστατικό των αποβλήτων και είναι γνωστή ως βινάσσα. Δεδομένου ότι η αλκοολική ζύμωση διευκολύνεται συνήθως από χαμηλές συγκεντρώσεις ζάχαρης (12-20%), η ποσότητα της βινάσας που παράγεται είναι περίπου 10-15 φορές μεγαλύτερη από εκείνη της αιθανόλης και ο όγκος της είναι πολλαπλάσιος του αντίστοιχου της ανεπεξέργαστης μελάσας (2,5-5 φορές) [57].

Στη Βραζιλία, μία από τις πιο σημαντικές παραγωγούς χώρες αλκοόλης με ζύμωση μελάσας, οι παραγόμενες ποσότητες βινάσας φτάνουν περίπου τα 148 εκατομμύρια m³/έτος. Τα υγρά απόβλητα με βάση τη μελάσα της βιομηχανίας απόσταξης έχουν αναγνωριστεί ως μεταξύ των πιο ρυπαντικών και στη Μαλαισία, λόγω των υψηλών οργανικών φορτίων τους. Σε κάθε τόνο παραγόμενης αλκοόλης αντιστοιχούν 10-12 m³ υγρού αποβλήτου, με τιμές BOD₅=35.000-50.000 ppm και COD=100.000-150.000 ppm. Στην Ινδία, υπάρχουν

περισσότερα από 200 αποστακτήρια, τα οποία παράγουν ετησίως περίπου 10,000 εκατομμύρια λίτρα βινάσσας με υψηλό οργανικό φορτίο ($BOD_5 \geq 30.000 \text{ mg/L}$) [1, 4, 46].

Η σύσταση της μελάσας ποικίλλει ανάλογα με την προέλευση και τον τύπο των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών. Κατά κανόνα είναι σκουρόχρωμο (έντονο καφέ/μελανό) χρώμα λόγω των χρωστικών ουσιών που περιέχονται στη μελάσα. Συγκεκριμένα:

- ✓ Μελανοΐδινες (προϊόντα ενζυματικής αναγωγής σακχάρων και αμινοξέων)
- ✓ Σύμπλοκα σιδηροπολυφαινολών (φλοιός τεύτλου)
- ✓ Μελανίνες

Πέρα από την παρουσία καραμελών, οι οποίες παράγονται κατά τις αντιδράσεις θερμικής αποικοδόμησης και συμπύκνωσης των σακχάρων, οι μελανοΐδινες (melanoidins), είναι εκείνες που κυρίως ευθύνονται για το χρώμα του αποβλήτου (ΕΙΚΟΝΑ II.10). Πρόκειται για φυσικά πολυμερή (πιγμέντα καφέ χρώματος) που προκύπτουν από την αντίδραση μεταξύ αμινομάδων και καρβονυλομάδων οργανικών ενώσεων (αντίδραση Maillard) και σχετίζονται με οργανικές ουσίες του φυσικού περιβάλλοντος. Μελέτες σχετικά με τις χημικές και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μελανοΐδινών έχουν πραγματοποιηθεί για περιβαλλοντικούς λόγους. Ο εμπειρικός τύπος του πιγμέντου, το οποίο απομονώθηκε με διάλυση από ζαχαροκάλαμα είναι: $C_{17-18}H_{26-27}O_{10}N$ [26, 36, 38].



ΕΙΚΟΝΑ II.10: ΒΙΝΑΣΣΑ ΖΥΜΩΣΗΣ ΜΕΛΑΣΑΣ

Τα υγρά απόβλητα της απόσταξης εμφανίζουν υψηλό οργανικό φορτίο (COD μεταξύ 7 και 12 g/L, $BOD=25000-45000$ ppm) και συγκέντρωση ολικών στερεών (TS=4000-6000 mg/L), ενώ είναι όξινα (pH~3.5) και εμφανίζουν και χαρακτηριστική οσμή. Επιπλέον, παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες σε K_2O , θειικά (7000-9000 mg/l), άζωτο (40000-60000 mg/l) και γλυκερόλη, ειδικά λόγω των αντίστοιχων υψηλών επιπέδων στη χρησιμοποιούμενη μελάσα (6g/L). [9, 16, 24, 57]. Η τυπική σύσταση της βινάσσας που παράγεται στα ελληνικά αποστακτήρια παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα [9, 16, 24, 53, 57]:

ΠΙΝΑΚΑΣ II.14: ΤΥΠΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΖΥΜΩΣΗΣ ΜΕΛΑΣΑΣ ΖΑΧΑΡΟΤΕΥΤΛΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ (ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ 3 ΕΤΩΝ)

pH	4.3±0.5	ΘΕΠΚΑ (g/L)	3.5±1.05
ΣΤΕΡΕΑ (g/L)	95±25	ΚΑΛΙΟ, K_2O (g/L)	6.7±3.5
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (g/L)	55±15	BOD (g/L)	27.5±9.5
ΠΤΗΤΙΚΑ ΟΞΕΑ (g/L)	1.95±0.185	COD (g/L)	55.5±25
ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ (g/L)	4.75±0.15		

Αναφορικά με το οργανικό φορτίο της βινάσσας, η συνδυασμένη χρήση της αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography, GC) και της φασματομετρίας μάζας (MS) έχει χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται. Στις ενώσεις που αναγνωρίστηκαν περιλαμβάνονται η γλυκερόλη ($C_3H_8O_3$), το λακτικό οξύ ($CH_3CHOHCOOH$) και το κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7$) [40].

Ομως, αν και η βινάσσα εμφανίζει υψηλό οργανικό φορτίο, δεν χαρακτηρίζεται ως πολύ τοξικό απόβλητο, λόγω των όχι υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων ή άλλων τοξικών παραγώγων. Παρόλα αυτά, η βινάσσα μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της θερμοκρασίας του νερού με το οποίο έρχεται σε επαφή και με αυτό τον τρόπο σε ελάττωση της ποσότητας του διαθέσιμου διαλελυμένου οξυγόνου. Επιπλέον, ο όξινος χαρακτήρας της

προκαλεί μείωση στο pH του νερού, ευνοώντας την διαλυτοποίηση κάποιων μετάλλων. Τα περιεχόμενα αιωρούμενα στερεά ελαττώνουν την διαπερατότητα σε κλίνη, εμποδίζοντας την διήθηση και ευνοώντας την αναερόβια ζύμωση και την προκύπτουσα δυσάρεστη οσμή [24].

Συνοπτικά, οι περιβαλλοντικές επιδράσεις της βινάσσας είναι σε θέση να ακυρώσουν την φυσιολογική ικανότητα αυτοκαθαρισμού των υδάτων.

Π.2.3 ΑΛΛΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Π.2.4.1 Παραγωγή Απορρυπαντικών

Οι κύριες πηγές υγρών αποβλήτων στις μονάδες παραγωγής ειδών προσωπικής υγιεινής και απορρυπαντικών αποτελούν οι διεργασίες έκπλυσης. Το ρυπαντικό φορτίο αυτού του αποβλήτου οφείλεται κυρίως στο υπολειπόμενο προϊόν στον αντιδραστήρα, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί με χρήση νερού, έτσι ώστε η ίδια εγκατάσταση να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για νέα παρτίδα προϊόντων. Η μεγάλη ποικιλότητα των πρώτων υλών και των σχεδίων παραγωγής που εφαρμόζονται από τις βιομηχανίες αντικατοπτρίζεται από την ποικιλία και τη συνθετότητα αυτού του τύπου αποβλήτου. Σαν αποτέλεσμα, οι βιομηχανίες αντιμετωπίζουν προβλήματα αναφορικά με την εκτίμηση των χαρακτηριστικών του υγρού αποβλήτου και τον μετέπειτα καθορισμό των αντιρρυπαντικών τεχνολογιών [43].

Το υψηλό και σύνθετο ρυπαντικό φορτίο των υγρών αποβλήτων παραγωγής απορρυπαντικών (ΠΙΝΑΚΑΣ Π.15) μπορεί να προκαλέσει σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα και καθιστά επίσης αξιόλογο βαθμό δυσκολίας ως προς την επεξεργασία του.

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.15: ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΩΝ

pH	2,7-11,6	ΘΕΙΚΑ (mg/L)	275-5200
ΟΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ (mg/L)	2400-17600	ΑΜΜΩΝΙΟ (mg/L)	25-316
ΔΙΑΛΕΛΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (mg/L)	903-17075	BOD (mg/L)	250-6300
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (mg/L)	30-3600	COD (mg/L)	2400-26700

Οι συγκεντρώσεις των παραμέτρων του αποβλήτου παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες διακυμάνσεις, λόγω του ότι οι συγκεκριμένες βιομηχανίες παράγουν διάφορα καθαριστικά μέσα, για την παραγωγή του καθενός από τα οποία χρησιμοποιούνται διαφορετικές διεργασίες.

Π.2.4.2 Παραγωγή Χαρτιού και Χαρτοπολτού

Οι χαρτοβιομηχανίες χρησιμοποιούν θείο σε διάφορες μορφές και διεργασίες: θειικά (διεργασία Kraft) και διοξειδίο του θείου (διεργασία θειωδών) σαν μέσα χώνευσης κατά την χημική πολτοποίηση (pulping) και, θειώδη στην χημικο-θερμομηχανική πολτοποίηση (CTMP). Ενώσεις θείου υπάρχουν επίσης στο ξύλο και στο αρχικό νερό. Τα θειικά αποτελούν την πιο κοινή μορφή θείου στα απόβλητα διεργασιών χαρτοβιομηχανίας, εν μέρει λόγω της οξειδωσης άλλων ενώσεων θείου. Τα απόβλητα χημικής πολτοποίησης περιέχουν επίσης ένα σημαντικό φορτίο οργανικών ενώσεων θείου [31, 45].

Η παραγωγή μηχανικών πολτών συνήθως εντάσσεται στην παραγωγή χαρτιού ή χαρτονιού. Η τελευταία μπορεί να συνεισφέρει στο φορτίο των θεικών του αποβλήτου, λόγω της χρήσης πληρωτικών και λευκαντικών στην παραγωγή του χαρτιού. Τα απόβλητα της

θερμομηχανικής πολτοποίησης έχουν τυπικά όξινο pH (4.5-5.0) και περιέχουν 0.2-0.7 g/L SO_4^{2-} και 2-5 g/L COD [31].

Στην διεργασία Kraft, την κυρίαρχη διεργασία πολτοποίησης, τα γρέζια ξύλου υφίστανται κατεργασία σε θερμοκρασία 160-180°C και πίεση 800kPa, σε pH μεγαλύτερο από 12, με ένα μείγμα NaOH και Na_2S για 0.5-3.0 ώρες, προκειμένου να επιτευχθεί διαλυτοποίηση της λιγνίνης (με διάρρηξη αιθερικών δεσμών) των ινών του ξύλου. Το τελικό απόβλητο της διεργασίας Kraft είναι ένα σύνθετο που αποτελείται από απόβλητα διαφόρων σταδίων (έκπλυση, λεύκανση) και συμπυκνώματα. Τα συμπυκνώματα περιέχουν H_2S (1-270 mg/L), αναμμένες οργανικές ενώσεις θείου (20-5300 mg/L CH_3SH , 15-7400 mg/L $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) και μεθανόλη (0.2-12 g/L) καθώς και άλλες οργανικές ενώσεις που αποδίδουν ένα συνολικό BOD=0.1-11.5 g/L.

Η διεργασία θειωδών (sulfite process) συνήθως οδηγεί στη δημιουργία μεγαλύτερου ρυπαντικού φορτίου από ότι η διεργασία Kraft. Σε αυτή χρησιμοποιούνται μείγματα θειικού οξέος και/ή βασικών αλάτων του (Na^+ , K^+ , NH_3 , Mg^{2+} ή Ca^{2+}) σε θερμοκρασία 120-150°C και πίεση 500-700 kPa για 8-14 h, προκειμένου να διαλυτοποιηθεί η λιγνίνη στα γρέζια ξύλου, μέσω του σχηματισμού ευδιάλυτων λιγνοθειικών και διάρρηξη των δεσμών της λιγνίνης. Το τελικό υγρό δημιουργείται με καύση στοιχειακού θείου στους 1000°C για το σχηματισμό εν διαλύσει SO_2 . Οι πηγές των αποβλήτων στις διεργασίες θειωδών περιλαμβάνουν υγρά από την περιοχή της χώνευσης και από διεργασίες έκπλυσης. Τα συμπυκνώματα εξάτμισης από το σύστημα ανάκτησης αποτελούν το 15% του συνολικού όγκου του αποβλήτου και 30-50% του συνολικού φορτίου BOD. Περιέχουν θειώδη, θειικά και οργανικές ενώσεις θείου, πέρα από οξικά (6-24 g/L), μεθανόλη (0.2-1.2 g/L) και φουρφουράλη (0.5-3.0 g/L), δίδοντας συνολικό COD=10-20 g/L. Τα υγρά απόβλητα του εξεραστήρα είναι όξινα (pH=2-4) και περιέχει 0.45-0.80 g/L SO_3^{2-} και COD=7-9 g/L.

Στη δεκαετία του 90, του οι μονάδες του κλάδου της Χαρτοβιομηχανίας στην Ελλάδα κατείχε το 2,3% του αριθμού των βιομηχανικών καταστημάτων, με την παραγωγή χαρτιού, χαρτονιού και προϊόντων να πλησιάζει τους 1,000,000 τόνους [61].

II.2.4.3 Παραγωγή Βαμβακιού

Η επεξεργασία του βαμβακιού περιλαμβάνει δύο κύρια μέρη: τη διαδικασία παραγωγής υφάσματος, κατά την οποία δεν παράγονται υγρά απόβλητα, και την επεξεργασία του υφάσματος που αποτελεί το αντικείμενο των βαφείων-φινιριστηρίων και παράγει σημαντικές ποσότητες αποβλήτων. Η παραγωγή του υφάσματος συνοπτικά περιλαμβάνει τρία στάδια: Ξαίσιμο και κλώσιμο, Κολλάρισμα, Ύφανση και πλέξιμο [61].

Η επεξεργασία του υφάσματος περιλαμβάνει διάφορα στάδια που ποικίλουν κατά περίπτωση, μεταξύ των οποίων είναι το αποκολλάρισμα, η διαβροχή-πλύση, η λεύκανση, η βαφή, η τυποβαφή και το φινίρισμα. Σε ένα βαφείο-φινιριστήριο λαμβάνουν χώρα όλες οι παραπάνω επεξεργασίες ή ορισμένες από αυτές, ενώ ανάλογα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος για ειδικούς τύπους υφασμάτων εφαρμόζονται πρόσθετες επεξεργασίες όπως ο μερσερισμός, το κρεπάρισμα, κλπ. Η διαδικασία βαφής-φινιρίσματος διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη: Βαφή και φινίρισμα μάζας και νημάτων, βαφή και φινίρισμα υφαντών υφασμάτων, βαφή και φινίρισμα πλεκτών υφασμάτων. Τα κύρια στάδια της επεξεργασίας του υφάσματος παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- ✓ ΚΟΛΛΑΡΙΣΜΑ (SIZING): Το κολλάρισμα στήμονος γίνεται στην κυτταρική ίνα προκειμένου να προσδώσει μηχανική αντοχή κατά την ύφανση.
- ✓ ΑΠΟΚΟΛΛΑΡΙΣΜΑ (DESIZING): Γίνεται στο έτοιμο ύφασμα για την απομάκρυνση των υλικών του κολλαρίσματος που προστέθηκαν στο νήμα.
- ✓ Διαβροχή-πλύσιμο: Αποσκοπεί στην απομάκρυνση των κεριών, των λιπών και άλλων μη κυτταρινούχων ακαθαρσιών από την ίνα ή το ύφασμα, για να μπορέσει να γίνει στη συνέχεια η λεύκανση και βαφή.

- ✓ ΛΕΥΚΑΝΣΗ (BLEACHING): Αποσκοπεί στην απομάκρυνση του φυσικού χρώματος του υλικού και το καθιστά κατάλληλο για βαφή. Σήμερα, υπάρχει η τάση συνδυασμού της λεύκανσης με το αρχικό πλύσιμο, οπότε βελτιώνεται ο βαθμός λευκότητας και μειώνεται η κατανάλωση χημικών ουσιών. Η λεύκανση γίνεται είτε σε παρτίδες ή σε συνεχή διαδικασία εντός κάδων και ακολουθεί πλύσιμο για την απομάκρυνση των οξειδωτικών που συνήθως γίνεται με διάσπαση με προσθήκη διθειικού οξέος.
- ✓ ΜΕΡΣΕΡΙΣΜΟΣ: Αποσκοπεί στην αύξηση της αντοχής του νήματος σε χημικές ουσίες, ηλιακό φως και μηχανική αντοχή, στην επίτευξη στιλπνότητας του υλικού και στη βελτίωση της βασικής του ικανότητας.
- ✓ ΚΡΕΠΑΡΙΣΜΑ: Αποσκοπεί στη δημιουργία κυματισμού ή ζαρωμάτων στο ύφασμα και γίνεται με τύπωμα πυκνής καυστικής σόδας. Μετά την κατεργασία το υλικό ξεπλένεται με αραιό θειικό οξύ.
- ✓ ΒΑΦΗ: Η βαφή ενός προϊόντος, είτε στη μορφή του νήματος ή του υφάσματος, γίνεται με την προσθήκη χρωστικής ουσίας, η οποία προσδίδει στο προϊόν το επιθυμητό χρώμα. Η βαφή γίνεται με χρώματα direct, αντιδράσεως (reactive), κάδου (vat) και θείου καθώς και με τυποβαφή. Η βαφή με ινδικό αποτελεί αναπόσπαστο μέρος για τις περισσότερες μονάδες κλωστοϋφαντουργίας, στις οποίες πραγματοποιείται επεξεργασία βαμβακερών υφασμάτων. Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος συνδέεται με παραγωγή υγρών αποβλήτων με σχετικά υψηλό οργανικό φορτίο (COD) βιο-αποικοδομήσιμης φύσης. Σε αυτές τις μονάδες, το πρόβλημα αφορά ένα μεγάλο εύρος ενώσεων και προσθέτων που περιέχουν διάφορες μορφές θείου (S^{2-} και SO_4^{2-}), σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν τα 2 g/L [29].
- ✓ ΦΙΝΙΡΙΣΜΑ: Ο τελικός εξευγενισμός ή φινιρίσμα των υφασμάτων περιλαμβάνει υγρές και ξηρές επεξεργασίες που έχουν σκοπό να προσδώσουν στο τελικό προϊόν ορισμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Οι υγρές επεξεργασίες του φινιρίσματος περιλαμβάνουν την εφαρμογή μεγάλου εύρους χημικών ουσιών έτσι ώστε το τελικό προϊόν να αποκτήσει αντοχή στο ζάρωμα, στο νερό (αδιαβροχοποίηση), στη φωτιά, στις κηλίδες καθώς και στην προσβολή του από σκώρο, παράσιτα και βακτήρια. Οι υγρές επεξεργασίες του φινιρίσματος, οι οποίες παράγουν υγρά απόβλητα είναι: Μαλάκωμα, Ατσαλάκωτο, Γέμισμα, Αδιαβροχοποίηση, Επιβράδυνση φωτιάς, Βακτηριοστατική επεξεργασία, επίστρωση, Λάμψη-γυάλισμα.

Στην Ελλάδα, οι μονάδες του κλάδου βαφείων-φινιριστηρίων ανέρχονταν σε 310, στα μέσα της δεκαετίας του 90. Πρόκειται για μονάδες μικρού μεγέθους κατά πλειοψηφία (75%), αν και υπάρχει η τάση για τη δημιουργία μεγαλύτερων μονάδων και τη συρρίκνωση των μικρών λόγω έλλειψης ανταγωνιστικότητας. Το μεγαλύτερο μέρος των μεγάλων μονάδων του κλάδου ασχολούνται αποκλειστικά με τη βαφή και το φινιρίσμα υφαντουργικών ειδών, ενώ οι υπόλοιπες είναι καθετοποιημένες. Οι περισσότερες μονάδες είναι εγκατεστημένες στην Αττική (44,6%) και στη Μακεδονία (36,5%), ενώ πολύ μικρότερος είναι ο αριθμός των μονάδων που βρίσκονται στη Στερεά Ελλάδα (9,5%) [61].

Π.2.4.4 Στραγγίσματα ΧΥΤΑ

Τα στραγγίσματα των χώρων ταφής στερεών αστικών αποβλήτων χαρακτηρίζονται συνήθως ως επικίνδυνα και ιδιαίτερος επιβαρυνμένα. Είναι δυνατό να περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης, αμμωνιακού αζώτου, βαρέων μετάλλων και χλωριωμένων οργανικών και ανόργανων αλάτων. Έχουν, επίσης, αναγνωριστεί ως εν δυνάμει πηγές ρύπανσης επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, δεδομένου ότι μπορεί να διαπεράσουν το έδαφος και το υπέδαφος, προκαλώντας ρύπανση ρευμάτων και υδροφορέων αν δεν έχει προηγηθεί κατάλληλη συλλογή, επεξεργασία και ασφαλής διάθεση [49].

Σημαντικές διακυμάνσεις παρουσιάζει τόσο η ογκομετρικές τους ροές όσο και η χημική τους σύσταση. Η τελευταία επηρεάζεται από τον τύπο και την ποιότητα των αποτιθέμενων στερεών αποβλήτων, τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά και κυρίως από την ηλικία του χώρου. Όσο η ηλικία του χώρου αυξάνεται, παρατηρείται μία μεταβολή από μία

σχετικά μικρή αρχική αερόβια περίοδο σε μία μακροχρόνια αναερόβια περίοδο αποσύνθεσης, η οποία χαρακτηρίζεται από δύο διακριτές φάσεις, μία όξινη και μία μετέπειτα μεθανογενή.

Σε δείγματα στραγγισμάτων από ΧΥΤΑ της ευρύτερης περιοχής της Θεσσαλονίκης, ο οποίος υποδέχεται 1200 τόνους στερεών αστικών αποβλήτων, σε ημερήσια βάση, μετρήθηκαν υψηλές τιμές οργανικού φορτίου ($BOD_5=4200-81000$ mg/L) και συγκεντρώσεις θεικών ανιόντων που πλησίασαν τα 3 g/L.

Στην Ελλάδα, η ταφή αποτελούσε τη μόνη μέθοδο αξιοποίησης και διάθεσης αποβλήτων, μέχρι και τα τέλη της δεκαετίας 90 [60].

II.2.4.5 Επεξεργασία Αλιευμάτων

Οι βιομηχανίες επεξεργασίας αλιευμάτων συνδέονται με την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων πολύ επιβαρυσμένων υγρών αποβλήτων και μέχρι πρόσφατα δεν είχε δοθεί σημαντική προσοχή στην επεξεργασία τους, παρά μόνο σε κάποια χοντρική απομάκρυνση ενός μέρους των παραγόμενων στερεών και λιπών. Αν και τα χαρακτηριστικά αυτών των αποβλήτων εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τον τύπο των εφαρμοζόμενων διεργασιών (φιλετοποίηση, κάπνισμα και κονσερβοποίηση), συνήθως εμφανίζουν υψηλό οργανικό φορτίο και αυξημένες περιεκτικότητες πρωτεϊνών και αλάτων νατρίου, χλωρίου και θεικών. Υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ανιόντων (>2 g/L) έχουν μετρηθεί σε υγρά απόβλητα διεργασιών κονσερβοποίησης τόνου και μυδιών [15, 42, 59].

Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας, στην Ελλάδα οι μονάδες που έχουν άδεια λειτουργίας για την επεξεργασία κατεψυγμένων αλιευμάτων ανέρχονταν σε 59, στα τέλη της δεκαετίας του 90, ενώ οι μονάδες συσκευασίας σε 41. Η αντίστοιχη παραγωγή της θαλάσσιας αλιείας διαμορφώθηκε στους 120.940 τόνους, ενώ η συνολική παραγωγή αλιείας και υδατοκαλλιέργειών πλησίασε τους 180.00 τόνους [59].

II.2.4.6 Διύλιση Βρώσιμων Ελαίων

Τα φυτικά έλαια, ειδικά τα σογιέλαια, περιέχουν σημαντικές ποσότητες ενώσεων οργανικού φωσφόρου, η απομάκρυνση των οποίων επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό από την ελαιώδη φάση κατά τις διεργασίες διύλισης. Οι διεργασίες διύλισης των βρώσιμων ελαίων περιλαμβάνουν εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, απομάκρυνση των κολλωδών υλικών και του χρώματος, καθώς και απόσπηση. Γενικά, τα τρία πρώτα στάδια της διύλισης πραγματοποιούνται στον ίδιο αντιδραστήρα (διεργασία διαλείποντος έργου), από τον οποίο παράγεται ένα υπόλειμμα που περιέχει λιπαρά οξέα που απομακρύνονται με όξινο διαχωρισμό (προσθήκη θεικού οξέος).

Το προκύπτον υγρό απόβλητο είναι ιδιαίτερα όξινο, με τιμές pH γύρω στο 1,7 και περιεκτικότητες θεικών ανιόντων που φτάνουν τα 4 g/L. Οι ποσότητες και τα φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά αυτών των αποβλήτων διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των εγκαταστάσεων διύλισης. Κοινό χαρακτηριστικά αποτελούν οι μεγάλες ποσότητες λιπαρών οξέων, θεικών και φωσφορικών αλάτων [39].

II.2.4.7 Επεξεργασία Φωτογραφικών Φιλμ

Οι διεργασίες του συγκεκριμένου κλάδου περιλαμβάνουν τη χρήση ενός αριθμού χημικών μέσων για την επεξεργασία των φωτογραφικών προϊόντων. Τα απόβλητα που προκύπτουν από τη λειτουργία των φωτογραφικών επεξεργαστών είναι κυρίως υγρά και μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: απόβλητα λουτρών, απόβλητα εμφάνισης και απόβλητα λεύκανσης. Τα απόβλητα αυτά συνήθως αναμειγνύονται και οδηγούνται ως ένα ρεύμα σε μονάδες επεξεργασίας [51].

Η ισχύς και η σύνθεση των υγρών αποβλήτων φωτογραφικής επεξεργασίας μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, λόγω των διαφορετικών τύπων διεργασιών επεξεργασίας. Συνήθως, εμφανίζουν τιμές pH μάτι 7 και 9, μέσο οργανικό φορτίο ($BOD_5=85-600 \text{ mg/L}$), υψηλές τιμές θεικών ανιόντων (μέχρι και $8,0 \text{ g/L}$), καθώς και υψηλές περιεκτικότητες αλάτων (95 mS/cm) και αμμωνίου ($14,2 \text{ g/L}$), ενώ κοινό χαρακτηριστικό αποτελεί η ύπαρξη ιόντων αργύρου ως αποτέλεσμα της εκτεταμένης χρήσης νιτρικού αργύρου κατά τις διεργασίες επεξεργασίας [17, 31].

Π.2.4.8 Παραγωγή Εκρηκτικών

Κατά τις διεργασίες παραγωγής TNT (trinitrotoluene), τα ανεπιθύμητα μη συμμετρικά ισομερή TNT, τα οποία παράγονται από τη νιτροποίηση του τολουενίου, υφίστανται σουλφόνωση με την προσθήκη θειωδών ουσιών, οδηγώντας στο σχηματισμό σουλφονωμένων DNT (dinitrotoluene). Αυτά τα ευδιάλυτα μόρια διαχωρίζονται από το πιο δυσδιάλυτο 2,4,6-TNT, που αποτελεί και το επιθυμητό προϊόν. Η συγκεκριμένη διεργασία συνοδεύεται από τη δημιουργία του λεγόμενου ερυθρού νερού. Πρόκειται για ένα ουδέτερο απόβλητο ($pH=7,6$), το οποίο περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις θεικών ($51,4 \text{ g/L}$) και θειωδών ($5,5 \text{ g/L}$), όπως και αυξημένο οργανικό φορτίο ($COD=68,5 \text{ g/L}$) [31].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ

- [1] Acosta V.L., ‘Success Story on Cleaner Production in the Distillery Industry—The Malaysian Experience’, Proceedings of the Third Asia Pacific Cleaner Production Round Table Conference, Manila, Philippines, 2001
- [2] Bajza Z., Vrcek I. V. (2001) ‘Water quality analysis of mixtures obtained from tannery waste effluents’, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 50, pp. 15-18
- [3] Basegio T., Berutti F., Bernardes A., Bergmann C.P. (2002) ‘Environmental and technical aspects of the utilization of tannery sludge as a raw material for clay products’, *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 2251-2259
- [4] Benke M. B., Mermut A. R., Shariatmadari H. (1999) ‘Retention of dissolved organic carbon from vinasse by a tropical soil, kaolinite and Fe-oxides’, *Geoderma*, Vol. 91, pp. 47-63
- [5] Burgess J.E., Stuetz R.M. (2002) ‘Activated sludge for the treatment of sulphur-rich wastewaters’, *Minerals Engineering*, Vol. 15, pp. 839–846
- [6] Howell R.J. (2000) ‘Sulphate and salt minerals: the problem of treating mine waste’, *Mining Environmental Management*, pp. 11-13
- [7] Cassano A., Molinari R., Romano M., Drioli E. (2001) ‘Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes - A review’, *Journal of Membrane Science*, Vol. 181, pp. 111-126
- [8] Christensen E.R., Delweche J.T. (1982) ‘Removal of heavy metals from electroplating rinsewaters by precipitation, flocculation and ultrafiltration’, *Water Research*, Vol. 16, pp. 729-737
- [9] Çiftçi T., Öztürk I. (1995) ‘Nine years of full-scale anaerobic-aerobic treatment experiences with fermentation industry effluents’, *Water Science & Technology*, Vol. 32, No. 12, pp. 131-139
- [10] COBAT, Consorzio Obbligatorio Batterie Esauste, Environmental Report 2003, www.cobat.it (December 2005)
- [11] Costello C., ‘Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies’, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC, October 2003
- [12] COTANCE ‘The European Tanning Industry Sustainability Review’ (Prepared as a contribution to the World Summit on Sustainable Development), May 2002
- [13] Curtin L. (1983) ‘Molasses - General Considerations, *Molasses in Animal Nutrition*, National Feed Ingredients Association, West Des Moines, Iowa
- [14] Dahodwalla H., Heart S. (2000) ‘Cleaner production options for lead-acid battery manufacturing industry’, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 8, pp. 133-142

- [15] Dan N.P. ‘Biological treatment of high salinity wastewater using yeast and bacterial systems’, PhD Dissertation, Asian Institute of Technology, School of Environment, Resources and Development, Bangkok, Thailand, December 2001
- [16] Decloux M., Bories A., Lewandowski R., Fargues C., Mersad A., Lameloise M. L., Bonnet F., Dherbecourt B., Osuna L. N., (2002) ‘Interest of electrodialysis to reduce potassium level in vinasses. Preliminary experiments’, *Desalination*, Vol. 146, pp. 393-398.
- [17] Eastman Kodak Company, ‘Processing KODAK Motion Picture Films, Module 6 - Environmental Aspects’, 2001
- [18] ELKE – Hellenic Centre for Investment. ‘Invest in Greece – Mineral Resources’, www.elke.gr (December 2005)
- [19] Enoch G.D. , Van den Broeke W.F. , Spiering W. (1994) ‘Removal of heavy metals and suspended solids from wastewater from wet lime (stone) -gypsum flue gas desulphurization plants by means of hydrophobic and hydrophilic crossflow microfiltration membranes’, *Journal of Membrane Science*, Vol. 87, pp. 191-198
- [20] Euro Inox - The European Stainless Steel Development Association (2004) ‘Pickling and Passivating Stainless Steel’, Materials and Applications Series, Volume 4
- [21] European Commission, Directorate General JRC, Joint Research Centre, ‘Integrated Pollution Prevention and Control - Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics’, September 2005
- [22] Fabiani C., Ruscio F., Spadoni M., Pizzichini M. (1996) ‘Chromium(III) salts recovery process from tannery wastewaters’, *Desalination*, Vol. 108, pp. 183-191
- [23] Feng D., Aldrich C., Tan H. (2000) ‘Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange’, *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 6, pp. 623-642
- [24] García I., Bonilla Venceslada J. L., Jiménez Peña P. R., Ramos Gómez E. (1997) ‘Biodegradation of phenol compounds in vinasse using *Aspergillus Terreus* and *Geotrichum Candidum*’, *Water Research*, Vol. 31, No. 8, pp. 2005-2011.
- [25] Garcia F.J., Rubio A., Sainz E., Gonzalez P., Lopez F.A. (1994) ‘Preliminary study of treatment of sulphuric pickling water waste from steelmaking by bio-oxidation with *Thiobacillus ferrooxidans*’, *FEMS Microbiology Reviews*, Vol. 14, pp. 397-404
- [26] González T., Terrón M.C., Yagüe S., Zapico E., Galletti G.C., González A.E. (2000) ‘Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry monitoring of fungal-biotreated distillery wastewater using *Trametes* sp. I-62 (CECT 20197)’, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, Vol. 14, pp. 1417-1424
- [27] Gray N. F. (1998) ‘ Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems’, *Water Resources*, Vol. 32, No. 7, pp. 2122-2134
- [28] Inglis J.L., (1987) ‘Battery Plant Waste Water Treatment Process’, United States Patent 4,652,381

- [29] Kabdasli I., Tünay O., Orhon D. (1995) 'Sulfate removal from indigo dyeing textile wastewaters', *Water Science and Technology*, Vol. 32, No. 12, pp. 21-27
- [30] Konishi Y., Nomura T., Mizoe K. (2004) 'A new synthesis route from spent sulfuric acid pickling solution to ferrite nanoparticles', *Hydrometallurgy*, Vol. 74, pp. 57-65
- [31] Lens P. N. L., Visser A., Janssen A. J. H., Hulshoff Pol L. W., Lettinga G. (1998) 'Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 28, No. 1, pp. 41-88
- [32] Li C.L., Zhao H.X., Tsuru T., Zhou D., Matsumura M. (1999) 'Recovery of spent electroless nickel plating bath by electrodialysis', *Journal of Membrane Science*, Vol. 157, pp. 241-249
- [33] Macchi G., Marani D., Pagano M., Bagnuolo G. (1996) 'A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation', *Water Research*, Vol. 30, No. 12, pp. 3032-3036
- [34] Mahmoud M.H.H., Barakat M.A. (2001) 'Utilization of spent copper-pickle liquor for recovery of metal values', *Renewable Energy*, Vol. 23, pp. 651-662
- [35] Matlock M. M., Howerton B. S., Atwood D. A. (2002) 'Chemical Precipitation of Lead from Lead Battery Recycling Plant Wastewater', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, pp. 1579-1582
- [36] Migo V.P., Matsumura M., Del Rosario E.J., Kataoka H. (1993) 'The effect of pH and calcium ions on the destabilization of melanoidin', *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Vol. 76, pp. 29-32
- [37] Miranda M. P., Benito G.G., Cristobal N.S., Nieto C.H. (1996) 'Color elimination from molasses wastewater by *Aspergillus Niger*', *Bioresource Technology*, Vol. 57, pp. 229-235
- [38] Miyata N., Mori T., Iwahori K., Fujita M. (2000) 'Microbial Decolorization of Melanoidin-Containing Wastewaters: Combined Use of Activated Sludge and the Fungus *Coriolus hirsutus*', *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 89, No. 2, pp. 145-150
- [39] Mkhize S.P., Atkinson B.W., Bux F. (2000) 'Evaluation of a laboratory-scale biological process for the treatment of edible oil effluent', *Water SA*, Vol. 26, No. 4
- [40] Morales A., Victoria M.H., Godshall M.A., Jaramillo A., Larrahondo J., Grimm C.C., 'Identification of the Organic Components of Colombian Vinasse', Proceedings of the SPRI (Sugar Processing Research Institute) Conference, March 10-13, 2002, New Orleans, LA, USA, pp. 397-400
- [41] Narvaez L., Cano E., Bastidas J.M. (2003) 'Effect of ferric ions in AISI 316L stainless steel pickling using an environmentally-friendly H_2SO_4 -HF- H_2O_2 mixture', *Materials and Corrosion*, Vol. 54, Issue 2, pp. 84-87
- [42] Omil F., Méndez, Lema J. M. (1995) 'Anaerobic treatment of saline wastewaters under high sulphide and ammonia content', *Bioresource Technology*, Vol. 54, pp. 269-278

- [43] Papadopoulos A., Savvides C., Loizidis M., Haralambous K.J., Loizidou M. (1997) 'An assessment of the quality and treatment of detergent wastewater', *Water Science and Technology*, Vol. 36, No. 2-3, pp. 377-381
- [44] Paturau J.M., 'Alternative uses of sugarcane and its by-products in agro-industries', <http://www.fao.org/docrep/003/s8850e/S8850E03.htm>, 22/05/2002
- [45] Rintala, J.A., Lepistö S.S. (1998) 'Thermophilic anaerobic treatment of sulphur rich forest industry wastewater', *Biodegradation*, Vol. 9, pp. 225-232
- [46] Shivayogimath C.B., Ramanujam T.K. (1999) 'Treatment of distillery spentwash by hybrid UASB reactor', *Bioprocess Engineering*, Vol. 21, pp. 255-259
- [47] Sobočan G., Glavič P. (2000) 'Optimization of ethanol fermentation process design', *Applied Thermal Engineering*, Vol. 20, pp. 529-543
- [48] Taherzadeh M. J. 'Ethanol from Lignocellulose: Physiological Effects of Inhibitors and Fermentation Strategies', PhD Thesis, Department of Chemical Reaction Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden 1999
- [49] Tatsi A.A., Zouboulis A.I., Matis K.A., Samaras P. (2003) 'Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates', *Chemosphere*, Vol. 53, pp. 737 –744
- [50] United Nations Environment Programme, Industry and the Environment, UNIDO (1998) 'Mineral Fertilizer Production and the Environment - Part 1. The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental, Technical Report No. 26
- [51] US EPA, 'Guides to Pollution Prevention - The Photoprocessing Industry', Office of Research and Development, EPA/625/7-91/012, October 1991
- [52] Vlyssides A.G., Israilides C.J. (1997) 'Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system, *Environmental Pollution*, Vol. 97, No. 1-2, pp. 147-152
- [53] Vlyssides A. G., Israilides C. J., Loizidou M., Karvouni G., Mourafeti V. (1997) 'Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses', *Water Science & Technology*, Vol. 36, No. 2-3, pp. 271-278.
- [54] Vlyssides A., Moutsatsou A., Mai S., Barampouti E.M. (2003) 'Lime effect on sulphates and iron removal from wastewater of a sulphuric acid iron pickling process', *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 12, No. 10, pp. 1276-1279
- [55] World Bank Group, 'Sugar Manufacturing', Pollution Prevention and Abatement Handbook – Project Guidelines: Industry Sector Guidelines, effective July 1998
- [56] Zayed G. (1997) 'Production of alcohol from sugar beet molasses without heat or filter sterilization', *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 19, pp. 39-42

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- [57] Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, «Προκαταρκτική Έρευνα για το Έργο: Πρόγραμμα Καταγραφής Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων σε Επίπεδο Χώρας» - Τελική Έκθεση, Τόμος Β1, Δεκέμβριος 1996

- [58] Εταιρία Ύδρευσης Αποχέτευσης Θεσσαλονίκης Α.Ε., ΒΙΠΕΤΒΑ Α.Ε., ΕΑΙΥΒΕ, SIGMA Consultants ΕΠΕ, «Κατεργασία και Επικάλυψη Μετάλλων - Οδηγός Ορθής Πρακτικής για την Ελαχιστοποίηση Αποβλήτων», LIFE ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ, Γραμμή Περιβαλλοντικής Βοήθειας για την Ελαχιστοποίηση Παραγωγής Αποβλήτων και Επιδεικτικά Έργα Ορθής Πρακτικής
- [59] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Περιβάλλον» - Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 'Η οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και περιορισμό της ρύπανσης (IPPC) και οι ελληνικές προτάσεις για τις Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές Βιομηχανίας Τροφίμων, Αθήνα 2001
- [60] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Περιβάλλον» - Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 'Η οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και περιορισμό της ρύπανσης (IPPC) και οι ελληνικές προτάσεις για τις Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές - Διαχείριση Αποβλήτων, Αθήνα 2001
- [61] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Περιβάλλον» - Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 'Η οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και περιορισμό της ρύπανσης (IPPC) και οι ελληνικές προτάσεις για τις Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές – Παραγωγή Χαρτοπολτού, Χάρτου & Χαρτονιού, Βαφεία, Φινιριστήρια, Δέψη Δέρματος', Αθήνα 2001
- [62] Κομνίτσας Κ., Ξενίδης Α. (2001) 'Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία - Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων', *Τεχνικά Χρονικά, Επιστ.* Εκδ. ΤΕΕ, V, Τεύχος 1&2, σελ. 19-36
- [63] Λώλος Γ., Λώλος Θ., Τσομπανίδης Χ., Πασχάλη – Μάνου Κ., Κολίντζα Σ., 'Εναλλακτική Διαχείριση Ηλεκτρικών Στηλών και Συσσωρευτών', HELECO '05, 3-6 Φεβρουαρίου 2005, Αθήνα
- [64] Πανιάς Δ., Γιαννοπούλου Ι.Π., 'Σύγχρονες τάσεις αποτελεσματικής διαχείρισης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στον ελληνικό χώρο'
- [65] Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., Γενική Διεύθυνση Περιβάλλοντος, Τμήμα Βιομηχανιών, 'Η Οδηγία 96/61/ΕΚ για την Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Περιορισμό της Ρύπανσης (IPPC) και οι Ελληνικές Προτάσεις για τις Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές – Παραγωγή Χαρτοπολτού, Χάρτου & Χαρτονιού, Βαφεία-Φινιριστήρια, Δέψη Δέρματος', Αθήνα 2001

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΚΚΡΩΝ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΘΕΠΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Σε συμφωνία με την ταξινόμηση που ακολουθήθηκε στο Κεφάλαιο ΙΙ της παρούσας διατριβής, στο παρόν κεφάλαιο δίδονται οι κύριες εφαρμοζόμενες και προτεινόμενες μέθοδοι επεξεργασίας ανόργανων και οργανικών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, με έμφαση στα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της διατριβής, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη αντιπαραβολή των πειραματικών μεθόδων και αποτελεσμάτων με την αντίστοιχη τρέχουσα εικόνα. Από τη συνοπτική παρουσίαση που ακολουθεί γίνεται σαφής αφενός η χρήση παγιωμένων τεχνικών επεξεργασίας και για τις δύο κατηγορίες αποβλήτων, αλλά και οι τάσεις επίτευξης των ολοένα και πιο πιεστικών νομοθετικών ορίων διάθεσης και συνεισφοράς στην ελάττωση του κόστους λειτουργίας των παραγωγικών μονάδων μέσα και από το τελικό αυτό στάδιο των βιομηχανικών διαγραμμάτων ροής. Αυτές οι τάσεις εκφράζονται από τις εξεταζόμενες μεθόδους, οι οποίες προάγονται σε προτεινόμενες και σχετίζονται είτε με βελτιωμένες εκδόσεις των ήδη υφιστάμενων είτε με εμπλουτισμό ή ακόμα και με πλήρη αντικατάστασή τους.

III.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

III.1.1 ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

III.1.1.1 Γενικά

Αναφορικά με τις μεθόδους επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων ανόργανης φύσης, τα κοινά χαρακτηριστικά κάποιων από αυτά (π.χ. ανακύκλωση συσσωρευτών και όξινος καθαρισμός μεταλλικών επιφανειών), όπως ο όξινος χαρακτήρας τους, η απουσία οργανικού φορτίου και η γενικότερη «καθαρότητα» ως προς τα θειικά, έχουν οδηγήσει στη χρήση παρόμοιων μεθόδων επεξεργασίας τους. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνεται η χρήση μέσων εξουδετέρωσης της οξύτητας καθώς και η απομάκρυνση μεταλλικών προσμείξεων συνοδευόμενη από περαιτέρω επαναχρησιμοποίηση του όξινου διαλύματος, πάντοτε λαμβάνοντας υπόψη την παράμετρο κόστος ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των εκάστοτε παραγωγικών διαδικασιών και επιλογών.

Από την άλλη, οι μεγάλες ποσότητες παραγόμενων εκροών καθώς και η παραγωγή τους σε βάθος χρόνου, όπως συμβαίνει κατά την εξέλιξη εξορυκτικών διεργασιών, έχει οδηγήσει στην εφαρμογή μεγάλου αριθμού εναλλακτικών επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό καθίσταται αναπόφευκτο, δεδομένου του αυξημένου κόστους που ήδη επιβάλλεται από τα παραπάνω χαρακτηριστικά που συνδέονται με τα συγκεκριμένα απόβλητα.

III.1.1.2 Ανακύκλωση/Παραγωγή Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος

Η φύση των υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από τις διεργασίες ανακύκλωσης και παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και συγκεκριμένα η υψηλή οξύτητα και οι αυξημένες συγκεντρώσεις σιδήρου και μολύβδου, έχει επιβάλλει την εφαρμογή διεργασιών καταβύθισης, με χρήση διάφορων χημικών μέσων. Ήδη από το 1987 υπάρχει αμερικάνικη πατέντα, αναφορικά με μέθοδο επεξεργασίας των συγκεκριμένων αποβλήτων, σύμφωνα με την οποία οι οριακές συγκεντρώσεις διάθεσης που προδιαγράφονται από την αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA, Environmental Protection Agency) επιτυγχάνονται με την χρήση ανθρακικών αλάτων.

Συγκεκριμένα, το υγρό απόβλητο προς επεξεργασία οδηγείται σε μία πρώτη δεξαμενή αντίδρασης και καθίζησης, όπου προστίθεται ανθρακικό ασβέστιο μαζί με ένα οξειδωτικό μέσο (π.χ. αέρας), το οποίο χρησιμοποιείται για την ανάδευση του αποθηκευμένου αποβλήτου. Η ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου πρέπει να είναι επαρκής, έτσι ώστε αφενός το pH του διαλύματος να κυμαίνεται σε επίπεδα ανώτερα του 5 και αφετέρου να λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις με τα θειικά ιόντα καθώς και με τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα, όπως μολύβδος, χαλκός ή ψευδάργυρος. Το θειικό ασβέστιο και τα αντίστοιχα ανθρακικά άλατα μετάλλων καταβυθίζονται και καθιζάνουν σε σημείο, όπου είναι εφικτή η εύκολη απομάκρυνσή τους. Σε δεύτερη δεξαμενή, προστίθενται υδροξείδιο του ασβεστίου μαζί με επαρκή ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου για τη διατήρηση περίσσειας ανθρακικών ιόντων, προκειμένου να ολοκληρωθεί η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Ο τελικός διαχωρισμό του ιζήματος από το διάλυμα επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλου φίλτρου [14].

III.1.1.3 Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών

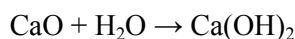
Το χρησιμοποιημένο υγρό θειικό οξύ που προκύπτει από τις διεργασίες κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών είναι ιδιαίτερα συμπυκνωμένο και περιέχει μέχρι και 10% διαλελυμένο σίδηρο και αντίστοιχα ποσοστά θειικού οξέος που δεν έχει αντιδράσει. Το νερό που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του υπολειπόμενου οξέος συνεισφέρει στην αύξηση του όγκου των παραγόμενων υγρών αποβλήτων. Ακολουθούν οι πλέον κοινές μέθοδοι, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της ρύπανσης που προκαλείται από τον όξινο καθαρισμό με χρήση θειικού οξέος [23]:

- ✓ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ: Μία βάση (συνήθως υδράσβεστος) αντιδρά με το χρησιμοποιημένο οξύ, το οποίο στη συνέχεια οδηγείται προς διάθεση.
- ✓ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΟΞΕΟΣ: Τα διαλελυμένα άλατα σιδήρου απομακρύνονται από το χρησιμοποιημένο οξύ, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

III.1.1.3.1 Εξουδετέρωση

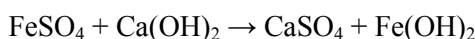
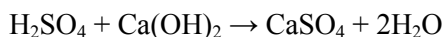
Η εξουδετέρωση έχει αποτελέσει μία παραδοσιακή μέθοδο επεξεργασίας όξινων ρευμάτων, όπως και στην περίπτωση των εκροών διεργασιών κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών. Υπάρχουν πολλά πιθανά μέσα εξουδετέρωσης, όπως η καυστική και η ανθρακική σόδα και η υδράσβεστος. Η τελευταία σε μορφή πολτού χρησιμοποιείται κατά πλειοψηφία [23, 31].

Η εξουδετέρωση με υδράσβεστο απαιτεί την προετοιμασία του πολτού και συγκεκριμένα την πραγματοποίηση της ακόλουθης αντίδρασης [23]:



Στη συνέχεια το υδροξείδιο του ασβεστίου αναμειγνύεται με το υγρό απόβλητο. Ο πολτός τροφοδοτείται σε περίσσεια 15-35%, προκειμένου να εξασφαλιστεί πλήρης εξουδετέρωση.

Για την εξουδετέρωση του αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών χρειάζονται δύο αντιδράσεις. Το ελεύθερο θειικό οξύ εξουδετερώνεται από το υδροξείδιο του ασβεστίου, ενώ ο θειικός δισθενής σίδηρος μετατρέπεται σε υδροξείδιο του σιδήρου σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Γίνεται έτσι αντιληπτό το γεγονός ότι η απαίτηση σε υδράσβεστο είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα εξουδετέρωσης μόνο του οξέος.

Μετά την εξουδετέρωση του οξέος, το καταβυθισμένο θειικό ασβέστιο και το υδροξείδιο του σιδήρου πρέπει να διαχωριστούν από το διάλυμα. Ο διαχωρισμός στερεών-υγρού είναι αρκετά δύσκολος, δεδομένου ότι η καθίζηση του υδροξειδίου του δισθενούς σιδήρου είναι δυσχερής. Για αυτό το λόγο, η εξασφάλιση υπερχειλίσσης επαρκούς καθαρότητας προς διάθεση σε κάποιο ρεύμα αποτελεί συχνά ένα πρόβλημα. Σε περίπτωση που η παραγόμενη ιλύς μεταφέρεται σε μεγάλη απόσταση για απόθεση, το επιπρόσθετο νερό μπορεί να απομακρυνθεί με τη χρήση διήθησης υπό κενό. Πρακτική αποτελεί επίσης η άντληση του εξουδετερωμένου ρεύματος και η οδήγησή του σε κάποιο υγρότοπο, στον οποίο ευνοείται ο διαχωρισμός στερεών-υγρού.

Προκειμένου να ξεπεραστεί η δυσκολία διαχωρισμού του υδροξειδίου του δισθενούς σιδήρου, έχει αναπτυχθεί μία τροποποιημένη τεχνική εξουδετέρωσης, η οποία περιλαμβάνει την εξουδετέρωση του χρησιμοποιημένου υγρού και την οξείδωση του υδροξειδίου του σιδήρου προς μαγνητίτη (Fe_3O_4), με τον οποίο επιτυγχάνεται ευκολότερη καθίζηση. Ένα τέτοιο σύστημα προσφέρει και τη δυνατότητα ανάκτησης του μαγνητίτη ως παραπροϊόν. Όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι η επένδυση που απαιτείται για τη διεργασία είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη που αφορά την απλή εξουδετέρωση [23].

III.1.1.3.2 Ανάκτηση Οξέος

Υπάρχουν αρκετές εμπορικά εφαρμοζόμενες διεργασίες για την ανάκτηση του θειικού οξέος από απόβλητα κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών. Όλες οι διεργασίες βασίζονται στις βασικές αρχές της κρυστάλλωσης αλάτων σιδήρου (κυρίως θειικού σιδήρου) και την προσθήκη αρκετών ποσοτήτων καθαρού θειικού οξέος, προκειμένου να επανέλθει το διάλυμα καθαρισμού στην αρχική του ισχύ. Αυτά τα συστήματα ανάκτησης επιτρέπουν την επαναχρησιμοποίηση του ελεύθερου θειικού οξέος που παραμένει στα χρησιμοποιημένα διαλύματα καθαρισμού. Όμως, δεν οδηγούν σε αναγέννηση του θειικού οξέος από τα άλατα σιδήρου που προκύπτουν κατά τις αντιδράσεις με το χάλυβα. Η διαφοροποίηση αυτών των διεργασιών έγκειται στις μεθόδους κρυστάλλωσης του θειικού σιδήρου.

Η διαλυτότητα των σιδηρούχων αλάτων στο χρησιμοποιημένο διάλυμα καθαρισμού είναι τέτοια που η κρυστάλλωση καθίσταται εφικτή με ψύξη ή με εξάτμιση νερού. Υπάρχουν εμπορικές διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιείται κάποια από τις παραπάνω τεχνικές, καθώς και συνδυασμός των δύο. Επιπλέον, υπάρχουν τόσο διεργασίες διαλείποντος έργου όσο και συνεχείς διεργασίες.

Όταν ο χρησιμοποιημένος σίδηρος και το περιεχόμενο θειικό οξύ στο διάλυμα καθαρισμού ανέλθουν σε προκαθορισμένα επίπεδα, το τελευταίο αντλείται στη διάταξη κρυστάλλωσης. Η δεξαμενή όξινου καθαρισμού πληρώνεται άμεσα με ανακτημένο οξύ προηγούμενης παρτίδας και ο καθαρισμός ξεκινά εκ νέου. Η απόδοση της κρυστάλλωσης μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη νέου ρεύματος θειικού οξέος στη διάταξη κρυστάλλωσης. Δεδομένου ότι το οξύ αναπλήρωσης βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, η διαλυτότητα των σιδηρούχου άλατος ελαττώνεται και έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη

απόδοση. Μειονέκτημα αποτελεί η ανάγκη απομάκρυνσης της θερμότητας που εκλύεται κατά τη διαλυτοποίηση, με χρήση μονάδας ψύξης. Εντός της διάταξης κρυστάλλωσης, κατά τη διάρκεια μιας χρονικής περιόδου 8-16 ωρών, η θερμοκρασία του χρησιμοποιημένου υγρού μειώνεται αργά σε επίπεδα 2-13 °C. Κατά την εξέλιξη αυτού του κύκλου ψύξης, λαμβάνει χώρα κρυστάλλωση ένυδρου θειικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Η κρυσταλλωμένη ίλύς θειικού σιδήρου μεταφέρεται σε θάλαμο κρυσταλλικής συλλογής, όπου συγκρατούνται οι κρύσταλλοι και ελευθερώνεται το διάλυμα καθαρισμού προκειμένου να διέλθει από δεξαμενή ανάκτησης οξέος. Οι κρύσταλλοι θειικού σιδήρου που συγκρατούνται πλένονται με μικρές ποσότητες νερού για την απομάκρυνση του ελεύθερου οξέος. Το νερό που παραμένει στους κρυστάλλους απομακρύνεται μερικώς με την έγχυση αέρα διαμέσου των κρυσταλλικών κλινών. Το οξύ που απομακρύνεται προθερμαίνεται με χρήση ρεύματος αέρα και είναι έτοιμο προς τροφοδοσία στη δεξαμενή του υγρού καθαρισμού [23].

III.1.1.3.3 Σύγκριση Μεθόδων

Η χρήση ενός συστήματος ανάκτησης οξέος προσφέρει εξοικονόμηση σε σχέση με τα κόστη οξέος και γενικά ελαττώνει τα προβλήματα ελέγχου της ρύπανσης. Η εξουδετέρωση, όχι μόνο δεν οδηγεί σε ανάκτηση του οξέος στο διάλυμα καθαρισμού, αλλά επιπρόσθετα απαιτεί και την προμήθεια υδράσβεστου. Από την άλλη, η αρχική επένδυση για ένα σύστημα εξουδετέρωσης μπορεί να είναι μικρότερη σε σχέση με την ανάκτηση οξέος, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, με την εγκατάσταση εξουδετέρωσης να μην εμπεριέχει τεχνολογία που απαιτεί πολλές τροποποιήσεις στο χώρο παραγωγής [23].

III.1.1.4 Εξορυκτικές Διεργασίες

Το βασικό χαρακτηριστικό των Όξινων Απορροών Μεταλλίων (OAM) είναι το γεγονός ότι τόσο οι χημικοί όσο και οι βακτηριακοί μηχανισμοί, που προκαλούν τη δημιουργία τους είναι αυτοκαταλυόμενοι, με αποτέλεσμα να μην αναστέλλονται από τη στιγμή που θα εμφανισθεί. Αυτή η συμπεριφορά προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό τη στρατηγική που πρέπει να σχεδιαστεί και να εφαρμοσθεί για την καταπολέμησή της. Εναλλακτικά, τα απόβλητα μπορεί να απομονωθούν από το περιβάλλον, ώστε είτε να μην παράγεται απορροή είτε, εάν παράγεται, να μπορεί να ελέγχεται. Λαμβάνοντας δε υπόψη τις μεγάλες ποσότητες όξινης απορροής που μπορεί να παράγονται συνεχώς για πολλές δεκαετίες, εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι η συλλογή και επεξεργασία της είναι μια διαδικασία που χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά υψηλό κόστος. Αντίθετα, σε περιπτώσεις προγραμματισμού νέων εγκαταστάσεων διαχείρισης αποβλήτων προτιμάται η εφαρμογή τεχνικών πρόληψης της δημιουργίας OAM. Οι μέθοδοι ελέγχου της OAM μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες [30]:

- ✓ ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ή ΠΡΟΛΗΠΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ, που στοχεύουν στην πρόληψη της δημιουργίας OAM.
- ✓ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ή ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ή ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ, που στοχεύουν στον περιορισμό της μετανάστευσης της OAM προς το περιβάλλον.
- ✓ ΤΡΙΤΟΓΕΝΕΙΣ ή ΚΑΤΑΣΤΑΛΤΙΚΕΣ ή ΔΙΟΡΘΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΜΒΑΣΗΣ, που στοχεύουν στη συλλογή και επεξεργασία της OAM.

III.1.1.4.1 Πρόληπτικές Μέθοδοι

Σκοπός των μεθόδων πρόληψης είναι η εξάλειψη ή η δραστική μείωση του ρυθμού δημιουργίας όξινων απορροών με την αρχικά ελεγχόμενη διάθεση των αποβλήτων σε

κατάλληλες περιοχές και την απομόνωσή τους, ώστε να αποκλεισθεί η επαφή τους με το οξυγόνο ή/και το νερό, προκειμένου να αποφευχθεί η διαλυτοποίηση των τοξικών συστατικών και η μεταφορά τους στο περιβάλλον [30].

Η διάθεση των υγρών αποβλήτων υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας σε ελεγχόμενες περιοχές (αδιαπέραστα πλευρικά τοιχώματα και πυθμένας), όπως είναι τα φράγματα απόθεσης, θεωρείται ως μία από τις καταλληλότερες μεθόδους περιορισμού της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι ελεγχόμενες αυτές περιοχές, πέρα από την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας δημιουργίας όξινης απορροής, εγκλωβίζουν και το νερό των πόρων, το οποίο συνήθως περιέχει υψηλά φορτία βαρέων μετάλλων.

Για τον περιορισμό της διαφυγής των παραγομένων εκχυλισμάτων, τα δάπεδα των ελεγχόμενων περιοχών πρέπει να κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτυγχάνονται βέλτιστες συνθήκες υγρασίας, συμπίεσης και ισοκατανομής των πιθανών διαρροών. Τα δάπεδα αυτά αποτελούνται συνήθως από εδαφικά ή συνθετικά υλικά, των οποίων η διαπερατότητα μειώνεται με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου. Έτσι, επιτυγχάνεται αφενός μεν μείωση της ποσότητας των παραγόμενων εκχυλισμάτων, αφετέρου δε μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών στα εκχυλίσματα λόγω αραίωσης.

Η διάθεση των υγρών αποβλήτων σε ελεγχόμενες περιοχές πραγματοποιείται με τις παρακάτω τεχνικές [30]:

- ✓ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΑΧΕΙΑΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ-ΥΠΑΕΡΙΑ ΑΠΟΘΕΣΗ (SUB-AERIAL DISPOSAL): Συστηματική περιμετρική διάθεση των υγρών αποβλήτων, υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας σε στερεά, σε λεπτά στρώματα εντός μιας περιοχής διάθεσης, η οποία παρουσιάζει κλίση προς το κέντρο της. Επιτυγχάνεται γρήγορη απομάκρυνση του επιφανειακού νερού, λόγω αποστράγγισης και εξάτμισης και, κατά συνέπεια, ταχεία ξήρανση των στρωμάτων των στερεών αποβλήτων που προκύπτουν. Αυτός ο τρόπος διάθεσης εξασφαλίζει άριστο διαχωρισμό μεταξύ των στερεών και υγρών φάσεων του αποτιθέμενου πολφού. Η τεχνική αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φράγματος ξηρών και συμπυκνωμένων αποβλήτων, τα οποία, με την πάροδο του χρόνου πακτώνονται, με συνέπεια να μειώνεται σημαντικά η διαπερατότητά τους και η πιθανότητα παραγωγής εκχυλισμάτων και ρύπανσης του περιβάλλοντος.
- ✓ ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΥΠΕΡΚΕΙΜΕΝΟΥ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΚΑΛΥΜΜΑΤΟΣ: Διάθεση των υγρών αποβλήτων υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας σε κατάλληλες περιοχές, οι οποίες ονομάζονται λίμνες τελμάτων (tailing ponds). Επιτυγχάνεται η καθίζηση των στερεών με τη βαρύτητα, ενώ παράλληλα διατηρείται πάντοτε ένα στρώμα νερού υπεράνω του στρώματος των στερεών αποβλήτων. Αυτός ο τρόπος διάθεσης εμποδίζει τη μεταφορά οξυγόνου στα στερεά απόβλητα, υπό την προϋπόθεση ότι το στρώμα του νερού έχει επαρκές πάχος και, συνεπώς, επιβραδύνει σημαντικά τις διαδικασίες οξειδωσής τους. Εάν η εφαρμογή της τεχνικής αυτής είναι δύσκολη ή αντικοινομική, τότε συνιστάται η απομόνωση των στερεών αποβλήτων με ένα αδιαπέραστο κάλυμμα, το οποίο εμποδίζει την οξειδωσή τους και την παραγωγή όξινων εκχυλισμάτων.

III.1.1.4.2 Μέθοδοι Περιορισμού

Η εφαρμογή μεθόδων περιορισμού έχει ως πρωταρχικό στόχο τον περιορισμό της μετανάστευσης της ΟΑΜ προς το περιβάλλον. Εάν αυτός δεν είναι πλήρως εφικτός, τότε επικεντρώνεται στην απομάκρυνση μέρους του φορτίου των βαρέων μετάλλων και των υπόλοιπων τοξικών συστατικών από τα όξινα διαλύματα και όχι στη μείωση του όγκου τους. Η δημιουργία στερεών καλυμμάτων εμποδίζει σε σημαντικό βαθμό τη διείδυση νερού προς τα απόβλητα και οδηγεί σε μείωση της ποσότητας της όξινης απορροής που μπορεί να δημιουργηθεί και τελικά να μεταναστεύσει προς το περιβάλλον. Η μέθοδος αυτή περιορίζει αποτελεσματικά τη μετανάστευση των παραγομένων υγρών αποβλήτων. Άλλες σημαντικές μέθοδοι περιορισμού είναι οι ακόλουθες [30]:

- ✓ **ΑΝΑΣΧΕΣΗ ΡΟΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ** (προς περιοχές διάθεσης ενεργών στερεών αποβλήτων): Στόχο αποτελεί η ελαχιστοποίηση της πιθανότητας οξειδωσής τους και δημιουργίας ΟΑΜ, με τεχνικές εκτροπής, οι οποίες περιλαμβάνουν κατασκευή τάφρων ή αναχωμάτων. Σε αρκετές περιπτώσεις προτιμάται η κάλυψη των αποβλήτων με υλικό εξαιρετικά χαμηλής διαπερατότητας, όπως η γεωμεμβράνη. Εάν ο όγκος των αποβλήτων δεν είναι πολύ μεγάλος, τότε επιβάλλονται η μεταφορά και η διάθεσή τους σε ελεγχόμενη περιοχή, η οποία περιλαμβάνει αδιαπέραστο πυθμένα και τοιχώματα με παράλληλη δημιουργία ενός επιφανειακού καλύμματος. Η ανάσχεση της ροής επιφανειακών και υπογείων νερών προς τα υπόγεια μεταλλευτικά έργα, εγκαταλειμμένα και μη, πραγματοποιείται με κλείσιμο όλων των πιθανών διόδων. Το κλείσιμο των διόδων αυτών πραγματοποιείται είτε με σφράγισμα είτε με πλήρωση με κατάλληλα υλικά, όπως αδρανή υλικά, μίγμα τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας.
- ✓ **ΑΝΑΣΧΕΣΗ ΤΗΣ ΡΟΗΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΠΡΟΣ ΤΟΝ ΥΔΡΟΦΟΡΟ ΟΡΙΖΟΝΤΑ:** Η κίνηση των όξινων διαλυμάτων με υψηλά φορτία βαρέων μετάλλων προς τον υδροφόρο ορίζοντα είναι δυνατόν να αναχαιτισθεί, με την εκσκαφή υλικού υπερκείμενου του υδροφόρου ορίζοντα και την αντικατάστασή του με πορώδες υλικό, το οποίο δρα ως στρώμα φραγμού και εμποδίζει τη μεταφορά τοξικών συστατικών προς τα υπόγεια νερά. Ως εναλλακτικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν βιομηχανικά ορυκτά με μεγάλη ιονεναλλακτική ικανότητα, όπως οι ζεόλιθοι, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να προσροφούν ιόντα βαρέων μετάλλων από διαλύματα με υψηλά φορτία ρύπων.

III.1.1.4.3 *Διορθωτικές Μέθοδοι Επέμβασης*

Η εφαρμογή διορθωτικών ή κατασταλτικών μεθόδων επέμβασης αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αντιμετώπισης των επιπτώσεων της ΟΑΜ και στοχεύει στη συλλογή και επεξεργασία των παραγομένων υγρών αποβλήτων. Η επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με χρήση ενεργητικών συστημάτων, τα οποία περιλαμβάνουν συνεχή χημική επεξεργασία, είτε με χρήση παθητικών συστημάτων, όπως οι τεχνητοί υγρότοποι, τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς να απαιτείται ουσιαστικός έλεγχος.

Η χημική επεξεργασία θεωρείται μια ασφαλής βραχυπρόθεσμη μέθοδος περιβαλλοντικής προστασίας, όχι όμως όταν εφαρμόζεται σε εγκαταλελειμμένα μεταλλεία, τα οποία εξακολουθούν να παράγουν όξινη απορροή για μεγάλες χρονικές περιόδους μετά το πέρας των εργασιών. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η εφαρμογή παθητικών συστημάτων αποδίδει ικανοποιητικότερα αποτελέσματα [30].

III.1.1.4.3.1 *Ενεργητικές Μέθοδοι*

Η εφαρμογή ενεργητικών διορθωτικών μεθόδων επέμβασης αποσκοπεί στην παραγωγή απορροής που πληροί τις περιβαλλοντικές προδιαγραφές για ασφαλή διάθεση υγρών αποβλήτων και παραγόμενης ιλύος, η οποία μπορεί να διατεθεί με περιβαλλοντικά κατάλληλες τεχνικές. Η μέθοδος, που χρησιμοποιείται συχνότερα, στοχεύει στην εξουδετέρωση των όξινων απορροών με προσθήκη βάσεων, προκαλώντας έτσι αύξηση του pH και καταβύθιση των βαρέων μετάλλων υπό μορφή υδροξειδίων. Εάν η ποιότητα του τελικού διαλύματος δεν πληροί τα κριτήρια ασφαλούς περιβαλλοντικής διάθεσης, τότε μπορούν να εφαρμοσθούν και συμπληρωματικές μέθοδοι, όπως καταβύθιση των ρύπων υπό μορφή θειούχων ενώσεων, προσρόφηση και ιονεναλλαγή [30].

Εξουδετέρωση. Η προσβολή ενός διαλύματος όξινων απορροών που περιέχει ιόντα, όπως H^+ , SO_4 , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , με βάση πραγματοποιείται συνήθως με αύξηση του pH σε τιμές 8,5-9,5 και έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση υδροξειδίων των αντίστοιχων

μετάλλων και άλλων αλάτων, τα οποία στη συνέχεια πρέπει να διαχωριστούν από τα διαλύματα πριν την τελική διάθεση.

Τα πιο συνηθισμένα χρησιμοποιούμενα μέσα εξουδετέρωσης είναι το CaO , το Ca(OH)_2 και το CaCO_3 . Το κύριο πλεονέκτημά του τελευταίου σε σχέση με την υδράσβεστο είναι η χαμηλή τιμή του και η παραγωγή μικρότερων όγκων ιλύος κατά τη χρήση του. Όμως, συγκριτικά με την υδράσβεστο, ακόμα και για τον ασβεστόλιθο υψηλής ποιότητας απαιτείται μεγάλος χρόνος αντίδρασης για την επεξεργασία, δεδομένου ότι παρουσιάζει αρκετά χαμηλότερη ικανότητα εξουδετέρωσης. Ο λειοτριβημένος ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται συνήθως στο στάδιο προ-εξουδετέρωσης, ενώ η δράση του με την πάροδο του χρόνου μπορεί να επιβραδυνθεί από την καταβύθιση γύψου και υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου, ενώσεις οι οποίες επικαλύπτουν την επιφάνειά του και προκαλούν μερική αδρανοποίηση. Η καταβύθιση γύψου, ο οποίος μπορεί να παραμένει στο διάλυμα και σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές που καθορίζονται από τη διαλυτότητά του ($3,15 \text{ g/L}$ σε 25°C), δημιουργεί επιπρόσθετα προβλήματα σε σωληνώσεις και αντιδραστήρες [9, 30].

Εναλλακτικά, ως μέσο εξουδετέρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί δολομιτικός ασβεστόλιθος, ο οποίος εμπλουτίζει τα διαλύματα με μαγνήσιο και προκαλεί καταβύθιση μικρότερων ποσοτήτων ιλύος, μεγαλύτερης πυκνότητας, λόγω της παρουσίας μαγνησίας (MgO , Mg(OH)_2), η οποία περιέχει μόνο υδροξείδια των μετάλλων. Όμως, η μέθοδος απαιτεί υψηλότερο κόστος εξαιτίας της αναγκαίας τελικής απομάκρυνσης των θεικών ιόντων από το διάλυμα υπό μορφή γύψου. Εναλλακτικά, τα θεικά ιόντα, που παραμένουν στο διάλυμα, μπορεί να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή υδρόθειου, το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την καταβύθιση των μετάλλων υπό μορφή θειούχων ενώσεων.

Τα διαγράμματα ροής των τεχνολογιών εξουδετέρωσης ποικίλλουν και μπορεί να είναι είτε απλά είτε σύνθετα περιλαμβάνοντας και στάδιο ανακύκλωσης της ιλύος. Μια απλή τεχνική εξουδετέρωσης περιλαμβάνει συλλογή των υγρών αποβλήτων σε μια λεκάνη, προσθήκη του μέσου εξουδετέρωσης, καταβύθιση των τοξικών μετάλλων και απομάκρυνση του υπερκείμενου νερού. Σήμερα, στα περισσότερα μεταλλεία και σε άλλες βιομηχανικές μονάδες λειτουργούν περισσότερο σύγχρονες μονάδες χημικής εξουδετέρωσης.

Σε μία τυπική μέθοδο χημικής επεξεργασίας OAM, η όξινη απορροή αναμειγνύεται με πολφό ασβέστη σε έναν ή περισσότερους αντιδραστήρες εξουδετέρωσης, ενώ κατά τη διαδικασία διαχωρισμού στερεών/υγρών προστίθεται κροκιδωτικό. Σε πολλές περιπτώσεις ακολουθεί διαύγαση του διαλύματος, αν και συχνά χρησιμοποιούνται δεξαμενές καθίζησης. Μετά το διαχωρισμό στερεών/υγρών και την ασφαλή περιβαλλοντική διάθεση της ιλύος που παράγεται, μέρος των υγρών μπορεί να ανακυκλωθεί. Η τεχνολογία αυτή, η οποία εφαρμόζεται ευρύτατα, οδηγεί στην παραγωγή ζελατινώδους πολφού με μεγάλο όγκο και χαμηλή πυκνότητα, ο οποίος περιέχει 2-5% στερεά. Για την αύξηση της πυκνότητας πολφού και τη μείωση του κόστους, έχουν αναπτυχθεί διάφορες άλλες τεχνικές [30].

Μέθοδος Παραγωγής Ιλύος Υψηλής Πυκνότητας (High Density Sludge Process). Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια τροποποίηση της βασικής μεθόδου και αναπτύχθηκε για να βελτιώσει τις φυσικές ιδιότητες της παραγόμενης ιλύος.

Η OAM τροφοδοτείται στους αντιδραστήρες εξουδετέρωσης, ενώ στη συνέχεια προστίθεται κροκιδωτικό και ακολουθεί πυκνωση. Ένα μέρος της απορροής του πυκνωτή ανακυκλώνεται προς τον αντιδραστήρα ιλύος-ασβέστη και ο πολφός που προκύπτει χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση νέας OAM.

Η ανακύκλωση της ιλύος προκαλεί αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων των κόκκων του στερεού, δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερα και περισσότερα στρογγυλεμένα σωματίδια. Η τελική πυκνότητα του πολφού κυμαίνεται από 10-25%. Η απορροή του πυκνωτή μπορεί να συμπυκνωθεί ακόμη περισσότερο με χρήση φιλτρόπρεσσας.

Η ιλύς, που παράγεται από την εξουδετέρωση της OAM, συνήθως περιέχει γύψο, υδροξείδια βαρέων μετάλλων και αρσενικά άλατα του σιδήρου και του ασβεστίου. Οι ιλεές, που προκύπτουν από την επεξεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων, χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα απόβλητα, επειδή δεν πληρούν τις περιβαλλοντικές προδιαγραφές ασφαλούς διάθεσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η παραγόμενη ιλύς αποτίθεται σε ελεγχόμενες

περιοχές, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διάθεση των στερεών αποβλήτων των διαφόρων σταδίων των μεταλλευτικών-μεταλλουργικών διεργασιών.

Αυτή η πρακτική μειώνει σημαντικά το κόστος για το σχεδιασμό και την κατασκευή νέων περιοχών διάθεσης, έχει όμως το σημαντικό μειονέκτημα της αδυναμίας δευτερογενούς επεξεργασίας των αποβλήτων με σκοπό την ανάκτηση των περιεχόμενων μεταλλικών αξιών [30].

III.1.1.4.3.2 Παθητικά Συστήματα – Τεχνητοί Υγρότοποι

Ως τεχνητοί υγρότοποι (constructed wetlands) θεωρούνται κατάλληλα διαμορφωμένες περιοχές, οι οποίες είναι πλημμυρισμένες ή κορεσμένες σε νερό (επιφανειακό ή υπόγειο) και περιέχουν κατάλληλο υπόστρωμα και φυτά, τα οποία προκαλούν την απομάκρυνση ρυπαντικών συστατικών από υγρά απόβλητα. Η κατασκευή των τεχνητών υγροτόπων περιλαμβάνει, συνήθως, τα ακόλουθα στάδια [30]:

- ✓ Δημιουργία αδιαπέραστου πυθμένα (εάν απαιτείται).
- ✓ Κατασκευή υποστρωμάτων με διαφορετική υδραυλική αγωγιμότητα (π.χ. άμμος, χαλίκια, τύρφη, οργανικό υλικό).
- ✓ Εμφύτευση κατάλληλων φυτών, που μπορούν να αναπτυχθούν σε υποστρώματα, τα οποία βρίσκονται σε αναερόβιες συνθήκες κορεσμού.
- ✓ Εξασφάλιση ροής υγρών αποβλήτων (η ροή μπορεί να είναι είτε επιφανειακή είτε διαμέσου του υποστρώματος).
- ✓ Προσθήκη σπονδυλωτών ή ασπόνδυλων οργανισμών.
- ✓ Προσθήκη μικροοργανισμών, οι οποίοι αναπτύσσονται σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες.

Οι τεχνητοί υγρότοποι αποτελούν εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και κυρίως όξινης απορροής μεταλλείων, με ήπια χαρακτηριστικά. Χρησιμοποιούνται τόσο κατά τη διάρκεια όσο και μετά το πέρας της λειτουργίας ενός μεταλλείου, εφόσον η παραγωγή όξινης απορροής είναι συνεχής. Θεωρούνται ως παθητικά συστήματα επεξεργασίας, επειδή μετά το πέρας της κατασκευής τους συνήθως δεν απαιτείται υποστήριξη της λειτουργίας τους. Η κατασκευή των τεχνητών υγροτόπων συνήθως απαιτεί σχετικά μεγάλες εκτάσεις, αλλά η λειτουργία τους χαρακτηρίζεται από μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και αντιδραστηρίων και από εξαιρετικά χαμηλό κόστος συντήρησης [3, 30].

Η επεξεργασία των όξινων υγρών αποβλήτων στους τεχνητούς υγροτόπους επιτυγχάνεται κυρίως διαμέσου των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα με το περιεχόμενο οργανικό υλικό, το οποίο είτε προστίθεται από την αρχή είτε προέρχεται από την αποσύνθεση των φυτών. Ένα μέρος των ιόντων μπορεί να απομακρυνθεί με προσρόφησή τους από τα φυτά, τα οποία αναπτύσσονται σε αυτά τα υδατικά συστήματα. Τα φυτά αυτά, τα οποία πρέπει να παρουσιάζουν αντοχή κατά τη μεταφύτευση, χαρακτηρίζονται από υψηλή ανεκτικότητα σε συνθήκες χαμηλού pH, περίσσειας ή έλλειψης νερού και υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου και τοξικών ιόντων [3, 22, 30].

Στην επιφάνεια ενός τυπικού τεχνητού υγροτόπου επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες, οι οποίες σταδιακά σε μεγαλύτερα βάθη μετατρέπονται σε αναερόβιες. Οι μηχανισμοί, που συμμετέχουν στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα διαλύματα, διαφέρουν σε κάθε ζώνη και συνήθως περιλαμβάνουν οξειδωση-υδρόλυση, βακτηριακή αναγωγή των θεικών ιόντων, προσθήκη αλκαλικότητας, προσρόφηση, συμπλοκοποίηση με οργανικό υλικό και βιο-συσσώρευση στον ιστό φυτών και φυκιών.

Οι μηχανισμοί, οι οποίοι λαμβάνουν χώρα σε έναν τεχνητό υγρότοπο και προκαλούν την απομάκρυνση των διαφόρων ρυπαντών, είναι φυσικοί, χημικοί και βιολογικοί. Ο απλούστερος μηχανισμός είναι η αραίωση του εισερχόμενου διαλύματος, η οποία προκαλεί αύξηση του pH και απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων εξαιτίας της καταβύθισης διαφόρων ενώσεων. Ένας άλλος φυσικός μηχανισμός είναι η διήθηση των συστατικών που βρίσκονται σε αιώρηση. Οι υπόλοιποι μηχανισμοί περιλαμβάνουν [30]:

- ✓ **ΟΞΕΙΔΩΣΗ - ΥΔΡΟΛΥΣΗ:** Ο κυριότερος μηχανισμός στην αερόβια ζώνη του υγρότοπου. Ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται προς τρισθενή είτε σε υψηλές περιοχές pH με ταχείς ρυθμούς είτε σε χαμηλές περιοχές pH με βραδύτερους ρυθμούς, οι οποίοι όμως μπορούν να επιταχυνθούν λόγω της βακτηριακής δράσης. Η υδρόλυση που ακολουθεί προκαλεί την καταβύθιση υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου υπό μορφή οργανικής ιλύος, η οποία καλύπτει το υπόστρωμα. Οι παραπάνω αντιδράσεις παράγουν υδρογονοκατιόντα και συνεπώς οδηγούν σε μείωση του pH. Τα υδροξείδια του σιδήρου με την πάροδο του χρόνου μετατρέπονται σε κρυσταλλική μορφή αματίτη (σε ξηρές συνθήκες) ή γκαιτίτη (σε υγρές συνθήκες).
- ✓ **ΑΝΑΓΩΓΗ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ - ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΘΕΙΟΥΧΩΝ-ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ:** Όταν τα όξινα νερά των μεταλλείων διέρχονται διαμέσου ενός στρώματος που περιέχει οργανικό υλικό και συνεπώς βρίσκεται υπό αναερόβιες συνθήκες, λαμβάνει χώρα αναγωγή τωνθειικών ιόντων εξαιτίας της δράσης των θειοαναγωγικών βακτηρίων (Sulphur Reducing Bacteria, SRB). Η δράση αυτή επιταχύνεται σε pH>4, απουσία οξειδωτικών μέσων, όπως ιόντων Fe³⁺ και Mn⁴⁺. Τέτοιες συνθήκες επικρατούν στα συστήματα των υγροτόπων και το παραγόμενο υδρόθειο αντιδρά με τα διαλυμένα ιόντα των μετάλλων προκαλώντας καταβύθιση θειούχων ενώσεων. Η καταβύθιση των θειούχων αυτών ενώσεων εξαρτάται από το pH, τη διαλυτότητα της προκύπτουσας ένωσης και τις συγκεντρώσεις των ιόντων. Η βακτηριακή αναγωγή τωνθειικών ιόντων, η οποία λαμβάνει χώρα στους τεχνητούς υγροτόπους, θεωρείται ως εξαιρετικά σημαντική μακροπρόθεσμη διεργασία. Σε αντίθεση με τις μεγάλες ποσότητες ιλύος που προκύπτουν από την οξείδωση και υδρόλυση του σιδήρου, η καταβύθιση θειούχων ενώσεων του σιδήρου προκαλεί δημιουργία ιζημάτων μεγαλύτερης πυκνότητας, τα οποία παραμένουν εντός του οργανικού υλικού. Η διεργασία αυτή είναι αντίθετη από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και κατά την διάρκειά της καταναλώνεται οξύτητα. Τέλος, σε αντίθεση με τη βακτηριακή οξείδωση και την υδρόλυση, διεργασίες, οι οποίες δεν μπορούν να απομακρύνουν από τα διαλύματα ιόντα, όπως ο Zn και το Mn, σε περιοχές pH χαμηλότερες του 8, το υδρόθειο αντιδρά με τα βαρέα μέταλλα σε pH>3 και τα προκύπτοντα ιζήματα χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα.

III.1.2 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

III.1.2.1 Γενικά

Αν και οι ήδη εφαρμοζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας των ανόργανων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων έχουν παγιωθεί εδώ και αρκετά χρόνια, οι αυξημένες απαιτήσεις, οι οποίες εκφράζονται κυρίως από τα ολοένα και πιο αυστηρά νομοθετικά όρια διάθεσής τους καθώς και από την προσπάθεια ελαχιστοποίησης του κόστους που απορρέει από την εφαρμογή τους, έχουν οδηγήσει σε αναζήτηση νέων εναλλακτικών ή εξέταση παραλλαγών των ήδη υφιστάμενων μεθόδων.

Κατά συνέπεια, η εξέταση μέσων εξουδετέρωσης μεγαλύτερης αποτελεσματικότητας, καθώς και η εφικτότητα χρήσης επιπρόσθετων σταδίων με στόχο την αποσυμφόρηση του αποβλήτου πριν την κυρίως επεξεργασία, όπως οι διεργασίες οξείδωσης, έχουν κάνει αισθητή την παρουσία τους στο χώρο της επιστημονικής έρευνας. Επιπλέον, η καταλληλότητα εξελιγμένων τεχνικών, όπως η χρήση μεμβρανών και οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι, προκειμένου να επιτευχθούν οι τρέχουσες απαιτήσεις, έχει αποτελέσει αντικείμενο εμπειριστατωμένης έρευνας, σε αντίθεση με το παρελθόν, οπότε και η ενασχόληση με αυτές θεωρούνταν αρκετά προχωρημένη.

ΙΙΙ.1.2.2 Ανακύκλωση/Παραγωγή Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος

Το κύριο πρόβλημα στην ανακύκλωση μπαταριών εστιάζεται στην απομάκρυνση θεικών ανιόντων και στην μετατροπή όλου του μολύβδου σε οξείδιο ή υδροξείδιο του μολύβδου. Στη Ρωσία πραγματοποιήθηκε έρευνα, με σκοπό να επιτευχθεί ανακύκλωση παλαιών μπαταριών, χωρίς παραγωγή αποβλήτων και ταυτόχρονα η κατανάλωση των χημικών αντιδραστηρίων να είναι μικρή. Η εταιρεία ELTA προτείνει μία τεχνολογία ελαχιστοποίησης των αποβλήτων για τη βιομηχανία ανακύκλωσης μολύβδου στους συσσωρευτές.

Κατά το στάδιο του σπασίματος των μπαταριών, λαμβάνονται απόβλητα που περιέχουν οξείδια της πάστας των συσσωρευτών, αλλά και θειικά ανιόντα. Η εταιρεία προτείνει για τον καθαρισμό των αποβλήτων την προσθήκη στο διάλυμα ποσότητας NaOH. Με την προσθήκη αυτή εξασφαλίζεται η παραγωγή PbO από το απόβλητο, ενώ τα θειικά δεσμεύονται ως κρυσταλλικό θεικό νάτριο (Na_2SO_4), ένα χρήσιμο προϊόν, που βρίσκεται εφαρμογές στην παραγωγή απορρυπαντικών.

Συγκεκριμένα, η μέθοδος κατακράτησης θεικών ανιόντων είναι εκείνη που χρησιμοποιεί σε περίσσεια το υδροξείδιο του νατρίου ως αντιδραστήριο. Η κατακράτηση θεικών ανιόντων λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρα με ταυτόχρονη ανάδευση, όπου το υγρό απόβλητο που περιέχει τα θειικά αντιδρά με το καυστικό νάτριο. Ένα μέρος του καυστικού νατρίου αντιδρά και σχηματίζεται θεικό νάτριο, το οποίο μετά από διαδοχικές εξατμίσεις το λαμβάνεται όλο και πιο καθαρό, ενώ κάποια ποσότητα καυστικού νατρίου δίνει οξείδια μετάλλων ή υδροξείδια. Αυτά θα εξατμιστούν ανάλογα με την διαλυτότητα τους, δηλαδή υδροξείδια με μεγαλύτερη διαλυτότητα θα εγκαταλείψουν από νωρίς την υγρή φάση, σε αντίθεση με άλλα τα οποία θα φύγουν με την δεύτερη ή την τρίτη εξάτμιση [24].

ΙΙΙ.1.2.3 Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων και ιόντων σιδήρου που επικρατούν σε αυτά τα υγρά απόβλητα έχουν οδηγήσει στην εξέταση εναλλακτικών, οι οποίες περιλαμβάνουν το διαχωρισμό των συγκεκριμένων συστατικών. Στόχο αποτελεί τόσο η αποτελεσματικότερη επεξεργασία τους όσο και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των όξινων διαλυμάτων υψηλής καθαρότητας που μπορούν να προκύψουν.

ΙΙΙ.1.2.3.1 Προ-επεξεργασία - Οξειδωση

Έχει αναφερθεί ότι η εξουδετέρωση ως μέθοδος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών οδηγεί σε απομάκρυνση των θεικών ιόντων σε ποσοστά μέχρι 80%, ειδικά σε περιπτώσεις χρήσης υδράσβεστου ως μέσο επεξεργασίας, καθώς και σε τελικές εκροές που δεν μπορούν πάντοτε να διατεθούν σε επιφανειακά ύδατα, σύμφωνα με τη ισχύουσα νομοθεσία. Αιτία της όχι πολύ μεγάλης αποτελεσματικότητας της μεθόδου αποτελεί ο ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων σιδήρου (Fe^{2+}) και του καταβυθιζόμενου θεικού ασβεστίου, ιδιαίτερα κατά την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων. Το παραπάνω φαινόμενο μπορεί να αντιμετωπιστεί με την μετατροπή των ιόντων δισθενούς σιδήρου σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου με χρήση οξειδωτικών μέσων, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η αντίδραση του H_2O_2 με τα ιόντα σιδήρου (Fe^{2+}), γνωστή και ως αντίδραση Fenton, οδηγεί στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου (OH^\cdot) και άλλων οξειδωτικών.

Η πειραματική εξέταση της συνδυασμένης εφαρμογής αυτής της προ-επεξεργασίας με τη συμβατική εξουδετέρωση είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή εκροών εντός των νομοθετικών ορίων διάθεσης, εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη περαιτέρω επεξεργασίας τους (π.χ. για τη μείωση του pH). Επιπλέον, οι όποιες συγκεντρώσεις οργανικής ύλης (COD) μειώνονται σημαντικά, λόγω των οξειδωτικών συνθηκών που επιβάλλονται κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας [26-27].

III.1.2.3.2 Ανάκτηση – Βιο-οξειδωση

Στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος ‘Recovery and Recycling of Heavy Metals and Hydrocarbons by use of Biotechnological Process’, έγινε προσπάθεια εκμετάλλευσης των υγρών αποβλήτων των διεργασιών κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών των δύο γραμμών καθαρισμού της ισπανικής κρατικής εταιρείας παραγωγής χάλυβα, στις οποίες χρησιμοποιούνται διαλύματα θεικού οξέος, με σκοπό την ανάκτηση των βασικών συστατικών τους (σίδηρος και θεικό οξύ), μέσω περαιτέρω επεξεργασίας βιο-οξειδωμένων αποβλήτων καθαρισμού, και την παραγωγή ενός υλικού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή σιδήρου.

Η επεξεργασία του εν λόγω αποβλήτου οδήγησε, στα πλαίσια μελέτης, στην παραγωγή ενός βιο-οξειδωμένου διαλύματος τρισθενούς σιδήρου, από το οποίο είναι εφικτή η ανάκτηση σιδήρου και θεικού οξέος. Ο σίδηρος καταβυθίζεται με τη μορφή βασικών θεικών αλάτων (Ammoniojarosite και FeOHSo_4), σε ποσοστό 97%, που με σειρά τους αποδίδουν το 97% του ανακτώμενου σιδήρου. Η θερμική αποσύνθεση των παραλαμβανόμενων στερεών πραγματοποιείται σε τέσσερα θερμοκρασιακά στάδια (268°C , 394°C , 533°C , 666°C) οδηγώντας στην παραγωγή $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Τα παραγόμενα στερεά μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τη βιομηχανία παραγωγής χάλυβα, σαν αποτέλεσμα των πολύ χαμηλών περιεκτικότητων σε μεταλλικές προσμίξεις, όπως απαιτείται από τις προδιαγραφές των κλιβάνων. Επιπλέον, τα υπολειπόμενα διαλύματα εμφανίζουν πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε σίδηρο ($<0,2 \text{ g/L}$) και αυξημένες σε θεικό οξύ, μεγαλύτερες από το αρχικό απόβλητο, καθιστώντας πιθανή την επαναχρησιμοποίησή τους στη γραμμή καθαρισμού.

Το κύριο μειονέκτημα αυτής της τεχνικής έχει ενεργειακό χαρακτήρα και σχετίζεται με τα τέσσερα στάδια θερμικής αποσύνθεσης των παραγόμενων στερεών (268°C , 394°C , 533°C και 666°C) για την παραλαβή του τελικού προϊόντος ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) [11, 16].

III.1.2.3.3 Ανακύκλωση - Ηλεκτροδιάλυση

Μία διεργασία ανακύκλωσης που έχει μελετηθεί σε εργαστηριακό επίπεδο περιλαμβάνει τη χρήση της ηλεκτροδιάλυσης. Περιλαμβάνει την ανάκτηση χρησιμοποιημένου οξέος και τη συνεχή διοχέτευσή του στο λουτρό καθαρισμού με ταυτόχρονη χρήση εξουδετερωμένου υγρού αποβλήτου για τα στάδια του ξεπλύματος.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνεται η απουσία της ανάγκης χρήσης χημικών, όπως και ο συνεχής χαρακτήρας της. Σε βιομηχανικό επίπεδο και συγκεκριμένα στους κλάδους τόσο της κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών όσο και των εξοπλισμών ανακύκλωσης, φαίνεται ότι ο υφιστάμενος σχεδιασμός διατάξεων ηλεκτρο-διάλυσης δεν είναι οικονομικά κατάλληλος για κάποιες κοινές βιομηχανικές εφαρμογές, όπως είναι η ανακύκλωση υγρών αποβλήτων κατεργασίας επιφανειών. Για την επεξεργασία τέτοιων αποβλήτων, οι διατάξεις ηλεκτρο-διάλυσης, θα πρέπει να είναι πιο ευέλικτες και φθηνές, σε σχέση με την υφιστάμενη κατάσταση. Επιπλέον, ένας τέτοιος εξοπλισμός θα πρέπει να είναι εύκολος στη χρήση και να συνοδεύεται από χαμηλό κόστος συντήρησης [19].

III.1.2.4 Εξορυκτικές Διεργασίες

Δεδομένου μεγάλου εύρους διαθέσιμων και εφαρμοζόμενων μεθόδων, οι προτάσεις για την επεξεργασία αυτών των υγρών αποβλήτων στοχεύουν σε βελτιωμένα αποτελέσματα, καλύπτοντας τόσο τις προληπτικές μεθόδους και την ανάσχεση δημιουργίας αυξημένης οξύτητας όσο και τις διορθωτικές και την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ενώσεων.

III.1.2.4.1 Προληπτική Επεξεργασία

Μία εναλλακτική προσέγγιση της αντιμετώπισης του προβλήματος της δημιουργίας οξύτητας είναι η καταστροφή των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για την οξείδωση του πυρίτη. Η χρήση βακτηριοκτόνων, αν και ιδιαίτερα αποτελεσματική, δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μακροπρόθεσμο μέτρο ελέγχου δεδομένου ότι οι όξινες απορροές μπορούν να περιοριστούν για μικρή περίοδο και του ότι μόνο η κινητική της δημιουργίας οξύτητας είναι αυτή που επιβραδύνεται.

Άλλη μέθοδος ελέγχου της οξείδωσης του πυρίτη είναι η χρήση ανόργανων φωσφορικών συμπλόκων και η αντίδρασή τους με την επιφάνεια του πυρίτη. Όμως, αυτές οι τεχνικές δεν μπορούν να εμποδίσουν την αλληλεπίδραση πυρίτη και νερού/οξυγόνου [15].

Στα πλαίσια μελέτης προληπτικής αντιμετώπισης της παραγωγής οξύτητας από στερεά υπολείμματα ενεργών και μη ορυχείων, επιβεβαιώθηκε η δυνατότητα παρεμπόδισης της ατμοσφαιρικής και της υδατικής οξείδωσης του πυρίτη με τη χρήση επικάλυψης από ένα αδρανές υδρόφοβο φιλμ ελαϊκού νατρίου ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa})$). Τα οργανικά καλύμματα παρέχουν αποτελεσματικές και συμφέρουσες λύσεις σε σχέση με την αποκατάσταση των σωρών που αποδίδουν οξύτητα. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά ενός οργανικού καλύμματος, το οποίο αποτελείται από προϊόντα κομποστοποίησης ιλύος αποχέτευσης και άλλα οργανικά υλικά, επιτρέπουν την ανάσχεση της οξείδωσης των ενεργών θειούχων φάσεων και συνεπώς οδηγούν σε ελαχιστοποίηση του όγκου και του ρυθμού παραγωγής οξύτητας. Συγκεκριμένα [15, 21]:

- ✓ Η άνω στοιβάδα του οργανικού υλικού αποικοδομείται σε αερόβιες συνθήκες, ενώ οι κατώτερες στοιβάδες αποικοδομούνται υπό αναερόβιες συνθήκες. Κατά συνέπεια, το οργανικό υλικό δρα ως παγίδα οξυγόνου, ελαχιστοποιώντας έτσι την οξείδωση των υποκείμενων θειούχων συμπυκνωμάτων.
- ✓ Το οργανικό στρώμα, όταν φτάσει σε κατάσταση κορεσμού από το εισερχόμενο νερό τουλάχιστον μέχρι τα μισά του πάχους του, καθίσταται μέσο περιορισμού της διάχυσης του οξυγόνου προς τα υποκείμενα θειώδη μεταλλεύματα.
- ✓ Η ιλύς αστικών αποβλήτων χαρακτηρίζεται από μεγάλη αλκαλικότητα (περίπου 3000 mg/L CaCO_3), καθιστώντας έτσι εφικτή την εξουδετέρωση της οξύτητας που προκύπτει από την οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων. Επιπλέον, λόγω χαμηλής διαπερατότητας, η ποσότητα του νερού που διεισδύει στα υποκείμενα θειώδη περιορίζεται, εμποδίζοντας την εξέλιξη της οξείδωσης.

Όμως, η χημική σύσταση της αστικής ιλύος και των παραγώγων της ποικίλει και εξαρτάται από γεωγραφικές και εποχιακές παραμέτρους που σχετίζονται με τη δημιουργία της καθώς και τις χρησιμοποιούμενες εγκαταστάσεις και διεργασίες για την παραγωγή της. Η παρουσία μετάλλων δημιουργεί προβληματισμό, αναφορικά με ενδεχόμενες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων και μετέπειτα συσσώρευσής τους στο έδαφος, όπως και η πιθανότητα παρουσίας τοξικών οργανικών ενώσεων, όπως εντομοκτόνα, PCBs, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και διοξινών [21].

III.1.2.4.2 Διορθωτική Βιολογική Επεξεργασία

Στα πλεονεκτήματα των μικροβιακών διεργασιών αποθείωσης για την επεξεργασία τέτοιων υγρών αποβλήτων περιλαμβάνεται η ευαισθησία (η μέθοδος επιδρά στα ανόργανα ορυκτά που βρίσκονται στο νερό) και η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (διαλυτοποίηση των θειούχων αλάτων μετάλλων με μικροβιακή δράση, με αποτέλεσμα η επεξεργασία των υγρών που περιέχουν βαρέα μέταλλα να καθίσταται περισσότερο εφικτή από εκείνη των στερεών). Όμως, η τεχνική παρουσιάζει συγκεκριμένα μειονεκτήματα, όπως η αργή κινητική, η παραγωγή αποβλήτου (απαιτείται νέα επεξεργασία για το παραγόμενο όξινο υγρό) και η καταβύθιση γιαροσίτη (Jarosite, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) σε χαμηλές τιμές pH.

Δύο εναλλακτικές είναι διαθέσιμες για την επεξεργασία στραγγισμάτων με μεγάλες περιεκτικότητες θεικών και μετάλλων. Λόγω της μεγαλύτερης προσοχής που δίδεται στην παρουσία τοξικών μετάλλων, η πλειοψηφία των τεχνολογιών εστιάζει στην απομάκρυνση μετάλλων. Η κοκκοποιημένη ιλύς επιτρέπει την ταυτόχρονη απομάκρυνση θεικών και βαρέων μετάλλων. Η διεργασία έχει εφαρμοστεί βιομηχανικά, όπου η επεξεργασία ενός ρυπασμένου υπόγειου νερού πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα UASB (Upflow Anaerobic Sludge-Bed), με τροφοδοσία αιθανόλης (δότης ηλεκτρονίων για τα βακτήρια). Το υγρό απόβλητο του αντιδραστήρα περιέχει διαλελυμένα θειούχα, τα οποία υφίστανται επεξεργασία σε αερόβιο αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό στοιχειακού θείου, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί από το υγρό με καθίζηση. Τα κολλοειδή σωματίδια απομακρύνονται με τη χρήση φίλτρου άμμου. Το αέριο απόβλητο περιέχει θειούχα, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Τα δύο πρώτα απομακρύνονται σε απογυμνωτή θεικού ψευδαργύρου ($ZnSO_4$), ενώ το μεθάνιο καίγεται σε πυρσό. Τα στερεά απόβλητα, η ιλύς από τον αντιδραστήρα UASB και τα ιζήματα από τον απογυμνωτή αερίου αποτεφρώνονται.

Η χρήση χωνευμένης ενεργού ιλύος για τη βιολογική επεξεργασία όξινων στραγγισμάτων ορυχείων, σε σχέση με την αναγωγή θεικών, έχει επίσης μελετηθεί. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η οικονομικότητα αυτής της μεθόδου επεξεργασίας, είναι απαραίτητη η διαθεσιμότητα κατάλληλου οργανικού υποστρώματος χαμηλού κόστους στην περιοχή του ορυχείου.

Οι στόχοι της συγκεκριμένης μελέτης ήταν η προσπάθεια πρόβλεψης της αποικοδομησιμότητας των οργανικών υλικών με χρήση πέντε τεχνικών και η αξιολόγηση της καταλληλότητας αυτών των οργανικών υλικών για την παροχή υποστρώματος για τα βακτήρια SRB, κατά την αναερόβια επεξεργασία όξινων στραγγισμάτων ορυχείων. Οι δοκιμές οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η ενεργός ιλύς αποτελεί το πιο κατάλληλο υλικό.

Η επεξεργασία ενός πλούσιου σε θειικά υγρού αποβλήτου, όπως αυτό των ορυχείων σε ανάμειξη με υγρά αστικά απόβλητα, με ενεργό ιλύ μπορεί να παρουσιάσει τα πλεονεκτήματα άλλων μικροβιακών συστημάτων επεξεργασίας (επιλεκτικότητα, διαλυτοποίηση βαρέων μετάλλων), ενώ αναμένεται να αποφευχθούν τα μειονεκτήματα των συστημάτων βιο-αποικοδόμησης. Αποφεύγεται η παραγωγή αποβλήτων, δεδομένου ότι το που προκύπτει δεν είναι πολύ όξινο, η καταβύθιση γιαροσίτη αποτρέπεται, όπως και η συνεπαγόμενη μείωση της αναγωγής σε θείο. Δεν απαιτήθηκε κάποιος έλεγχος για την αποφυγή δημιουργίας όξινων συνθηκών ή αυξημένων συγκεντρώσεων αλάτων στο υγρό της διεργασίας, δεδομένης της μικρής αλκαλικότητας του εισερχόμενου αστικού αποβλήτου [3].

III.1.2.4.3 Διεργασίες Μεμβρανών

Αυτές οι διεργασίες περιλαμβάνουν διαχωρισμό αλάτων με χρήση μεμβρανών. Η επιλογή της διεργασίας επεξεργασίας υπαγορεύεται από τις συγκεντρώσεις θεικών και ασβεστίου, λόγω προβλημάτων φραξίματος που προκαλείται από τη σχηματιζόμενη γύψο ($CaSO_4$) [2].

III.1.2.4.3.1 Αντίστροφη Όσμωση

Ο καθαρισμός των υδάτων με εξαναγκασμένη υπό πίεση διέλευση από μία μεμβράνη, μη διαπερατή σε συγκεκριμένα διαλύματα, όπως αυτά του ασβεστίου και των θεικών. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί ευρέως, με τον περιορισμό ότι στην περίπτωση υδάτων υψηλής οξύτητας ή μεγάλων συγκεντρώσεων σε σίδηρο, απαιτείται προεπεξεργασία.

Τα πλούσια σε θειικά ύδατα παρουσιάζουν μεγάλες πιθανότητες πρόκλησης φραξίματος. Συγκεκριμένα στη Νότιο Αφρική, εκτιμάται ότι το 75% των ορυχείων χρυσού εμφανίζουν τέτοια προβλήματα, λόγω κορεσμού των υδάτων από το παραγόμενο θειικό ασβέστιο. Τυπικά, η συμβατική αντίστροφη όσμωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε ύδατα με συγκεντρώσεις ασβεστίου και θεικών που δεν υπερβαίνουν κάποιες ανώτατες τιμές ($Ca < 100 \text{ mg/L}$, $SO_4^{2-} < 700 \text{ mg/L}$). Τροποποιημένες διεργασίες έχουν προταθεί, όπως η

Seeded Reverse Osmosis, στην οποία χρησιμοποιείται ένα αιώρημα κρυστάλλων αλάτων για τη διευκόλυνση της καταβύθισης.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα όλων των διεργασιών αντίστροφης όσμωσης είναι η γενική απαίτηση προεπεξεργασίας, όπως χλωρίωση για την απομάκρυνση βακτηρίων και το μαλάκωμα (softening) για τη ρύθμιση του pH και της καταβύθισης σιδήρου [2].

III.1.2.4.3.2 Ηλεκτροδιάλυση

Σε αυτή τη διεργασία χρησιμοποιείται ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο διέρχεται μέσα από μία δέσμη εναλλασσόμενων κατιοντικών και ανιονικών επιλεκτικών μεμβρανών. Στο υγρό απόβλητο, τα ανιόντα οδεύουν προς την άνοδο, αλλά δεν διέρχεται από τις μη περατές από ανιόντα μεμβράνες και κατά συνέπεια συγκεντρώνονται. Με τη χρήση αντίστροφου ρεύματος, η διεργασία βελτιώνεται σημαντικά. Η άνοδος και η κάθοδος εναλλάσσονται περιοδικά, όπως και τα απόβλητα με τα καθαρά ύδατα. Έτσι, μειώνεται η πιθανότητα φραξίματος της μεμβράνης και διευκολύνεται η αυτοαναγέννησή της. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου EDR (Electrical Dialysis Reversal), σε σχέση με τις τεχνικές αντίστροφης όσμωσης, είναι το γεγονός ότι η τεχνική δεν είναι ευαίσθητη στη θερμοκρασία και το pH του αποβλήτου [2].

III.1.2.4.3.3 Τεχνικές Διήθησης

Η διήθηση αποτελεί μία από τις πιο αποτελεσματικές τεχνικές διαχωρισμού αιωρούμενων σωματιδίων από ρευστά. Οι διαφορετικές εκδοχές των μεθόδων υπαγορεύονται από τη ροή και το μέγεθος των σωματιδίων. Τα ύδατα ορυχείων χαρακτηρίζονται από υψηλά φορτία αιωρούμενων σωματιδίων, που μπορούν να απομακρυνθούν με καθίζηση των σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους και διήθηση της πλειοψηφίας των σωματιδίων, το μέγεθος των περισσότερων από τα οποία είναι μικρότερο των 30μm.

Κάθε διεργασίας διήθησης ρευστού, στο φορτίο αιωρούμενων σωματιδίων του οποίου κυριαρχούν τα σωματίδια μεγάλου μεγέθους, προηγείται ένα στάδιο προεπεξεργασίας. Οι κοινές τεχνικές περιλαμβάνουν τη χρήση πολυηλεκτρολυτών ή αλάτων μετάλλων, προκειμένου να αποτελέσουν μέσα καταβύθισης ή κροκίδωσης.

Στις εναλλακτικές αυτών των τεχνικών περιλαμβάνονται οι κλίνες φίλτρων (bed filters), που χρησιμοποιούνται για τον εκτενή καθαρισμό ρευστών και τα αμμόφιλτρα, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη μείωση της θολερότητας και του φορτίου των διαλελυμένων στερεών [2].

III.1.2.4.3.4 Ιονεναλλαγή

Παρόμοια με την αντίστροφη όσμωση, λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ιόντων μεταξύ στερεού και υγρού, χωρίς αξιόλογη μετατροπή της δομής του στερεού. Ένα από τα προς επεξεργασία ιόντα απομακρύνεται από την υγρή φάση και προσκολλάται στο πλέγμα του στερεού αντικαθιστώντας κάποιο άλλο ιόν, συνήθως ιόν υδρογόνου ή υδροξύλιο. Στην περίπτωση του θεικού ασβεστίου, το θεικό ιόν, συνήθως εναλλάσσεται με ένα υδροξύλιο πάνω σε μία θετικά φορτισμένη ρητίνη (ανιονική ρητίνη), ενώ το ασβέστιο εναλλάσσεται με υδρογόνο σε κατιονική ρητίνη. Όταν η ρητίνη εξαντληθεί, μπορεί να αναγεννηθεί μέσω αντίστροφης αντίδρασης, με έκπλυση με όξινο διάλυμα για την κατιονική ρητίνη και με καυστικό νάτριο για την ανιονική. Όπως και στην αντίστροφη όσμωση, το φράξιμο που προκαλείται από τη γύψο είναι ένα κοινό φαινόμενο. Προκειμένου να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα, έχει αναπτυχθεί ένας τροποποιημένος τύπος ιονεναλλαγής για την επεξεργασία υδάτων με ασβέστιο και θειικά, γνωστή και ως GYPCIX (Gypsum Ion Exchange). Η διεργασία GYPCIX βασίζεται σε ιονεναλλακτικές ρητίνες, για την αναγέννηση των οποίων χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια χαμηλού κόστους, όπως οξείδιο του ασβεστίου και θειικό οξύ. Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται έχουν σχεδιαστεί να στοχεύουν στο ασβέστιο και στα θειικά, έτσι ώστε να μειώνονται τα επίπεδα γύψου στο υγρό απόβλητο, ελαττώνοντας ταυτόχρονα τα ολικά διαλελυμένα στερεά και την πιθανότητα διάβρωσης [2].

III.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

III.2.1 ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

III.2.1.1 Γενικά

Η ελάττωση του οργανικού φορτίου, παράμετρος χαρακτηριστική των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων αυτής της κατηγορίας, αποτελεί τον κύριο στόχο των εφαρμοζόμενων μεθόδων επεξεργασίας, κατά την εξέλιξη των οποίων επιτυγχάνεται και η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ενώσεων του θείου. Η απομάκρυνση των τελευταίων πραγματοποιείται συνήθως σε στάδια που προηγούνται των κύριων βιολογικών επεξεργασιών, όπου λαμβάνει χώρα το μεγαλύτερο μέρος της απομάκρυνσης της οργανικής ύλης, προκειμένου να επιτυγχάνεται η απρόσκοπτη λειτουργία τους, η οποία μπορεί να μην εξασφαλιστεί κατά την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων θειικών ιόντων (βυρσοδεψεία και μονάδες παραγωγής αλκοόλης).

Οι ιδιαιτερότητες στη σύσταση αποβλήτων αυτής της κατηγορίας, όπως τα απόβλητα οινοπνευματοποιείων, έχουν επιτρέψει και την εναλλακτική χρήση τους με τη μορφή λιπάσματος. Και σε αυτή την περίπτωση, η παρουσία των θειικών ιόντων μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στις διεργασίες προετοιμασίας του λιπάσματος, γεγονός που οδηγεί στην λήψη μέτρων για την αποφυγή τους.

ΙΙΙ.2.1.2 Διεργασίες Βυρσοδεψίας

Δύο στάδια επεξεργασίας απαιτούνται συνήθως για τα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείων και συγκεκριμένα η πρωτογενής και η δευτερογενής επεξεργασία. Όμως, τα είδη και η ποσότητα των χημικών μέσων που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδια παραγωγής καθώς και οι διαφορετικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, οδηγούν στην παραγωγή υγρών αποβλήτων, τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερη διαφοροποίηση ως προς τη σύσταση και τα χαρακτηριστικά τους. Για αυτό το λόγο, απαιτείται προ-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων κάποιων παραγωγικών σταδίων, όχι μόνο για λόγους αποτελεσματικότητας, αλλά στοχεύοντας και στη μείωση του συνολικού κόστους επεξεργασίας για το βυρσοδεψείο [7-8].

ΙΙΙ.2.1.2.1 Προ-επεξεργασία

Τα κύρια στάδια που πραγματοποιούνται συνήθως πριν τα υγρά απόβλητα υποστούν την προ-επεξεργασία πριν την ανάμειξή τους με τις υπόλοιπες εκροές και την τελική επεξεργασία, είναι το στάδιο του ασβεστόματος και η δέψη με χρήση χρωμίου [7].

Ασβέστομα. Η υψηλή περιεκτικότητα αυτού του αποβλήτου σε θειούχα ιόντα αποτελεί σημείο ιδιαίτερου προβληματισμού. Τα συστήματα επεξεργασίας που εφαρμόζονται στην Ευρώπη και τις ΗΠΑ για αυτά τα απόβλητα βασίζονται στην οξείδωση και στη χημική καταβύθιση. Συγκεκριμένα:

- ✓ ΟΞΕΙΔΩΣΗ - ΑΛΑΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (ΑΕΡΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗ): Τα υγρά απόβλητα συλλέγονται σε κατάλληλη δεξαμενή, ακολουθεί προσθήκη προκαθορισμένης ποσότητας άλατος μαγγανίου (Mn^{2+}), ενώ η δεξαμενή αερίζεται με τροφοδοσία ρεύματος αέρα. Τα θειούχα ιόντα οξειδώνονται προς θειοθειικά, θειώδη και θειικά. Η δεξαμενή συλλογής πρέπει να είναι εξοπλισμένη με διάταξη απομάκρυνσης των σχηματιζόμενων ιζημάτων. Κατά την εισαγωγή αέρα, παρατηρείται έκλυση αερίου υδρόθειου ($pH < 8$) και αμμωνίας ($pH < 10$), δημιουργώντας κάποια προβλήματα οσμών. Σε αυτό το σημείο απαιτείται κάλυψη της δεξαμενής και απομάκρυνση του μολυσμένου αέρα, προς σύστημα βιοφίλτρων.
- ✓ ΟΞΕΙΔΩΣΗ - ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ: Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την οξείδωση των θειούχων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Αν και το κόστος επένδυσης, που συνδέεται με την κατασκευή της δεξαμενής αντίδρασης και της αγοράς του εξοπλισμού δοσομέτρησης, είναι χαμηλό, το κόστος του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι σχετικά υψηλό. Για αυτό το λόγο, αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για μικρού μεγέθους βυρσοδεψεία με μικρές ποσότητες εκροών από το στάδιο του ασβεστόματος. Σε αυτή τη μέθοδο, το υγρό απόβλητο συλλέγεται στη δεξαμενή αντίδρασης, το pH του ρυθμίζεται σε τιμή μικρότερη του 8 (ευνοϊκή για την οξείδωση των θειούχων προς θείο) και ακολουθεί η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Σε τιμές pH μεγαλύτερες του 8, τα θειούχα οξειδώνονται προς θειικά, οξείδωση για την οποία απαιτείται τριπλάσια ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου.
- ✓ ΟΞΕΙΔΩΣΗ - ΑΛΑΤΑ ΣΙΔΗΡΟΥ: Πρόκειται για αποτελεσματική μέθοδο μείωσης της συγκέντρωσης θειούχων, αν και μπορεί να οδηγήσει και στην απομάκρυνση και άλλων ρυπαντών (αιωρούμενα στερεά, BOD). Τα σιδηρούχα άλατα είναι διαθέσιμα σε χαμηλό κόστος από διαλύματα pickling, αλλά η μέθοδος παρουσιάζει μειονεκτήματα, όπως η δυσοσμία, οι εκροές μαύρου χρώματος, οι υψηλές ποσοτικές απαιτήσεις χημικών μέσων και το κόστος των σιδηρούχων αλάτων όταν προκύπτει ανάγκη αγοράς τους και όχι ανάκτησής τους από χρησιμοποιημένα διαλύματα. Επιπλέον, η διεργασία συνοδεύεται από τη δημιουργία μεγάλων όγκων ιλύος, για τους οποίους απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία, δεδομένης της ακαταλληλότητάς της για γεωργικές χρήσεις.

Δέψη Χρωμίου. Η μέθοδος επεξεργασίας που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του υγρού αποβλήτου της δέψης χρωμίου είναι η χημική καταβύθιση του χρωμίου με χρήση αλκαλικού διαλύματος, όπως η υδράσβεστος, και η διάθεση του υπερκείμενου παραγόμενου υγρού προς περαιτέρω βιολογική επεξεργασία, μαζί με τις εκροές του σταδίου του ασβεστώματος [7].

III.2.1.2.2 Πρωτογενής Επεξεργασία

Το πρώτο στάδιο επεξεργασίας περιλαμβάνει το μηχανικό διαχωρισμό, τη ρύθμιση του pH, ως αποτέλεσμα της συγκέντρωσης εκροών από διαφορετικές διεργασίες σε κοινή δεξαμενή, την κροκίδωση, τη συσσωμάτωση και την καθίζηση. Αναλυτικά [8, 29, 31]:

- ✓ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ: Η απομάκρυνση υπολειμμάτων σάρκας και τριχών επιτυγχάνεται με τη χρήση διάτρητων φίλτρων. Η συνεισφορά αυτού του σταδίου στην ελάττωση του οργανικού φορτίου (BOD) είναι σημαντική, αλλά βασικό σκοπό του αποτελεί η αποφυγή συσσωρεύσεων σε αντλίες και αποχετεύσεις που χρησιμοποιούνται για την περαιτέρω επεξεργασία του υγρού αποβλήτου.
- ✓ ΡΥΘΜΙΣΗ PH: Οι μεγάλες διακυμάνσεις στην τιμή του pH του συγκεντρωμένου υγρού αποβλήτου, ως αποτέλεσμα των διαφορετικών απαιτήσεων των διεργασιών που προηγούνται μπορούν να μειωθούν σε μία δεξαμενή εξουδετέρωσης. Η συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να οδηγήσει αυτή τη διακύμανση από 3,5-13 σε τιμές 8,5-10.
- ✓ ΦΥΣΙΚΟ-ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ: Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση εφαρμόζονται στα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείων προκειμένου να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα στερεά, με την προσθήκη κατάλληλων μέσων.

III.2.1.2.3 Δευτερογενής Επεξεργασία

Κατά τη δευτερογενή επεξεργασία, βιολογικές διεργασίες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους της οργανικής ύλης από το υγρό απόβλητο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση μικροοργανισμών, οι οποίοι μετατρέπουν την οργανική ύλη σε διάφορους τύπους αερίων και σε κυτταρικούς ιστούς. Οι τελευταίοι έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του νερού, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η απομάκρυνσή τους με καθίζηση.

Για τη δευτερογενή ή βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείων, οι πλέον διαδεδομένες διεργασίες είναι οι αερόβιες, αν και οι αναερόβιες διεργασίες χρησιμοποιούνται επίσης. Η επιλογή της τεχνικής επεξεργασίας εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως το κόστος επένδυσης, η διαθεσιμότητα γης, το κόστος λειτουργίας και συντήρησης και η αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Αναλυτικά [8, 29, 31]:

- ✓ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΙΛΥΣ: Κατά τη βιολογική επεξεργασία με ενεργοποιημένη ιλύ, το υγρό απόβλητο προς επεξεργασία οδηγείται σε δεξαμενή, η οποία αερίζεται με μηχανική ανάδευση ή με συμπιεσμένο αέρα, όπου αναμειγνύεται με τη βακτηριακή μάζα που διατηρείται συνεχώς σε αιώρηση. Μετά από επαρκή χρόνο επαφής, το μείγμα καθαρίζεται σε δεξαμενή καθίζησης και η ιλύς ανακυκλώνεται στη δεξαμενή αερισμού. Η περίσσεια ιλός από το σύστημα υφίσταται επεξεργασία με την αρχική ιλύ.
- ✓ ΑΕΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΛΙΜΝΕΣ (AERATED LAGOONS): Πρόκειται για φυσικές λεκάνες, μέσα στις οποίες το οξυγόνο που απαιτείται από τη διεργασία παρέχεται από επιφανειακές διατάξεις (aerators). Σε αυτές τις λίμνες, όλα τα στερεά διατηρούνται σε αιώρηση. Για τη λειτουργία αυτής της μεθόδου επεξεργασίας, απαιτείται η διαθεσιμότητα μεγάλης επιφάνειας γης.
- ✓ ΕΠΑΜΦΟΤΕΡΙΖΟΥΣΕΣ ΛΙΜΝΕΣ: Σε αυτές τις λίμνες, η σταθεροποίηση του αποβλήτου πραγματοποιείται από συνδυασμό αερόβιων, αναερόβιων, επαμφοτερίζοντων βακτηρίων. Αναφορικά με τις συμβατικές επαμφοτερίζουσες λίμνες, πρόκειται για γήινες λεκάνες που έχουν πληρωθεί με υγρό απόβλητο. Τα μεγάλου μεγέθους στερεά

σχηματίζουν μία στοιβάδα αναερόβιας ιλύος, ενώ τα ευδιάλυτα και κολλοειδή οργανικά υλικά οξειδώνονται από αερόβια και επαμφοτερίζοντα βακτήρια. Η αναερόβια διάσπαση των στερεών στη στοιβάδα της ιλύος έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή διαλελυμένων οργανικών ενώσεων και αερίων, όπως CO₂, H₂S και CH₄, τα οποία είτε οξειδώνονται από αερόβια βακτήρια ή εκλύονται στην ατμόσφαιρα. Όπως και στις αερόβιες λίμνες, απαίτηση για αυτό τον τύπο λιμνών αποτελεί η διαθεσιμότητα μεγάλης έκτασης, ενώ αναπόφευκτο πρόβλημα είναι η ανάπτυξη οσμών.

- ✓ **ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ ΛΙΜΝΕΣ:** Πρόκειται για λίμνες με κατάλληλες εγκατεστημένες σωληνώσεις εισόδου και εξόδου, έτσι ώστε να διατηρούνται οι αναερόβιες συνθήκες. Το απόβλητο που τροφοδοτείται καθιζάνει στον πυθμένα της λίμνης, ενώ η μερικώς επεξεργασμένη εκροή διατίθεται σε άλλη διεργασία για περαιτέρω επεξεργασία. Συνήθως, αυτές οι λίμνες είναι αναερόβιες σε όλο τους το βάθος. Η σταθεροποίηση λαμβάνει χώρα μέσω του συνδυασμού της καταβύθισης και της αναερόβιας μετατροπής του οργανικού αποβλήτου σε διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και άλλα αέρια προϊόντα, οργανικά οξέα και κυτταρικούς ιστούς. Οι υψηλές συγκεντρώσεις θεικών μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό αερίου υδρόθειου, το οποίο μπορεί να έχει επιπτώσεις σε γειτονικές περιοχές. Η διαθεσιμότητα έκτασης αποτελεί επίσης προϋπόθεση και για αυτή τη μέθοδο.
- ✓ **ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΙ ΧΩΝΕΥΤΗΡΕΣ UASB (UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET):** Πρόκειται για μία αναερόβια διεργασία, η οποία βασίζεται στην ανοδική ροή του υγρού αποβλήτου διαμέσου μίας στοιβάδας ιλύος ενεργών αναερόβιων μικροοργανισμών. Το απόβλητο κατανέμεται ομοιόμορφα στον πυθμένα του αντιδραστήρα και ύστερα από κατάλληλο χρόνο παραμονής εξέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα. Η επαφή μεταξύ των μικροοργανισμών και του υγρού αποβλήτου ενισχύεται από την παραγωγή βιοαερίου, λόγω των ανερχόμενων φυσαλίδων, οι οποίες εξασφαλίζουν ήπια ανάμειξη. Μία σημαντική παράμετρος για τη συγκεκριμένη τεχνολογία αποτελεί η συγκέντρωση θεικών. Κατά την παρουσία θεικών ιόντων, μία αναερόβια διεργασία οδηγείται σε παραγωγή αερίου υδρόθειου, ενώ παράλληλα ο σχηματισμός μεθανίου υποβαθμίζεται σημαντικά. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων, τα υγρά απόβλητα βυρσοδεγείων αραιώνονται με αστικά απόβλητα σε αναλογία 1:3, γεγονός που προϋποθέτει μεγάλες ποσότητες αστικών αποβλήτων.

III.2.1.3 Παραγωγή Αιθανόλης

Πολλές χημικές και βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν εξεταστεί για την ασφαλή διάθεση της βινάσας, μεταξύ των οποίων αερόβιες ή αναερόβιες κλασικές μέθοδοι, εξάτμιση-συμπύκνωση με ή χωρίς καύση και απευθείας διασπορά στο έδαφος σαν λίπασμα [25, 29].

III.2.1.3.1 Αναερόβια – Αερόβια Επεξεργασία

Αν και η αναερόβια επεξεργασία εμφανίζει έναν αριθμό πλεονεκτημάτων, συμπεριλαμβανομένων του αρκετά υψηλού βαθμού καθαρισμού τροφοδοσιών μεγάλου οργανικού φορτίου, των μικρών απαιτήσεων για θρεπτικές ουσίες και της παραγωγής καύσιμου βιο-αερίου, η οποία μπορεί να ελαττώσει το λειτουργικό κόστος, έχει αναφερθεί ότι η αναερόβια επεξεργασία δεν αποτελεί από μόνη της λύση για το πρόβλημα της επεξεργασίας της βινάσας. Μία συνήθης μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων διεργασιών ζύμωσης αποτελείται από δύο στάδια [13, 25]:

- ✓ **ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ:** Αυτό το πρώτο στάδιο είναι επίσης ένα σύστημα δύο φάσεων: φάση παραγωγής οξέος και φάση παραγωγής μεθανίου. Το αναερόβιο

σύστημα επεξεργασίας διαθέτει μία δεξαμενή εξουδετέρωσης, ένα αντλιοστάσιο αποβλήτου, έναν αντιδραστήρα οξέος, δύο αντιδραστήρες μεθανίου, εξαερωτήρες (degasifiers) κενού, διαχωριστές lamella, μία δεξαμενή αποθήκευσης αερίου, ένα σύστημα λέβητα και έναν πυρσό εκτάκτου ανάγκης. Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες είναι τύπου UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Οι διαχωριστές lamella και οι απαερωτήρες (degasifiers) κενού εμποδίζουν την υπερχειλίση (washout) της βιομάζας από το σύστημα.

- ✓ ΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ: Το αερόβιο δεύτερο στάδιο είναι συνήθως σχεδιασμένο και λειτουργεί σαν σύστημα ενεργοποιημένης ιλύος (activated sludge) εκτεταμένου αερισμού. Τα κύρια τμήματα επεξεργασίας του αερόβιου σταδίου είναι η λεκάνη αερισμού με τέσσερα κελιά όμοιου αερισμού σε σειρά και μία τελική δεξαμενή καθίζησης με εγκατάσταση ανακύκλωσης ιλύος, ενώ ο αερισμός πραγματοποιείται με επιφανειακούς αεριστές.

Η βινάσσα συνήθως υποβάλλεται σε αναερόβια χώνευση, έτσι ώστε να γίνει εφικτή η απομάκρυνση της οργανικής ύλης και παραγωγή βιο-αερίου, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για τη διεργασία ζύμωσης της μελάσας. Μετά την αναερόβια χώνευση, μία αερόβια επεξεργασία λαμβάνει χώρα, προκειμένου να επιτευχθούν τα όρια διάθεσης. Γενικά, η βιολογική επεξεργασία δύο σταδίων προτείνεται για απόβλητα με επίπεδα COD πάνω από 2000-3000 mg/L. Το αρχικό στάδιο που προτιμάται είναι κυρίως αναερόβιο, αφού παρέχει σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας για παρόμοια αποτελεσματικότητα επεξεργασίας που επιτυγχάνεται από ένα αερόβιο σύστημα επεξεργασίας. Τα υψηλού φορτίου απόβλητα διεργασιών τροφοδοτούνται στους αναερόβιους αντιδραστήρες, ενώ τα χαμηλού φορτίου απόβλητα τροφοδοτούνται απευθείας στο αερόβιο στάδιο. Παρά τις μεγάλες παροχές οργανικού φορτίου, η μείωση του COD στο αερόβιο στάδιο είναι 60-75%. Ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις απομειώσεις του COD είναι το υψηλό αρχικό και μικροβιακά αδρανές COD στα απόβλητα της βιομηχανίας μαγιάς. Τα απόβλητα μετά την βιολογική επεξεργασία, τα οποία περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες διαλελυμένων μικροβιακών προϊόντων ανάλογα με το αρχικό COD του αρχικού αποβλήτου, διατίθενται στο αστικό δίκτυο αποχέτευσης και σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού [4-5, 13, 28].

Κατά την αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων διεργασίας ζύμωσης, τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις θεικών και αμμωνίας, μπορούν να προκύψουν σημαντικά εμπόδια σαν αποτέλεσμα του σχηματισμού υδρόθειου και αμμωνιακού αζώτου (ammonium-nitrogen). Οι θεικές και οι άλλες οξειδωμένες ενώσεις του θείου, σε αυτό το είδος αποβλήτου, ανάγονται εύκολα σε υδρόθειο με χρήση θειο-αναγωγικών βακτηρίων (SRB, Sulfate Reducing Bacteria) στις συνθήκες που επικρατούν στους αναερόβιους χωνευτές. Υπάρχει περίπτωση, τα αμινοξέα που περιέχουν θείο να αποικοδομηθούν προς υδρόθειο. Αν το υδρόθειο συσσωρευτεί σε υψηλά επίπεδα, θα εμποδίσει την ανάπτυξη και τη δραστηριότητα μεθανογενών βακτηρίων. Επιπλέον, όχι μόνο η κοκκοποίηση, η οποία αποτελεί κλειδί για το επιτυχές ξεκίνημα του αντιδραστήρα UASB, θα εμποδιστεί, αλλά θα επηρεαστεί και ο διαχωρισμός των κόκκων που χρησιμοποιούνται για την εκκίνηση του συστήματος [12].

Ένα κοινό μειονέκτημα που καταγράφεται για αυτές τις μεθόδους είναι η σχετική ανεπάρκεια, ως προς τα τελικά τους αποτελέσματα, όπως και τα σχετικά υψηλά κόστη και σε κάποιες περιπτώσεις η ταυτόχρονη παραγωγή άλλων επικίνδυνων παραπροϊόντων/ρυπαντών [25].

III.2.1.3.1 Αγροτική Χρήση

Λόγω της ανόργανης και οργανικής σύνθεσής τους, στη Βραζιλία, η πλειονότητα των βινασσών χρησιμοποιείται σαν λίπασμα σε φυτείες ζαχαροκάλαμων, σε ποσότητες που ποικίλλουν από 30 μέχρι και 600m³ ha⁻¹ year⁻¹. Το υπόλοιπο μέρος αποθηκεύεται σε λίμνες εξάτμισης (evaporation lagoons) ήταν διατίθεται σε μεγάλες ποσότητες σε μη καλλιεργημένες

επιφάνειες (sacrifice) ή χώρους ταφής αποβλήτων. Οι περιοχές παραγωγής ζαχαροκάλαμου των μη καλλιεργημένων επιφανειών αντιστοιχούν στο 5% της συνολικής οργάνωσιμης περιοχής. Η ποσότητα της βινάσσας που αποτίθεται στις επιφάνειες αυτές ποικίλλει ($2500-10000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$). Δεδομένου ότι η βινάσσα περιέχει μεγάλες ποσότητες DOC ($10973-14801 \text{ mg/L}$), οι πρακτικές αυτές έχουν επιφέρει προβληματισμούς σχετικά με την ρύπανση υπόγειων νερών [1].

Στη Γαλλία, η συμπυκνωμένη βινάσσα ζαχαροκάλαμου χρησιμοποιείται σαν λίπασμα από όλα τα αποστακτήρια. Έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί απέδειξε την λιπασματική αξία του αποβλήτου, το οποίο κατατάσσεται σαν λίπασμα NPK από την AFNOR NF U 42-001. Τα λιπάσματα αυτά πρέπει να περιέχουν $\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{K}_2\text{O}$ σε ποσοστό μεγαλύτερο από 10%, με ένα ελάχιστο 3% αζώτου και 6% καλίου (K_2O) και όχι περισσότερο από 2% χλωρίου. Σύμφωνα με έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί από την, το άζωτο του αποβλήτου είναι σχεδόν εξολοκλήρου σε οργανική μορφή: αμινοξέα και άλατα γλουταμινικών οξέων. Η μέση ποσότητα του συμπυκνωμένου αποβλήτου που αποτίθεται στο έδαφος είναι 3t/ha. Το λίπασμα ζαχαροκάλαμου με συμπυκνωμένο απόβλητο βελτιώνει την απόδοση του εδάφους ανά εκτάριο κατά 2-2.5 t/ha. Η βινάσσα από μελάσα απολαμβάνει μια ιδιαίτερη θέση, δεδομένου ότι είναι ένα φυσικό λίπασμα που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και του οποίου η ποιότητα είναι γενικά αναγνωρισμένη. Η συμπυκνωμένη βινάσσα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε οργανικές καλλιέργειες, σε συμφωνία με την ευρωπαϊκή οδηγία CEE 2092/91 [6].

Η βινάσσα που εξέρχεται της αποστακτικής στήλης (ελαφριά βινάσσα) συμπυκνώνεται σε πολλαπλούς εξατμιστήρες μέχρι περιεκτικότητας 55% σε στερεά. Η τελική περιεκτικότητα σε στερεά περιορίζεται από τους κινδύνους της αυθόρμητης κρυστάλλωσης θειικού καλίου και την απόθεση στον πάτο των δεξαμενών αποθήκευσης. Προκειμένου να περιοριστεί ο αυθόρμητος σχηματισμός κρυστάλλων θειικού καλίου, κατά το στάδιο της συμπύκνωσης ή κατά την αποθήκευση του συμπυκνωμένου αποβλήτου, όλο και περισσότερα αποστακτήρια οξινίζουν το μούστο (must) ζύμωσης με υδροχλωρικό οξύ αντί για θειικό οξύ, δεδομένου ότι το χλωριούχο κάλιο είναι πιο ευδιάλυτο από το θειικό κάλιο.

Επίσης, είναι εφικτός ο έλεγχος της κρυστάλλωσης του θειικού καλίου, κάτι που, πρέπει να πραγματοποιείται υποχρεωτικά, όταν χρησιμοποιείται συμπυκνωμένη βινάσσα σαν τροφή βοοειδών. Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει να περιέχει λιγότερο από 2-3% κάλιο σε σύγκριση με το ξηρό υλικό (λιγότερο από $9.3 \text{g K}_2\text{SO}_4/100 \text{g}$ συμπυκνωμένης βινάσσας) και να εμφανίζει περιεκτικότητα σε ολικό άζωτο τουλάχιστον ίση με 39%.

Με ή χωρίς έλεγχο της κρυστάλλωσης καλίου, η φάση της συμπύκνωσης συνοδεύεται από την παραγωγή συμπυκνωμάτων με COD που υπερβαίνει την νόρμα απόθεσης ($1-5 \text{ g/L}$). Τα συμπυκνώματα αυτά υφίστανται πολύ συχνά επεξεργασία σε λίμνες και λεκάνες αερισμού. Για τον περιορισμό του κόστους αυτής της επεξεργασίας και της κατανάλωσης νερού από τη μονάδα, είναι εφικτή η διήθηση του συμπυκνώματος σε μονάδα αντίστροφης ώσμωσης. Το διερχόμενο υγρό (80% του όγκου των συμπυκνωμάτων) ανακυκλώνεται στη ζύμωση και το παραμένον υφίσταται επεξεργασία σε αεριζόμενες λίμνες. Όμως, η λύση αυτή δεν είναι η βέλτιστη και μόνο ένα αποστακτήριο στη Γαλλία είναι εξοπλισμένο με τέτοιο σύστημα από το 1997 [6].

III.2.2 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

III.2.2.1 Γενικά

Οι υψηλές απαιτήσεις που σχετίζονται τόσο με την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση της οργανικής ύλης από τα υγρά απόβλητα αυτής της κατηγορίας όσο και με την ελαχιστοποίηση της παρουσίας θειικών ιόντων σε σχέση με τα κύρια στάδια

επεξεργασίας τους, έχουν οδηγήσει στην εξέταση προχωρημένων τεχνικών επεξεργασίας, δεδομένης και της πολυπλοκότητας του φορτίου των συγκεκριμένων τύπων βιομηχανικών εκρρών.

Οι προτάσεις εστιάζονται αφενός στα στάδια προεπεξεργασίας των αποβλήτων πριν την παγιωμένη βιολογική τους επεξεργασία (βυρσοδεψεία), αλλά και στην πλήρη αντικατάσταση της τελευταίας από νέες, ηλεκτροχημικές κυρίως, μεθόδους (διεργασίες παραγωγής αιθανόλης).

III.2.2.2 Διεργασίες Βυρσοδεψίας

Η πολυπλοκότητα που χαρακτηρίζει την επεξεργασία των αποβλήτων βυρσοδεψείων έχει οδηγήσει και στην εξέταση προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας, όπως η νανοδιήθηση και η ηλεκτρο-κροκίδωση, στην προσπάθεια απομάκρυνσης των ενώσεων του θείου από τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν κατά τη διεξαγωγή των αντίστοιχων σταδίων των διεργασιών βυρσοδεψίας.

III.2.2.2.1 Νανοδιήθηση

Έχει αναφερθεί ότι με τη νανοδιήθηση των εκρρών των σταδίων του πικλαρίσματος και της δέψης χρωμίου επιτυγχάνεται διαχωρισμός θεικών ενώσεων σε ποσοστό 98%. Στις αδυναμίες της μεθόδου περιλαμβάνεται οι μικρές ροές ρευμάτων που απαιτούνται για την επίτευξη της παραπάνω απόδοσης, για τις οποίες απαιτείται περαιτέρω εξέταση και συγκεκριμένα ως προς το ενδεχόμενο απευθείας επαναχρησιμοποίησής τους στην παραγωγική διαδικασία ή ανακύκλωσής τους στο σύστημα επεξεργασίας με νανοδιήθηση. Επιπλέον, η εφαρμογή της μεθόδου στα υγρά απόβλητα έκπλυσης μετά τις διεργασίες δέψης και σε ικανοποιητικά επίπεδα παροχής οδήγησε σε συγκεντρώσεις θεικών στα συνολικά απόβλητα εκτός ορίων διάθεσης [10].

III.2.2.2.2 Ηλεκτρο-κροκίδωση

Ο διαχωρισμός ρυπαντών από υγρά απόβλητα βυρσοδεψείων που περιέχουν θειούχα, θειώδη και θειικά ιόντα έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης με χρήση της τεχνικής της ηλεκτρο-επίπλευσης. Οι ευδιάλυτες άνοδοι, όπως αυτές των Fe και Al, έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές τόσο στην απομάκρυνση των ενώσεων θείου όσο και των αιωρούμενων στερεών. Τα θειούχα καταβυθίζονται με τη μορφή θειούχων ενώσεων μετάλλων και ταυτόχρονα κροκιδώνονται από ιόντα μετάλλων που προκύπτουν κατά την ηλεκτρολυτική οξείδωση της ανόδου. Οι φυσαλίδες υδρογόνου που ελευθερώνονται την ίδια στιγμή από την κάθοδο χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των κροκιδωμένων στερεών. Τα σταθερά ηλεκτρόδια, όπως του τιτανίου, θεωρούνται μειονεκτικά, δεδομένου ότι ελάχιστα επιτρέπουν τη μετατροπή των θειούχων ιόντων σε θειικά. Ο διαχωρισμός θειωδών και θεικών αποδείχθηκε ότι αποτελεί μία φυσική διεργασία, στις περιπτώσεις κατά τις οποίες διεισδύουν σε κροκιδωτικά υλικά [18].

III.2.2.3 Παραγωγή Αιθανόλης

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που παράγονται κατά τις διεργασίες παραγωγής αιθανόλης από μελάσα εξετάζεται τόσο σε επίπεδο απομάκρυνσης των ανεπιθύμητων προσμείξεων όσο και της πλήρους αντικατάστασης των βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας.

III.2.2.3.1 Ηλεκτροδιάλυση

Οι βελτιώσεις που έχουν εφαρμοστεί στο σχεδιασμό των τεχνικών ηλεκτροδιάλυσης τα τελευταία χρόνια έχουν οδηγήσει στην αναγνώριση της μεθόδου ως κατάλληλης για τη βιομηχανία παραγωγής ζάχαρης και τις διεργασίες επεξεργασίας των παραπροϊόντων της, σε επίπεδο αντιρρύπανσης. Οι περιορισμοί που φαίνεται να έχουν ξεπεραστεί σχετίζονται με τους μικρούς χρόνους ζωής και τη χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία δεν ξεπερνούσε κατά το παρελθόν τους 40°C, χωρίς έτσι να αποτρέπεται η ανάπτυξη μικροοργανισμών και η άμεση εκκίνηση διεργασιών ζύμωσης. Στα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν κατά την εξέταση της συγκεκριμένης μεθόδου περιλαμβάνεται και η απομάκρυνση των θεικών ιόντων σε ποσοστό 70% [17].

III.2.2.3.2 Ηλεκτρολυτική Οξείδωση

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην προσθήκη χλωριούχου νατρίου στο υγρό απόβλητο και τη διέλευση του μείγματος από ηλεκτρολυτικό κελί. Η πειραματική εφαρμογή της μεθόδου έδειξε ότι τα χλωρίοντα, όπως και άλλες παραγόμενες ρίζες με βάση το χλώριο, αποτελούν το οξειδωτικό μέσο. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται οξείδωση των οργανικών ρυπαντών που περιέχονται στο απόβλητο προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, γεγονός που εκφράζεται από την ελάττωση των τιμών COD [25].

Η ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτων έχει αποδειχθεί αποτελεσματική, σε πειραματικό επίπεδο, ως προς την ελάττωση περιεχομένων θεικών ιόντων. Συγκέντρωση θεικών παρατηρείται στην περιοχή της ανόδου, ενώ καταβύθιση δυσδιάλυτων θεικών καταγράφεται στην περιοχή της καθόδου [20].

Η χρησιμοποίηση ηλεκτροχημικών μεθόδων για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων δεν αποτελεί γενικά την πλέον συμφέρουσα οικονομικά επιλογή. Η ισχύουσα αυτή θεώρηση φαίνεται να μην αποτελεί κανόνα, ειδικά σε περιπτώσεις μεγάλων εισερχόμενων ροών τροφοδοσίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ

- [1] Benke M. B., Mermut A. R., Shariatmadari H. (1999) ‘Retention of dissolved organic carbon from vinasse by a tropical soil, kaolinite and Fe-oxides’, *Geoderma*, Vol. 91, pp. 47-63
- [2] Bowell R.J. (2000) ‘Sulphate and salt minerals: the problem of treating mine waste’, *Mining Environmental Management*, pp. 11-13
- [3] Burgess J.E., Stuetz R.M. (2002) ‘Activated sludge for the treatment of sulphur-rich wastewaters’, *Minerals Engineering*, Vol. 15, pp. 839–846
- [4] Çiftçi T., Öztürk I. (1995) ‘Nine years of full-scale anaerobic-aerobic treatment experiences with fermentation industry effluents’, *Water Science & Technology*, Vol. 32, No. 12, pp. 131-139
- [5] Coca M., Pena M., González G. (2005) ‘Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation’, *Chemosphere*, Vol. 60, pp.1408-1415
- [6] Decloux M., Bories A., Lewandowski R., Fargues C., Mersad A., Lameloise M. L., Bonnet F., Dherbecourt B., Osuna L. N., (2002) ‘Interest of electrodialysis to reduce potassium level in vinasses. Preliminary experiments’, *Desalination*, Vol. 146, pp. 393-398
- [7] Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH ‘Environmental Management Guideline for the Leather Industry and Finishing Industry’, Department of Industrial Works, PN 2000.2266.5-001.00, Thailand, December 1997
- [8] Federation of Pakistan Chamber of Commerce & Industry (FPCCI) ‘The Leather Sector - Environmental Report (DRAFT)’, Environmental Technology Program for Industry (ETPI), April 1998
- [9] Feng D., Aldrich C., Tan H. (2000) ‘Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange’, *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 6, pp. 623-642
- [10] Galiana-Aleixandre M.V., Iborra-Clar A., Bes-Pifi A., Mendoza-Roca J.A., Cuartas-Urbe B., Iborra-Clar M.I. (2005) ‘Nanofiltration for sulfate removal and water reuse of the pickling and tanning processes in a tannery’, *Desalination*, Vol. 179, pp. 307-313
- [11] Garcia F.J., Rubio A., Sainz E., Gonzalez P., Lopez F.A. (1994) ‘Preliminary study of treatment of sulphuric pickling water waste from steelmaking by bio-oxidation with *Thiobacillus ferrooxidans*’, *FEMS Microbiology Reviews*, Vol. 14, pp. 397-404
- [12] Imai T., Ukita M., Sekine M., Nkanishi H. Fukagawa M. (1998) ‘Treatment characteristics of high strength fermentation wastewater consisting of high sulfate and ammonia by UAHB process’, *Water Science & Technology*, Vol. 38, No. 8-9, pp. 377-384

- [13] Inanc B., Ciner F., Ozturk I. (1999) 'Colour removal from fermentation industry effluents', *Water Science & Technology*, Vol. 40, pp. 331-338
- [14] Inglis J.L., (1987) 'Battery Plant Waste Water Treatment Process', United States Patent 4,652,381
- [15] Jiang C.L., Wang X.H., Parekh B.K. (2000) 'Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation', *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 58, pp. 305-318
- [16] López-Delgado A., Alguacil F. J., López F. A. (1997) 'Recovery of iron from bio-oxidized sulphuric pickling waste water by precipitation as basic sulphates', *Hydrometallurgy*, Vol. 45, pp. 97-112
- [17] Lutin F., 'Electrodialysis in the sugar industry as a purification technology', Proceedings of the Sugar Processing Research Conference (SPRI), pp. 73-80, Porto, April 2000
- [18] Murugananthan M., Bhaskar Raju. G., Prabhakar S. (2004) 'Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B109, pp. 37-44
- [19] Paquay E., Clarinval A.M., Delvaux A., Degrez M., Hurwitz H.D. (2000) 'Applications of electrodialysis for acid pickling wastewater treatment', *Chemical Engineering Journal*, Vol. 79, pp. 197-201
- [20] Panayotova M., Panayotov V. (2004) 'An Electrochemical Method for Decreasing the Concentration of Sulfate and Molybdenum Ions in Industrial Wastewater', *Journal of Environmental Science and Health, Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* Vol. A39, No. 1, pp. 173-183
- [21] Peppas A., Komnitsas K., Halikia I. (2000) 'Use of organic covers for acid mine drainage control', *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 5, pp. 563-574
- [22] Rose P.D., Boshoff G.A., Van Hille R.P., Wallace L.C.M., Dunn K.M., Duncan J.R. (1998) 'An integrated algal sulphate reducing high rate ponding process for the treatment of acid mine drainage wastewaters', *Biodegradation*, Vol. 9, pp. 247-257
- [23] U.S. Environmental Protection Agency Environmental Research Information Center, 'Capsule Report – Recovery of Spent Sulfuric Acid from Steel Pickling Operations', EPA-625/2-78-017
- [24] Vaysgant, Z. (1995) 'A low temperature technique for recycling lead/acid battery scrap without wastes and with improved environmental control', *Journal of Power Sources*, Vol. 53, pp. 303-306
- [25] Vlyssides A. G., Israilides C. J., Loizidou M., Karvouni G., Mourafeti V. (1997) 'Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses', *Water Science & Technology*, Vol. 36, No. 2-3, pp. 271-278
- [26] Vlyssides A., Moutsatsou A., Mai S., Barampouti E.M. (2003) 'Effect of oxidation pretreatment by hydrogen peroxide on iron removal from wastewater of a sulfuric acid iron-pickling process', *Environmental Progress*, Vol. 24, No. 1, pp. 82-87

- [27] Vlyssides A., Moutsatsou A., Mai S., Barampouti E.M. (2003) ‘Lime effect on sulphates and iron removal from wastewater of a sulphuric acid iron pickling process’, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 12, No. 10, pp. 1276-1279
- [28] Yilmaz G., Öztürk I. (1995) ‘The effect of anaerobic pre-treatment on the inert soluble COD of fermentation industry effluents’, *Water Science & Technology*, Vol. 32, No. 12, pp. 35-42

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- [29] Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, «Προκαταρκτική Έρευνα για το Έργο: Πρόγραμμα Καταγραφής Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων σε Επίπεδο Χώρας» - Τελική Έκθεση, Τόμος Β1, Δεκέμβριος 1996
- [30] Κομνίτσας Κ., Ξενίδης Α. (2001) ‘Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία - Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων’, *Τεχνικά Χρονικά*, Επιστ. Εκδ. ΤΕΕ, V, Τεύχος 1&2, σελ. 19-36
- [31] Μαρκαντωνάτος Γ., «Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων – Αστικά λύματα, βιομηχανικά απόβλητα, ζωικά απορρίμματα», Β’ Έκδοση, Αθήνα 1990

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΡΥΠΩΝ ΥΓΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Το παρόν Κεφάλαιο αποτελεί συνοπτική παρουσίαση τεσσάρων σημαντικών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, της καταβύθισης, της προσρόφησης της σταθεροποίησης/στερεοποίησης και της οξείδωσης, με σκοπό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο θεωρητικής υποστήριξης και κατανόησης των μεθόδων επεξεργασίας αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θεϊκών ιόντων που εξετάστηκαν πειραματικά στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Για το σκοπό αυτό, γίνεται αναφορά στα χαρακτηριστικά, στους μηχανισμούς εξέλιξης και στις επιμέρους κατηγοριοποιήσεις των τεσσάρων μεθόδων, στα επικρατέστερα χημικά μέσα που έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο κατά την εφαρμογή τους όσο και κατά την εργαστηριακή εξέταση της αποτελεσματικότητάς τους, καθώς και στις περιπτώσεις εφαρμογής τους κατά την προσπάθεια απομάκρυνσης εν γένει ανεπιθύμητων ρυπαντών και συγκεκριμένα ανιόντων. Έτσι, ολοκληρώνεται η θεωρητική προσέγγιση του θέματος της διδακτορικής διατριβής, έχοντας καλύψει τις αιτίες, τις απαιτήσεις, την προέλευση, τα είδη, καθώς και τις χρησιμοποιούμενες και δυνητικά εφαρμόσιμες μεθόδους που συνδέονται με τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα υψηλών συγκεντρώσεων θεϊκών ιόντων.

IV.1 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ

IV.1.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

IV.1.1.1 Ορισμός

Καταβύθιση ονομάζεται ο σχηματισμός μίας στερεάς φάσης, άμορφης ή κρυσταλλικής, από υγρό διάλυμα και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός διαλελυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία, υπερβαίνει τη διαλυτότητά του. Ένα τέτοιο διάλυμα ονομάζεται υπέρκορο στο συγκεκριμένο συστατικό. Κατάσταση υπερκορεσμού μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- ✓ Ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας κορεσμού
- ✓ Εξάτμιση ορισμένης ποσότητας διαλύτη
- ✓ Χημική αντίδραση μετά από την προσθήκη στο διάλυμα κατάλληλου χημικού αντιδραστήριου

Ο σχηματισμός στερεών προϊόντων με τους δύο πρώτους τρόπους αναφέρεται ως κρυστάλλωση (crystallisation), ενώ ο σχηματισμός στερεών μετά από χημική αντίδραση αναφέρεται ως καταβύθιση ή χημική καταβύθιση (precipitation) [57].

IV.1.1.2 Χαρακτηριστικά Χημικής Καταβύθισης

Όλες οι διεργασίες καταβύθισης λειτουργούν υπό τις ίδιες βασικές χημικές αρχές. Η καταβύθιση είναι μια φυσικοχημική διεργασία, κατά την οποία τα ευδιάλυτα μέταλλα και ανόργανες ενώσεις μετατρέπονται σε σχετικά δυσδιάλυτα άλατα, με την προσθήκη ενός μέσου καταβύθισης. Συνήθως, χρησιμοποιείται ένα αλκαλικό αντιδραστήριο, προκειμένου να αυξηθεί το pH του διαλύματος, να ελαττωθεί, κατά συνέπεια, η διαλυτότητα των συστατικών και έτσι να λάβει χώρα η καταβύθιση. Η χημική καταβύθιση εξαρτάται από κάποιες μεταβλητές, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται οι ακόλουθες [46]:

- ✓ Διατήρηση ενός κατάλληλου εύρους pH κατά την αντίδραση καταβύθισης και του ακόλουθου χρόνου καθίζησης.
- ✓ Προσθήκη επαρκούς περισσειας ιόντων επεξεργασίας (μέσο καταβύθισης), για να οδηγηθεί η αντίδραση καταβύθισης προς την ολοκλήρωσή της.
- ✓ Αποτελεσματική απομάκρυνση των καταβυθισμένων στερεών.

Οι διεργασίες χημικής καταβύθισης περιλαμβάνουν τρία βασικά στάδια, τα οποία θεωρείται ότι μπορούν να λάβουν χώρα ταυτόχρονα ή διαδοχικά [57]:

- ✓ **ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΥΠΕΡΚΟΡΕΣΜΟΥ:** Σε ένα διάλυμα, ο υπερκορεσμός, η υπέρβαση της συγκέντρωσης κορεσμού ενός συστατικού, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και αποτελεί την ωθούσα δύναμη της καταβύθισης. Επιπρόσθετα, ο υπερκορεσμός εξαρτάται και από την επιφανειακή ενέργεια των σωματιδίων του ιζήματος. Κρύσταλλοι με μεγάλη επιφανειακή τάση και μεγάλο μοριακό βάρος έχουν έντονη τάση να σχηματίζουν υπέρκορα διαλύματα. Η διατήρηση του υπερκορεσμού σε χαμηλές τιμές έχει μεγάλη σημασία, καθώς έτσι αποφεύγεται η λήψη άμορφων ιζημάτων μεγάλου όγκου, τα οποία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά, υψηλή υγρασία και ανεπιθύμητες ιδιότητες καθίζησης και διήθησης.
- ✓ **ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΥΡΗΝΩΝ (ΠΥΡΗΝΟΠΟΙΗΣΗ):** Η κατάσταση υπερκορεσμού ενός διαλύματος ακολουθείται από την καταβύθιση στερεάς φάσης, η οποία περιλαμβάνει την πυρηνοποίηση και τη μετατροπή των αρχικών σχηματισθέντων πυρήνων σε κρυστάλλους. Πυρηνοποίηση αποτελεί η διεργασία σχηματισμού υπομικροσκοπικών στερεών σωματιδίων στο διάλυμα καταβύθισης, τα οποία ονομάζονται κέντρα κρυστάλλωσης φύτρα (seeds), έμβρυα ή πυρήνες. Μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα σε καθαρά διαλύματα, λόγω του υψηλού βαθμού υπερκορεσμού (ομογενής πυρηνοποίηση), ή να υποβοηθηθεί από την παρουσία ξένων σωματιδίων (ετερογενής πυρηνοποίηση) ή κρυστάλλων της ίδιας ουσίας (δευτερογενής πυρηνοποίηση).
- ✓ **ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ:** Μετά το σχηματισμό των πυρήνων με μέγεθος μεγαλύτερο από το κρίσιμο, αρχίζει η ανάπτυξή τους σε κρυστάλλους. Η παρουσία ξένων ουσιών σε ένα σύστημα καταβύθισης μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη του κρυστάλλου και στη μόλυνση του τελικού ιζήματος.

IV.1.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

IV.1.2.1 Γενικά

Η χημική καταβύθιση είναι η πιο κοινή τεχνική που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία νερών ρυπασμένων κυρίως με μέταλλα. Έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σαν κύρια

μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σε βιομηχανικές εφαρμογές, ενώ λόγω της επιτυχημένης χρήσης της, η χημική καταβύθιση επιλέγεται συχνά για την αποκατάσταση χώρων με επικίνδυνα, τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα, στους οποίους τα υπόγεια νερά έχουν ρυπανθεί από βαρέα μέταλλα ή στραγγίσματα υγειονομικής ταφής ή και τα δύο.

Προκειμένου η διεργασία να είναι αποτελεσματική πρέπει να χρησιμοποιείται μία αξιόπιστη διεργασία απομάκρυνσης στερεών. Για το διαχωρισμό στερεών και υγρών φάσεων από το τελικό ρεύμα αποβλήτων χρησιμοποιούνται συνήθως, μαζί με την καταβύθιση, μέθοδοι όπως η συσσωμάτωση, η κροκίδωση και η διήθηση. Τα συστήματα καταβύθισης-συσσωμάτωσης-κροκίδωσης χρησιμοποιούνται συχνά σαν ένα στάδιο προ-επεξεργασίας, έτσι ώστε να μην επιτραπεί στα προς απομάκρυνση συστατικά να υπεισέλθουν σε ακόλουθες διεργασίες επεξεργασίας [11].

Τα χαρακτηριστικά που συνοδεύουν τις μεθόδους καταβύθισης, σε σχέση με την αποτελεσματική επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, προσδίδουν σημαντικά πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα (ΠΙΝΑΚΑΣ IV.1), στα οποία αποδίδεται τόσο η ευρεία και μακροχρόνια εφαρμογή τους όσο και η αναζήτηση συμφερότερων εναλλακτικών τεχνικών [46].

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.1: ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Αξιόπιστες, αποδεδειγμένες και σχετικά απλές μέθοδοι ✓ Μέθοδοι σχετικά χαμηλού κόστους ✓ Ευκολία αυτόματου έλεγχου pH
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Η προσθήκη του μέσου πρέπει να ελέγχεται ιδιαίτερα για να αποφευχθούν ανεπιθύμητες συγκεντρώσεις στην εκροή ✓ Η λειτουργικότητα του συστήματος απαιτεί τον επαρκή διαχωρισμό των στερεών (π.χ. κροκίδωση, διήθηση) ✓ Η διεργασία μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή επικίνδυνης ιλύος, η οποία απαιτεί κατάλληλη διάθεση ✓ Το κόστος της διεργασίας μπορεί να είναι υψηλό, ανάλογα με τα μέσα που χρησιμοποιούνται, τα απαιτούμενα συστήματα ελέγχου και τις μεθόδους διάθεσης της ιλύος ✓ Η διεργασία δεν είναι σταθερή σε περίπτωση μεγάλων διακυμάνσεων συγκέντρωσης στο ρεύμα εισόδου ✓ Οι χρόνοι εκκίνησης και σταματήματος είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με τις διεργασίες κλινών και μεμβρανών

IV.1.2.2 Είδη Χημικής Καταβύθισης

Πολλές μέθοδοι καταβύθισης είναι διαθέσιμες για την απομάκρυνση ρυπαντών. Για βιομηχανικές εφαρμογές, τουλάχιστον επτά τεχνολογίες έχουν δοκιμαστεί πλήρως, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται οι ακόλουθες [46]:

- ✓ Καταβύθιση υδροξειδίων
- ✓ Καταβύθιση θειούχων αλάτων
- ✓ Καταβύθιση ανθρακικών αλάτων

IV.1.2.2.1 Καταβύθιση Υδροξειδίων

Στην καταβύθιση υδροξειδίων, τα ευδιάλυτα ιόντα των βαρέων μετάλλων μετατρέπονται σε σχετικά δυσδιάλυτα ιζήματα υδροξειδίων μετάλλων με προσθήκη ενός αλκαλικού μέσου καταβύθισης. Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα μέσα καταβύθισης αυτής της κατηγορίας είναι:

- ✓ Καυστική σόδα (NaOH)
- ✓ Υδράσβεστος (Ca(OH)₂)
- ✓ Υδροξείδιο του μαγνησίου (Mg(OH)₂)

Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την προσθήκη και εκτενή ανάμειξη του μέσου καταβύθισης με το εισερχόμενο ρεύμα αποβλήτου. Οι αντιδράσεις καταβύθισης, οι οποίες προκαλούνται σε δεξαμενή ισχυρής ανάμειξης, οδηγούν στο σχηματισμό ιζημάτων υδροξειδίων μετάλλων.

Οι διαλυτότητες των ιζημάτων των υδροξειδίων των μετάλλων ποικίλλουν, ανάλογα με το μεταλλικό ιόν που καταβυθίζεται, το pH του νερού και, σε περιορισμένο βαθμό, του χρησιμοποιούμενου μέσου καταβύθισης. Τυπικά, οι διαλυτότητες των περισσότερων ιζημάτων μεταλλικών υδροξειδίων μειώνεται με αύξηση του pH μέχρι ελάχιστης τιμής (ισοηλεκτρικό σημείο), πέρα από την οποία τα καθίστανται γίνονται πιο διαλυτά, λόγω των αμφοτερικών τους ιδιοτήτων (ευδιάλυτα τόσο σε όξινα όσο και σε βασικά διαλύματα). Η έκταση της καταβύθισης εξαρτάται κυρίως από τη σταθερά K_{sp} των υδροξειδίων των μετάλλων. Στα μεταλλικά ιόντα που απομακρύνονται αποτελεσματικά μέσω της καταβύθισης υδροξειδίων περιλαμβάνονται, το κάδμιο, ο χαλκός, το τρισθενές χρώμιο, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το νικέλιο, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος [46].

Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα. Πρόκειται για μία απλή τεχνολογία, σχετικά χαμηλού κόστους. Έχει αποδείξει ότι οδηγεί σε επίτευξη των νομοθετικών ορίων για αρκετά μέταλλα σε υγρά απόβλητα και ότι είναι κατάλληλη για αυτοματοποίηση. Πέρα από τα βάρεια μέταλλα, η καταβύθιση υδροξειδίων μπορεί να απομακρύνει πολλούς μη μεταλλικούς ρύπους, όπως σαπούνια και φθοριούχα.

Από την άλλη, πολλά μέταλλα (π.χ. μόλυβδος, μαγγάνιο και άργυρος) μπορεί να μην επεξεργάζονται επαρκώς με την καταβύθιση υδροξειδίων. Κάποια μέταλλα πρέπει να αναχθούν πριν καταβυθιστούν σαν υδροξείδια (π.χ. το εξασθενές χρώμιο πρέπει πρώτα να αναχθεί στην τρισθενή μορφή του), ενώ άλλα μέταλλα μπορεί να χρειάζονται οξείδωση (π.χ. το τρισθενές αρσενικό πρέπει πρώτα να οξειδωθεί στην πεντασθενή μορφή του). Στα μέταλλα, για τα οποία απαιτείται οξείδωση πριν την καταβύθιση, περιλαμβάνονται ο σίδηρος και το μαγγάνιο. Επιπλέον, κάποια οργανο-μεταλλικά και μεταλλο-κυανιούχα σύμπλοκα εμποδίζουν το σχηματισμό του ιζήματος καταβύθισης, καθιστώντας αδύνατη την επίτευξη των ελάχιστων θεωρητικών διαλυτοτήτων. Η εισαγωγή ενός ισχυρού οξειδωτικού (π.χ. όζον) πριν το στάδιο της καταβύθισης, μπορεί να καταστρέψει κάποια από τα μεταλλικά σύμπλοκα.

Επιπρόσθετα, τα ιζήματα υδροξειδίων έχουν την τάση να επαναδιαλυτοποιούνται όταν η τιμή του pH στο διάλυμα μεταβληθεί. Σε περιπτώσεις αποβλήτων με παρουσία πολλών μετάλλων, η απομάκρυνσή τους μπορεί να μην είναι αποτελεσματική, λόγω του ότι οι ελάχιστες τιμές διαλυτότητας λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές συνθήκες pH για κάθε μέταλλο. Οι ποσότητες της παραγόμενης ιλύος μπορεί να είναι σημαντικές και γενικά δύσκολο να αφυδατωθούν, λόγω της δομής των άμορφων σωματιδίων. Τέλος, πολύ μικρής έκτασης καταβύθιση πραγματοποιούνται σε τιμές pH μικρότερες από 6 [46].

Αποδοτικότητα Μέσων Καταβύθισης. Οι αποδοτικότητες των τριών μεθόδων καταβύθισης υδροξειδίων δεν διαφέρουν σημαντικά (ΠΙΝΑΚΑΣ IV.2). Οι ελάχιστες διαλυτότητες του υδροξειδίων των μετάλλων που επιτυγχάνονται είναι περίπου οι ίδιες. Όμως, τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων ιλύων μπορεί να διαφέρουν ιδιαίτερα. Η καταβύθιση υδροξειδίων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των συγκεντρώσεων αρκετών εν διαλύσει μετάλλων σε επίπεδα κάτω από 1.0 mg/L [46].

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.2: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΣΩΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	NaOH	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂
Μοριακό βάρος	40	74.1	58.3
Υδροξύλιο (%)	42.5	45.9	58.3
Θερμότητα διάλυσης (kg-cal/mole)	9.94	2.79	0.00
Διαλυτότητα (g/100mL H ₂ O)	42.0 ¹	0.185 ¹	0.0009 ²
Μέγιστο δραστικό pH	14.0	12.5	9.0
Ισοδύναμο βάρος	1.47	1.27	1.00
Σημείο πήξης	16.0	0.0 ³	0.0 ⁴
Περιεκτικότητα ιλύος σε στερεά (%) ⁵	30.0	35.0	55.0
Πυκνότητα ιλύος (kg/m ³)	1300	1400	1600-1750
Χρόνος διήθησης (h)	7-8	7-9	1.5-2.0
Όγκος ιλύος (m ³)	5.0	4.2	2.2

1: 0°C, 2: 18°C, 3: Πολτός (30%), 4: Πολτός (58%), 5: Ιλύς φιλτρόπρεσσας

IV.1.2.2.1.1 Υδράσβεστος

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υδράσβεστο αποτελεί τον πιο κοινό τρόπο επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων. Χρησιμοποιείται ευρέως, διότι η υδράσβεστος είναι αντλήσιμη, εμπεριέχει χαμηλό κόστος και είναι αποτελεσματική. Το μεγάλο μειονέκτημα της υδράσβεστου είναι οι μεγάλες ποσότητες ιλύος που παράγονται.

Η υδράσβεστος είναι διαθέσιμη είτε με στη μορφή υψηλού ασβεστίου (CaO) είτε στη δολομιτική μορφή (CaOMgO). Όσο το μέγεθος των σωματιδίων της υδράσβεστου ελαττώνεται, ο ρυθμός διαλυτοποίησης αυξάνεται, όπως έχουν δείξει και τα πειραματικά δεδομένα. Η ένυδρη μορφή του CaO είναι πολύ πιο δραστική από την ένυδρη δολομιτική μορφή, αν και η δραστικότητα της δεύτερης μπορεί να επιταχυνθεί με θέρμανση και ανάδευση.

Αν και η υδράσβεστος μπορεί να τροφοδοτηθεί σε ξηρή μορφή, συνήθως ενυδατώνεται (σβήνεται) και μετατρέπεται σε πολτό για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Η τελευταία διεργασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 82-99°C με χρόνους παραμονής 10-30 min. Στη συνέχεια, ο πολτός ή η πάστα αραιώνονται με νερό σε συγκέντρωση 10-35%.

Η υδράσβεστος πωλείται στις μορφές της υδράσβεστου υψηλού ασβεστίου και της δολομιτικής υδράσβεστου, ενώ διατίθεται στην ενυδατωμένη μορφή της (Ca(OH)₂ ή Ca(OH)₂.MgO). ενυδατωμένη υδράσβεστος είναι κατάλληλη για ξηρή τροφοδοσία ή για μετατροπή σε λάσπη και οι τελικές καθαρότητες και ομοιογένειες είναι ανώτερες της σβησμένης υδράσβεστου που ετοιμάζεται στη βιομηχανία. Δεδομένου ότι η ενυδατωμένη υδράσβεστος επηρεάζονται από την παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα και του νερού, η υδράσβεστος αποθηκεύεται, συνήθως, σε δοχεία προστατευμένα από την υγρασία και χρησιμοποιείται εντός μερικών εβδομάδων από την παραγωγή της.

Η καταβύθιση με υδράσβεστο γίνεται, συνήθως, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μπορεί να απαιτηθεί επαρκής αερισμός χώρου, λόγω της θερμότητας και επιβλαβών αερίων που μπορεί να παραχθούν [46].

IV.1.2.2.1.2 Καυστική Σόδα

Το καθαρό άνυδρο υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) είναι ένα λευκό κρυσταλλικό στερεό, το οποίο παράγεται κυρίως με ηλεκτρόλυση άλμης. Η καυστική σόδα είναι ένα

ισχυρά αλκαλικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και χρησιμοποιείται, συνήθως, για την καταβύθιση βαρέων μετάλλων και για την εξουδετέρωση ισχυρών οξέων.

Η καυστική σόδα διατίθεται σε στερεή και υγρή μορφή, αν και χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά σε μορφή διαλύματος περιεκτικότητας 50%, ή και μικρότερης ενώ η αποθήκευσή της, ο χειρισμός της και η άντλησή της γίνονται πιο εύκολα σε σχέση με την υδράσβεστο. Επιπλέον, δεν προκαλεί φράξιμο σε βάνες, δεν παράγει αδιάλυτα προϊόντα αντιδράσεων και δεν προκαλεί προβλήματα ελέγχου πυκνότητας. Όμως, σε περιοχές αποθήκευσης καυστικής σόδας, όπου οι θερμοκρασίες περιβάλλοντος μπορεί να πέσουν κάτω από 12°C, πρέπει να διατίθενται θερμαινόμενες δεξαμενές, για την αποφυγή παγώματος του μέσου.

Μετά την υδράσβεστο, η καυστική σόδα είναι το πιο διαδεδομένο μέσο καταβύθισης υδροξειδίων. Το κύριο πλεονέκτημά της είναι η άμεση προσφορά υδροξυλίων, με αποτέλεσμα τον ελάχιστο χρόνο αναμονής και τις απαιτήσεις αποθήκευσης σε δεξαμενή. Το κύριο μειονέκτημά της είναι το κόστος. Λόγω της ύπαρξης ενός υδροξυλίου, η καταβύθιση δυσθερών μετάλλων απαιτεί δύο μέρη υδροξειδίου ανά μέρος μέταλλου, σε αντίθεση με το ένα μέρος της υδρασβέστου. Οι αυξημένες απαιτήσεις του μέσου, σε συνδυασμό με το μεγαλύτερο λόγο κόστος/γραμμικό μίγμα (σχεδόν πέντε φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο λόγο για την υδράσβεστο), καθιστούν το κόστος της καυστικής σόδας πιο αυξημένο σε σχέση με αυτό της υδρασβέστου.

Γενικά, η υδράσβεστος είναι το μέσο που επιλέγεται σε εφαρμογές όπου το κόστος του μέσου αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος των λειτουργικών δαπανών. Όμως, σε εφαρμογές μικρής ροής, όπου το μέσο επιλέγεται στη βάση του περιορισμένου χώρου, των μεγάλων ρυθμών αντίδρασης και της ευκολίας χειρισμού, η καυστική σόδα υπερτερεί ξεκάθαρα, ενώ θεωρείται καλύτερη επιλογή, όταν το κόστος διάθεσης της παραγόμενης ιλύος είναι μεγάλο.

Η καυστική σόδα είναι περίπου 100 φορές πιο ευδιάλυτη στο νερό σε σχέση με την υδράσβεστο (25°C). Αυτό περιορίζει την ανάγκη σύνθετου εξοπλισμού παρασκευής πολλού και άντλησης [46].

IV.1.2.2.1.3 Υδροξείδιο Μαγνησίου

Εναλλακτική επιλογή μέσου καταβύθισης υδροξειδίων έναντι της υδρασβέστου και της καυστικής σόδας αποτελεί το οξείδιο του μαγνησίου (MgO). Διατίθεται σε μορφή πολτού, ο οποίος περιέχει, συνήθως, 55-60% υδροξείδιο του μαγνησίου (Mg(OH)₂). Ο πολτός πρέπει να αναταράσσεται ήπια κατά την αποθήκευσή του, λόγω της μικρής διαλυτότητάς του (0.0009g/100mL).

Το κύριο πλεονέκτημα του υδροξειδίου του μαγνησίου είναι ο σχηματισμός πυκνότερου ιζήματος (λόγω μεγαλύτερων χρόνων αντίδρασης). Έτσι, οι όγκοι της παραγόμενης ιλύος είναι πολύ μικρότεροι (περίπου 50%) από αυτούς της υδρασβέστου και της καυστικής σόδας. Επιπλέον, η χρήση του υδροξειδίου του μαγνησίου σαν μέσο καταβύθισης βελτιώνει τα χαρακτηριστικά χειρισμού και αφυδάτωσης της ιλύος. Μελέτες έχουν δείξει ότι όταν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι χαμηλές, το υψηλό κόστος των χημικών υλών αντισταθμίζεται από την εξοικονόμηση, λόγω ευκολότερης αφυδάτωσης της ιλύος, συμπαγέστερης κατάστασης και μεγαλύτερης σταθερότητας. Επίσης, η ανάμειξη υδροξειδίου του μαγνησίου με καυστική σόδα σε ένα σύστημα αντίδρασης μπορεί να ελαττώσει τις ποσότητες ιλύος κατά σχεδόν 50%. Όσο αυξάνεται το κόστος διάθεσης για τις ιλεις υδροξειδίων μετάλλων, τόσο πιο συμφέρουσα επιλογή καθίσταται η χρήση υδροξειδίου του μαγνησίου.

Το κύριο μειονέκτημα του υδροξειδίου του μαγνησίου είναι το κόστος, το οποίο είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της υδρασβέστου. Επιπρόσθετα, τα συστήματα καταβύθισης υδροξειδίου του μαγνησίου δεν είναι τόσο εύκολα, όσον αφορά τη λειτουργία τους, όσο τα συστήματα υδρασβέστου και καυστικής σόδας. Λόγω των μικρών χρόνων αντίδρασης, οι απαιτήσεις διαστασιολόγησης του εξοπλισμού μπορεί να αποφέρουν υψηλό κόστος, λόγω των μεγαλύτερων χρόνων παραμονής που απαιτούνται [46].

IV.1.2.2.2 Καταβύθιση Θειούχων Αλάτων

Η καταβύθιση θειούχων αλάτων λειτουργεί βάσει της αρχής που διέπει και την καταβύθιση υδροξειδίων. Η διεργασία καταβύθισης μετατρέπει τις ευδιάλυτες ενώσεις μετάλλων σε σχετικά αδιάλυτες θειούχες ενώσεις με την προσθήκη μέσων καταβύθισης, όπως τα ακόλουθα:

- ✓ Θειούχο νάτριο (Na_2S)
- ✓ Οξινο θειούχο νάτριο (NaHS)
- ✓ Θειούχος σίδηρος (FeS)
- ✓ Θειούχο ασβέστιο (CaS)

Αυτή η τεχνολογία αποτελεί αποτελεσματική εναλλακτική της καταβύθισης υδροξειδίων. Σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH, τα θειούχα (S^{2-} , HS^-) είναι πολύ δραστικά με τα ιόντα των βαρέων μετάλλων. Η καταβύθιση θειούχων χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση μολύβδου, χαλκού, εξασθενούς χρωμίου, αργύρου, καδμίου, ψευδαργύρου, υδραργύρου, νικελίου, θαλλίου, αντιμονίου και βαναδίου από υγρά απόβλητα. Η αντίδραση καταβύθισης προκαλείται, γενικά, σε συνθήκες κοντά στις ουδέτερες ($\text{pH}=7.0-9.0$). Κατά τρόπο παρόμοιο με την καταβύθιση υδροξειδίων, τα ιζήματα θειούχων αλάτων μετάλλων, τις περισσότερες φορές, πρέπει να απομακρύνονται με φυσικό τρόπο από το διάλυμα (με κροκίδωση, ιζηματοποίηση και διήθηση), αφήνοντας μία ιλύ θειούχων μετάλλων.

Αύξηση της συγκέντρωσης των θειούχων ιόντων, οδηγεί άμεσα σε καταβύθιση περισσότερων μετάλλων. Τα θειούχα ιόντα, θεωρητικά, θα καταβυθίσουν μέταλλα με σειρά προτίμησης, από το μικρότερο στο υψηλότερο K_{sp} . Για παράδειγμα, ο χαλκός και ο μόλυβδος ($K_{sp \text{ CuS}}=1.2 \times 10^{-37}$ και $K_{sp \text{ PbS}}=7.0 \times 10^{-29}$) είναι τα πιο «εύκολα» μέταλλα για καταβύθιση σαν θειούχα, ενώ το μαγγάνιο και ο δισθενής σίδηρος ($K_{sp \text{ MnS}}=7.0 \times 10^{-16}$ και $K_{sp \text{ FeS}}=4.0 \times 10^{-19}$) είναι μεταξύ των πιο «δύσκολων».

Παχυντές χρησιμοποιούνται συχνά προκειμένου να βοηθηθεί ο διαχωρισμός των θειούχων αλάτων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα. Συνήθως, ένα τελευταίο στάδιο που εντάσσεται στη διεργασία είναι η οξείδωση της περίσσειας θειούχων ιόντων στο υπερκείμενο με χρήση αερισμού ή με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Υπάρχουν δύο βασικές διεργασίες καταβύθισης θειούχων:

- ✓ Καταβύθιση ευδιάλυτων θειούχων αλάτων (SSP)
- ✓ Καταβύθιση δυσδιάλυτων θειούχων αλάτων (ISP)

Η διαφορά των δύο έγκειται στον τρόπο με τον οποίο τα θειούχα ιόντα εισάγονται στη διεργασία επεξεργασίας. Στη διεργασία SSP χρησιμοποιούνται ευδιάλυτα μέσα, στο νερό, όπως το όξινο θειούχο νάτριο (NaHS) ή θειούχο νάτριο (Na_2S), ενώ στην ISP χρησιμοποιείται θειούχος σίδηρος (FeS), ο οποίος είναι ελάχιστα διαλυτός στο νερό. Μερικές φορές, το θειούχο ασβέστιο (CaS) χρησιμοποιείται εναλλακτικά του θειούχου σιδήρου [46].

Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα. Η καταβύθιση θειούχων αλάτων προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με την καταβύθιση υδροξειδίων. Το βασικό πλεονέκτημα της διεργασίας είναι οι μικρές διαλυτότητες των θειούχων αλάτων των μετάλλων που μπορεί να επιτευχθούν. Δευτερευόντως, με την καταβύθιση θειούχων αλάτων, είναι πιθανή η σημαντική απομάκρυνση μετάλλων ακόμα και με αδύναμα μέσα καταβύθισης. Τα ισχυρά μέσα καταβύθισης, όπως το EDTA, εμποδίζουν τη διεργασία καταβύθισης, σε ένα βαθμό, χωρίς να αποτρέπεται η απομάκρυνση των μετάλλων. Επιπλέον, η καταβύθιση θειούχων αλάτων μπορεί να λειτουργήσει σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH, συνήθως μεταξύ 2 και 12. Τα θειούχα μεταλλικά ιζήματα είναι λιγότερο αμφοτερικά από τα αντίστοιχα ιζήματα υδροξειδίων μετάλλων και έτσι η πιθανότητα επαναδιαλυτοποίησης λόγω αλλαγών στο pH ελαττώνεται. Ειδικά κατά τη διεργασία ISP, δεν υφίσταται η ανάγκη προ-επεξεργασίας του εξασθενούς χρωμίου, δεδομένου ότι η αναγωγή του καταλύεται από τα ιόντα δισθενούς σιδήρου. Τέλος, η αφυδάτωση της παραγόμενης ιλύς πραγματοποιείται ευκολότερα, ενώ φαινόμενα

αποστραγγίσεων λαμβάνουν χώρα σε μικρότερο βαθμό, σε σχέση με τις ιαεί των υδροξειδίων μετάλλων.

Στα πλεονεκτήματα καταγράφονται οι μικροί απαιτούμενοι χρόνοι παραμονής στον αντιδραστήρα, λόγω μεγάλων ρυθμών αντίδρασης των θειούχων, η δυνατότητα επιλεκτικής απομάκρυνσης μετάλλων και ανάκτησή τους, τα καλύτερα χαρακτηριστικά πάχυνσης και αφυδάτωσης της ιλύος θειούχων αλάτων μετάλλων σε σχέση με την αντίστοιχη ιλύ υδροξειδίων μετάλλων και ο μικρός βαθμός επίδρασης της καταβύθισης θειούχων αλάτων από την παρουσία μέσων συμπλοκοποίησης σε σχέση με την καταβύθιση υδροξειδίων.

Η καταβύθιση θειούχων αλάτων εμφανίζει και κάποια μειονεκτήματα. Αν και οι διεργασίες καταβύθισης θειούχων αλάτων δεν παράγουν σημαντικές αέριες εκπομπές, πρέπει να ελέγχονται (το pH πρέπει να είναι αρκετά υψηλό) για την αποφυγή έκλυσης τοξικού αερίου υδρόθειου, η οποία είναι επικίνδυνη για την υγεία των εργαζόμενων.

Η καταβύθιση θειούχων αλάτων δεν επιτυγχάνει αποτελεσματική επεξεργασία των τρισθενών ιόντων σιδήρου και χρωμίου. Βέβαια, το εξασθενές χρώμιο μπορεί να αναχθεί σε τρισθενές. Όμως, η διεργασία πρέπει να πραγματοποιείται υπό συνθήκες υψηλού pH, προκειμένου να προχωρήσει η καταβύθιση του τρισθενούς χρωμίου. Επιπλέον, η διεργασία ISP, δεν ενδείκνυται για την επεξεργασία του μαγγανίου, διότι το θειούχο μαγγάνιο εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα από το θειούχο σίδηρο. Επίσης, η καταβύθιση θειούχων αλάτων δεν επιτυγχάνει επαρκή επεξεργασία κυανιούχων ενώσεων, καθιστώντας την προεπεξεργασία τους επιβεβλημένη. Ένα σημαντικό σημείο προβληματισμού αποτελεί η παραγωγή ιλύος θειούχων αλάτων μετάλλων, οποία θεωρείται τοξική και επικίνδυνη. Η διεργασία ISP παράγει περισσότερη ιλύ (μέχρι και τρεις φορές) από ότι η καταβύθιση υδροξειδίων.

Τέλος, στα μειονεκτήματα της διεργασίας συγκαταλέγεται η πιθανότητα εμφάνισης υπολειμματικών θειούχων αλάτων στην εκροή της επεξεργασίας, τα πιθανά προβλήματα οσμών που μπορεί να προκληθούν από τα ευδιάλυτα θειούχα ιόντα, τα υψηλότερα επενδυτικά και λειτουργικά κόστη σε σχέση με την καταβύθιση υδροξειδίων και το ενδεχόμενο η διεργασία να είναι σχετικά σύνθετη [46].

IV.1.2.2.2.1 Ευδιάλυτα Θειούχα Άλατα (SSP)

Στη διεργασία SSP χρησιμοποιούνται δύο κύρια μέσα καταβύθισης:

- ✓ Θειούχο νάτριο (Na_2S)
- ✓ Όξινο θειούχο νάτριο (NaHS)

Το θειώδες νάτριο του εμπορίου (ελαφρά κίτρινο ή ροζ) κρυσταλλώνεται από υδατικά διαλύματα σαν $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Πωλείται με τη μορφή τηγμένων κρυστάλλων (30-34%) και νιφάδων (60-62%). Λόγω της διαβρωτικής του φύσης, το θειούχο νάτριο μπορεί να προκαλέσει σημαντικά εγκαύματα στα μάτια και στα δέρμα και να οδηγήσει στο σχηματισμό τοξικού αερίου υδρόθειου, όταν έρχεται σε επαφή με οξύ. Το υλικό δεν είναι εύφλεκτο και δεν είναι εκρηκτικό.

Το όξινο θειώδες νάτριο του εμπορίου είναι ευδιάλυτο στο νερό. Όταν εκτίθεται στον αέρα, μετατρέπεται σε θειοθειικό και ανθρακικό νάτριο. Παρουσία οργανικής ύλης, μπορεί να υποστεί καύση. Λόγω της μεγάλης διαλυτότητας του θειούχου νατρίου, δεν υφίσταται ανάγκη εξοπλισμού ανάδευσης ή πολτοποίησης. Στη διεργασία SSP, η υψηλή συγκέντρωση θειούχων ιόντων προκαλεί, συνήθως, ταχεία καταβύθιση των θειούχων αλάτων των μετάλλων, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τα μικρού μεγέθους και κολλοειδή σωματίδια με περιορισμένα χαρακτηριστικά καθίζησης και διηθησιμότητας. Με την αποτελεσματική χρήση κροκιδωτικών και βοηθημάτων κροκιδώσεως, μαζί ή ξεχωριστά, αυτό το πρόβλημα μπορεί να λυθεί με το σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων, με μεγάλες ταχύτητες καταβύθισης.

Το ενδεχόμενο περίσσειας θειούχων είναι μεγαλύτερο κατά την εφαρμογή της διεργασίας SSP. Η περίσσεια διαλελυμένων θειούχων στο επεξεργασμένο ρεύμα εξόδου μπορεί να προκαλέσει από προβλήματα γεύσης και οσμών μέχρι υγειονομικούς και

βιοτοξικούς κινδύνους. Ο ρυθμός έκλυσης υδρόθειου από ένα διάλυμα θειούχων ανά μονάδα διεπιφάνειας νερού/αέρα εξαρτάται από τις ακόλουθες παραμέτρους [46]:

- ✓ Θερμοκρασία διαλύματος (καθοριστική της διαλυτότητας του υδρόθειου)
- ✓ Συγκέντρωση των διαλελυμένων θειούχων ιόντων
- ✓ Τιμή pH

IV.1.2.2.2.2 Δυσδιάλυτα Θειούχα Άλατα (ISP)

Κατά τη διεργασία ISP, αρχικά πατενταρισμένη ως “Sulfex”, απομακρύνονται διαλελυμένα μέταλλα με ανάμειξη του υγρού αποβλήτου με πολύ FeS σε ένα θάλαμο επαφής στερεού/υγρού. Ο θειούχος σίδηρος διαλυτοποιείται, προκειμένου να διατηρηθεί η συγκέντρωση των θειούχων στα επίπεδα των 2 mg/L περίπου. Λόγω της αστάθειάς του, ο θειούχος σίδηρος πρέπει να παραχθεί στο χώρο της μονάδας από θειούχο νάτριο και θειικό σίδηρο. Όταν υπάρχουν και άλλα μέταλλα με μικρότερες σταθερές K_{sp} , το θειούχο ιόν αποδεσμεύεται από το ιόν του δισθενούς σιδήρου. Το απελευθερωμένο ιόν σχηματίζει υδροξείδιο, καθώς και ένα ίζημα, όταν το pH διατηρείται μεταξύ 8.5 και 9. Η περίσσεια, ποσότητα που δεν αντέδρασε, καθιζάνει και διηθείται μαζί με το ίζημα θειώδους μετάλλου, απαλλάσσοντας πρακτικά την εκροή από θειούχα ιόντα. Τα κροκιδωτικά μέσα και τα βοηθητικά κροκίδωσης μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την ενίσχυση της διεργασίας καθίζησης.

Τυπικά, η διεργασία ISP απαιτεί ποσότητα FeS δύο με τέσσερις φορές μεγαλύτερη της στοιχειομετρικής. Λόγω της πολύ μικρής διαλυτότητας του FeS, η χρήση περίσσειας του αποτρέπει το σχηματισμό τοξικού αερίου υδρόθειου. Όμως, η χρήση περίσσειας θειικού σιδήρου προσθέτει σημαντικά στο κόστος των χημικών της διεργασίας και στους όγκους της ύλης. Μία σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα ύλης (μέχρι και τριπλάσια της καταβύθισης με υδράσβεστο) παράγεται από αυτή τη διεργασία, λόγω της προσθήκης των ιόντων δισθενούς σιδήρου στο υγρό απόβλητο, τα οποία στην συνέχεια καταβυθίζονται σαν υδροξείδιο ($Fe(OH)_2$). Αν και ο θειικός σίδηρος έχει μικρή διαλυτότητα, τα επίπεδα των υπολειμματικών θειούχων ιόντων μπορεί να κυμαίνονται από 1 μέχρι 10 $\mu g/L$. Συνοπτικά [46]:

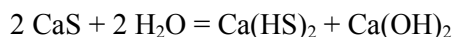
- ✓ Η διεργασία Sulfex παράγει λίγα υπολείμματα, σε σχέση με την διεργασία υδροξειδίων, όταν υφίστανται επεξεργασία ο χαλκός, το κάδμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος.
- ✓ Ικανοποιητική ποιότητα εκροής επιτυγχάνεται, συνήθως, με τη διεργασία Sulfex σε τιμές pH μεταξύ 8.5 και 9.0.
- ✓ Ένα συγκεκριμένο μέταλλο απομακρύνεται πιο αποτελεσματικά, όταν βρίσκεται σε ένα διάλυμα που περιέχει και άλλα μέταλλα, παρά όταν είναι το μόνο μέταλλο στο διάλυμα.
- ✓ Η απαιτούμενη δοσολογία θειώδους σιδήρου εξαρτάται από τον τύπο του αποβλήτου που υφίσταται επεξεργασία. Τυπικά, για απόβλητα που δεν περιέχουν μέσα συμπλοκοποίησης, η δοσολογία είναι 1.5-3 φορές μεγαλύτερη της θεωρητικά απαιτούμενης, ενώ για απόβλητα περιέχουν μέσα συμπλοκοποίησης, η δοσολογία είναι 3 φορές μεγαλύτερη.
- ✓ Οι παρακάτω παράγοντες είναι σημαντικοί για την επίτευξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων με τη διεργασία Sulfex:
 - Συγκέντρωση στερεών θειούχου σιδήρου στη ζώνη ανάμειξης.
 - Τιμές pH.
 - Αποτελεσματική χρήση κροκιδωτικών και βοηθητικών κροκίδωσης.
- ✓ Η προ-επεξεργασία των αποβλήτων με μεγάλες συγκεντρώσεις (πάνω από 50 mg/L) με καταβύθιση υδροξειδίων και η ακόλουθη εφαρμογή της διεργασίας Sulfex φαίνεται οικονομικά πιο ορθή.

IV.1.2.2.3 Θειούχο Ασβέστιο

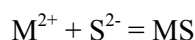
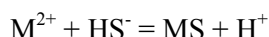
Εναλλακτικά της χρήσης του θειούχου σιδήρου, το θειούχο ασβέστιο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σα μέσο καταβύθισης. Χρησιμοποιώντας το θειούχο ασβέστιο σαν πηγή θειούχων ιόντων, είναι δυνατό να ελαχιστοποιηθούν κάποια από τα προβλήματα που συνδέονται με την καταβύθιση ευδιάλυτων και δυσδιάλυτων θειούχων (π.χ. έκλυση υδροθείου και απαιτήσεις περισσειας μέσου). Το στερεό θειούχο ασβέστιο μετατρέπεται τυπικά σε πολύ πριν την προσθήκη του και παράγει ιζήματα που καθιζάνουν εύκολα [46].

Τα σωματίδια του ασβεστίου δρουν σαν πυρήνες για την παραγωγή ιζημάτων θειούχων μετάλλων και το διαλελυμένο ασβέστιο λειτουργεί παρόμοια με ένα κροκιδωτικό. Το ασβέστιο, που προστίθεται σαν CaS, διαλυτοποιείται σε μεγάλο βαθμό μετά την αντίδραση και δεν προσθέτει σημαντικό όγκο στην παραγόμενη ιλύ. Για αυτό το λόγο, η απαίτηση δοσολογίας του θεικού ασβεστίου, αντίθετα με το θεικό σίδηρο, είναι κοντά στη στοιχειομετρική ποσότητα.

Το θειούχο ασβέστιο είναι σταθερό μόνο όταν βρίσκεται σε ξηρή, στερεά μορφή. Σε υδατικά διαλύματα, το θειούχο ασβέστιο αντιδρά με το νερό σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Με την προσθήκη του θειούχου ασβεστίου, οι βασικές αντιδράσεις που οδηγούν στην καταβύθιση των θειούχων μετάλλων είναι:



IV.1.2.2.3 Καταβύθιση Ανθρακικών Αλάτων

Τα διαλελυμένα βαρέα μέταλλα μπορεί να απομακρυνθούν από υγρά απόβλητα με άμεση καταβύθιση με χρήση ενός ανθρακικού μέσου καταβύθισης, όπως το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), το όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) ή το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Η ανθρακική καταβύθιση αποτελεί μία αποτελεσματική εναλλακτική επεξεργασίας έναντι της καταβύθισης υδροξειδίων. Οι διαλυτότητες των ανθρακικών αλάτων μετάλλων εξαρτώνται από το συγκεκριμένο μεταλλικό ιόν προς καταβύθιση και το pH του υγρού αποβλήτου. Γενικά, οι διαλυτότητες των ανθρακικών αλάτων βρίσκονται μεταξύ εκείνων των υδροξειδίων των μετάλλων και των θειούχων αλάτων μετάλλων.

Η ανθρακική καταβύθιση προτιμάται συχνά της καταβύθισης υδροξειδίων για την απομάκρυνση του καδμίου, του μολύβδου και του νικελίου. Επιπλέον, η καταβύθιση του μολύβδου και του νικελίου με χρήση ανθρακικού ασβεστίου αποδίδει μικρότερες τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων, σε σχέση με τη χρήση υδροξειδίων.

Οι διεργασίες ανθρακικής καταβύθισης δεν αποτελούν πηγές σημαντικών αερίων εκπομπών. Όμως, η τεχνική μπορεί να εμπεριέχει έκλυση αερίου CO_2 , αν δεν πραγματοποιείται σωστή λειτουργία. Επιπρόσθετα, η διεργασία οδηγεί στην παραγωγή ανθρακικών αλάτων μετάλλων και υδροξειδίων μετάλλων, με ταυτόχρονο σχηματισμό ιλύος που χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο απόβλητο. Για αυτό το λόγο, οι ιλεις από διεργασίες ανθρακικής καταβύθισης μπορεί να χρειάζονται εγκλωβισμό ή επέμβαση άλλου είδους, προκειμένου να αποφευχθεί εκλογιμότητα μετάλλων σε κάποιο όξινο περιβάλλον [46].

Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα. Το κύριο πλεονέκτημα της ανθρακικής καταβύθισης είναι η δυνατότητα λειτουργίας σε σχετικά χαμηλές τιμές pH (μεταξύ 7 και 9), όπου τυχόν διόρθωση δεν απαιτείται, ενώ η παραγόμενη ιλύς είναι λιγότερη σε σχέση με την καταβύθιση

με υδράσβεστο, παρουσιάζοντας καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδάτωσης. Επίσης, είναι ανταγωνιστική της καταβύθισης υδροξειδίων, ως προς το κόστος, ενώ τα ανθρακικά ιόντα σχηματίζουν ιζήματα που μπορούν εύκολα να διηθηθούν.

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνεται ο στιλβωτικός χαρακτήρας των χημικών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει φθορά στον εξοπλισμό. Επιπλέον, οι αυξημένοι χρόνοι παραμονής, λόγω της βραδύτητας της χημείας των ανθρακικών αντιδράσεων, η παραγόμενη φαλαιοειδής ιλύς, οπότε και η δυσχερής καθίζησή της, ενώ απαιτείται και προ-επεξεργασία αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου [46].

IV.1.2.2.3.1 Ανθρακικό Ασβέστιο

Ο ασβεστόλιθος διατίθεται είτε με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (CaCO_3) είτε σε δολομιτική μορφή ($\text{CaCO}_3\text{MgK}_3$). Και οι δύο είναι διαθέσιμοι σε μορφή σκόνης ή σε μορφή θρυμματισμένου λίθου. Λόγω του ταχύτερου ρυθμού αντίδρασης και της μεγάλης διαθεσιμότητάς του, ο υψηλού ασβεστίου ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται πιο συχνά. Η σκόνη είναι πιο επιθυμητή, διότι η δραστηριότητα και ο βαθμός ολοκλήρωσης της αντίδρασης αυξάνονται αναλογικά με τη διαθέσιμη επιφάνεια.

Το μεγάλο πλεονέκτημα του ασβεστόλιθου είναι το χαμηλό κόστος και η διαθεσιμότητά του. Το βασικό μειονέκτημα της καταβύθισης με ανθρακικό ασβέστιο είναι η αποτελεσματικότητα καταβύθισης μεταλλικών ιόντων στη λειτουργική περιοχή pH του μέσου (5.0-7.0). Έχουν γίνει προσπάθειες χρησιμοποίησης της υδράσβεστο σε συνδυασμό με τον ασβεστόλιθο, όπου ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται σαν ένα προ-επεξεργασίας για την αύξηση του pH σε περίπου 6.0 και η υδράσβεστος για την ολοκλήρωση της διεργασίας καταβύθισης. Η διεργασία ασβεστόλιθου/υδράσβεστο είναι τυπικά πιο περίπλοκη από μία απλή διεργασία υδράσβεστο. Όμως, σε εφαρμογές υψηλού όγκου, η εξοικονόμηση σε μέσο μπορεί να αντισταθμίσει οποιαδήποτε αύξηση του κόστους επένδυσης [46].

IV.1.2.2.3.2 Ανθρακικό Νάτριο

Το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) εμπορεύεται συνήθως με τη μορφή άνυδρης σκόνης. Αποτελεί εναλλακτικό μέσο του υδροξειδίου του νατρίου για όξινα υγρά απόβλητα μετάλλων, τα οποία δεν εμφανίζουν δυνατότητα εξουδετέρωσης. Με τη χρήση του ανθρακικού νατρίου (ασθενής βάση) εξασφαλίζεται η δυνατότητα αυτή και επιτυγχάνεται έλεγχος του pH, ενώ η καταβύθιση πραγματοποιείται στην ουδέτερη περιοχή. Τα μέσα εξουδετέρωσης οδηγούν σε μικρότερες μεταβολές του pH ανά προστιθέμενη μονάδα σε σχέση με αντίστοιχα μέσα που δεν παρουσιάζουν την ίδια ικανότητα, όπως η υδράσβεστος και η καυστική σόδα.

Η καταβύθιση με χρήση ανθρακικού νατρίου προχωρά με πολύ μικρότερους ρυθμούς σε σχέση με τις αντίστοιχες μεθόδους υδροξειδίων (υδράσβεστος, καυστική σόδα). Λόγω της διαθεσιμότητας του υλικού μόνο σε ξηρή μορφή, απαιτούνται εγκαταστάσεις ανάμειξης και προετοιμασίας διαλύματος, παρόμοιες με εκείνες της ενυδατωμένης υδράσβεστο. Λόγω της διαλυτότητάς του, η τροφοδοσία του διαλύματος του μέσου δεν μπορεί να εμφανίζει περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 20% κ.β., σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, χωρίς να λάβει χώρα αποκρυστάλλωση άλατος. Για λόγους διατήρησης ομοιογένειας, προτείνεται η συνεχής προσθήκη του τροφοδοτούμενου υλικού. Το ανθρακικό ασβέστιο παραδίδεται σε σάκους, σε βαρέλια ή χύδην.

Το υλικό παρέχει το πλεονέκτημα των μικρών ρυθμών παραγωγής ιλύος (μικρότερων αυτών της χρήσης ανθρακικού ασβεστίου), δεδομένου ότι τα τελικά προϊόντα με βάση το νάτριο είναι περισσότερο διαλυτά από τα αντίστοιχα με βάση το ασβέστιο. Όμως, οι ιλείς με βάση το νάτριο δεν διηθούνται τόσο εύκολα ή εμφανίζουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες στερεών σε σχέση με τις ιλείς ασβεστίου. Επιπλέον, το υπερκείμενο υγρό μπορεί να μην

εμφανίζει τόσο χαμηλές περιεκτικότητες σε μέταλλα ή ολικά στερεά όσο το αντίστοιχο της υδράσβεστου [46].

IV.1.2.3 Μείωση Συγκέντρωσης Ανιόντων

Η παγιωμένη και μακροχρόνια εφαρμογή της χημικής καταβύθισης ως μεθόδου επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και απομείωσης θεϊκών ιόντων παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο III, ιδιαίτερα αναφορικά με την επεξεργασία ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων, τόσο σε επίπεδο εφαρμοζόμενων μεθόδων όσο και σε επίπεδο εξέλιξης και βελτίωσής τους. Επιπλέον, η κυριαρχία της μεθόδου, ειδικά στη μείωση της συγκέντρωσης μετάλλων, καταγράφηκε και σε προηγούμενες παραγράφους του παρόντος κεφαλαίου. Τεχνολογίες έχουν επίσης αναπτυχθεί για τη μείωση των συγκεντρώσεων και άλλων ανιόντων σε υγρά απόβλητα, βάση των οποίων αποτελεί η μέθοδος της χημικής καταβύθισης.

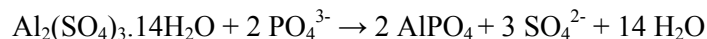
IV.1.2.3.1 Απομάκρυνση Φωσφορικών Ιόντων

Μεταξύ των τεχνικών που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από βιομηχανικά απόβλητα περιλαμβάνονται και φυσικοχημικές διεργασίες. Οι τελευταίες βασίζονται στην προσθήκη ενός μεταλλικού άλατος στο απόβλητο, το οποίο προκαλεί την καταβύθιση ενός δυσδιάλυτου φωσφορικού άλατος. Το μεταλλικό άλας είναι συνήθως χλωριούχο ή θεικό άλας σιδήρου ή αργιλίου, ενώ και η υδράσβεστος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ιόντων ασβεστίου για την καταβύθιση φωσφορικού ασβεστίου. Σε πολλές περιπτώσεις, ανιονικά πολυμερή χρησιμοποιούνται επιπρόσθετα, προκειμένου να βοηθηθεί ο διαχωρισμός των στερεών που προκύπτουν.

Οι αντιδράσεις μεταξύ φωσφορικών ιόντων και μεταλλικών αλάτων είναι σύνθετες. Όμως, γενικά θεωρείται ότι ο κύριος μηχανισμός της απομάκρυνσης των φωσφορικών ιόντων συνδέεται με την αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιόντων με τα ορθοφωσφορικά, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός δυσδιάλυτου ιζήματος [12, 40].

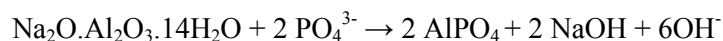
IV.1.2.3.1.1 Άλατα Αργιλίου

Η πλέον κοινή ένωση αργιλίου που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων είναι το ένυδρο θεικό αργίλιο (alum), με χημικό τύπο $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Σε αυτήν περιέχεται τόσο ευδιάλυτο αργίλιο ως Al (9,1%) όσο και ευδιάλυτο αργίλιο ως Al_2O_3 (17%). Η αλληλεπίδρασή της με τα φωσφορικά ιόντα δίδεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Στην πράξη, οι ποσότητες του θεικού αργιλίου που απαιτούνται είναι μεγαλύτερες από τις στοιχειομετρικές, λόγω παράπλευρων αντιδράσεων που ποικίλλουν ανάλογα με το είδος του υγρού αποβλήτου. Οι παράμετροι που καθορίζουν την ποσότητα που απαιτείται, έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκεκριμένη τελική συγκέντρωση φωσφόρου είναι η αλκαλικότητα και η επιθυμητή τιμή pH του αποβλήτου, η παρουσία άλλων ιόντων (θεικά, φθοριόντα, ιόντα νατρίου κτλ), η ποσότητα και η φύση των αιωρούμενων στερεών, η ένταση της ανάμειξης, καθώς και άλλες φυσικές συνθήκες που επικρατούν στην εγκατάσταση επεξεργασίας. Η βέλτιστη περιοχή pH για την καταβύθιση με θεικό αργίλιο είναι 5,5-6,5, ενώ η έκταση της επιτυγχανόμενης μείωσης του pH, όπως αυτή επιβάλλεται από την προσθήκη του θεικού αργιλίου, εξαρτάται από την υφιστάμενη αλκαλικότητα στο απόβλητο και την ποσότητά του.

Άλλη ένωση του αργιλίου που χρησιμοποιείται κάποιες φορές για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων είναι το αργιλικό νάτριο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παρουσία του υδροξειδίου του νατρίου ως προϊόν της αντίδρασης δημιουργεί τάση αύξησης του pH. Αυτό επιτρέπει τη χρήση της συγκεκριμένης ένωσης του αργιλίου σε υγρά απόβλητα χαμηλής αλκαλικότητας, κατά την επεξεργασία των οποίων η χρήση θεικού αργιλίου θα προκαλούσε εκτεταμένη μείωση του pH [12, 40].

IV.1.3.2.1.2 Άλατα Ασβεστίου

Η υδράσβεστος αποτελεί την πλέον κοινή ένωση του ασβεστίου που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων. Η σχετική αντίδραση έχει ως ακολούθως:



Η καταβύθιση λαμβάνει χώρα συνήθως στην περιοχή pH 8,0-10,0. Η απαιτούμενη ποσότητα σε σχέση με την υδράσβεστο είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις φωσφορικών, αλλά συνδέεται άμεσα με την αλκαλικότητα του αποβλήτου, λόγω των αρχικών αντιδράσεων με το διαλελυμένο διοξείδιο του άνθρακα στο απόβλητο [12, 40].

IV.1.3.2.1.3 Άλατα Σιδήρου

Τόσο τα άλατα δισθενούς όσο και τα άλατα τρισθενούς σιδήρου μπορεί να χρησιμοποιηθούν, χλωριούχα ή θεικά, για τη δέσμευση φωσφορικών ιόντων. Η προσθήκη σιδηρούχων αλάτων είναι πιο αποτελεσματική εντός συγκεκριμένης περιοχής pH (Fe^{3+} : 4,5-5,0, Fe^{2+} : 7,0-8,0). Έχει αναφερθεί ότι η πλέον επαρκής απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων επιτυγχάνεται όταν τα ιόντα δισθενούς σιδήρου οξειδωθούν σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου. Για αυτό το λόγο προτιμάται η χρήση αλάτων του τελευταίου [12, 40].

IV.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

IV.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

IV.2.1.1 Ορισμός

Προσρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο της συγκράτησης στις διεπιφάνειες των στερεών και υγρών ατόμων, μορίων και ιόντων άλλων ουσιών. Ο μηχανισμός της προσρόφησης λειτουργεί, όταν τα μόρια του διαλύματος βρεθούν πολύ κοντά στην επιφάνεια του προσροφητή, οπότε δρουν ελκτικές δυνάμεις και τα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια με χημικούς και φυσικούς δεσμούς.

Η φυσική προσρόφηση είναι πάντα εξώθερμη και τα προσροφούμενα μόρια δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης, αλλά κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης υπό την επίδραση των δυνάμεων Van der Waals, ενώ οι προκύπτοντες δεσμοί είναι χαλαροί και μετατρέψιμοι. Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται περισσότερο σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης. Η χημική προσρόφηση ή χημιορρόφηση, κατά την οποία η προσροφούμενη ουσία αντιδρά χημικά με την επιφάνεια προσρόφησης οδηγώντας σε ισχυρούς και αμετάτρεπτους δεσμούς, μπορεί να είναι σπανιότερα και ενδόθερμη και πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες. Συνήθως λαμβάνει χώρα συνδυασμός των δύο τύπων προσρόφησης [56, 58].

IV.2.1.2 Χαρακτηριστικά Προσρόφησης

Η απομάκρυνση ενώσεων με προσρόφηση σε πορώδες προσροφητικό υλικό εξαρτάται από μία σειρά φαινομένων μεταφοράς, τα οποία μπορούν να διαιρεθούν στα παρακάτω στάδια [56, 58]:

- ✓ Μετακίνηση των μορίων από το διάλυμα στην επιφανειακή στοιβάδα που περιβάλλει το σώμα προσρόφησης, η οποία εξαρτάται από τις διαστάσεις των μορίων και το βαθμό ανάδευσης.
- ✓ Μεταφορά των μορίων μέσα από την επιφανειακή στοιβάδα. Η ομαδική μεταφορά είναι ανάλογη της επιφάνειας του μέσου προσρόφησης και του μεγέθους των μορίων.
- ✓ Διάχυση των μορίων μέσα από τους πόρους του πορώδους προσροφητικού υλικού .
- ✓ Πρόσληψη των μορίων από την ενεργή επιφάνεια και δημιουργία των δεσμών προσρόφησης.

Στους παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό προσρόφησης περιλαμβάνονται η θερμοκρασία και η τιμή του pH. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας, ο ρυθμός προσρόφησης μειώνεται, ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται στις χαμηλότερες τιμές pH.

IV.2.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

IV.2.2.1 Γενικά

Η προσρόφηση αποτελεί μία καθιερωμένη και ισχυρή τεχνική επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Αναφορικά με τα πρώτα, η εφαρμογή της συνδέεται συνήθως με την ολοκλήρωση της επεξεργασίας λυμάτων, σε συνέχεια του δευτεροβάθμιου καθαρισμού. Δεδομένου ότι τα υγρά απόβλητα αποτελούν μείγματα ανεπιθύμητων ενώσεων, έχει αναφερθεί ότι αν και η προσροφητική ικανότητα του χρησιμοποιούμενου μέσου μπορεί να ελαττώνεται για κάθε ουσία ξεχωριστά, η αποτελεσματικότητά του σε σχέση με τη συνολική ποσοτική του ικανότητα αντιθέτως αυξάνεται [58].

IV.2.2.2 Μέσα Προσρόφησης

Ο ενεργός άνθρακας είναι το πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενο και αποτελεσματικό μέσο προσρόφησης. Όμως, το υψηλό κόστος που συνοδεύει τη χρήση του έχει οδηγήσει σε αναζήτηση οικονομικότερων και εξίσου αποτελεσματικών υλικών, κυρίως στο χώρο των βιομηχανικών παραπροϊόντων. Κυριότεροι εκπρόσωποι των τελευταίων και πολλά υποσχόμενα μέσα προσρόφησης είναι οι ιπτάμενες τέφρες ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων και οι χαλυβουργικές σκωρίες, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων παραμένει έως τώρα ανεκμετάλλευτο.

IV.2.2.2.1 *Ιπτάμενη Τέφρα Ηλεκτροπαραγωγικών Μονάδων*

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450 για τα κατασκευαστικά υλικά, η ιπτάμενη τέφρα ορίζεται ως το λεπτόκοκκο υλικό αποτελούμενο από κυρίως σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια, προερχόμενα από την καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Λαμβάνεται από τα ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα, τα οποία την δεσμεύουν από τα απαέρια των λεβήτων καύσης κονιορτοποιημένου άνθρακα. Μπορεί να είναι πυριτικής ή ασβεστολιθικής προέλευσης. Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1 διαχωρίζει στις πυριτικές τέφρες (V), οι οποίες

περιέχουν λιγότερο από 10% CaO και στις ασβεστολιθικές τέφρες (W), η οποίες περιέχουν 10-35% CaO. Οι τέφρες της πρώτης κατηγορίας παρουσιάζουν ποζολανικές ιδιότητες, ενώ της δεύτερης κατηγορίας μπορεί να έχουν και υδραυλικές ιδιότητες [18-19]. Σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C 618, οι τέφρες διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες [5]:

- ✓ Στις τέφρες τύπου N, οι οποίες περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃.
- ✓ Στις τέφρες τύπου F που παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή βιταμινούχου κάρβουνου με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃, και τέλος
- ✓ Στις τέφρες τύπου C, που είναι εκείνες που παράγονται από την καύση λιγνίτη και υπό-βιταμινούχου κάρβουνου και περιέχουν τουλάχιστον 50% αλλά λιγότερο από 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃.

Οι τέφρες τύπου F περιέχουν συνήθως λιγότερο από 5% CaO, ενώ οι τέφρες τύπου C περιέχουν μεγάλη ποσότητα CaO (10-35%).

IV.2.2.2.1.1 Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες

Ένα ποσοστό μεγαλύτερο από το 73% των ενεργειακών αναγκών της Ελλάδας καλύπτεται από ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, στους οποίους χρησιμοποιείται ο λιγνίτης ως πρώτη ύλη, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως υλικό χαμηλής θερμικής αξίας, υψηλής αρχικής υγρασίας και υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα. Σε αυτούς τους σταθμούς καταλώνονται περισσότεροι από 64 εκατομμύρια τόνοι λιγνίτη ετησίως και παράγονται αντίστοιχα σχεδόν 13 εκατομμύρια τόνοι ιπτάμενης τέφρας. Οι πιο σημαντικές περιοχές εξόρυξης λιγνίτη στην Ελλάδα βρίσκονται στη Βόρεια Ελλάδα (Πτολεμαΐδα-Αμύνταιο) και στην Πελοπόννησο (Μεγαλόπολη). Η εκμετάλλευση των λιγνιτών που εξορύσσονται σε αυτές τις περιοχές πραγματοποιείται σε πέντε σταθμούς στη Βόρεια Ελλάδα και σε δύο σταθμούς στην Πελοπόννησο. Μία ενδεικτική μέση ανάλυση των δύο κυριότερων ελληνικών κοιτασμάτων δίδεται στον Πίνακα IV.3 [19, 21].

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.3: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΛΙΓΝΙΤΩΝ

ΑΝΑΛΥΣΗ (% κ.β.)	ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑ	ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ
Υγρασία	59,9	54,3
Πτητικές Ενώσεις	17,6	18,9
Τέφρα	8,6	15,7
C	65,5	60
H	5,3	5
N	2,1	2
S	1,2	6
O	25,9	27

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες ανήκουν στην κατηγορία των ασβεστολιθικών τεφρών (W) σύμφωνα με το EN197-1 και στην κατηγορία C σύμφωνα με το ASTM C 618, λόγω των υψηλών ποσοστών CaO που περιέχουν, ενώ παρουσιάζουν όχι μόνο ποζολανική συμπεριφορά (ικανότητα αντίδρασης με CaO ή Ca(OH)₂ παρουσία νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σχηματισμού στερεών ουσιών) αλλά και υδραυλική. Στον Πίνακα IV.4 δίδεται η τυπική χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών που παράγονται στους ελληνικούς σταθμούς [4-5, 18, 43-44, 54].

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.4: ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ (%)	ΚΑΡΑΙΑ	ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑ	ΑΓΙΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ	ΑΜΥΝΤΑΙΟ	ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ
SiO ₂	28.3	36.1	29.3	34.4	44.0
CaO	39.9	29.2	32.1	34.4	10.3
Al ₂ O ₃	11.1	12.1	13.5	16.6	22.0
Fe ₂ O ₃	6.3	8.0	9.6	3.5	8.5
Na ₂ O	0.3	0.6	1.2	0.5	0.8
K ₂ O	0.6	1.6	1.9	1.0	0.8
SO ₃	5.8	7.2	6.8	5.5	2.5
LOI	0.8	2.8	2.2	2.1	2.0

IV.2.2.2.1.2 Χρήσεις Ιπτάμενων Τεφρών

Δεδομένης της αυξανόμενης οικονομικής επιβάρυνσης που συνδέεται με την απόρριψη της ιπτάμενης τέφρας, έχει αναπτυχθεί ένα εξελισσόμενο ενδιαφέρον αναφορικά με την εύρεση εναλλακτικών, όπου το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενδεχόμενος πόρος για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας.

Σκυρόδεμα - Αδρανές. Πρόκειται για την πλέον διαδεδομένη εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας (αφορά περίπου το 30% της ευρωπαϊκής παραγωγής). Χαρακτηριστικά αξίζει να σημειωθεί ότι οι ερευνητές έχουν μελετήσει τη χημική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες όλων των τύπων ιπτάμενης τέφρας εδώ και περισσότερο από μισό αιώνα καθώς και το ενδεχόμενο χρήσης τους στο σκυρόδεμα. Λόγω της δεδομένης ποικιλότητας των τεφρών, ως αποτέλεσμα των διαφορετικών πηγών τους, της γεωλογικής ιστορίας και των μεθόδων επεξεργασίας, η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα έχει υπάρξει ιδιαίτερα προσεκτική.

Γενικά, οι ιπτάμενες τέφρες που χρησιμοποιούνται διεθνώς στην τσιμεντοβιομηχανία, επενεργούν στις ιδιότητες του σκυροδέματος ως ακολούθως:

- ✓ Αύξηση της θλιπτικής αντοχής
- ✓ Αύξηση της εργασιμότητας
- ✓ Αύξηση των αντοχών
- ✓ Ελάττωση της διαπερατότητας
- ✓ Περιορισμό της δράσης των θειούχων ενώσεων
- ✓ Ελάττωση της απόμειξης
- ✓ Ελάττωση των συστολών
- ✓ Ελάττωση της θερμοκρασίας ενυδάτωσης
- ✓ Ελάττωση της αντίδρασης μεταξύ τσιμέντου και δραστικών πυριτικών αδρανών
- ✓ Αύξηση της εφελκυστικής αντοχής

Η διάδοση της συγκεκριμένης εφαρμογής της ιπτάμενης τέφρας γίνεται ακόμα πιο σαφής από την ύπαρξη ευρωπαϊκού προτύπου (EN 450), το οποίο περιέχει μεταξύ άλλων και απαιτήσεις σε σχέση με τις χημικές και φυσικές ιδιοτήτων του υλικού κατά την προσθήκη στην προετοιμασία του σκυροδέματος. Το ποσοστό προσθήκης τέφρας στον αναμικτήρα σε αντικατάσταση τσιμέντου εξαρτάται από τις απαιτήσεις αντοχής ή ανθεκτικότητας του τελικού προϊόντος. Συγκεκριμένα, οι απαιτήσεις σε πρώιμες αντοχές αποτελούν κριτήριο του βέλτιστου εκάστοτε ποσοστού προσθήκης. Είναι εφικτό να επιτευχθεί σκυρόδεμα υψηλής

αντοχής με ποσοστό τέφρας 50%. Γενικά, η ιπτάμενη τέφρα ως συστατικό του σκυροδέματος δεν επιτρέπεται να εμφανίζει υψηλές περιεκτικότητες SO_3 , έτσι ώστε να μην ευνοείται ο σχηματισμός και η ανάπτυξη εττρινγκίτη, στον μπορεί να αποδοθούν επιδεινώσεις των ιδιοτήτων του σκυροδέματος [19, 54].

Υλικά Οδοποιίας. Η διάδοση της χρήσης της ιπτάμενης τέφρας ως υλικό παραγωγής υποστρωμάτων οδοποιίας γίνεται σαφής από την ύπαρξη σχετικής αμερικάνικης πατέντας. Σύμφωνα με αυτή, χρησιμοποιείται κυρίως ιπτάμενη τέφρα τύπου C, η οποία έχει την ιδιότητα της ταχύτατης πήξης, σε μείγμα της με νερό (Ιπτάμενη Τέφρα/Νερό: 100/18), ενώ λαμβάνει χώρα συμπύκνωση πριν τη χημική αντίδραση των δύο υλικών. Το μείγμα παρουσιάζει σημαντικές αντοχές και λόγω των μικρών χρόνων πήξης που το χαρακτηρίζουν, πρέπει να ετοιμάζεται κοντά στα σημεία χρήσης του, κατά την εξέλιξη έργων οδοποιίας.

Ανάλογα με την ποιότητα του υποκείμενου εδάφους, πολλές φορές απαιτείται η εφαρμογή παραπάνω από μίας στρώσεων μείγματος. Για παράδειγμα, αν το φυσικό έδαφος είναι χαλαρό, με μία στρώση περίπου 10 cm μπορεί να επιτευχθεί η αρχική σταθεροποίηση του εδάφους, ενώ η ολοκλήρωση του υποστρώματος πραγματοποιείται με μία δεύτερη στρώση πάχους περίπου 20 cm [50].

Σύνθετα Υλικά. Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας σε σύνθετα πλαστικά παρουσιάζεται ιδιαίτερα υποσχόμενη, όπως και η εφαρμογή της σε σύνθετα μέταλλων, ειδικά του αλουμινίου. Τα σύνθετα κραμάτων αλουμινίου και ιπτάμενης τέφρας, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη σκληρότητα, θεωρούνται υποψήφια υλικά για εφαρμογές όπως οι τροχαλίες και τα καλύμματα αντλιών. Οι επικαλύψεις συνθέτων νικελίου και ιπτάμενης τέφρας έχει αναφερθεί ότι επιδεικνύουν μεγαλύτερες αντοχές έναντι των απλών επικαλύψεων νικελίου, ως αποτέλεσμα της άρτιας σύνδεσης μεταξύ των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και του νικελίου. Η ιπτάμενη τέφρα έχει αποδειχθεί ότι μπορεί γενικά να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της πυκνότητας των συνθέτων μετάλλων [26, 30].

Παραγωγή Ζεολίθων. Έχει παρατηρηθεί ότι υλικά με υψηλές περιεκτικότητες σε ασβέστιο μπορούν να μετατραπούν σε ζεολίθους Έχει αποδειχθεί ότι, υπό υδροθερμες συνθήκες, είναι πιθανή η επίτευξη κρυστάλλωσης των ζεολιθικών φάσεων από το άμορφο κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας, οδηγώντας σε προϊόντα κατάλληλα για εφαρμογές ακινητοποίησης αέριων ρυπαντών [15, 26].

Αγροτικές Εφαρμογές. Μελέτες που αφορούν τη βελτίωση των χαμηλών τιμών pH όξιων εδαφών ανθρακορυχείων έχουν δείξει ότι η υδράσβεστος και η ιπτάμενη τέφρα μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση του pH του εδάφους. Επιπερόσθετα, η ιπτάμενη τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί ως συστατικό υποστρώματος σε ερευνητικά πεδία ανάπτυξης καλλιεργειών καλαμποκιού. Η αυξημένη απόδοση που παρατηρήθηκε αποδόθηκε στη μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης νερού από την ιπτάμενη τέφρα και κατά συνέπεια στη μεγαλύτερη διαθεσιμότητά του για τα φυτά. Έχει επίσης αναφερθεί ότι η παρουσία ιπτάμενης τέφρας με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο επιφέρει ελάττωση της απελευθέρωσης συγκεντρώσεων φωσφόρου από το έδαφος και της μεταφοράς τους στον υδροφόρο ορίζοντα [26].

Υαλο-κεραμικά. Η ανάπτυξη νέων υαλο-κεραμικών υλικών, μέσω της ανακύκλωσης ιπτάμενης τέφρας, έχει αποκτήσει εδώ και κάποια χρόνια ιδιαίτερη σημασία. Οι λόγοι σχετίζονται με κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του υλικού. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας είναι τυπικό ενός τριπλού υαλώδους συστήματος ($CaO-Al_2O_3-SiO_2$) με σημαντικές ποσότητες οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, ενώ η λεπτόκοκη μορφή της την καθιστά έτοιμη προς ανάμειξη με άλλα συστατικά. Επιπλέον, η υαλο-κεραμική τεχνολογία είναι σε θέση να μετατρέπει υλικά σύνθετης χημικής σύστασης σε εκμεταλλεύσιμα υλικά με χαμηλό κόστος, εγκλωβίζοντας ταυτόχρονα επικίνδυνα στοιχεία σε χημικά αδρανή υαλώδη πλέγματα. Προκειμένου να ληφθούν άμορφα υλικά, η ανάπτυξη μικρών ποσοστών ιπτάμενης τέφρας με υαλόθραυσμα εξασφαλίζει την παραγωγή κατάλληλου υλικού, ενώ για τη

μετατροπή ενός υαλώδους σε υαλο-κεραμικό υλικό, είναι απαραίτητη η χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας και η υποστήριξη της διεργασίας κρυστάλλωσης με αλκαλικά υλικά και στοιχεία μετάπτωσης [8].

Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες. Στην Ελλάδα, οι ιπτάμενες τέφρες χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία τσιμέντου αντικαθιστώντας μέρος του κλίνκερ, με σκοπό την παραγωγή ειδικών τύπων τσιμέντων Portland. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι οι ελληνικές βιομηχανίες τσιμέντου έχουν προμηθευτεί ένα ποσοστό 7-15% των παραγόμενων ποσοτήτων κατά την τελευταία δεκαετία. Οι ιπτάμενες τέφρες που παράγονται στην Ελλάδα, χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετο στο σκυρόδεμα, αντικαθιστώντας έτσι μέρος των αδρανών ή τσιμέντου Portland. Στην περίπτωση αντικατάστασης μέρους των αδρανών από αυτά τα υλικά παρατηρούνται υψηλότερες αντοχές αναλογικά με το περιεχόμενό τους σε ενεργό πυρίτιο. Η ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου (Πτολεμαΐδας) δίνει σχετικά υψηλότερες αρχικές αντοχές και χαμηλότερες τελικές από την ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου (Μεγαλόπολης). Επίσης, παρουσιάζει εξαρχής σημαντικά χαμηλότερο πορώδες και παράλληλα με τη βελτίωση των αντοχών, παρουσιάζεται και σημαντική επιμήκυνση του χρόνου ζωής της κατασκευής.

Όμως, εξακολουθεί να κυριαρχεί μία μέτρια πρόοδος στην ευρεία εκμετάλλευση της ιπτάμενης τέφρας από την τσιμεντοβιομηχανία και αποδίδεται κυρίως στα υψηλά κόστη μεταφοράς, καθώς και στην έλλειψη κανονισμών που καλύπτουν την εκμετάλλευσή της. Αν και προκύπτουν σημαντικά πλεονεκτήματα από τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας, η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων της ως πρόσθετο στο τσιμέντο καθυστερεί στην Ελλάδα, ως αποτέλεσμα των ακόλουθων παραμέτρων [43]:

- ✓ Διακυμάνσεις στη χημική και ορυκτολογική της σύσταση
- ✓ Αναγκαιότητα συμπληρωματικής άλεσης των τερφών, έτσι ώστε να εκδηλωθούν σε μεγαλύτερο βαθμό οι ποζολανικές και υδραυλικές τους ιδιότητες
- ✓ Υψηλή αναλογία του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (free CaO)
- ✓ Περιοδική εμφάνιση υψηλών περιεκτικότητας σε τριοξείδιο του θείου (SO₃)

IV.2.2.2.1.3 Ιπτάμενη Τέφρα - Επεξεργασία Αποβλήτων

Οι προσροφητικές ικανότητες των ιπτάμενων τερφών αποτελούν την αιτία της εξέτασης αλλά και τη χρήσης του συγκεκριμένου υλικού στην απομάκρυνση ανεπιθύμητων ρυπαντών διαφορετικής φύσης από ρεύματα αποβλήτων.

Απομάκρυνση Μετάλλων. Σε πολλές μελέτες έχει αναφερθεί ότι η απομάκρυνση και η σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων από διαλύματα επιτυγχάνεται και με τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας, μέσω μηχανισμών προσρόφησης, ενώ στα ευρήματα που έχουν καταγραφεί στη σχετική διεθνή βιβλιογραφία γίνονται προσπάθειες εξήγησής τους. Συγκεκριμένα, οι υψηλές περιεκτικότητες οξειδίου του πυριτίου και αργιλίου που παρατηρούνται σε κάποιες ιπτάμενες τέφρες φαίνεται να ευνοούν την κατακράτηση μετάλλων. Αντίστοιχο αποτέλεσμα παρουσιάζεται να έχει και η θερμοκρασία κατά την απομάκρυνση μετάλλων όπως: Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺ και Zn²⁺. Επιπλέον, οι ιπτάμενες τέφρες με αυξημένες περιεκτικότητες CaO, όπως είναι οι λιγνιτικές ιπτάμενες τέφρες που παράγονται στον ελληνικό χώρο, συνδέονται με ιδιαίτερα αυξημένη δυνατότητα προσρόφησης μετάλλων. Ρυθμιστή της επάρκειας της απομάκρυνσης του κάθε μετάλλου αποτελεί η διακύμανση της τιμής του pH έτσι όπως αυτή επιβάλλεται από την παρουσία της ιπτάμενης τέφρας, ενώ είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι η σημαντική επιτυγχανόμενη δέσμευση μετάλλων δε συνοδεύεται από μετέπειτα εκπλυσιμότητά τους [6, 9-10, 23-24, 51].

Απομάκρυνση Οργανικών Ενώσεων. Πολλοί ερευνητές έχουν εξετάσει τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως προσροφητικού μέσου για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και

συγκεκριμένα την απομάκρυνση ενός αριθμού οργανικών ενώσεων και χρωματισμού. Κοινό συμπέρασμα αποτελεί η ικανότητα του συγκεκριμένου υλικού να επιτυγχάνει απομάκρυνση και αυτών των ανεπιθύμητων ενώσεων. Έχει αναφερθεί ότι η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε άνθρακα παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο κατά την προσρόφηση οργανικών ενώσεων και μάλιστα την ευνοεί όσο αυτή είναι αυξημένη. Συγκεκριμένα, σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για την απομάκρυνση ξυλενίου (o-xylene) από υδατικά διαλύματα, μίας ένωσης που συμπεριλαμβάνεται στους ρυπαντές υψηλής προτεραιότητας της EPA (Environmental Protection Agency) και απαντάται σε βιομηχανικά απόβλητα και υπόγεια ύδατα, η προσροφητική ικανότητα της ιπτάμενης τέφρας επιβεβαιώθηκε. Άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι κάποια είδη ιπτάμενης τέφρας εμφανίζουν καλή προσροφητική συμπεριφορά έναντι φαινολικών ενώσεων, οι οποίες κάνουν την εμφάνισή τους σε υγρά απόβλητα διυλιστηρίων και άλλων χημικών διεργασιών. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στη δομή του οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) της τέφρας και την πολικότητα των φαινολικών μορίων και εκφράζεται από ποσοστά απομάκρυνσης που φτάνουν σε επίπεδα 40-45%. Τέλος, έχει καταγραφεί ότι οι ιπτάμενες τέφρες άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση τόσο βασικών όσο και όξινων βαφών από υδατικά διαλύματα χωρίς κάποια προεπεξεργασία, φθάνοντας σε επίπεδα αποδοτικότητας συγκρίσιμα με εκείνα άλλων μέσων προσρόφησης που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό [2, 7, 27, 48].

IV.2.2.2.2 Σκωρία Χάλυβα

Πολλές σκωρίες παράγονται ως παραπροϊόντα μεταλλουργικών διεργασιών ή ως υπολείμματα διεργασιών αποτέφρωσης. Ανάλογα με τις προελεύσεις τους και τα χαρακτηριστικά τους, οι βασικές σκωρίες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες [41]:

- ✓ ΣΙΔΗΡΟΥΧΕΣ ΣΚΩΡΙΕΣ: Στις σιδηρούχες σκωρίες περιλαμβάνονται οι σκωρίες από την παραγωγή σιδήρου, χάλυβα, κραμάτων χάλυβα και κραμάτων σιδήρου. Οι σκωρίες υψικαμίνου και οι σκωρίες χάλυβα καλύπτουν το μεγαλύτερο ποσοστό
- ✓ ΜΗ ΣΙΔΗΡΟΥΧΕΣ ΣΚΩΡΙΕΣ: Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι μη σιδηρούχων σκωριών που παράγονται από κλιβάνους επεξεργασίας μη σιδηρούχων μεταλλευμάτων. Η σκωρία χαλκού ίσως αποτελεί το επίκεντρο της έρευνας σε αυτή την κατηγορία, δεδομένου ότι υπάρχουν πολλές μελέτες που σχετίζονται με την ανάκτηση χαλκού (Cu), νικελίου (Ni) και κοβαλτίου (Co) από αυτό το υλικό.
- ✓ ΣΚΩΡΙΕΣ ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗΣ: Οι σκωρίες αποτέφρωσης αποτελούν ένα νέο τύπο σκωρίας, η χρησιμοποίησή των οποίων, συμπεριλαμβανομένης και της ανάκτησης μετάλλων, πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό στη Γερμανία και την Ιαπωνία. Η επεξεργασία τέτοιων σκωριών με μηχανικό διαχωρισμό μπορεί να οδηγήσει στην παραλαβή σιδήρου αλλά και άλλων μετάλλων, όπως το αργίλιο (Al), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn) και ο άργυρος (Ag).

Οι σκωρίες περιέχουν, συνήθως, ποσότητες πολύτιμων μετάλλων. Αποτελούν, μάλιστα, δευτερογενείς πόρους μετάλλων, παρά ένα τελικό απόβλητο. Επιπρόσθετα, για κάποιες εφαρμογές, οι σκωρίες εμφανίζουν συγκρίσιμες ή ακόμα και καλύτερες ιδιότητες από τα ανταγωνιστικά τους υλικά. Ένα τρίτο χαρακτηριστικό τους είναι ότι κάποιες από αυτές περιέχουν αξιόλογες ποσότητες βαρέων μετάλλων, η απελευθέρωση των οποίων μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα [41].

Η σκωρία χάλυβα παράγεται από δύο είδη κλιβάνων: τον Κλίβανο Οξυγόνου (Basic Oxygen Furnace, BOF) και τον Κλίβανο Ηλεκτρικού Τόξου (Electric Arc Furnace, EAF), κατά την παραγωγή του χάλυβα και αντιπροσωπεύει το 10-15% του βάρους του παραγόμενου χάλυβα. Στη διεργασία EAF, από την οποία προέκυψε και το υλικό που χρησιμοποιήθηκε κατά το πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής, δε χρησιμοποιείται καυτό μέταλλο, αλλά ψυχρός χρησιμοποιημένος χάλυβας (scrap). Το υλικό φορτώνεται στον κλίβανο με περιορισμένες ποσότητες χρησιμοποιημένου και αναγμένου σιδήρου. Ο κλίβανος EAF έχει

σχήμα χύτρας με αποσπώμενο καπάκι. Τα τρία ηλεκτρόδια γραφίτη, τα οποία θερμαίνουν τον κλίβανο, εισέρχονται από το καπάκι, ενώ ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από τα ηλεκτρόδια για το σχηματισμό του τόξου. Η θερμότητα που παράγεται από το τόξο προκαλεί την τήξη του χρησιμοποιημένου μετάλλου. Κατά την τήξη, προστίθενται και άλλα μέταλλα (κράματα σιδήρου) στο χάλυβα, προκειμένου να αποκτήσει την επιθυμητή σύσταση, ενώ υπάρχει και τροφοδοσία οξυγόνου στον κλίβανο, το οποίο αποσκοπεί στον καθαρισμό του χάλυβα. Μετά τη λήψη δειγμάτων για τον έλεγχο της χημικής σύστασης της σκωρίας, ο κλίβανος λαμβάνει κλίση, έτσι ώστε να μπορεί η σκωρία, η οποία επιπλέει στην επιφάνεια του τηγμένου χάλυβα, να αποχυθεί. Στη συνέχεια, ο κλίβανος λαμβάνει διαφορετική κλίση, προκειμένου να αποχυθεί και ο τηγμένος χάλυβας. Αφού αντληθεί από τον κλίβανο, ο τηγμένος χάλυβας μεταφέρεται για περαιτέρω καθαρισμό από προσμείξεις που έχουν παραμείνει ή για την προσθήκη κραμάτων. Κατά τη διεργασία αυτή παράγονται νέες ποσότητες σκωρίας χάλυβα, λόγω της νέας προσθήκης διαφορετικών συλλιπασμάτων, τα οποία προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές της σκωρίας κλιβάνου. Αυτή η σκωρία προστίθεται στη σκωρία του κλιβάνου [41-42].

IV.2.2.2.1 Ελληνικές Σκωρίες Χάλυβα

Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία της Ε.ΒΙ.ΠΑΡ. (Εταιρεία Έρευνας και Ανάπτυξης Εφαρμογών Βιομηχανικών Παραπροϊόντων) η ετήσια παραγωγή σκωρίας χάλυβα πλησιάζει τους 80.000 τόνους. Η χημική και ορυκτολογική σύσταση των εγχώριων σκωριών δεν διαφέρει σημαντικά από τις τυπικές συστάσεις που απαντώνται διεθνώς (ΠΙΝΑΚΑΣ IV.5).

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.5: ΤΥΠΙΚΗ ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΥΡΩΠΑΪΚΩΝ ΣΚΩΡΙΩΝ ΧΑΛΥΒΑ

ΤΥΠΟΣ	Fe _{TOTAL}	CaO	MnO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
BOF (low MgO)	14–20	45–55	<5	<3	12–18	<2	<3
BOF (high MgO)	15–20	42–50	<5	5–8	12–15	<2	<3
EAF (low MgO)	18–28	30–40	<6	4–8	12–17	<1.5	4–7
EAF (high MgO)	20–29	25–35	<6	8–15	10–15	<1.5	4–7

Οι περισσότερες σκωρίες χάλυβα αποτελούνται κυρίως από CaO, MgO, SiO₂ και FeO. Κατά την παραγωγή χάλυβα με μικρές περιεκτικότητες σε φώσφορο, η συνολική συγκέντρωση αυτών των οξειδίων στην υγρή σκωρία είναι 88-92%. Όμως, οι αναλογίες των οξειδίων και η συγκέντρωση άλλων δευτερευόντων συστατικών διαφέρουν από παρτίδα σε παρτίδα, ακόμα και στην ίδια βιομηχανική μονάδα, ανάλογα με παραμέτρους, όπως οι πρώτες ύλες, ο τύπος του παραγόμενου χάλυβα και οι συνθήκες στον κλίβανο. Οι σκωρίες κλιβάνου EAF για την παραγωγή ανθρακούχου χάλυβα δε διαφέρουν ιδιαίτερα από τις σκωρίες BOF, χωρίς αυτό να ισχύει για τις σκωρίες κλιβάνου EAF για την παραγωγή κραμάτων χάλυβα ή ανοξείδωτου χάλυβα. Οι τελευταίες έχουν μικρότερες περιεκτικότητες FeO και υψηλότερες περιεκτικότητες χρωμίου, γεγονός που οδηγεί στο χαρακτηρισμό τους ως επικίνδυνα απόβλητα, στις ΗΠΑ και τον Καναδά. Η χημική σύσταση της σκωρίας που παράγεται κατά

τον δεύτερο καθαρισμό του χάλυβα διαφέρει σημαντικά από τη σκωρία του κλιβάνου, λόγω μικρότερης περιεκτικότητας σε FeO. Σε κάποιες διεργασίες παραγωγής χάλυβα, χρησιμοποιείται Al για τον περαιτέρω καθαρισμό, οπότε η παραγόμενη σκωρία εμφανίζει μεγάλα ποσοστά Al_2O_3 . Σε άλλες περιπτώσεις, η χρήση CaF_2 για τον καθαρισμό, οδηγεί σε αυξημένες περιεκτικότητες της σκωρίας σε CaO και SiO_2 [42].

Οι βασικές φάσεις της σκωρίας χάλυβα είναι ασβεστοπυριτικές ($2CaO \cdot SiO_2$), ασβεστοσιδηρούχες ($2CaO \cdot Fe_2O_3$), μεταλλικός σίδηρος και οξειδίο σιδήρου (wustite). Όμως, η ορυκτολογική σύσταση και η ορυκτολογική κοκκομετρία εξαρτώνται από παραμέτρους όπως η χημική σύσταση και η μέθοδος ψύξης. Για παράδειγμα, η αργή ψύξη μίας τυπικής σκωρίας BOF μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη κοκκομετρία, σε σχέση με την ταχεία ψύξη. Σε υψηλές αλκαλικότητες, οι αργιλοπυριτικές φάσεις και το οξειδίο του ασβεστίου (CaO) κυριαρχούν στη σκωρία χάλυβα. Στα ορυκτά που περιέχονται στη σκωρία χάλυβα περιλαμβάνονται: οξειδίο μαγνησίου (periclase), οξειδίο μαγγανίου (manganosite), ασβεστοπυριτικές φάσεις σιδήρου και μαγγανίου (monticellite, $(Ca(Mn,Fe)SiO_4)$), αργιλοπυριτικές φάσεις μαγγανίου (cordierite, $Mn_2Al_4Si_5O_{18}$), γυαλί, και στερεό διάλυμα οξειδίων (Fe, Mn, Mg) [41].

IV.2.2.2.2 Χρήσεις Σκωρίας Χάλυβα

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος διάθεσής τους είναι η επιφανειακή απόθεση, η οποία σε αυξημένο βαθμό μπορεί να οδηγήσει όχι μόνο στην κατάληψη μεγάλων εκτάσεων αλλά και στη συγκέντρωση μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων, με επιπτώσεις στο περιβάλλον, μέσω της ρύπανσης υδάτων. Για αυτό το λόγο, θεωρείται επιθυμητή η ανάκτηση μετάλλων από τις σκωρίες αλλά και η χρησιμοποίησή τους σε εφαρμογές, οι οποίες σε ποσοστιαία κλίμακα κερδίζουν όλο και περισσότερο έδαφος σε διεθνές επίπεδο [45].

Σκυρόδεμα – Αδρανές. Η σκωρία χάλυβα προερχόμενη από Κλίβανο Ηλεκτρικού Τόξου (EAF) έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί συστηματικά στην παραγωγή σκυροδέματος. Η προετοιμασία του υλικού πριν τη χρήση του ως αδρανές στο σκυρόδεμα περιλαμβάνει διεργασίες όπως η σύνθλιψη, η ομογενοποίηση και η γήρανση. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στο σχηματισμό των μειγμάτων, προκειμένου να επιτευχθεί η ένταξη αδρανούς σωστής κοκκομετρίας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με ανάμειξη σκωρίας κατάλληλου μεγέθους και πληρωτικού υλικού σε αναλογία η οποία πρέπει να προσδιορίζεται κατά περίπτωση. Τα προκύπτοντα σκυροδέματα παρουσιάζουν καλές ιδιότητες τόσο στη νωπή φάση όσο και κατά το στάδιο της σκλήρυνσης, επιτρέποντας την εφικτότητα πολλών πιθανών χρήσεων. Η αντοχή τους θεωρείται αποδεκτή, ειδικά σε γεωγραφικές περιοχές όπου η θερμοκρασία δεν πέφτει κάτω από $0^\circ C$. Πρέπει να σημειωθεί ότι δε συνιστάται η ανάμειξη της σκωρίας EAF με άλλες διασταλτικές σκωρίες ή άλλα δύστηκτα υπολείμματα της χαλυβουργίας [32].

Υλικά Οδοποιίας. Μαζί με τη χρήση της στην παραγωγή σκυροδέματος, η οδοποιία αποτελεί την πιο διαδεδομένη εφαρμογή της σκωρίας σε ευρωπαϊκό επίπεδο (42%). Οι τεχνικές ιδιότητες που απαντώνται στα περισσότερα είδη σκωρίας είναι οι καλές αντοχές, συνεκτικότητα και η θερμομόνωση. Όμως, οι σκωρίες χάλυβα έχουν πολύ μεγαλύτερο βάρος, σκληρότητα και πυκνότητα, ενώ παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στη λείανση και την τριβή στις επεφάνειες των οδοστρωμάτων καθώς και την εκπλυσιμότητα ανεπιθύμητων ενώσεων, με τη δυνατότητα άλεσής τους να εμφανίζεται σχετικά μειωμένη. Το μεγαλύτερο πρόβλημα με τις σκωρίες χάλυβα, κατά τη μαζική τους χρήση, είναι ο ασταθής όγκος, ο οποίος έχει αποδειχθεί συχνά προβληματικός ως προς τον έλεγχο του. Έχει αναφερθεί ότι η αντοχή και η μακροπρόθεσμη συμπεριφορά της σκωρίας χάλυβα σε αυτή την εφαρμογή πρέπει να δοκιμάζεται λεπτομερώς. Το πλέον λεπτόκοκκο υλικό (~4,75mm) προκαλεί μεγαλύτερη διόγκωση σε σχέση με τις σκωρίες μεγαλύτερες κοκκομετρίας. Αυτό δεν αποτελεί απαραίτητα μειονέκτημα, όμως, σε περίπτωση που η σκωρία χάλυβα

χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό, οι μικρές ποσότητες σε σχέση με το συνολικό μείγμα έχουν ως αποτέλεσμα η διόγκωση αυτή να χάνεται και στη γενική μάζα. Για αυτό το λόγο, έχει επίσης καταγραφεί η άποψη που θέλει μόνο την αερόψυκτη σκωρία υψικαμίνου τον πλέον κατάλληλο τύπο σκωρίας για χρήση ως υπόστρωμα στην οδοποιία, αν και σε εφαρμογές, όπως η κατασκευή χώρων στάθμευσης, δεν εμπεριέχονται περιορισμοί ως προς τη σταθερότητα του όγκου. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η μέγιστη επιθυμητή κοκκομετρία για τη σκωρία χάλυβα τόσο σε δομικές στοιβάδες όσο και σε οδοστρώματα είναι 20-25mm, ενώ ο βέλτιστος χρόνος αποσάθρωσης εξαρτάται από τη χρήση, την κοκκομετρία, τον τρόπο αποθήκευσης και επεξεργασίας του υλικού και στην αρχική περιεκτικότητά του σε ελευθερο οξειδίο του ασβεστίου. Η σκωρία χάλυβα στα χρησιμοποιούμενα μείγματα σκωριών δρα ως πηγή ασβεστίου για την αντίδραση ενυδάτωσης που πραγματοποιείται στην σκωρία υψικαμίνου, ενώ η τελευταία δρα εξισορροπιστικά αναφορικά με την αστάθεια του όγκου που συνδέεται με την πρώτη [31, 33].

Αγροτικές Εφαρμογές. Η χρήση των σιδηρούχων μεταλλουργικών σκωριών ως αγροτικά λιπάσματα αποτελεί μία νέα και σημαντική τεχνολογία με σχετικά εκτεταμένη εφαρμογή (Γερμανία, Ρωσία, Γαλλία, ΗΠΑ), η οποία εμπεριέχει την πλήρη εκμετάλλευση στοιχείων που περιέχονται στο υλικό προς όφελος του εδάφους και των φυτών. Σε μία τέτοια περίπτωση, το μερίδιο των επιβλαβών στοιχείων πρέπει να εξετάζεται αυστηρά, προκειμένου να ικανοποιούνται τα ισχύοντα πρότυπα αγροτικής χρήσης. Ταυτόχρονα, η κοκκομετρία πρέπει να επιλέγεται αναλόγως, έτσι ώστε να μην επιβαρύνονται τα φυτά και να μην επηρεάζονται τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους. Δεδομένου ότι το λίπασμα που παράγεται από τη χρήση σκωρίας επιδρά, ως ένα βαθμό, στη τιμή του pH και στην προκύπτουσα συγκέντρωση Ca, Mg, Al, Fe και Mn στο έδαφος, η ποσότητα του λιπάσματος πρέπει να ρυθμίζεται κατάλληλα ανάλογα με τις ιδιαίτερες συνθήκες του εδάφους, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλό αποτέλεσμα [55].

Ελληνικές Σκωρίες Χάλυβα. Στον ελληνικό χώρο, ένα μικρό ποσοστό των παραγόμενων σκωριών χάλυβα, το οποίο δεν ξεπερνά το 10%, τυγχάνει περαιτέρω εκμετάλλευσης και συγκεκριμένα χρησιμοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία, ως αδρανές στο σκυρόδεμα, σύμφωνα και με τα στοιχεία του Ε.ΒΙ.ΠΑΡ. (Εταιρεία Έρευνας και Ανάπτυξης Εφαρμογών Βιομηχανικών Παραπροϊόντων).

IV.2.2.2.3 Σκωρία Χάλυβα – Επεξεργασία Αποβλήτων

Αντίστοιχα με τα περισσότερα φυσικά ή συνθετικά μέσα προσρόφησης, οι μεταλλουργικές σκωρίες εμφανίζουν προσροφητικές ιδιότητες και συνεπώς αποτελούν πιθανά μέσα απομάκρυνσης ανεπιθύμητων ρυπαντών από ρεύματα αποβλήτων.

Απομάκρυνση Μετάλλων. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την προσροφητική ικανότητα της μεταλλουργικής σκωρίας ως προς έναν αριθμό βαρέων μετάλλων (Cu, Zn, Ni, Pb) έχουν αποδώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η υψηλή δραστηριότητα των σκωριών, όπως και των τεφρών, σε σχέση με τα βαρέα μέταλλα, συνδέεται με την ηλεκτροχημική ετερογένεια των επιφανειών τους και την αυξημένη περιεκτικότητα σε εύκολα υδρολύσιμα ασβεστο-πυριτικά. Στην περίπτωση μέσων προσρόφησης πολύπλοκης σύνθεσης και ετερογενούς δομής, όπως είναι οι σκωρίες, απαιτείται η διεξαγωγή λεπτομερούς έρευνας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους και η συλλογή ικανοποιητικού αριθμού πειραματικών δεδομένων. Τα μέχρι τώρα διαθέσιμα συμπεράσματα αποδίδουν την εν λόγω ιδιότητα των σκωριών σε έναν αριθμό μηχανισμών, πέρα από την προσρόφηση, όπως η εναλλαγή, η καταβύθιση και συγκαταβύθιση [16-17].

Απομάκρυνση Οργανικών Ενώσεων. Αν και δεν έχουν καταγραφεί εφαρμογές χρήσης μεταλλουργικής σκωρίας για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από υγρά απόβλητα, η

εφικτότητα ενός τέτοιου ενδεχόμενου έχει εξεταστεί και μάλιστα σε αντιπαραβολή με τον ενεργό άνθρακα, δεδομένου του φυσικά πορώδους χαρακτήρα της, της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς της και της μεγάλης κατανομής σωματιδίων που παρουσιάζει. Συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί η δυνατότητα απομάκρυνσης βαφών με τη χρήση σκωρίας από χρωματισμένες εκροές κλωστοϋφαντουργίας και βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων, οι οποίες παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στη βιοαποικοδόμηση και στα οξειδωτικά μέσα. Η σκωρία αποδεικνύεται αρκετά αξιόπιστη ως προς την απομάκρυνση βαφών, αν και λιγότερο αποτελεσματική κατά την απομάκρυνση όξινων βαφών, συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα. Λόγω της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στη σκωρία, η χρήση της ως μέσο προσρόφησης για την απομάκρυνση βαφών ίσως να μην είναι περιβαλλοντικά επιθυμητή (επίτευξη νομοθετικών ορίων διάθεσης), ιδιαίτερα σε όξινες τιμές pH, λόγω της τάσης διαλυτοποίησης αυτών των μετάλλων [39].

IV.2.2.2.3 Άλλα Μέσα Προσρόφησης Μετάλλων

Αν και η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα είναι δεδομένη, ιδιαίτερα σε σχέση με τα οργανικά μόρια, αναφορικά με την απομάκρυνση μετάλλων δεν θεωρείται το πλέον αποτελεσματικό υλικό, εκτός από την περίπτωση που λαμβάνει χώρα χημική ενεργοποίησή του με χρήση οξέων ή αλάτων μετάλλων μετάπτωσης, διεργασίες που είναι άμεσα συνδεδεμένες με αρκετά υψηλό κόστος. Η συνεπαγόμενη ανάγκη εξέτασης της χρήσης άλλων μέσων προσρόφησης έχει οδηγήσει στην αναγνώριση ενός αριθμού φυσικών και τεχνητά προκύπτοντων υλικών ως ικανών για την απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται διάφορα είδη βιομάζας, αργίλων, άνθρακα και βακτηρίων, καθώς και κάποιοι τύποι πολυμερών, καθένα εκ των οποίων επιδεικνύουν διαφορετικά επίπεδα αποτελεσματικότητας έναντι κάποιων συγκεκριμένων μετάλλων, γεγονός που δεν επιτρέπει την αποκλειστική κατά περίπτωση χρήση τους για την πλήρη επεξεργασία κάποιων εκροών, ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων [49, 52].

IV.2.2.2.4 Άλλα Μέσα Προσρόφησης Οργανικών Ενώσεων

Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί το πιο διαδεδομένο και αποτελεσματικό μέσο προσρόφησης. Ένα τυπικό σωματίδιο ενεργού άνθρακα, σε κοκκώδη ή σε μορφή σκόνης, έχει πορώδη δομή και αποτελείται από ένα δίκτυο αλληλοσυνδεόμενων μακρο-, μέσο- και μικροπόρων, μέσω του οποίου εξασφαλίζεται η προσρόφηση μορίων, λόγω της μεγάλης διαθέσιμης επιφάνειας. Η επιφανειακή χημεία του ενεργού άνθρακα και τα χημικά χαρακτηριστικά των προσροφούμενων ειδών, όπως η πολικότητα και η διαλυτότητα καθορίζουν το είδος των μηχανισμών σύνδεσης, την έκταση και την ισχύ της προσρόφησης. Ένα εύρος φυσικοχημικών μηχανισμών και δυνάμεων, όπως van der Waals, δεσμοί υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις διπόλων, ιονεναλλαγή, ομοιοπολικοί δεσμοί, μπορεί να είναι υπεύθυνοι για την προσρόφηση οργανικών ενώσεων στον ενεργό άνθρακα.

Όμως, πέρα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά, ή χρήση του ενεργού άνθρακα συνοδεύεται και από έναν αριθμό μειονεκτημάτων. Πρόκειται για μία ακριβή εναλλακτική, της οποίας το κόστος αυξάνεται όσο καλύτερη είναι η ποιότητά του. Η αναγέννηση του ενεργού άνθρακα, τόσο χημική όσο και θερμική, συνδέεται επίσης με υψηλά κόστη και δεν μπορεί να θεωρηθεί πρακτική σε εκτεταμένες χρήσεις, ενώ εμπεριέχει τόσο την παραγωγή υγρών αποβλήτων όσο και την απώλεια προσροφητικού μέσου [2, 27, 48].

Ως αποτέλεσμα, η έρευνα έχει επικεντρωθεί και στη δυνατότητα χρήσης άλλων μέσων προσρόφησης οργανικών ενώσεων, χαμηλότερου κόστους. Μέσα από αυτή τη διαδικασία έχουν αναγνωριστεί κάποια δυνάμει εκμεταλλεύσιμα προσροφητικά υλικά, όπως οι διάφοροι τύποι τεφρών, ο μπετονίτης και κάποιοι φυτικοί φλοιοί [2, 38].

IV.2.2.3 Μείωση Συγκεντρώσεων Ανιόντων

Ένας μεγάλος αριθμός προσροφητικών μέσων έχει εξεταστεί ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης ανιόντων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα και κυρίως των φωσφορικών ιόντων και των φθοριόντων. Το συγκεκριμένο ενδιαφέρον συνδέεται με τα πλεονεκτήματα των τεχνικών προσρόφησης και συγκεκριμένα με τη μη παραγωγή επιπρόσθετης ποσότητας ιλύος και τη μη ανάγκη προσθήκης άλλων αντιδραστηρίων προκειμένου να αντιμετωπιστούν συνθήκες αυξημένης αλκαλικότητας.

IV.2.2.3.1 Απομάκρυνση Φωσφορικών Ιόντων

Η επιστημονική ενασχόληση με την χρήση προσροφητικών μέσων για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από εκροές αποβλήτων προέκυψε από την ανάγκη διάθεσης κυρίως των επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων και τις νομοθετικές απαιτήσεις που αφορούν τα συγκεκριμένα ιόντα, σε τοπικό και διεθνές επίπεδο.

IV.2.2.3.1.1 Ιπτάμενη Τέφρα Ηλεκτροπαραγωγικών Μονάδων

Η ιπτάμενη τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα μελετών δείχνουν μεγάλα επιτυγχανόμενα ποσοστά απομάκρυνσης που πλησιάζουν το 100%, πάντα σε εξάρτηση με τις επικρατούσες τιμές pH, ενώ ικανοποιητικές αποδόσεις απομάκρυνσης καταγράφονται και σε περιπτώσεις χρήσης σχετικών μικρών ποσοτήτων υλικού.

Ένα από τα πλεονεκτήματα της απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας έναντι άλλων μεθόδων χημικής επεξεργασίας είναι και η απουσία παραγόμενης χημική ιλύος, όπως συμβαίνει για παράδειγμα κατά την καταβύθιση με υδράσβεστο. Κατά τη χημική επεξεργασία, το αλκαλικό περιβάλλον είναι απαραίτητο για την καταβύθιση με ασβέστιο, ενώ απαιτούνται ουδέτερες και όξινες κατά την καταβύθιση με αργίλιο και σίδηρο. Όμως, οι παραπάνω συνθήκες λειτουργούν σε βάρος των διεργασιών βιολογικής επεξεργασίας. Η παρουσία πολλών ενεργών συστατικών στην ιπτάμενη τέφρα την καθιστά ένα από τα πλέον κατάλληλα υλικά προσρόφησης [45].

Το συγκεκριμένο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στοιβάδα επιβράδυνσης των εκχυλισμάτων φωσφορικών ιόντων χώρων ταφής αποβλήτων, είτε ως κλίση επεξεργασίας αγροτικών και άλλων υγρών αποβλήτων. Η έκταση της απομάκρυνσης φωσφορικών από αυτό το προσροφητικό μέσο φαίνεται να συνδέεται στην περιεκτικότητα CaO και/ή ιόντα Ca^{2+} που απελευθερώνονται στο διάλυμα μέσω ενυδάτωσης ή διαλυτοποίησης. Το προκύπτον στερεό απόβλητο, με τις αυξημένες συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων, μπορεί στη συνέχεια να στερεοποιηθεί με την προσθήκη υδράσβεστου ή τσιμέντου Portland, έτσι να μπορεί να διατεθεί ασφαλώς [1].

IV.2.2.3.1.2 Σκωρία Χάλυβα

Μελέτες έχουν δείξει ότι η σκωρία χάλυβα είναι σε θέση να συγκρατεί επαρκώς φωσφορικά ιόντα και ως αποτέλεσμα θεωρείται μία πιθανή εναλλακτική, αναφορικά με τη χρήση του ως μέσο προσρόφησης για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υγρά απόβλητα. Η εν λόγω απομάκρυνση συνδέεται με ισχυρά αλκαλικές συνθήκες (pH>9), μεγάλες ποσότητες ευδιάλυτου ασβεστίου και μικρή διαλυτοποίηση των φωσφορικών ιόντων μετά τη δράση του υλικού. Ευνοϊκότερα αποτελέσματα φαίνεται να επιτυγχάνονται τόσο κατά την επικράτηση αυξημένης θερμοκρασίας όσο και σε περίπτωση υλικών αυξημένου πορώδους [28, 53].

IV.2.2.3.1.3 Ενεργοποιημένη Αλούμινα

Σύμφωνα με αποτελέσματα ερευνών, η ενεργοποιημένη αλούμινα μπορεί να απομακρύνει φωσφορικά ιόντα από υγρά απόβλητα. Αρχικά υφίσταται επεξεργασία με αποσταγμένο νερό και νιτρικό οξύ, προκειμένου στη συνέχεια να επιτευχθεί εναλλαγή των φωσφορικών ιόντων με τα νιτρικά. Η δυναμικότητα της προσρόφησης μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη θεικού αργιλίου ή θεικού σιδήρου, τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα άλατα στην επιφάνεια της αλούμινας. Η αλούμινα μπορεί να αναγεννηθεί με χρήση υδροξειδίου του νατρίου [13].

IV.2.2.3.1.4 Ερυθρά Ιλύς

Το συγκεκριμένο υπόλειμμα της διύλισης βωξίτη μπορεί να αποτελέσει ένα επαρκές προσροφητικό μέσο φωσφορικών ιόντων, όταν αναμειχθεί με άμμο, σύμφωνα με ερευνητικές μελέτες. Έχουν καταγραφεί απομακρύνσεις της τάξης του 96% σε διατάξεις σταθερής κλίνης. Στη δυναμικότητα αυτού του υλικού περιλαμβάνεται τόσο η απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια απόβλητα, όσο και η παράλληλη απομάκρυνση αζώτου, χωρίς αυτό να συνοδεύεται από παραγωγή επιπρόσθετης ιλύος και αύξηση της τιμής του pH [13].

IV.2.2.3.2 Απομάκρυνση Φθοριόντων

Η αποτελεσματικότητα και η ενδεχόμενη συνεισφορά της χρήσης προσροφητικών μέσων και συγκεκριμένα βιομηχανικών παραπροϊόντων έχει εξεταστεί και για τοξικά ανιόντα, όπως τα φθοριόντα, η απομάκρυνση των οποίων από βιομηχανικές εκροές κρίνεται συνήθως επιβεβλημένη. Κύριο εκπρόσωπο των εν λόγω παραπροϊόντων αποτελεί η ιπτάμενη τέφρα μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

IV.2.2.3.2.1 Ιπτάμενη Τέφρα Ηλεκτροπαραγωγικών Μονάδων

Η ικανότητα δέσμευσης χημικών ειδών της ιπτάμενης τέφρας έχει εξεταστεί στα πλαίσια μελέτης για την απομάκρυνση φθοριόντων από υδατικά διαλύματα και συγκεκριμένα κατά την εξέλιξη δυναμικών πειραμάτων, κατά τα οποία το διάλυμα διέρχονταν μέσα από στήλη πληρωμένη με ιπτάμενη τέφρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν την αυξητική τάση της απομάκρυνσης των εν λόγω ανιόντων σε περιπτώσεις αυξανόμενης συγκέντρωσής της στο διερχόμενο διάλυμα, παράλληλα με την μικρή εκπλυσιμότητά τους από το υλικό. Σχεδόν πλήρης απομάκρυνση επιτυγχάνεται μετά από συνεχή επεξεργασία επί 120-170 ώρες.

Και στην περίπτωση της απομάκρυνσης αυτού του είδους ανιόντων, η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε CaO παίζει πρωταγωνιστικό ρόλο. Η ενυδάτωση του οξειδίου οδηγεί αφενός σε αύξηση της τελικής υγρής εκροής αλλά και στο προκύπτον υδροξείδιο του ασβεστίου, το οποίο αντιδρά με τα ιόντα φθορίου οδηγώντας στο σχηματισμό φθοριούχου ασβεστίου. Τελικά, όμως, οι μηχανισμοί κατακράτησης των φθοριόντων που αναγνωρίζονται είναι δύο: χημική δέσμευση λόγω του σχηματισμού υδροξειδίου του ασβεστίου και φυσική ρόφηση αποδιδόμενη σε υπολειμματικά σωματίδια άνθρακα [36].

IV.3 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ / ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

IV.3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ / ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ

IV.3.1.1 Ορισμός

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ, αποδίδει τους ακόλουθους ορισμούς στους όρους «Σταθεροποίηση» και «Στερεοποίηση» [59]:

- ✓ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ: Τεχνική μείωσης του επικίνδυνου δυναμικού ενός αποβλήτου, μετατρέποντας τους περιεχόμενους ρυπαντές στη λιγότερο διαλυτή, κινητική ή τοξική τους μορφή. Κατά την εξέλιξη της τεχνικής αυτής, δεν μεταβάλλονται απαραίτητα τα φυσικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου.
- ✓ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ: Τεχνική εγκλωβισμού (μικρο- και μακροεγκλωβισμός) του αποβλήτου σε ένα μονολιθικό (υψηλής δομικής αντοχής) στερεό. Η τεχνική δεν εμπεριέχει απαραίτητα χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αποβλήτων και των μέσων στερεοποίησης αλλά τη μηχανική συγκράτηση του αποβλήτου στη μονολιθική μάζα. Η διασπορά των ρυπαντών από το προϊόν στερεοποίησης περιορίζεται με τη μεγάλη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας που εκτίθεται σε εκπλυσιμότητα.

Αρχικά, αποδιδόταν το ίδιο νόημα στους δύο όρους. Ο όρος «σταθεροποίηση» έχει χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των απαιτούμενων διεργασιών προεπεξεργασίας που πρέπει να πραγματοποιούνται πριν την στερεοποίηση. Οι δύο όροι αναφέρονται πλέον σε διεργασίες επεξεργασίας, οι οποίες σχεδιάζονται και εφαρμόζονται για έναν από τους παρακάτω στόχους [59]:

- ✓ Βελτίωση της διαχείρισης και των φυσικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου
- ✓ Μείωση της επιφάνειας του αποβλήτου διαμέσου του οποίου μεταφέρεται ο ρυπαντής
- ✓ Περιορισμός της διαλυτότητας οποιουδήποτε επικίνδυνου ρυπαντή του αποβλήτου

IV.3.1.2 Χαρακτηριστικά Σταθεροποίησης / Στερεοποίησης

Οι περισσότερες εφαρμοζόμενες διεργασίες Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης βασίζονται στη χημεία του τσιμέντου. Επίσης, μεγάλη χρησιμότητα εμφανίζουν ορισμένες τεχνικές με χρήση οργανικών υλικών, οι οποίες όμως δεν παρουσιάζουν ευρεία εφαρμογή, λόγω υψηλού κόστους, υψηλής απαιτούμενης ενέργειας και εξειδικευμένης δράσης [59].

Στους μηχανισμούς δέσμευσης των ρυπαντών, οι οποίοι έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικότητάς τους, περιλαμβάνονται οι ακόλουθοι [56]:

- ✓ ΡΟΦΗΣΗ: Περιλαμβάνει την προθήκη ενός στερεού υλικού για την κατακράτηση του ελεύθερου υγρού του αποβλήτου.
- ✓ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΣΒΕΣΤΗ - ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ: Χρησιμοποιούνται σε μεθόδους χημικής σταθεροποίησης. Στις περισσότερες αντιδράσεις αναφέρεται η δημιουργία ενυδατωμένων ενώσεων με εναλλαγή των ιόντων τους, με αποτέλεσμα τη μικροέγκλειση των αποβλήτων σε μία πηγματώδη μήτρα.
- ✓ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ PORTLAND - ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ: Ο μηχανισμός σταθεροποίησης βασίζεται στην παραγωγή ενυδατωμένων προϊόντων από πυριτικές ενώσεις. Το ασβεστοπυριτικό ένυδρο πήγμα, το οποίο δημιουργείται, διογκώνεται και σχηματίζει μήτρα από συνδεδεμένα πυριτικά ινίδια και ένυδρα προϊόντα. Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων, αυτοί οι ρυπαντές μετατρέπονται σε υδροξείδια και πυριτικά άλατα στο αλκαλικό περιβάλλον της πάστας του τσιμέντου και κατακρατούνται μέσα στους πόρους της. Η εφαρμογή σε απόβλητα με οργανικό φορτίο δε δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα με το τσιμέντο.
- ✓ ΜΙΚΡΟΕΓΚΛΕΙΣΗ - ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ: Το απόβλητο αναμειγνύεται με θερμοπλαστικά υλικά, όπως άσφαλτος, πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο και νάιλον. Η φυσική παγίδευση αποτελεί τον κυριότερο μηχανισμό σε αυτή την περίπτωση.
- ✓ ΜΑΚΡΟΕΓΚΛΕΙΣΗ: Βασίζεται στην παγίδευση του αποβλήτου σε μία επεξεργασμένη μορφή. Για να αποφευχθεί η διάβρωση του μέσου, αυτό ενισχύεται με μία επικάλυψη (π.χ. ίνες υάλου ενισχυμένες με ρητίνες), προστατεύοντας έτσι το περιεχόμενο από την έκλυση και τις μηχανικές πιέσεις.

Η αποτελεσματικότητα των μηχανισμών και μεθόδων Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης κρίνεται συνήθως από τις ακόλουθες παραμέτρους [56]:

- ✓ Χρόνος πήξης
- ✓ Φυσικές ιδιότητες προϊόντος (πυκνότητα, αντοχή σε θλίψη).
- ✓ Εκπλυσιμότητα κρίσιμων συστατικών.

IV.3.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

IV.3.2.1 Γενικά

Η τεχνική Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης αφορά κυρίως υγρά απόβλητα, αλλά εφαρμόζεται πολλές φορές και σε στερεά υλικά τα οποία απαιτούν σταθεροποίηση πριν την τελική τους απόθεση σε χώρους ταφής. Η διεργασία Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης με βάση

το τσιμέντο Πόρτλαντ ήταν η πρώτη που χρησιμοποιήθηκε από τις εφαρμοζόμενες διεργασίες και συγκεκριμένα στη δεκαετία του 50 για την επεξεργασία πυρηνικών αποβλήτων. Από τότε, το συγκεκριμένο υλικό αποτελεί το πλέον διαδεδομένο συστατικό των συστημάτων Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης. Οι λόγοι για τους οποίους το τσιμέντο αποτελεί τη βάση των διεργασιών Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης είναι η ακόλουθοι [59]:

- ✓ Σταθερή σύνθεση και περιορισμένος αριθμός μεταβλητών μελέτης των διεργασιών
- ✓ Οι αντιδράσεις πήξης και σκλήρυνσης του τσιμέντου έχουν ευρέως μελετηθεί
- ✓ Διαθέσιμα δεδομένα μελετών σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιδράσεις των προϊόντων των εν λόγω διεργασιών επεξεργασίας

Η έως σήμερα μελέτη και εφαρμογή των τεχνικών Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης έχει οδηγήσει στην καταγραφή σημαντικών πλεονεκτημάτων αλλά και μειονεκτημάτων, τα οποία συνοψίζονται στον ΠΙΝΑΚΑ IV.6 [56].

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.6: ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ/ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Χαμηλό κεφάλαιο επένδυσης ✓ Σχετικά φθηνά και επαρκή απαιτούμενα υλικά ✓ Σχετικά καλά διαμορφωμένες τεχνικές ✓ Φυσική αλκαλικότητα υλικών – Εξουδετέρωση οξύτητας αποβλήτων ✓ Μη απαίτηση εκτεταμένης αφύγρανσης
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Απαίτηση μεγάλων ποσοτήτων πρόσθετων υλικών ✓ Δυσχέρεια ενυδάτωσης κάποιων αποβλήτων (π.χ. οργανικά) ✓ Ενδεχόμενο προσβολής επεξεργασμένων αποβλήτων από ήπια οξέα ✓ Όχι επαρκώς γνωστοί μηχανισμοί σταθεροποίησης

IV.3.2.2 Είδη Διεργασιών Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης

Οι διεργασίες Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, με βάση τη φύση του χρησιμοποιούμενου μέσου στερεοποίησης και όχι τη σύνθεση του επεξεργαζόμενου αποβλήτου [59]:

- ✓ **ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ/ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ:** Τα συγκεκριμένα συστήματα έχουν μεγάλη εφαρμογή στην επεξεργασία σύνθετων αποβλήτων με σκοπό την παραγωγή ενός αποδεκτού, με επικίνδυνου αποβλήτου προς ασφαλή διάθεση. Σε αυτές τις διεργασίες χρησιμοποιούνται ανόργανες χημικές ουσίες που αντιδρούν με συστατικά των αποβλήτων και μπορούν να αντιδράσουν και μεταξύ τους προς το σχηματισμό ενός σταθερού στερεού. Αυτά τα συστήματα βασίζονται σε αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ των συνδετικών υλικών, των καταλυτών και των μέσων πήξης και οδηγούν στην παραγωγή στερεής μάζας. Τα προϊόντα έχουν συνήθως υψηλή σταθερότητα, υψηλό σημείο τήξης και ψαθυρή δομή.
- ✓ **ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ/ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ:** Αυτά τα συστήματα τυγχάνουν περιορισμένης εφαρμογής σε βιομηχανικά απόβλητα, με εξαίρεση τα ραδιενεργά απόβλητα, για τα οποία χρησιμοποιούνται συστήματα ουρίας-φορμαλδεΐδης, ασφάλτου και συστήματα πολυμερισμού. Η περιορισμένη χρήση τους είναι αποτέλεσμα του υδρόφοβου χαρακτήρα τους και των συνεπαγόμενων δυσκολιών στη διαχείριση υδατικών αποβλήτων. Επιπλέον, υστερούν σε σταθερότητα σε ορισμένες συνθήκες, όπως η θερμοκρασία, η παρουσία μικροοργανισμών και η εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας.

IV.3.2.2.1 Διεργασίες Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης – Ανόργανα Υλικά

Οι διεργασίες Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης με χρήση ανόργανων υλικών μπορούν να χωριστούν σε εκείνες που χρησιμοποιούν μέσα αύξησης μάζας (Συστήματα: τσιμέντο/ιπτάμενη τέφρα, ασβέστης/ιπτάμενη τέφρα, τσιμέντο/άργιλος, ασβέστης/άργιλος) και σε εκείνες που χρησιμοποιούν μέσα αύξησης μάζας (Συστήματα: τσιμέντο, τσιμέντο/διαλυτά πυριτικά). Τα μέσα αύξησης μάζας είναι υλικά που αυξάνουν τα συνολικά στερεά και το ιξώδες των αποβλήτων, εμποδίζοντας την απομάκρυνση των συστατικών του αποβλήτου πριν την στερεοποίηση. Οι κυριότερες διεργασίες Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης που έχουν εφαρμοστεί μέχρι σήμερα σε διάφορα είδη αποβλήτων δίδονται ακολούθως [59]:

- ✓ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΠΟΡΤΛΑΝΤ: Το νερό που περιέχεται στο απόβλητο αντιδρά χημικά με το τσιμέντο προς το σχηματισμό ένυδρων πυριτικών αλάτων και αργιλικών ενώσεων. Τα στερεά του αποβλήτου δρουν ως συσσωμάτωμα για το σχηματισμό του σκυροδέματος και ανάλογα με τον τύπο τους καθορίζεται η τελική αντοχή του παραγώγου της διεργασίας. Ο τύπος του τσιμέντου που θα επιλεγεί εξαρτάται από τον τύπο και τη σύνθεση του αποβλήτου. Το τσιμέντο απαιτεί μία ελάχιστη ποσότητα νερού για να στερεοποιηθεί κατάλληλα. Ο ελάχιστος αυτός λόγος νερού/τσιμέντου είναι περίπου 0,3 κ.β. μόνο για τη στερεοποίηση του τσιμέντου, αλλά ανάλογα με τη σύνθεση του αποβλήτου αυξάνεται, λόγω της πιθανής περιεκτικότητας του αποβλήτου σε στερεά που απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού.
- ✓ ΑΣΒΕΣΤΗΣ: Ο ασβέστης χρησιμοποιείται ως μέσο Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης είτε μόνος του είτε σε συνδυασμό με τσιμέντο Πόρτλαντ ή άλλα πρόσθετα όπως ιπτάμενη τέφρα και σκόνη υψικαμίνου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, βρέθηκε ότι η προσθήκη ασβέστη στο τσιμέντο Πόρτλαντ εξουδετερώνει την επιβραδυντική δράση ορισμένων συστατικών του αποβλήτου, επιτρέποντας έτσι την κανονική πήξη και σκλήρυνση. Μεταξύ των προσθέτων που έχουν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τον ασβέστη περιλαμβάνεται ο θειικός σίδηρος (II) και το θειικό αργίλιο, με το τελευταίο να επιδρά αρνητικά στην ταχεία εξέλιξη των αντιδράσεων τσιμεντοποίησης.
- ✓ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ / ΣΚΟΝΗ ΥΨΙΚΑΜΙΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ: Πρόκειται για υλικά που μπορούν να αντικαταστήσουν το τσιμέντο στο σκυροδέμα σε ποσοστό 25-35% και κατά συνέπεια καθιστούν τη χρήση της, σε συνδυασμό με τσιμέντο, σε συστήματα Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης πολύ διαδεδομένη. Σε απόβλητα χαμηλής περιεκτικότητας σε στερεά (5-15%), χρησιμοποιείται λόγος τσιμέντου/ιπτάμενης τέφρας ή τσιμέντου/σκόνης υψικαμίνου 1:2, για την επίτευξη ικανοποιητικής στερεοποίησης και την αποφυγή καθίζησης. Σε απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά, όπου η καθίζηση δεν αποτελεί πρόβλημα, το τσιμέντο μπορεί να αντικατασταθεί με ιπτάμενη τέφρα, με αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου και του βάρους του τελικού προϊόντος και την κατά συνέπεια επιλογή της σε περιπτώσεις που το σχετικό κόστος (διαχείριση, μεταφορά, διάθεση) είναι χαμηλό.
- ✓ ΑΡΓΙΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ – ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ / ΖΕΟΛΙΘΟΣ: Η χρήση μειγμάτων τσιμέντου/μπετονίτη και τσιμέντου/ζεολίθου (κλινοπτιλόλιθου), με σχετικά υψηλές αναλογίες μπετονίτη και ζεολίθου, έχει τύχει ευρείας εφαρμογής σε διεργασίες Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης. Αυτό οφείλεται στις χαρακτηριστικές ιδιότητες των δύο αργιλικών υλικών, όπως η μεγάλη προσροφητική ικανότητα, η υψηλή πλαστικότητα, η δυνατότητα ιονεναλλαγής και δράσης τους ως συνδετικά υλικά.
- ✓ ΔΙΑΛΥΤΑ ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΑΛΑΤΑ: Η διεργασία τσιμέντου/διαλυτών πυριτικών αλάτων και τσιμέντου/πυριτικού νατρίου έχει χρησιμοποιηθεί για τη στερεοποίηση ενός μεγάλου εύρους αποβλήτων. Εφαρμόζεται σε απόβλητα με χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά, λόγω της γρήγορης επιτυγχανόμενης πήξης και της μετέπειτα αποφυγής σχηματισμού στρώματος ελεύθερου νερού στην επιφάνεια του τελικού προϊόντος.

IV.3.2.2.2 Διεργασίες Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης – Οργανικά Υλικά

Τα οργανικά συστήματα Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης είναι από τη φύση τους υδρόφοβα, με αποτέλεσμα η παρουσία του νερού και των άλλων συστατικών στο απόβλητο να εμποδίζει την αντίδραση πολυμερισμού. Αυτά τα συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη στερεοποίηση συγκεκριμένων οργανικών αποβλήτων (υδρογονανθράκων, χλωριωμένων υδρογονανθράκων και παρασιτοκτόνων), τα οποία δεν είναι υδατικά απόβλητα. Οι διεργασίες με χρήση οργανικών υλικών αποτελούνται από τα συστήματα πολυμερισμού (πολυεστέρες, ουρία-φορμαλδεΰδη) και τα θερμοπλαστικά συστήματα τήξης σε υψηλές θερμοκρασίες (άσφαλτος, πολυαιθυλένιο). Συγκεκριμένα [59]:

- ✓ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ: Αποτελούνται από ένα μονομερές, το οποίο πολυμερίζεται με τη χρήση καταλύτη μετά την ανάμειξή του με το υγρό απόβλητο. Τα κυριότερα συστήματα είναι η ουρία-φορμαλδεΰδη, το πολυβουταδιένιο, το πολυεστερικό εποξειδίο, το πήγμα ακρυλαμιδίου, ο εγκλωβισμός με πολυολεφίνη και το πολουρεθάνιο. Το κυριότερο μειονέκτημά τους είναι το υψηλό κόστος και έτσι χρησιμοποιούνται κυρίως για την επεξεργασία ιδιαίτερα επικίνδυνων αποβλήτων.
- ✓ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ: Τα συστήματα τήξης υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται για υδατικά ή ελαιώδη απόβλητα. Στην περίπτωση των πρώτων, το απόβλητο θερμαίνεται πριν την επεξεργασία, έτσι ώστε να εξατμίζονται όσο το δυνατό λιγότερα συστατικά, κατά την επεξεργασία. Στην περίπτωση οργανικών αποβλήτων, οι πτητικές οργανικές ενώσεις απομακρύνονται από το μείγμα κατά τη διάρκεια της διεργασίας και συλλέγονται.

IV.3.2.3 Παράγοντες Επίδρασης

Η εφαρμογή της τεχνικής της Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες φυσικές και χημικές παραμέτρους, οι οποίες αφορούν το προς επεξεργασία υγρό απόβλητο.

IV.3.2.3.1 Φυσικοί Παράγοντες Αποβλήτου

Ο χρόνος πήξης, ο χρόνος σκλήρυνσης, η αντοχή καθώς και άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες της τελικής μορφής του στερεοποιημένου προϊόντος μπορούν να επηρεαστούν από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία αποβλήτου [59]:

- ✓ ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ - ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ: Μεγάλες διαφορές ειδικού βάρους και πυκνότητας ανάμεσα στο απόβλητο και το μέσο στερεοποίησης έχουν ως αποτέλεσμα μία τάση για διαχωρισμό των φάσεων. Τα περισσότερα μέσα στερεοποίησης έχουν ειδικό βάρος σωματιδίων πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με την πυκνότητα του αποβλήτου, μεγαλύτερο του 2 έναντι 1-1,5 στα περισσότερα συστήματα.
- ✓ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ: Η περιεκτικότητα σε ολικά στερεά αποτελεί παράμετρο μεγάλης σημασίας για τον προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Κατά την ανόργανη στερεοποίηση, είναι σχεδόν αδύνατο να επιτευχθεί τελικό προϊόν υψηλής αντοχής και ανθεκτικότητας, όταν η περιεκτικότητα σε ολικά στερεά είναι πολύ χαμηλή. Σε τέτοιες περιπτώσεις, απαιτείται διεργασία Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης με υψηλό κατά βάρος λόγο προσθέτων.
- ✓ ΑΝΑΜΕΙΞΗ: Πρόκειται για παράμετρο με σημαντικές επιδράσεις στις τελικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος της Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης. Τα απόβλητα με χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά είναι εύκολα αναμίξιμα, ενώ η υπερβολική χρονικά ανάμειξη μπορεί να προκαλέσει επιβράδυνση της πήξης και της σκλήρυνσης και υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων του προϊόντος.

- ✓ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ - ΥΓΡΑΣΙΑ: Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων στερεοποίησης. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, η απομάκρυνση ατμού μπορεί να οδηγήσει σε θραύση της μάζας του στερεού, ενώ αναντίστρεπτες αλλαγές στο τελικό προϊόν μπορούν να λάβουν χώρα και σε υπερβολικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η υγρασία του περιβάλλοντος στην περιοχή σκλήρυνσης πρέπει να κρατηθεί σε υψηλά επίπεδα για να επιτευχθεί κανονική πήξη.
- ✓ ΜΕΓΕΘΟΣ – ΣΧΗΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ: Τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων του αποβλήτου επηρεάζουν τον προσανατολισμό των αντιδράσεων στερεοποίησης και τις ιδιότητες του στερεού προϊόντος. Οι ιδιότητές τους, σε συνδυασμό με τα περιεχόμενα αιωρούμενα και διαλυτά στερεά συχνά προσδιορίζουν την ταχύτητα εξέλιξης της διεργασίας πήξης.
- ✓ ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΝΕΡΟ: Το περιεχόμενο ελεύθερο (μη χημικά συγκρατούμενο) νερό μπορεί να αντιδράσει σε οποιοδήποτε σημείο της επεξεργασμένης μάζας και αποτελεί εκείνο που παραμένει μέσα στη στερεοποιημένη μάζα όταν αυτή ξηρανθεί. Είναι το μόνο διαθέσιμο για τις αντιδράσεις πήξης της διεργασίας Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης.

IV.3.2.3.2 Χημικοί Παράγοντες Αποβλήτου

Πολλοί χημικοί παράγοντες μπορούν να παρεμποδίσουν την πήξη και τη σκλήρυνση των συστημάτων Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης, καθώς και ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως η τελική αντοχή και η διαπερατότητα. Οι επιδράσεις είναι δύσκολο να προβλεφθούν, ακόμα και αν είναι γνωστή η σύσταση του αποβλήτου. Από τις πιο σημαντικές θεωρείται η ιονεναλλαγή που μπορεί να οδηγήσει σε καθυστέρηση των αντιδράσεων Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης, ειδικά όταν συνδέεται με την απομάκρυνση ασβεστίου και τη μειωμένη συμμετοχή του στις αντιδράσεις τσιμεντοποίησης. Μπορεί, όμως, να επιταχύνει τη διεργασία, όταν επιτυγχάνεται απομάκρυνση παρεμποδιστικών μεταλλικών ιόντων [59].

IV.3.2.4 Μείωση Συγκεντρώσεων Ανιόντων

Η διεργασία Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης αποτελεί αποδεδειγμένη τεχνολογία διαχείρισης βιομηχανικών αποβλήτων και εφαρμόζεται κυρίως για τη σταθεροποίηση υπολειμμάτων, όπως οι μεταλλουργικές σκόνες και απόβλητα, όπως τα ραδιενεργά και διάφοροι τύποι ιλύων επεξεργασίας. Οι κύριοι ρυπαντές που αποτελούν στόχο της εν λόγω μεθόδου επεξεργασίας είναι τα βαρέα μέταλλα, ενώ μία από τις ιδιότητες του μέσου στερεοποίησης που τυγχάνει εκμετάλλευσης είναι οι επιβαλλόμενες υψηλές τιμές pH, οι οποίες περιορίζουν τη διαλυτότητα πολλών επικίνδυνων ανόργανων συστατικών. Περιορισμένη, τόσο σε επίπεδο εφαρμογής όσο και ερευνητικής εξέτασης, είναι η επεξεργασία αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις ανιόντων, με τα φωσφορικά ιόντα να αποτελούν το συστατικό προς απομάκρυνση [37].

IV.3.2.4.1 Απομάκρυνση Φωσφορικών Ιόντων

Η επεξεργασία φωσφορικής ιλύος με εφαρμογή της διεργασίας Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης και χρήση τσιμέντου Portland και ιπτάμενης τέφρας έχει μελετηθεί σε ερευνητικό επίπεδο. Προκειμένου η επεξεργασία να καθίσταται αποτελεσματική, το ποσοστό συμμετοχής της ιλύος στο μείγμα επεξεργασίας κυμαίνεται μεταξύ 5 και 15%. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι αυξανόμενη της παρουσίας της ιλύος στο μείγμα, αυξάνεται και ο χρόνος πήξης. Η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας σε κάποια από τα εξεταζόμενα δοκίμια οδήγησε σε αυξημένες αντοχές του τελικού προϊόντος. Ακρως ικανοποιητικά αποτελέσματα καταγράφηκαν αναφορικά με την εκπλυσιμότητα τόσο φωσφορικών ιόντων όσο και βαρέων μετάλλων, κατά τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στα προϊόντα στερεοποίησης [37].

IV.4 ΟΞΕΙΔΩΣΗ

IV.4.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

IV.4.1.1 Ορισμός

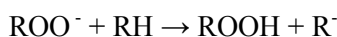
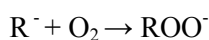
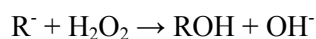
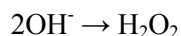
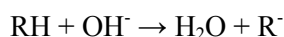
Η οξείδωση είναι μία χημική αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων από την εξωτερική στοιβάδα αναγωγικών σωμάτων (καύσιμα) στην εξωτερική στοιβάδα οξειδωτικών σωμάτων (οξειδωτικά). Σε όρους περιβαλλοντικής χημείας, η οξείδωση αποτελεί τη μετατροπή ρυπαντών με χρήση οξειδωτικών μέσων, πέρα των οξυγόνου/αέρα και βακτηρίων, σε παρόμοιες αλλά λιγότερο επικίνδυνες ενώσεις και/ή σε μικρότερου μεγέθους και εύκολα βιο-αποικοδομήσιμα οργανικά συστατικά [20, 56].

IV.4.1.2 Χαρακτηριστικά Οξείδωσης

Η οξείδωση αποτελεί μία πολύπλοκη εξώθερμη χημική αντίδραση. Τα οξειδωτικά υλικά είναι πολύ δραστικά από χημική άποψη και τα είδη των αντιδράσεων, στις οποίες λαμβάνουν μέρος, εξαρτώνται από τις συνθήκες και τα είδη των άλλων χημικών ενώσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτές. Μεταξύ των παραγόντων που επηρεάζουν το ρυθμό εξέλιξης αυτών των αντιδράσεων περιλαμβάνεται η συγκέντρωση των εξεταζόμενων διαλυμάτων, καθώς και η φύση οξειδωτικών μέσων και αναγωγικών ουσιών που συμμετέχουν σε αυτές. Δεδομένου του διαφορετικού βαθμού δραστηριότητας των υφιστάμενων οξειδωτικών μέσων,

οι εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις τους αποτελούν καθοριστικό παράγοντα εξέλιξης των πραγματοποιούμενων αντιδράσεων [56].

Ο μηχανισμός των διεργασιών οξειδωσης βασίζεται στη χρήση μέσων, τα οποία είναι σε θέση να παράγουν ιδιαίτερα δραστικά ενδιάμεσα χημικά είδη, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot), οι οποίες αποτελούν ένα ισχυρό και μη εκλεκτικό χημικό οξειδωτικό, ευνοώντας την ταχύτατη δράση τους με κάθε είδος οργανικής ένωσης. Μία κοινή αντίδραση αποτελεί η απομάκρυνση ενός ατόμου υδρογόνου και η εκκίνηση της οξειδωσης οργανικών ενώσεων [34]:



IV.4.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

IV.4.2.1 Γενικά

Η οξείδωση εφαρμόζεται συνήθως, σε περιπτώσεις κατά τις οποίες το υγρό απόβλητο περιέχει ρυπαντές, οι οποίοι δεν μπορούν να βιοαποικοδομηθούν εύκολα ή δεν είναι καθόλου βιοαποικοδομήσιμοι (π.χ. ανόργανα συστατικά) και μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στις βιολογικές ή φυσικο-χημικές διεργασίες μίας μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ή έχουν ιδιότητες ιδιαίτερα επιβλαβείς ώστε να μπορούν να διατεθούν σε ένα κοινό αποχετευτικό σύστημα. Τέτοιοι ρυπαντές είναι τα λίπη και τα έλαια, οι φαινόλες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι βαφές, τα εντομοκτόνα, οι κυανιούχες ενώσεις, οι θειούχες και οι θειώδεις ενώσεις, καθώς και τα σύμπλοκα βαρέων μετάλλων [20].

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.7: ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	
✓	Δυνατότητα επιτόπου καταστροφής ρυπαντών
✓	Ταχεία καταστροφή, αποικοδόμηση ρυπαντών (μετρήσιμες απομειώσεις)
✓	Μη σημαντική παραγωγή αποβλήτων
✓	Χαμηλό κόστος λειτουργίας και παρακολούθησης
✓	Συμβατή με διεργασίες περαιτέρω επεξεργασίας
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	
✓	Ενδεχόμενο υψηλού αρχικού και συνολικού κόστους
✓	Πιθανότητα επανόδου συγκεντρώσεων ρυπαντών μετά από εβδομάδες ή μήνες
✓	Σημαντικοί προβληματισμοί υγιεινής και ασφάλειας σε σχέση με τα οξειδωτικά
✓	Μη τεχνική και οικονομική ικανότητα ελάττωσης σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις
✓	Πιθανότητα σημαντικών επιπτώσεων σε περιπτώσεις επαφής με υδατοφορείς

Η φύση και η δραστικότητα των χρησιμοποιούμενων οξειδωτικών μέσων καθορίζουν τα σημαντικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που συνδέονται με τη χρήση της οξείδωσης ως μεθόδου επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα οποία και δίδονται στον ΠΙΝΑΚΑ IV.7 [47].

IV.4.2.2 Είδη Διεργασιών Οξείδωσης

Η εξέλιξη τόσο των παραγόμενων τύπων υγρών αποβλήτων όσο και της έρευνας σε επίπεδο μεθόδων οξείδωσης για την αποτελεσματική επεξεργασία τους έχει οδηγήσει στην αναγνώριση δύο γενικών κατηγοριών διεργασιών οξείδωσης, της χημικής οξείδωσης (chemical oxidation) και των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) .

IV.4.2.2.1 Χημική Οξείδωση

Τρεις διεργασίες χημικής οξείδωσης, οι οποίες διαφοροποιούνται αποκλειστικά ως προς το χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό μέσο, βρίσκουν τις πλέον διαδεδομένες εφαρμογές στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τις ακόλουθες: Υπεροξειδίο Υδρογόνου, Αντίδραση Fenton, και Όζον.

IV.4.2.2.1.1 Υπεροξειδίο Υδρογόνου

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί κατά το παρελθόν για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Για τη συγκεκριμένη εφαρμογή αυτού του μέσου, προτείνεται συνήθως η χρήση διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου 50%, ενώ με διάλυμα 35% επιτυγχάνονται μικρότεροι ρυθμοί αντίδρασης σε συνθήκες μεγαλύτερης ασφάλειας και με διάλυμα 70% είναι πιθανή η δημιουργία εκρηκτικών μειγμάτων με κάποιες οργανικές ενώσεις.

Αυτό το οξειδωτικό μέσο έχει βρεθεί να είναι αποτελεσματικό κατά την αποικοδόμηση ενώσεων ή κατά την επεξεργασία πραγματικών υγρών αποβλήτων, για τα οποία απαιτούνται λιγότερο ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία βιομηχανικών απόβλητων, αναφορικά με ανόργανους ρύπους, όπως οι κυανιούχες, οι θειώδεις, οι θειούχες, οι θειοθειικές οι νιτρώδεις και οι υποχλωριώδεις ενώσεις και την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων, όπως οι φαινόλες και η φορμαλδεΐδη. Η αποτελεσματικότητά του σε σύνθετα μείγματα αποβλήτων, όπως βαφές και απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας, δεν έχει πλήρως διασαφηνιστεί [22].

IV.4.2.2.1.2 Αντίδραση Fenton

Το σύστημα οξείδωσης που βασίζεται στο αντιδραστήριο Fenton (υπεροξειδίο του υδρογόνου παρουσία άλατος σιδήρου) έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ουσιών, σε εργαστηριακό περιβάλλον, καθώς και πραγματικών αποβλήτων, όπως χημικών βιομηχανιών, διυλιστηρίων και μονάδων επεξεργασίας μετάλλων.

Η διεργασία βασίζεται στο σχηματισμό δραστικών οξειδωτικών ειδών, τα οποία είναι σε θέση να αποικοδομήσουν επαρκώς τους ρυπαντές των υγρών αποβλήτων. Ένας τυπικός αντιδραστήρας Fenton αποτελείται από έναν μη πεπιεσμένο αναδευόμενο δοχείο, με δοσομετρικές αντλίες για την προσθήκη οξέος, βάσης, διαλύματος θειικού σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου (35-50%). Συνήθως, το δοχείο πρέπει να φέρει επικάλυψη ανθεκτική σε οξέα, λόγω των πιθανών διαβρωτικών προβλημάτων που μπορεί να προκαλέσει το αντιδραστήριο Fenton [22].

IV.4.2.2.1.3 Όζον

Το όζον αποτελεί ένα ιδιαίτερα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, με δυναμικό οξείδωσης μεγαλύτερο κατά περίπου 1,2 φορές από το δυναμικό του υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο μπορεί να αντοδράσει σε υψηλούς ρυθμούς με τα περισσότερα χημικά είδη, ακόμα και τις οργανικές ενώσεις διπλού δεσμού. Αντιδρά με απλά οξειδώσιμα ιόντα, όπως το S^{2-} , προς το σχηματισμό οξυ-ανιόντων, όπως τα SO_3^{2-} και SO_4^{2-} . Αυτές οι οξειδώσεις είναι απλές και οι αντίστοιχοι μηχανισμοί περιλαμβάνουν μόνο την επαφή του όζοντος με το ιόν και κατά συνέπεια η οξείδωσή τους πραγματοποιείται ακαριαία. Για αυτό το λόγο, το όζον πρέπει να σχηματίζεται σε κοντινή απόσταση από την περιοχή χρήσης του [22, 47].

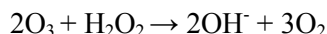
Αυτό το οξειδωτικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων πολλών βιομηχανικών κλάδων που συνδέονται με την παραγωγή χαρτιού και χαρτοπολτού, εντομοκτόνων, βαφών, ελαστικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Σημαντικό περιορισμό της χρήσης της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελεί το σχετικά υψηλό κόστος της διεργασίας σχηματισμού του όζοντος, δεδομένου ότι αυτό πρέπει να λαμβάνει χώρα στο βιομηχανικό πεδίο [22].

IV.4.2.2.2 Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (AOPs)

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης χαρακτηρίζονται, πέρα από την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, από την εκλεκτικότητα των προς επεξεργασία ρυπαντών, καθώς και από την ποικιλία τρόπων δημιουργίας ριζών υδροξυλίου. Πρόκειται ουσιαστικά για συνδυασμό μεμονωμένων μεθόδων οξείδωσης και συγκεκριμένα τρεις τέτοιοι συνδυασμοί αποτελούν τους κύριους εκπροσώπους τους: O_3/H_2O_2 , O_3/UV και H_2O_2/UV [3].

IV.4.2.2.2.1 Όζον / Υπεροξείδιο Υδρογόνου (O_3/H_2O_2)

Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου και όζοντος σε ένα υγρό απόβλητο επιταχύνει την αποσύνθεση του όζοντος και αναβαθμίζει την παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Σε όξινο pH, το H_2O_2 αντιδρά πολύ αργά με το O_3 , ενώ σε τιμές pH πάνω από 5, έχει παρατηρηθεί σημαντική επιτάχυνση της αποσύνθεσης του O_3 από το H_2O_2 . Σε υψηλότερες τιμές pH, ακόμη και χαμηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 μετατρέπονται σε ιόντα HO_2^- , τα οποία μπορούν να προκαλέσουν βελτιωμένη αποσύνθεση του O_3 σε σχέση με τα ιόντα υδροξυλίου. Συνολικά [3, 34]:

IV.4.2.2.2.2 Όζον / Υπεριώδης Ακτινοβολία (O_3/UV)

Υπάρχουν περιπτώσεις υγρών, κυρίως οργανικών, αποβλήτων, η επεξεργασία των οποίων με όζον δεν αποφέρει την πλήρη οξείδωση ενώσεων προς CO_2 και H_2O . Τα εναπομείναντα ενδιάμεσα προϊόντα, μετά την οξείδωση, μπορεί να είναι το ίδιο ή περισσότερο τοξικά από τις αρχικά περιεχόμενες ενώσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις η χρήση ακτινοβολίας UV μπορεί να ολοκληρώσει την αντίδραση οξείδωσης. Η διεργασία O_3/UV είναι περισσότερο αποτελεσματική, όταν οι προς επεξεργασία ενώσεις μπορούν να αποικοδομηθούν μέσω της απορρόφησης ακτινοβολίας UV αλλά και μέσω της αντίδρασης με ρίζες υδροξυλίου. Κατά τη διεργασία O_3/UV , γίνεται χρήση των φωτονίων UV για την ενεργοποίηση των μορίων του όζοντος, διευκολύνοντας έτσι το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου [3].

IV.4.2.2.3 Υπεροξειδίο Υδρογόνου / Υπεριώδης Ακτινοβολία (H_2O_2/UV)

Η επίδραση της ακτινοβολίας UV, στο συγκεκριμένο σύστημα οξειδωσης, οδηγεί σε φωτόλυση του H_2O_2 και σχηματισμό δύο ριζών υδροξυλίου, ενισχύοντας έτσι την δραστηριότητα του χημικού οξειδωτικού. Έχει αναφερθεί ότι το σύστημα H_2O_2/UV είναι πιο αποτελεσματικό σε όξινο περιβάλλον ($pH=3-4$), λόγω του ότι σε αλκαλικές τιμές pH , το υπεροξειδίο του υδρογόνου δεν ευνοεί τον επαρκή σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Η διεργασία H_2O_2/UV έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην καταστροφή χλωριωμένων ενώσεων, όπως οι χλωροφαινόλες, καθώς και στην απομάκρυνση του ανεπιθύμητου χρωματισμού ενός σημαντικού αριθμού υγρών βιομηχανικών αποβλήτων [3, 34].

IV.4.2.3 Μείωση Συγκεντρώσεων Ανιόντων

Η χρήση μεθόδων οξειδωσης για την απομάκρυνση ανιόντων και ενώσεών τους από υγρά βιομηχανικά απόβλητα δεν αποτελεί μόνο αντικείμενο εργαστηριακής έρευνας, αλλά καθιερωμένη και, σε κάποιες περιπτώσεις, αποκλειστική εναλλακτική για την αποτελεσματική επεξεργασία και ασφαλή διάθεσή τους. Οι δύο μεγάλες ομάδες ανιόντων, η επεξεργασία των οποίων συνδέεται με τη χρήση οξειδωτικών μέσων, είναι τα ιόντα θείου και τα κυανιούχα ιόντα.

IV.4.2.3.1 Απομάκρυνση Ιόντων Θείου

Δεδομένης της συνεισφοράς των αναγμένων ενώσεων θείου στο ρυπαντικό φορτίο καθώς και την οσμή των υγρών αποβλήτων, η οξειδωση έχει εξεταστεί ως μέθοδος απομάκρυνσής τους. Η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού οδηγεί συνήθως στην παραγωγή θειικών ιόντων (σε υψηλές τιμές pH) ή κολλοειδούς θείου, ελαττώνοντας έτσι το υφιστάμενο ρυπαντικό φορτίο. Αντίστοιχα, η εφαρμογή της αντίδρασης Fenton έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί την οξειδωση θειούχων ιόντων στην παραγωγή στοιχειακού θείου [29].

Η παρουσία ενώσεων θείου είναι συνήθως ανεπιθύμητη και στην περίπτωση των υγρών οργανικών αποβλήτων, λόγω των οσμών που προκαλούν. Τέτοιες ενώσεις είναι ο διθειάνθρακας (CS_2), οι μερκαπτάνες (CH_3SH), το θειούχο διμεθύλιο ($(CH_3)_2S$) και το διθειούχο διμεθύλιο ($(CH_3)_2S_2$). Το όζον, του οποίου η οξειδωτική δράση είναι άμεση, έχει καταγραφεί ως αποτελεσματικό οξειδωτικό μέσο, στην προσπάθεια απομάκρυνσης τέτοιων ενώσεων [25].

IV.4.2.3.1 Απομάκρυνση Κυανιούχων Ιόντων

Η παρουσία των τοξικών κυανιούχων ενώσεων απαντάται κυρίως στα υγρά απόβλητα των διεργασιών εξόρυξης χρυσού. Ανάλογα με τον τύπο του επεξεργαζόμενου κοιτάσματος, πέρα από τα κυανιούχα ιόντα, η παρουσία θειοκυανιούχων ιόντων καθώς και ιόντων χαλκού είναι επίσης πιθανή. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αυτών των αποβλήτων είναι αποκλειστικά οξειδωτικές τεχνικές και συγκεκριμένα περιλαμβάνουν τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ή συνδυασμού αέρα και διοξειδίου του θείου.

Το όζον έχει επίσης αναφερθεί ως υποσχόμενο οξειδωτικό μέσο για την επεξεργασία τέτοιων αποβλήτων. Στα πλεονεκτήματα του τελευταίου περιλαμβάνεται η ταχύτητα της δράσης του, η δυνατότητα πλήρους απομάκρυνσης των κυανιούχων ιόντων, η απουσία χρήσης χημικών μέσων και η μη παραγωγή υπολειμματικών τοξικών ουσιών. Σε περίπτωση οξειδωσης σταθερών κυανιούχων συμπλοκών μετάλλων, όπως αυτά του σιδήρου, η οξειδωση με χρήση όζοντος δυσχεραίνεται, καθιστώντας τη συνδυασμένη χρήση όζοντος και ακτινοβολίας UV επιβεβλημένη και αποτελεσματική [14, 35].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**ΔΙΕΘΝΗΣ**

- [1] Agyei N.M., Strydomb C.A., Potgieter J.H. (2002) ‘The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends’, *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp. 1889–1897
- [2] Aksu Z., Yene J. (2001) ‘A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents’, *Waste Management*, Vol. 21, pp. 695-702
- [3] Al-Kdasi A., Idris A., Saed K., Guan C.T. (2004) ‘Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – A review’, *Global Nest: The International Journal*, Vol. 6, No. 3, pp. 222-230
- [4] Arditoglou A., Petaloti Ch., Terzi E., Sofoniou M., Samara C. (2004) ‘Size distribution of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ashes generated in Greek lignite-fired power plants’, *Science of the Total Environment*, Vol. 323, pp. 153-167
- [5] ASTM C618-00, ‘Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete’
- [6] Ayala J., Blanco F., Garcia P., Rodriguez P, Sancho J. (1998) ‘Asturian fly ash as a heavy metals removal material’, *Fuel*, Vol. 77, No.11, pp. 1147-1154
- [7] Banerjee K., Cheremisinoff P.N., Cheng S.L. (1997) ‘Adsorption kinetics of o-xylene by fly ash’, *Water Research*, Vol. 31, No. 2, pp. 249-261
- [8] Barbieri L., Lancellotti I., Manfredini T., Queralt I., Rincon J.M., Romero M. (1999) ‘Design, obtainment and properties of glasses and glass–ceramics from coal fly ash’, *Fuel*, Vol. 78, pp. 271–276
- [9] Bayat B. (2002) ‘Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes - I. The case of nickel (II), copper (II) and zinc (II)’, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B95, pp. 251–273
- [10] Bayat B. (2002) ‘Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes - I. The case of chromium (VI) and cadmium (II)’, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B95, pp. 275–290
- [11] Howell R.J. (2000) ‘Sulphate and salt minerals: the problem of treating mine waste’, *Mining Environmental Management*, pp. 11-13
- [12] Brett S., Guy J., Morse G.K., Lester J.N. ‘Phosphorus removal and recovery technologies’, Selper Publications, London, 1997
- [13] Brett S., Guy J., Morse G.K., Lester J.N. H., Kayama M., Saito K., Hara M., ‘Phosphorus removal and recovery technologies’, Imperial College of Science - Environmental and Water Resource Engineering Section, , London, 1997

- [14] Carrillo-Pedroza F.R., Nava-Alonso F., A., Uribe-Salas A. (2000) 'Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings: Reaction Kinetics', *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 5, pp. 541-548
- [15] Catalfamo P., Di Pasquale S., Corigliano F., Mavilia L. (1997) 'Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some innovative applications', *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 20, pp.119-125
- [16] Dimitrova S.V. (1996) 'Metal sorption on blast-furnace slag', *Water Research*, Vol. 30, No. 1, pp. 228-232
- [17] Dimitrova S.V., Mehanjiev D.R. (2000) 'Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions', *Water Research*, Vol. 34, No. 6, pp. 1957-1961
- [18] EN197-1:2000, 'Cement. Composition, specifications and conformity criteria for low heat common cements'
- [19] EN450-1:2005, 'Fly ash for concrete. Definition, specifications and conformity criteria'
- [20] European Commission, Directorate General JRC, Joint Research Centre, 'Integrated Pollution Prevention and Control - Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector', February 2003
- [21] Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., Fernández-Turiel J., Llorens J., Gimeno D. (2002) 'Environmentally important elements in fly ashes and their leachates of the power stations of Greece', *Energy Sources*, Vol. 24, pp. 83-91
- [22] Gogate P.R., Pandit A.B. (2004) 'A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions', *Advances in Environmental Research*, Vol. 8, pp. 501-551
- [23] Gupta G., Torres N. (1998) 'Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 57, pp. 243-248
- [24] Héquet V., Ricou P., Lecuyer I., Le Cloirec P. (2001) 'Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash', *Fuel*, Vol. 80, pp. 851-856
- [25] Hwang W., Matsuo T., Hanaki K., Suzuki N. (1994) 'Removal of odorous compounds in wastewater by using activated carbon, ozonation and aerated biofilter', *Water Research*, Vol. 28, No. 11, pp. 2309-2319
- [26] Iyer R.S., Scott J.A. (2001) 'Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry', *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 31, pp. 217-228
- [27] Janoš P., Buchtová H., Rýznarová M. (2003) 'Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash', *Water Research*, Vol. 37, pp. 4938-4944
- [28] Johansson L., Gustafsson J.P. (2000) 'Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms', *Water Research*, Vol. 14, No. 1, pp. 259-265

- [29] Ksibi M. (2006) ‘Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment’, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 119, pp. 161–165
- [30] Li Y., White D.J., Lee Peyton P. (1998) ‘Composite material from fly ash and post-consumer PET’, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 24, pp. 87–93
- [31] Mäkikyrö M., ‘Converting raw materials into the products – Road base material stabilized with slag-based binders’, Academic Dissertation, University of Oulu, February 2004, Finland
- [32] Manso J.M., Gonzalez J.J., Polanco J.A. (November/December 2004) ‘Electric arc furnace slag in concrete’, *Journal of Materials in Civil Engineering*, pp. 639-645
- [33] Motz H., Geiseler J. (2001) ‘Products of steel slags an opportunity to save natural resources’, *Waste Management*, Vol. 21, pp. 285-293
- [34] Munter R. (2001) ‘Advanced oxidation process – current status and prospects’, *Proceedings of the Estonian Academy of Science and Chemistry*, Vol. 50, No. 2, pp. 59-80
- [35] Pargaa J.R., Shuklab S.S., Carrillo-Pedrozac F.R. (2003) ‘Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol’, *Waste Management*, Vol. 23, pp. 183–191
- [36] Piekos R., Paslawska S. (1999) ‘Fluoride uptake characteristics of fly ash’, *Fluoride – Quarterly Journal of the International Society for Fluoride Research*, Vol. 32, No. 1, pp. 14-19
- [37] Pinarli V., Karaca G., Salihoglu G., Salihoglu N.K. (2005) ‘Stabilization and solidification of waste phosphate sludge using Portland cement and fly ash as cement substitute’, *Journal of Environmental Science and Health*, Vol. 40, pp. 1763-1774
- [38] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T. (1997) ‘Dye removal using low cost adsorbents’, *Water Science & Technology*, Vol. 36, No. 2-3, pp. 189-196
- [39] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T. (1997) ‘Use of slag for dye removal’, *Waste Management*, Vol. 17, No.8, pp. 483-488
- [40] Rybicki S., ‘Advanced wastewater treatment – Report No 1, Phosphorus removal from wastewater – A literature review’, Joint Polish - Swedish Reports, Division of Water Resources Engineering, Department of Civil and Environmental Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm 1997
- [41] Shen H., Forsberg E. (2003) ‘An overview of recovery of metals from slags’, *Waste Management*, Vol. 23, pp. 933–949
- [42] Shi C. (2004) ‘Steel Slag—Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties’, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 16, pp. 230-236
- [43] Skodras G., Karangelos D., Anagnostakis M., Hinis E., Grammelis P., Kakaras E., ‘Coal fly-ash utilisation in Greece’, Proceedings of ‘World of Coal Ash’, 11-15 April 2005, Lexington, Kentucky USA

- [44] Stivanakis V., Papamantellos D., Galanoulis E., 'Properties on the utilization of lignite combustion residues from the thermal power plan of Megalopolis, in Greece', Proceedings of the 8th International Conference on Environmental Science and Technology, 8-10 September 2003, Lemnos Island, Greece
- [45] Ugurlu A., Salman B. (1998) 'Phosphorus removal by fly ash', *Environment International*, Vol. 24, No. 8, pp. 911-918
- [46] United States Department of the Army, U.S. Army Corps of Engineers, 'Engineering and design – Precipitation/Coagulation/Flocculation', EM 1110-1-4012, November 2001
- [47] United States Environmental Protection Agency, 'How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites - A Guide for Corrective Action Plan Reviewers, EPA 510-R-04-002, May 2004
- [48] Viraraghavan T., Alfaro F. (1998) 'Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 57, pp. 59-70
- [49] Wang Y., Lin S., Juang R. (2003) 'Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B102, pp. 291–302
- [50] Weber L., (1998) 'Road base material containing fly ash', United States Patent 5,766,338
- [51] Xirokostas N., Korkolis A., Diamantopoulou L., Zarkathoula Th., Moutsatsou A., 'Characterisation of metal retention agents and study of their application in liquid wastes', Proceedings of the 7th International Conference on Environmental Science and Technology, September 2001, Syros, Greece
- [52] Xirokostas N., Korkolis A., Diamantopoulou Th., Moutsatsou A. (2003) 'Characterisation of metal retention agents and study of their application in liquid wastes', *Global Nest Journal*, Vol. 5, pp. 29-37
- [53] Yamada H., Kayama M., Saito K., Hara M. (1986) 'A fundamental research on phosphate removal by using slag', *Water Research*, Vol. 20, No. 5, pp. 547-557
- [54] Zhang Y., Sun W., Shang L., (1997) 'Mechanical properties of high performance concrete made with calcium high sulfate fly ash', *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No.7, pp. 1093-1098
- [55] Zhihong W., Zongshu Z., 'Utilization of ferrous metallurgical slag as resource materials in agriculture', Proceedings of 'R'05, Recovery, Recycling and Re-integration', September 25 - 29 2005, Beijing, China

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- [56] Γκέκας Β., Φραντζεσκάκη Ν., Κατσιβελα Ε., 'Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών – Επικίνδυνων Αποβλήτων', Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2002

- [57] Καρυδάκης Θ., 'Απομάκρυνση Μαγνησίου από υδατικά διαλύματα νικελίου με χημική καταβύθιση', Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Αθήνα 2003
- [58] Μαρκαντωνάτος Γ., «Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων – Αστικά λύματα, βιομηχανικά απόβλητα, ζωικά απορρίμματα», Β' Έκδοση, Αθήνα 1990
- [59] Σαββίδης Χ., «Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση βαρέων μετάλλων σε στερεά βιομηχανικά απόβλητα», Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 1999

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Δεδομένου του διόλου ευκαταφρόνητου αριθμού υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που χαρακτηρίζονται από συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που υπερβαίνουν τα νομοθετικά όρια διάθεσης, κρίθηκε ενδεδειγμένος ο διαχωρισμός εξέτασής τους σε ανόργανα και οργανικά. Πέρα από τη φύση τους, η οποία ενδεχομένως αποτελεί αυτόματα κριτήριο διαφοροποίησης, ο συγκεκριμένος διαχωρισμός κρίθηκε κατάλληλος, λόγω και κάποιων κοινών χαρακτηριστικών των αποβλήτων που απαρτίζουν τις δύο κατηγορίες και ιδιαίτερα των παρεμφερών μεθόδων επεξεργασίας που συνήθως χρησιμοποιούνται, όπως παρουσιάστηκε και στο Κεφάλαιο III. Η επιλογή διαφορετικών, ανά κατηγορία, υγρών αποβλήτων αποτέλεσε επιθυμητό στόχο, κατά το σχεδιασμό της πορείας της διατριβής, προκειμένου να καθίσταται εφικτή η αξιολόγηση των υπό εξέταση μεθόδων επεξεργασίας και η εξαγωγή αντιπροσωπευτικών συμπερασμάτων για την καταλληλότητα εφαρμογής τους, τόσο σε μεμονωμένους τύπους αποβλήτων όσο και σε ευρύτερες και χαρακτηριστικές ομάδες αυτών. Τόσο για τα ανόργανα όσο και για τα οργανικά απόβλητα, παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με την προέλευσή τους, ενώ επιλέχθηκαν συγκεκριμένες και κοινές παράμετροι για τον χαρακτηρισμό τους, πέρα από τη συγκέντρωση θεικών ιόντων. Ο χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο και αφορούσε τον προσδιορισμό των ακόλουθων παραμέτρων: pH (Hanna Instruments, pH 301), θεικά ιόντα (EN 196.2), περιεκτικότητα σε μέταλλα (prEN 13657), ιόντα χλωρίου (Μέθοδος Volhard). Τέλος, στο παρόν κεφάλαιο δίδονται στοιχεία, η λεπτομέρεια των οποίων κινείται σε αναλογία με τη διαθεσιμότητά τους, τα οποία αφορούν τις υφιστάμενες μεθόδους επεξεργασίας τους στις μονάδες από τις οποίες προήλθαν.

V.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

V.1.1 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ

V.1.1.1 Προέλευση Υγρού Αποβλήτου

Το πρώτο από τα τρία ανόργανα υγρά βιομηχανικά απόβλητα που εξετάζονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή προέρχεται από μονάδα ανακύκλωσης και παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος στον ελληνικό χώρο. Στη συγκεκριμένη εγκατάσταση πραγματοποιείται τόσο καταστροφή παλαιών συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και διαχωρισμός πλαστικών και μεταλλικών υλικών, τήξη και καθαρισμός των τελευταίων σε περιστρεφόμενο κλίβανο, χύτευση μεταλλικού μολύβδου και παραγωγή πλακών συσσωρευτών, πάστωμα και φόρτιση πλακών, καθώς και συναρμολόγηση νέων συσσωρευτών μολύβδου οξέος.

Τα εξετασθέντα δείγματα ελήφθησαν από τη δεξαμενή συγκέντρωσης αποβλήτων της εγκατάστασης, όπου συλλέγονται οι απορροές από όλα τα πιθανά σημεία της παραγωγικής διαδικασίας προς επεξεργασία (βλ. § II.1.1):

- ✓ Στραγγίσματα χώρου καταστροφής παλαιών συσσωρευτών
- ✓ Πλύσιμο δαπέδου χύτευσης
- ✓ Πλύσιμο μηχανών παστώματος και περιβάλλοντος σε αυτές χώρου
- ✓ Στραγγίσματα ξήρασης παστωμένων πλακών
- ✓ Πλύσιμο δοχείων φόρτισης πλακών (Ηλεκτρολύτης: Διάλυμα θεικού οξέος)
- ✓ Πλύσιμο δαπέδου συναρμολόγησης συσσωρευτών
- ✓ Υγρά απόβλητα επεξεργασίας αερίων κλιβάνου

V.1.1.2 Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του ΕΜΠ (ΠΙΝΑΚΑΣ V.1) γίνεται σαφές ότι το εξεταζόμενο υγρό απόβλητο αποτελεί ένα τυπικό υγρό απόβλητο διεργασιών παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (βλ. § II.1.1.4), το οποίο χαρακτηρίζεται από τις πολύ χαμηλές τιμές pH. Η παρουσία του ηλεκτρολύτη (διάλυμα θεικού οξέος) σε διάφορα σημεία της παραγωγικής διαδικασίας (καταστροφή παλαιών συσσωρευτών, φόρτιση πλακών) αποτελεί την κύρια αιτία των πολύ υψηλών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων στο υ υγρό απόβλητο, ενώ αξιοσημείωτα υψηλή είναι και η συγκέντρωση μολύβδου, η οποία αποδίδεται στο κύριο συστατικό των πλακών (βλ. § II.1.1.3.1). Στα κράματα μολύβδου που ενίοτε χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των πλακών αποδίδονται οι αυξημένες συγκεντρώσεις των υπόλοιπων βαρέων μετάλλων, καθώς και στη διαβρωτική επίδραση του θεικού οξέος στα μεταλλικά μέρη του εξοπλισμού, ως αποτέλεσμα της χρήσης του τόσο ως ηλεκτρολύτη όσο και ως πρώτη ύλη (παραγωγή πάστας). Τέλος, η συγκέντρωση χλωριόντων αποδίδεται κυρίως στα υπολείμματα συσκευασίας των παλαιών συσσωρευτών στις περιεχόμενες πλάκες που αποτελούν την πρώτη ύλη της παρασκευής του μεταλλικού μολύβδου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή νέων πλακών.

ΠΙΝΑΚΑΣ V.1: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ

ΣΥΣΤΑΣΗ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
pH	1,51
Cl ⁻ (mg/L)	134,90
SO ₄ ²⁻ (g/L)	13,374
Ni (mg/L)	1,90
Pb (mg/L)	6,50
Cr (mg/L)	0,80
Zn (mg/L)	47,00
Fe (mg/L)	455,00
Cd (mg/L)	0,14
Mn (mg/L)	0,50
Cu (mg/L)	23,50
Na (mg/L)	340,00
ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
Χρώμα	Διαφανές
Οσμή	Ανύπαρκτη

Αναφορικά με τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου αποβλήτου, δεν παρατηρήθηκε κάποιος διακριτός χρωματισμός ή οσμή (ΠΙΝΑΚΑΣ V.1). Κάτι τέτοιο θεωρείται αναμενόμενο, δεδομένης τόσο της διαλυτοποιημένης μορφής της πλειονότητας των περιεχόμενων ανόργανων ρυπαντών σε τόσο χαμηλές τιμές pH όσο και της γενικότερης ανόργανης φύσης του αποβλήτου και της συνεπαγόμενης απουσίας διεργασιών αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων.

Η ανάγκη επεξεργασίας του συγκεκριμένου αποβλήτου πριν την τελική του διάθεση δεν μπορεί να τεθεί υπό αμφισβήτηση, δεδομένων των σχετικών νομοθετικών ορίων που αφορούν τις συγκεντρώσεις θεικών ιόντων (βλ. § I.3). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι απαγορευτικές τιμές, σε σχέση με τις νομοθετικές διατάξεις που ισχύουν στα διάφορα γεωγραφικά διαμερίσματα της ελληνικής επικράτειας και εκφράζονται από τις αντίστοιχες νομαρχιακές αποφάσεις, δεν σχετίζονται μόνο με τα θειικά ιόντα αλλά επίσης με το pH και τις συγκεντρώσεις των περισσότερων βαρέων μετάλλων.

V.1.1.3 Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας

Όπως και στις περισσότερες παραγωγικές διεργασίες που συνοδεύονται από αντίστοιχα όξινες ανόργανες εκροές, η μέθοδος επεξεργασίας που χρησιμοποιείται και στη συγκεκριμένη μονάδα έχει ως βάση της τη μείωση της οξύτητας και τη συνεπαγόμενη καταβύθιση θεικών ιόντων και μετάλλων με τη χρήση ασβεστούχου μέσου (βλ. § III.1.1.2). Συγκεκριμένα, τα στάδια της χρησιμοποιούμενης διάταξης επεξεργασίας με χρήση υδράσβεστου, πολυηλεκτρολύτη και νερού περιλαμβάνει:

- ✓ **ΕΞΙΣΟΡΡΟΠΗΣΗ:** Τα προς επεξεργασία υγρά απόβλητα συγκεντρώνονται σε φρεάτιο εξισορρόπησης, όπου αναδεύονται με χρήση αναμικτήρα, προκειμένου να διατηρούνται τα τυχόν σωματίδια σε αιώρηση. Το φρεάτιο διαθέτει επίσης ελαφρό αερισμό, μέσω ανάδευσης, έτσι ώστε να αποφεύγονται δυσάρεστες οσμές, αλλά και δημιουργία ιζημάτων.
- ✓ **ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ:** Τα απόβλητα οδηγούνται, μέσω φυγοκεντρικής αντλίας με κατακόρυφο άξονα, στη δεξαμενή εξουδετέρωσης, όπου προστίθεται διάλυμα υδράσβεστου μέσω ανοξειδωτής δοσομετρικής αντλίας, το οποίο παρασκευάζεται με την προσθήκη νερού σε ανοξειδωτή δεξαμενή με αναδευτήρα. Για τη μέτρηση του pH υπάρχει ηλεκτρόδιο βυθισμένο στη δεξαμενή εξουδετέρωσης, συνδεδεμένο με τον πίνακα ελέγχου, ο οποίος δίνει εντολή σε ηλεκτροβαλβίδα, προσαρμοσμένη στη βάση του δοσομετρικού συγκροτήματος υδράσβεστου, για την προσθήκη του διαλύματος υδράσβεστου. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει τέλος, όταν το pH έλθει στην περιοχή ρύθμισης, οπότε και κλείνει η ηλεκτροβαλβίδα.
- ✓ **ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ:** Η κροκκίδωση του αποβλήτου πραγματοποιείται, στην αντίστοιχη δεξαμενή κροκκίδωσης με προσθήκη κροκκιδωτικού υλικού (συγκρότημα προετοιμασίας και δοσομέτρησης πολυηλεκτρολύτη) και αργή ανάδευση με αναμικτήρα για την υποβοήθηση δημιουργίας συσσωματωμάτων. Ως κροκκιδωτικό υλικό χρησιμοποιείται διάλυμα θεικού αργιλίου ($Al_2(SO)_4$). Ο χρόνος παραμονής του αποβλήτου στη δεξαμενή καθίζησης είναι 10-30 λεπτά.
- ✓ **ΚΑΘΙΖΗΣΗ:** Τα απόβλητα διοχετεύονται μέσω ανοξειδωτής αντλίας σε δεξαμενή καθίζησης (κατακόρυφου τύπου, με κωνικό πυθμένα), όπου παραμένουν για 5 ώρες. Η απαγωγή των στερεών διευκολύνεται με το σαρωτή που φέρει η δεξαμενή. Τα υγρά από τη δεξαμενή καθίζησης συλλέγονται στη δεξαμενή συσσώρευσης καθαρών. Η δεξαμενή διαθέτει διακόπτη στάθμης και αγωγιμότητας.
- ✓ **ΤΕΛΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ:** Μέσω φυγοκεντρικής αντλίας, τα υγρά διέρχονται από κυλινδρικό φίλτρο άμμου και ζεολίθου και στη συνέχεια οδηγούνται στο τελικό φρεάτιο διάθεσης επεξεργασμένων αποβλήτων. Η λάσπη που συγκεντρώνεται στον πυθμένα της δεξαμενής καθίζησης (0,4% σε Pb), οδηγείται σε αυτόματη φιλτροπρέσσα, όπου διαχωρίζεται το «κέικ», ενώ κάποια ποσότητα καθαρών οδηγείται στη δεξαμενή συσσώρευσης καθαρών.
- ✓ **ΔΙΑΘΕΣΗ:** Τα επεξεργασμένα απόβλητα διατίθενται υπεδαφίως σε μέρος, όπου υπάρχει δίκτυο σωλήνων με ανοικτούς αρμούς, σε βάθος 0,45-0,90 m. Οι σωληνωτοί αγωγοί περιβάλλονται από στρώμα χαλικίων. Επιφανειακά η τάφος συμπληρώνεται με φυτική γη.

V.1.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

V.1.2.1 Προέλευση Υγρού Αποβλήτου

Το δεύτερο ανόργανο υγρό βιομηχανικό απόβλητο που εξετάζεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή προέρχεται από μονάδα παραγωγής σιδηρούχων μεταλλικών προϊόντων (υλικά συσκευασίας, εργαλεία, μηχανές και αναλώσιμα) στον ελληνικό χώρο. Δύο είδη ρευμάτων διεργασιών δημιουργούνται κατά την κατεργασία μεταλλικών επιφανειών. Πρόκειται για τα ύδατα που εξέρχονται από τα ακόλουθα παραγωγικά στάδια:

- ✓ Έκπλυση τελικών προϊόντων με νερό
- ✓ Διάλυμα θεικού οξέος από τα λουτρά καθαρισμού προϊόντων

Και στην περίπτωση αυτών των υγρών αποβλήτων, οι βιομηχανικές διεργασίες που πραγματοποιούνται συμφωνούν πλήρως με τις καθιερωμένες διεργασίες απογύμνωσης μετάλλων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση οξειδίων από μεταλλικές επιφάνειες, με χρήση διαλύματος θεικού οξέος (βλ. § II.1.2.5).

V.1.2.2 Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου

Οι εργαστηριακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν (ΠΙΝΑΚΑΣ V.2) στα παραληφθέντα δείγματα αποδεικνύουν ότι το εξεταζόμενο υγρό απόβλητο αποτελεί ένα τυπικό υγρό απόβλητο διεργασιών καθαρισμού μεταλλικών επιφανειών (βλ. § II.1.2.5.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ V.2: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

ΣΥΣΤΑΣΗ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
pH	1,48
Cl ⁻ (mg/L)	284,00
SO ₄ ²⁻ (g/L)	18,450
Ni (mg/L)	2,30
Pb (mg/L)	0,18
Cr (mg/L)	1,81
Zn (mg/L)	1,14
Fe (mg /L)	3280,00
Cd (mg/L)	0,08
Mn (mg/L)	51,00
Cu (mg/L)	0,14
Na (mg/L)	1200,00
ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
Χρώμα	Διαφανές
Οσμή	Ανύπαρκτη

Συγκεκριμένα, πρόκειται για ένα ιδιαίτερα όξινο απόβλητο, ως αποτέλεσμα της κυρίαρχης παρουσίας των χρησιμοποιημένων διαλυμάτων καθαρισμού, στην οποία αποδίδεται και η εξαιρετικά υψηλή συγκέντρωση θεικών ιόντων (18,45 g/L). Η έντονη παρουσία ενός αριθμού βαρέων μετάλλων (Fe, Mn, Cr, Ni) αποτελούν την αναπόφευκτη κατάληξη του καθαρισμού και της σύνθεσης των χρησιμοποιημένων διαλυμάτων στα λουτρά καθαρισμού, μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας. Πέρα από τις υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου, οι αυξημένες τιμές των υπόλοιπων μετάλλων αποδίδονται στη σύνθεση των κραμάτων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των μεταλλικών προϊόντων στη συγκεκριμένη εγκατάσταση. Τα υπολείμματα πλαστικών υλών στα μεταλλικά φορτία ποικίλης προέλευσης που χρησιμοποιούνται στην τροφοδοσία των παραγωγικών γραμμών αποτελούν την κύρια αιτία εμφάνισης συγκεντρώσεων χλωριόντων.

Σύμφωνα με τα στοιχεία του ΠΙΝΑΚΑ V.1 και του ΠΙΝΑΚΑ V.2, οι συγκεντρώσεις θεικών ιόντων και για τα δύο πρώτα ανόργανα απόβλητα είναι ιδιαίτερα, ίσως και παραπλήσια, υψηλές. Ως αποτέλεσμα, η απευθείας διάθεση των αποβλήτων καθαρισμού μεταλλικών επιφανειών χωρίς επεξεργασία κρίνεται επίσης απαγορευτική, δεδομένων και των σχετικών νομοθετικών ορίων (βλ. § I.3). Αξίζει να σημειωθεί ότι και τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά των δύο αποβλήτων δε διαφέρουν σημαντικά (οξύτητα, αυξημένες συγκεντρώσεις τεσσάρων μετάλλων), καθιστώντας εξίσου επιτακτική την ανάγκη επεξεργασίας των αποβλήτων κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών, σε σχέση με τις νομοθετικές οριακές τιμές που υπαγορεύονται από όλες τις σχετικές νομαρχιακές αποφάσεις.

V.1.2.3 Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας

Η μέθοδος που εφαρμόζεται για την επεξεργασία των υπό εξέταση υγρών αποβλήτων στη συγκεκριμένη εγκατάσταση, η οποία αποσκοπεί στη μείωση της οξύτητας και των συγκεντρώσεων θεικών ιόντων και μετάλλων, περιλαμβάνει το συμβατικό συνδυασμό των τεχνικών της εξουδετέρωσης, της κροκίδωσης, της συσσωμάτωσης και της καταβύθισης με χρήση υδράσβεστου και πολυηλεκτρολυτών (βλ. § III.1.1.3.1), ενώ η παραγόμενη ιλύς αφυδατώνεται σε φιλτρόπρεσες, πριν την τελική της διάθεση.

Η αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου δεν φτάνει σε επαρκώς υψηλά επίπεδα απομείωσης της συγκέντρωσης τόσο διαλελυμένου σιδήρου (82%) όσο και θεικών ιόντων (80%), χωρίς πάντα να επιτυγχάνονται αποδεκτές συγκεντρώσεις σε σχέση με τα νομοθετικά όρια διάθεσης υγρών αποβλήτων σε επιφανειακά ύδατα. Αυτό αποδίδεται στον ισχυρό ανταγωνισμό ανάμεσα στα κατιόντα σιδήρου και το προκύπτον ίζημα θεικού ασβεστίου, παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων [3].

V.1.3 ΕΞΟΥΚΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

V.1.3.1 Προέλευση Υγρού Αποβλήτου

Η επεξεργασία ανόργανων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκε πειραματικά, στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής, ολοκληρώνεται με το τρίτο απόβλητο που προέρχεται από διεργασίες εξόρυξης στον ελληνικό χώρο.

Το κύκλωμα των υπογείων νερών των μεταλλείων αποτελείται από επί μέρους ανεξάρτητες ροές ανοικτών και κλειστών αγωγών, οι οποίες αναμιγνύονται σε διάφορα στάδια. Τα νερά που εισρέουν στα υπόγεια μεταλλευτικά έργα προέρχονται από:

- ✓ Κατείσδυση ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων
- ✓ Διήθηση και κατείσδυση επιφανειακών νερών μέσα από τις ζώνες των καθιζήσεων
- ✓ Πλάγιες εισροές από γειτονικούς υδροφορείς

Τα νερά των μεταλλείων όταν έρχονται σε επαφή με το μέταλλευμα και με την παρουσία αέρα, συνεισφέρουν στην οξειδωση των περιεχομένων θειούχων ορυκτών. Η δημιουργία του φαινομένου της όξινης απορροής στα υπόγεια μεταλλευτικά έργα συμβάλλουν οι ακόλουθοι παράγοντες:

- ✓ Εκτεταμένη εφαρμογή της μεθόδου εκμετάλλευσης με κατακρήμνιση της οροφής που προκαλεί τη δημιουργία εμφανών ρηγματώσεων στην επιφάνεια του εδάφους και για την ανεμπόδιστη κυκλοφορία νερού και αέρα
- ✓ Γεωχημεία της ευρύτερης περιοχής με την εκτεταμένη παρουσία θειούχων ορυκτών
- ✓ Η ταπείνωση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα κατά την πρόοδο των μεταλλευτικών έργων και η επέκταση της μη κορεσμένης ζώνης όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες

Σχετικά με την τελευταία παράμετρο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε περιοχές οι οποίες βρίσκονται κάτω από τη στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα, δεν λαμβάνει χώρα οξειδωση των θειούχων ενώσεων διότι επικρατούν αναερόβιες συνθήκες (έλλειψη οξυγόνου). Επομένως, σε υπόγειες εκμεταλλεύσεις, οι οποίες βρίσκονται κάτω από τη στάθμη της θάλασσας, η οξειδωση των θειούχων και η παραγωγή όξινων νερών μπορεί να ανασταλεί πλήρως μετά την παύση των εργασιών όταν αφεθούν τα νερά να πλημμυρίσουν τα υπόγεια έργα και δημιουργηθούν εκ νέου αναερόβιες συνθήκες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στα μεταλλεία εφαρμόζεται συνήθως η διορθωτική μέθοδος της λιθογόμωσης. Με αυτή τη μέθοδο, τα κενά που δημιουργούνται από την απόληψη του κοιτάσματος πληρούνται με μίγμα τελμάτων εμπλουτισμού με τσιμέντο που μετά την στερεοποίησή του, καθίσταται πρακτικά αδιαπέραστο. Με τη μέθοδο λιθογόμωσης εξασφαλίζεται η σταθερότητα των υπερκείμενων πετρωμάτων και αποφεύγεται η δημιουργία καθιζήσεων ή ρηγματώσεων, προλαμβάνοντας έτσι την κατείσδυση επιφανειακών νερών και την δημιουργία συνθηκών οξειδωσης του μεταλλεύματος.

V.1.3.2 Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου

Στην περίπτωση των αποβλήτων εξορυκτικών διεργασιών, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, υπήρξε η δυνατότητα εξέτασης ενός δείγματος. Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν εργαστηριακά (ΠΙΝΑΚΑΣ V.3), αποδεικνύουν ότι οι συγκεντρώσεις θειικών ιόντων στα υγρά απόβλητα αυτών των διεργασιών είναι σχετικά αυξημένες σε σχέση με τις νομοθετικές απαιτήσεις διάθεσης (βλ. § I.3.2), χωρίς ωστόσο να φτάνουν στα επίπεδα των υγρών αποβλήτων των υπόλοιπων ανόργανων αποβλήτων που εξετάζονται στη διατριβή (συσσωρευτές μολύβδου-οξέος, κατεργασία μεταλλικών επιφανειών). Παρέχεται έτσι η δυνατότητα μελέτης της αποτελεσματικότητας, της καταλληλότητας και της εφαρμοσιμότητας των μεθόδων επεξεργασίας, οι οποίες περιγράφονται σε ακόλουθα κεφάλαια, σε ανόργανα απόβλητα μέσου ρυπαντικού φορτίου, ως προς τα θειικά ιόντα.

Πέρα από τα θειικά ιόντα, το υπό εξέταση απόβλητο είναι όξινο, χαρακτηριστικό των εκροών τέτοιων διεργασιών (βλ. § II.1.3.3). Οι συγκεντρώσεις κάποιων από τα κυριότερα βαρέα μέταλλα (Pb, Zn, Fe, Mn, Cu) είναι αυξημένες, ως αποτέλεσμα της σύστασης των μεταλλευμάτων που συνδέονται με τις πραγματοποιηθείσες διεργασίες που οδήγησαν στην παραγωγή του εν λόγω αποβλήτου. Οι μετρηθείσες τιμές των χλωριόντων μπορούν να χαρακτηριστούν ως χαμηλές και ως τέτοιες ελάχιστα παρεμποδιστικές στην εξέλιξη των προς εξέταση μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

Σχετικά με τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και του τελευταίου είδους ανόργανου υγρού αποβλήτου που εξετάστηκε (ΠΙΝΑΚΑΣ V.3), οι σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες ρυπαντών, πέρα από τα θειικά ιόντα, σε όξινο περιβάλλον δεν ευνοούν την εμφάνιση κάποιου χρωματισμού, όπως αυτός θα μπορούσε να επιβληθεί από περιεχόμενα χημικά είδη.

Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις θειικών ιόντων, αλλά και των επικρατουσών τιμών pH, η απευθείας διάθεση και του υγρού αποβλήτου χωρίς ενδιάμεση επεξεργασία κρίνεται

απαγορευτική, δεδομένων και των σχετικών νομοθετικών ορίων (βλ. § 1.3). Ο συγκεκριμένος περιορισμός αγγίζει και έναν σημαντικό αριθμό βαρέων μετάλλων, των οποίων οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν σημαντικά τις αντίστοιχες οριακές τιμές διάθεσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ V.3: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΣΥΣΤΑΣΗ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
pH	3,25
Cl ⁻ (mg/L)	28,4
SO ₄ ²⁻ (g/L)	1,991
Ni (mg/L)	0,49
Pb (mg/L)	9,25
Cr (mg/L)	<0,01
Zn (mg/L)	67,50
Fe (mg/L)	14,25
Cd (mg/L)	0,05
Mn (mg/L)	50,00
Cu (mg/L)	1,19
ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
Χρώμα	Διαφανές
Οσμή	Ανύπαρκτη

V.1.3.3 Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας

Δύο είναι τα στάδια που περιλαμβάνονται στην επεξεργασία του συνόλου των υδάτων που αντλούνται από τα υπόγεια έργα της εγκατάστασης προέλευσης των εξεταζόμενων υγρών αποβλήτων. Συγκεκριμένα:

- ✓ Μονάδα χημικής κατεργασίας για την εξουδετέρωση της οξύτητας και καταβύθιση των διαλυμένων μετάλλων με προσθήκη πολφού υδράσβεστου
- ✓ Πυκνωτές για το διαχωρισμό των τελικών υγρών αποβλήτων από τα αιωρούμενα στερεά που παρασύρονται με τα νερά μεταλλείων και τα παραγόμενα στερεά εξουδετέρωσης.

Η μέθοδος κατεργασίας συνίσταται στην προσθήκη γαλακτώματος υδρασβέστου (Ca(OH)₂) για την εξουδετέρωση της οξύτητας και καταβύθιση των περιεχομένων μεταλλοκατιόντων με τη μορφή υδροξειδίων. Με την παραπάνω κατεργασία επιτυγχάνεται και η απομάκρυνση των θεικών ιόντων από τα νερά στην μορφή της γύψου (CaSO₄·2H₂O). Μετά την προσθήκη υδρασβέστου, ο πολφός με το αλκαλικό πλέον νερό και τα στερεά εξουδετέρωσης μεταφέρεται με φυσική ροή στη δεξαμενή γήρανσης, η οποία παρέχει επιπλέον χρόνο παραμονής ώστε να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Ο πολφός στην συνέχεια οδηγείται με φυσική ροή στους πυκνωτές διαχωρισμού στερεών/υγρών, όπου προστίθεται διάλυμα κροκιδωτικού αντιδραστήριου. Ο πολφός εξουδετέρωσης αντλείται από

την υπορροή του πυκνωτή και μέρος του ανακυκλώνεται στο στάδιο εξουδετέρωσης. Η παραπάνω μέθοδος ανακύκλωσης της λάσπης είναι γνωστή διεθνώς ως μέθοδος παραγωγής ιλύος υψηλής πυκνότητας (High Density Sludge, HDS Process). Παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την κλασική εξουδετέρωση με ασβέστη, που αφορούν κυρίως την παραγωγή ιλύος υψηλότερης πυκνότητας και την καλύτερη διαχείρισή της. Η υπερχειλίση των πυκνωτών συνιστά το διαυγασμένο νερό που οδηγείται με φυσική ροή στο εφεδρικό σύστημα τελικής ρύθμισης pH και μετά διατίθεται στη θάλασσα.

Τα στάδια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων της εγκατάστασης παρουσιάζεται αναλυτικότερα ακολούθως:

- ✓ ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΟΞΙΝΩΝ ΝΕΡΩΝ: Τα νερά από τις στοές καταλήγουν σε δεξαμενή συλλογής τσιμέντου, στην είσοδό της οποίας βρίσκεται πλέγμα παρακράτησης φερτών υλικών και σκουπιδιών (φύλλα, κλαδιά, κλπ.). Με την δεξαμενή αυτή εξασφαλίζεται η σταθεροποίηση της τροφοδοσίας και η κατανομή της στους αντιδραστήρες εξουδετέρωσης παρέχοντας την δυνατότητα εναλλακτικής λειτουργίας τους κατά τη διάρκεια χαμηλών παροχών (ξηρή περίοδος) ή προσωρινής αποθήκευσης κατά τη διάρκεια εργασιών συντήρησης.
- ✓ ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ: Η υδράσβεστος προμηθεύεται σε στερεά μορφή (σκόνη) και η προετοιμασία του πολφού με 10% κ.β. σε στερεά γίνεται με προσθήκη βιομηχανικού νερού σε δεξαμενή. Τα κροκιδωτικά αντιδραστήρια είναι πολυακρυλαμίδια και προστίθενται στο κύκλωμα σαν διάλυμα. Το διάλυμα παρασκευάζεται σε δεξαμενή με θερμαινόμενο νερό ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη διάλυσή του, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών.
- ✓ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ: Οι αναδευόμενοι αντιδραστήρες εξουδετέρωσης περιλαμβάνουν δύο παράλληλα ζεύγη δύο αντιδραστήρων εν σειρά. Οι αντιδραστήρες είναι κατασκευασμένοι από κοινό χάλυβα και φέρουν οξύμαχη επένδυση. Η εξουδετέρωση γίνεται με προσθήκη αλκαλικού πολφού, μίγματος πολφού υδράσβεστου και ανακυκλούμενης ιλύος εξουδετέρωσης. Η προσθήκη του πολφού γίνεται με αυτόματη βάνα συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό όργανο καταγραφής pH ρυθμισμένο στην τιμή 9,0-9,5. Ο παραγόμενος πολφός οδηγείται μέσω ενός ανοιχτού χαλύβδινου καναλιού στη δεξαμενή γήρανσης.
- ✓ ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΓΗΡΑΝΣΗΣ: Στη χαλύβδινη αναδευόμενη δεξαμενή γήρανσης καταλήγουν οι έξοδοι των αντιδραστήρων εξουδετέρωσης. Με την παράταση του χρόνου παραμονής των στερεών εξουδετέρωσης στο κύκλωμα, επιτυγχάνεται η συσσωμάτωση των επί μέρους σωματιδίων και αυξάνεται η πυκνότητα της παραγόμενης ιλύος. Ο πολφός εξουδετέρωσης στην συνέχεια οδηγείται με φυσική ροή στους πυκνωτές διαχωρισμού στερεών/υγρών.
- ✓ ΠΥΚΝΩΤΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ / ΥΓΡΩΝ: Στο στάδιο αυτό τα στερεά της εξουδετέρωσης καθιζάνουν και διαχωρίζονται από την υδατική φάση με την προσθήκη διαλύματος κροκιδωτικού. Τα διαυγασμένα νερά, που αποτελούν τα τελικά υγρά απόβλητα της μονάδας, οδηγούνται μέσω καναλιού στο σύστημα τελικής ρύθμισης pH πριν διατεθούν στη θάλασσα.
- ✓ ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΠΟΛΦΟΥ ΑΣΒΕΣΤΗ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΟΥΜΕΝΗΣ ΙΛΥΟΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ: Μέρος της υπορροής των πυκνωτών (ιλύς εξουδετέρωσης), με περιεκτικότητα 15-20% σε στερεά, ανακυκλώνεται στο κύκλωμα της εξουδετέρωσης και αναμιγνύεται με τον πολφό υδρασβέστου σε χαλύβδινη δεξαμενή. Ακολούθως, το μίγμα του πολφού υδρασβέστου με την ιλύ εξουδετέρωσης οδηγείται με φυσική ροή στους αντιδραστήρες εξουδετέρωσης. Το ποσοστό του πολφού που δεν ανακυκλώνεται (περίπου 10%) αντλείται στην εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων όπου αναμιγνύεται με τα τέλματα εμπλουτισμού και μετά από πύκνωση οδηγείται στις λίμνες τελμάτων του Σεβαλιέ.
- ✓ ΣΥΣΤΗΜΑ ΟΞΙΝΙΣΗΣ ΤΕΛΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ: Για την αποτελεσματική καταβύθιση του διαλελυμένου μαγγανίου από τα νερά μεταλλείων απαιτείται η εξουδετέρωσή τους σε pH περίπου 9,0-9,5. Ωστόσο, δεδομένου ότι σύμφωνα με σχετική νομαρχιακή απόφαση, τα επιτρεπτά όρια pH για τη διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων

ορίζονται στην περιοχή τιμών 6,0 – 8,5, για τη μείωση του pH των κατεργασμένων νερών, η εταιρεία προχώρησε στην κατασκευή και εγκατάσταση συστήματος ρύθμισης του pH των διαυγασμένων νερών πριν την τελική τους διάθεση στη θάλασσα. Για την ρύθμιση του pH έχει εγκατασταθεί σύστημα προσθήκης πυκνού θεικού οξέως (H_2SO_4) αποτελούμενο από δύο εν σειρά οξύμαχες χαλύβδινες δεξαμενές. Η προσθήκη του θεικού οξέος γίνεται με ηλεκτρονικά ρυθμιζόμενη δοσομετρική αντλία συνδεδεμένη με μετρητή pH στη δεύτερη δεξαμενή. Στην συνέχεια τα υγρά απόβλητα οδηγούνται με φυσική ροή μέσω ενός χαλύβδινου ανοιχτού καναλιού σε φρεάτιο από όπου διατίθενται στη θάλασσα. Για την ρύθμιση του pH σε τιμές 8,0-8,5, η μέση κατανάλωση πυκνού θεικού οξέως ανέρχεται σε 2-3ml διαλύματος π. H_2SO_4 97%/m³ υγρών αποβλήτων, που αντιστοιχεί σε μέση κατανάλωση διαλύματος π. H_2SO_4 περίπου 9-14 λίτρων/ημέρα. Τέλος, λειτουργεί ένα δεύτερο όργανο συνεχούς μέτρησης pH, μετά το σύστημα οξίνισης, το οποίο διασφαλίζει τον άμεσο εντοπισμό πιθανής αστοχίας της δοσομετρικής αντλίας και αυτόματη διακοπή της λειτουργίας της.

V.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

V.2.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ

V.2.1.1 Προέλευση Υγρού Αποβλήτου

Το πρώτο από τα δύο οργανικά υγρά βιομηχανικά απόβλητα που εξετάζονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή προέρχεται από βυρσοδεψείο στον ελληνικό χώρο. Ειδικότερα, το απόβλητο προέρχεται από το στάδιο του ασβεστερού (ασβεστόματος), το οποίο, όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. § II 2.1.3), ευθύνεται για το μεγαλύτερο ποσοστό του όγκου των παραγόμενων αποβλήτων (31%), καθώς και για το μεγαλύτερο μέρος του γενικότερου ρυπαντικού φορτίου που τυπικά παράγεται από τέτοιες εγκαταστάσεις.

Ουσιαστικά, η επιλογή εξέτασης υγρού αποβλήτου από το συγκεκριμένο στάδιο των παραγωγικών διεργασιών που πραγματοποιούνται σε ένα βυρσοδεψείο οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η συγκεκριμένη εκροή αποτελεί κατά κανόνα την πλέον επιβαρυνμένη από όλες τις υπόλοιπες, αναφορικά με τη περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αυτό αποδίδεται στις χημικές βοηθητικές ύλες που χρησιμοποιούνται κατά την εξέλιξη του εν λόγω παραγωγικού σταδίου (βλ. § II 2.1.3).

V.2.1.2 Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων (ΠΙΝΑΚΑΣ V.4), οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στα παραληφθέντα δείγματα, τα χαρακτηριστικά του

εξεταζόμενου υγρού αποβλήτου έρχονται σε συμφωνία με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο παραγωγικό στάδιο προέλευσής του και τα αντίστοιχα χρησιμοποιούμενα χημικά μέσα.

ΠΙΝΑΚΑΣ V.4: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ

ΣΥΣΤΑΣΗ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
pH	12,21
SO ₄ ²⁻ (g/L)	3,530
Ni (mg/L)	0,58
Pb (mg/L)	0,42
Cr (mg/L)	0,18
Zn (mg/L)	2,25
Fe (mg/L)	0,53
Cd (mg/L)	0,17
Mn (mg/L)	0,07
Cu (mg/L)	0,16
Na (mg/L)	5520,00
ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
Χρώμα	Διαφανές
Οσμή	Ήπια

Συγκεκριμένα, πρόκειται για ένα αλκαλικό απόβλητο (βλ. § II 2.1.3), με αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, ως αποτέλεσμα της ανάμειξης ασβεστούχων (υδράσβεστος και χλωριούχο ασβέστιο) και θειούχων (θειούχο/θειώδες/όξινο θειούχο νάτριο) βοηθητικών υλών, ένα μείγμα που χρησιμοποιείται συνήθως για τη χαλάρωση και τη διαλυτοποίηση μαλλιού και τριχών, κατά το στάδιο του ασβεστερού, λόγω της χαμηλής του απόδοσης και της αναπόφευκτης υπολειμματικής τους παρουσίας στις εκροές. Τέλος, οι περιεκτικότητες σε μέταλλα που προσδιορίστηκαν ήταν αρκετά χαμηλές και η παρουσία τους μπορεί να αποδοθεί τόσο στην προέλευση των δορών και στο υφιστάμενο φορτίο τους όσο και στην εξελισσόμενη φθορά του χρησιμοποιούμενου, στην εγκατάσταση εξοπλισμού, ενώ ίχνη τους μπορεί να βρεθούν και στη χρησιμοποιούμενα χημικά μέσα.

Όσον αφορά τα βασικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου αποβλήτου (ΠΙΝΑΚΑΣ V.4), αυτό δεν παρουσιάζει κάποιον ιδιαίτερο χρωματισμό, κυρίως ως αποτέλεσμα της μη εκτεταμένης επιβάρυνσης από ρυπαντές πέρα από τα θειικά ιόντα. Όμως, παρατηρήθηκε οσμή, όχι έντονου χαρακτήρα, η οποία αποδίδεται κυρίως σε ενδεχόμενη αποικοδόμηση οργανικής ύλης, περιορισμένου βαθμού. Αν και έχουν γίνει αναφορές για οσμές λόγω έκλυσης υδρόθειου (οσμή χαλασμένου αυγού) από απόβλητα βυρσοδεψείων, τέτοιες οσμές δεν έγιναν αντιληπτές στο εξεταζόμενο απόβλητο, γεγονός που δικαιολογείται από το αλκαλικό περιβάλλον (pH=12,58) που κατά κανόνα δεν ευνοεί την έκλυση υδρόθειου [1].

Κατά συνέπεια, σύμφωνα και με τις τιμές του ΠΙΝΑΚΑ V.4, η απευθείας διάθεση των αποβλήτων του συγκεκριμένου σταδίου ενός βυρσοδεψείου είναι νομοθετικά απαγορευτική (βλ. § I.3), τόσο λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων όσο και του ιδιαίτερα

αλκαλικού του χαρακτήρα, καθώς και των ελάχιστα αυξημένων περιεκτικοτήτων σε κάποια μέταλλα.

V.2.1.3 Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των βυρσοδεμείων στον ελληνικό χώρο δε φαίνεται να έχει λάβει χαρακτήρα κοινής πρακτικής, κυρίως ως αποτέλεσμα της παλαιότητας των εγκαταστάσεων, του παραδοσιακού τους χαρακτήρα και του μικρού μεγέθους των μεμονωμένων επιχειρήσεων. Έτσι, η λειτουργία ανεξάρτητων ή κεντρικών μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορεί να χαρακτηριστεί ελάχιστη, ενώ λιγοστές είναι και οι περιπτώσεις συλλογής των εκροών όλων των παραγωγικών σταδίων και μεταφοράς τους, με σκοπό την επεξεργασία τους σε σχετικά αδειοδοτημένες εγκαταστάσεις. Αντίθετα, έχουν καταγραφεί είτε περιπτώσεις απευθείας διάθεσης εκροών παραγωγικών σταδίων σε επιφανειακούς αποδέκτες ή/και στο υπέδαφος, ή τροφοδότησή τους σε ρεύματα αστικών υγρών αποβλήτων, αποβλέποντας σε αραίωσή τους και τελική επεξεργασία στις μονάδες επεξεργασίας των τελευταίων.

V.2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

V.2.2.1 Προέλευση Υγρού Αποβλήτου

Το δεύτερο υγρό οργανικό βιομηχανικό απόβλητο (βινάσσα) που εξετάζεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή προέρχεται από αποστακτήριο παραγωγής γεωργικής αλκοόλης στον ελληνικό χώρο. Συγκεκριμένα, η βινάσσα προκύπτει από διεργασίες ζύμωσης (ψύξη/συμπύκνωση, πλύσιμο ζύμης/εξοπλισμού/χώρων), πρώτη ύλη των οποίων αποτελεί η μελάσα ζαχαρότευτλων (βλ. § II.2.2.3).

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι διεργασίες που πραγματοποιούνται στην εγκατάσταση, από την οποία προήλθε η εξεταζόμενη βινάσσα, έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τις καθιερωμένες διεργασίες παραγωγής αλκοόλης με ζύμωση μελάσας (βλ. § II.2.2.2).

V.2.2.2 Χαρακτηριστικά Υγρού Αποβλήτου

Οι εργαστηριακές αναλύσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων του συγκεκριμένου τύπου υγρού αποβλήτου, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ V.5, αποδεικνύουν ότι η εξεταζόμενη εκροή αποτελεί τυπικό δείγμα ρεύματος αποβλήτων διεργασιών παραγωγής γεωργικής αλκοόλης μέσω ζύμωσης μελάσας (βλ. § II 2.2.3), τόσο ως προς τα επίπεδα οξύτητας όσο και από τις συγκεντρώσεις ανιόντων και μετάλλων.

Συγκεκριμένα, όπως και κάθε τυπικό υγρό απόβλητο ζύμωσης μελάσας, πρόκειται για ένα αλκαλικό υγρό (βλ. § II 2.2.3), με αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, ως αποτέλεσμα τόσο της προσθήκης θεικού οξέος στη μελάσα, προκειμένου να ρυθμιστεί το pH στην όξινη περιοχή [2], όσο και από την προσθήκη αζώτου με τη μορφή θεικού αμμωνίου. Οι σχετικά αυξημένες περιεκτικότητες κάποιων μετάλλων που μετρήθηκαν (Fe, Zn, Mn, Ni, Pb) δεν αποδίδονται σε χρησιμοποιούμενα μέσα, κατά την εξέλιξη της παραγωγικής διαδικασίας, αλλά κυρίως στην ενδεχόμενη φθορά εξοπλισμού και σωληνώσεων, λόγω των συνθηκών που δημιουργούνται τόσο κατά την επεξεργασία της μελάσας όσο και κατά την έξοδο των παραγόμενων υγρών αποβλήτων.

Όπως φαίνεται και στον ΠΙΝΑΚΑ V.4, τα βασικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά της εξεταζόμενης βινάσσας διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό από εκείνα των υπόλοιπων υπό εξέταση αποβλήτων, τόσο ανόργανων όσο και οργανικών. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει ένα σκούρο

καφέ χρωματισμό, το οποίο, όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. § II.2.2.3) οφείλονται στις μελανοϊδίνες (προκύπτοντα φυσικά πολυμερή). Σε αντίθεση με τα απόβλητα βυρσοδεψείου, η βινάσσα εμφανίζει έντονη οσμή, η οποία μπορεί κυρίως να αποδοθεί σε εξελισσόμενες διεργασίες αποικοδόμησης οργανικής ύλης.

ΠΙΝΑΚΑΣ V.5: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

ΣΥΣΤΑΣΗ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
pH	4,30
SO₄²⁻ (g/L)	8,095
Ni (mg/L)	1,94
Pb (mg/L)	0,47
Cr (mg/L)	0,45
Zn (mg/L)	3,50
Fe (mg/L)	19,00
Cd (mg/L)	0,10
Mn (mg/L)	3,00
Cu (mg/L)	0,71
Na (mg/L)	900,00
ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
Χρώμα	Σκούρο (Καφέ)
Οσμή	Έντονη

Δεδομένων των υφιστάμενων νομοθετικών απαιτήσεων διάθεσης υγρών αποβλήτων, σε σχέση με την περιεκτικότητες θεικών ιόντων (βλ. § I.3), απαιτείται η επεξεργασία του εξεταζόμενου αποβλήτου, με σκοπό τη μείωση των συγκεντρώσεων θεικών ιόντων (ΠΙΝΑΚΑΣ V.6), προκειμένου να καθίσταται εφικτή η τελική τους διάθεση. Η τελευταία διαπίστωση αφορά επιπλέον τόσο τις χαμηλές τιμές pH όσο και τις συγκεντρώσεις κάποιων από τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα.

V.2.2.3 Χρησιμοποιούμενη Μέθοδος Επεξεργασίας

Η επεξεργασία των εξεταζόμενων υγρών αποβλήτων της εγκατάστασης παραγωγής γεωργικής αλκοόλης, όπως και στις αντίστοιχες εγκαταστάσεις ελληνικό χώρο, οι οποίες αν και δεν είναι πολλές σε αριθμό αποτελούν σημαντικό βιομηχανικό κλάδο, συνήθως πραγματοποιείται με χρήση καθιερωμένων μεθόδων, αναερόβιας ή συνδυασμού αναερόβιας-αερόβιας διαδικασίας (βλ. § III.2.1.3.1).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. § III.2.1.3.1), η μεγάλη αποτελεσματικότητα ως προς την απομάκρυνση αυξημένων οργανικών φορτίων δεν συνοδεύεται από αντίστοιχες επιδόσεις για όλες τις ρυπαντικές παραμέτρους, ενώ η δυνατότητα μείωσης του λειτουργικού κόστους μέσω παραγωγής βιοαερίου δεν εξασφαλίζει στις μεθόδους αυτές απόλυτη ελκυστικότητα, αναφορικά με τα συνολικά συνεπαγόμενα κόστη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ

- [1] European Commission, Directorate General JRC, Joint Research Centre, ‘Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins’, May 2001
- [2] Navarro A. R., Sepúlveda M. del C., Rubio M. C. (2000) ‘Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses’, *Waste Management*, Vol. 20, pp. 581-585.
- [3] Vlyssides A., Moutsatsou A., Mai S., Barampouti E.M. (2003) ‘Effect of oxidation pretreatment by hydrogen peroxide on iron removal from wastewater of a sulfuric acid iron-pickling process’, *Environmental Progress*, Vol. 24, No. 1, pp. 82-87

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI

ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ο σχεδιασμός της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων, με την οποία θα επιτυγχάνεται τόσο η απομείωση των συγκεντρώσεων των θειικών ιόντων όσο και η μεγαλύτερη δυνατή εξοικονόμηση οδήγησε στη διαμόρφωση δύο προσεγγίσεων, «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» και «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας». Η διατήρηση του δυναμικού κόστους στα χαμηλότερα δυνατά επίπεδα επεμβαίνοντας στην είσοδο μίας διεργασίας επεξεργασίας περιλαμβάνεται στην προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους». Σε συνέχεια των πρώτων πειραματικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων, η υλοποίηση της προσέγγισης φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων ελληνικής προέλευσης, τα οποία μπορούν να επιδείξουν προσροφητικές ιδιότητες και με κύριο χαρακτηριστικό την αυξημένη περιεκτικότητα σε CaO . Δεδομένων των ικανοποιητικών πρώτων αποτελεσμάτων δέσμευσης θειικών ιόντων πιθανότατα μέσω συμμετοχής του περιεχόμενου CaO σε μηχανισμούς καταβύθισης, η περαιτέρω εξέταση σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων τόσο της ιπτάμενης τέφρας όσο και της σκωρίας χαλυβουργίας σε παραπλήσια συστήματα επεξεργασίας θεωρείται ότι θα συνεισφέρει σημαντικά στους σκοπούς της παρούσας διατριβής. Κατά την προσέγγιση «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» η προσπάθεια εξοικονόμησης εστιάζεται στην έξοδο διεργασίας επεξεργασίας και περιλαμβάνει τη λειτουργία ενός κατάλληλου συστήματος με τρόπο ώστε να καθίσταται εφικτή η παραγωγή ενός πιθανά εκμεταλλεύσιμου στερεού προϊόντος. Η σχετική διερεύνηση οδήγησε στις πρώτες πειραματικές δοκιμές ενός συστήματος, όπου η συνδυαστική χρήση καυστικού νατρίου και υδροξειδίου του βαρίου οδηγεί σε αποτελεσματική επεξεργασία υγρού αποβλήτου με αυξημένες συγκεντρώσεις θειικών ιόντων και στην παραγωγή στερεού θειικού βαρίου. Η περαιτέρω εξέταση της συγκεκριμένης μεθόδου σε νέα συστήματα επεξεργασίας διαφορετικών τύπων αποβλήτων, με την προσθήκη ενός ακόμα σταδίου που περιλαμβάνει την επαναχρησιμοποίηση των λαμβανόμενων εκροών όπως προέκυψε από τις δοκιμές του παρόντος κεφαλαίου, κρίνεται σκόπιμη στην διδακτορική διατριβή και στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».

VI.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ – ΑΡΧΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

VI.1.1 ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ

VI.1.1.1 Αρχή Προσέγγισης

Η εξέταση μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, πέρα από τις ήδη εφαρμοζόμενες σε βιομηχανικό επίπεδο, με παράλληλη ένταξη εναλλακτικών ελάττωσης του δυνητικού κόστους, εστιάστηκε αρχικά στη χρήση μέσων απευθείας επεξεργασίας επιβαρυσμένων εκροών με αποκλειστικό σκοπό την ελάττωση του υφιστάμενου φορτίου θεικών ιόντων σε βαθμό τέτοιο, ώστε να καθίσταται επιτρεπτή η διάθεση των παραγόμενων εκροών. Η πειραματική εξέταση επικεντρώθηκε στη χρήση μέσων επεξεργασίας χαμηλού κόστους, τα οποία αρχικά φαίνονταν σε θέση να οδηγήσουν σε ικανοποιητική απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων. Με βάση αυτή τη θεώρηση, στην παρούσα διδακτορική διατριβή διαμορφώθηκε η πρώτη προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους». Συγκεκριμένα:

Η δέσμευση θεικών ιόντων σε ανόργανα και οργανικά υγρά βιομηχανικά απόβλητα μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση κατάλληλων μέσων χαμηλού κόστους, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται παραγωγή υγρής εκροής κατάλληλης προς διάθεση, σύμφωνα με τα σχετικά νομοθετικά όρια, αλλά παράλληλα και ενός στερεού υπολείμματος κατάλληλου προς διάθεση χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Στις παραμέτρους που αποτέλεσαν τα κριτήρια επιλογής του μέσου επεξεργασίας περιλαμβάνονταν οι ακόλουθες:

- ✓ Χαμηλή τιμή
- ✓ Διαθεσιμότητα
- ✓ Προσροφητικές ιδιότητες

Ο συνδυασμός των παραπάνω κριτηρίων οδήγησε στην αναζήτηση του μέσου μεταξύ των στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων που παράγονται στον ελληνικό χώρο και των οποίων η περαιτέρω εκμετάλλευση διατηρείται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.

VI.1.1.1.1 Ιπτάμενη Τέφρα Ηλεκτροπαραγωγικών Μονάδων

Στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», τα κριτήρια επιλογής του μέσου επεξεργασίας καλύπτονταν αρχικά από την ιπτάμενη τέφρα ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων, σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό. Ο χαρακτήρας του εν λόγω υλικού, στερεό παραπροϊόν με σχετικά χαμηλά ποσοστά περαιτέρω εκμετάλλευσης (κυρίως στην τσιμεντοβιομηχανία), εξασφάλιζε χαμηλότερο αρχικό κόστος έναντι οποιουδήποτε άλλου χημικού μέσου επεξεργασίας. Οι μεγάλες ποσότητες ετήσιας παραγωγής στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς του ελληνικού χώρου που υπερβαίνουν τους 12.000.000 τόνους [4], καθώς και τα ποσοστά περαιτέρω εκμετάλλευσης που δεν υπερέβαιναν το 10%, εξέφραζαν τα ικανοποιητικά επίπεδα διαθεσιμότητάς του. Επιπρόσθετα, οι προσροφητικές ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού έχουν αναφερθεί τόσο αναφορικά με την απομείωση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων από υγρά διαλύματα (βλ. § IV.2.2.2.1.3) όσο και ανιόντων, φωσφορικών (βλ. § IV.2.2.3.1.1) και φθοριόντων (βλ. § IV.2.2.3.2.1), αν και σε μικρότερο αριθμό αναφορών.

Δεδομένης της ικανότητας του συγκεκριμένου υλικού να δρα ως μέσο προσρόφησης μετάλλων και κάποιων ανιόντων, η παρουσία του θα μπορούσε θεωρητικά να οδηγήσει στην απομείωση της συγκέντρωσης τόσο συγκεντρώσεων θεικών ιόντων όσο και μέρους των περιεχόμενων μετάλλων στο απόβλητο. Επιπλέον, σε περιπτώσεις υγρών αποβλήτων όξινου χαρακτήρα, θα μπορούσε παράλληλα να επιτευχθεί η εξάλειψή του, με ενδεχόμενη επιβολή του αλκαλικού pH που συνδέεται με τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας σε υδατικά συστήματα (βλ. § IV.2.2.2.1.3).

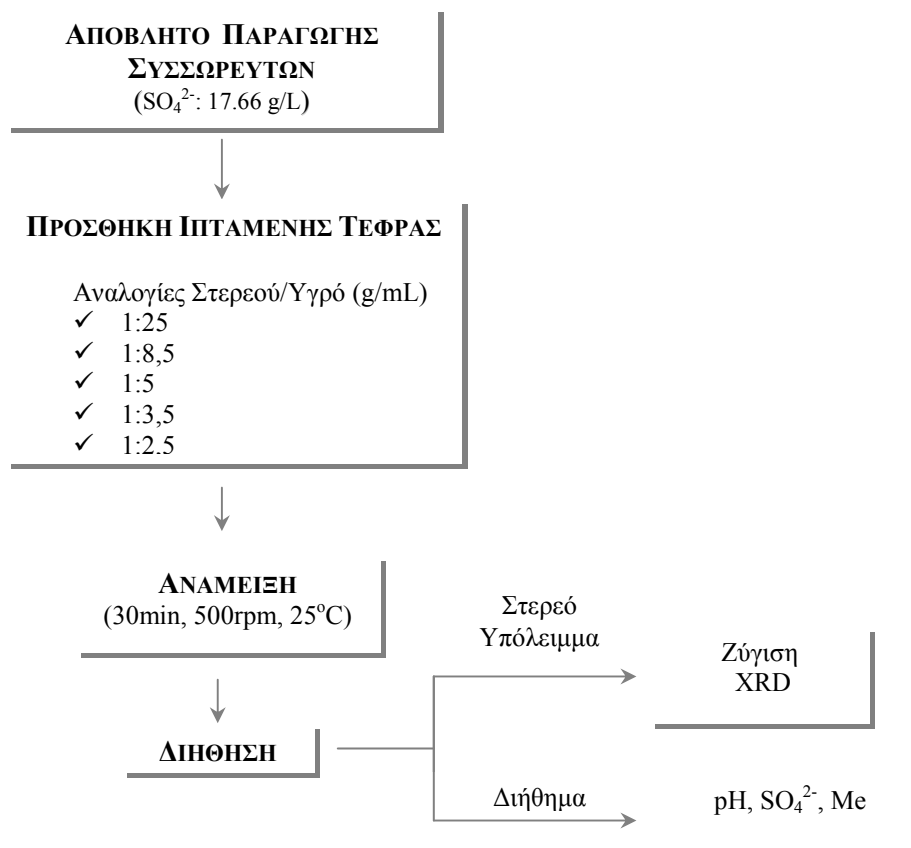
VI.1.1.2 Δοκιμές Επεξεργασίας - Αποτελέσματα

Στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» και δεδομένης της αρχικής επιλογής εξέτασης της ιπτάμενης τέφρας ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων ως μέσου επεξεργασίας, η μέθοδος που εξετάστηκε πειραματικά περιελάμβανε ένα στάδιο επεξεργασίας, το οποίο εμπεριείχε την ανάμειξη δειγμάτων υγρού αποβλήτου μονάδας παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος με ποσότητες ελληνικής ιπτάμενης τέφρας.

Οι πρώτες πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δείγμα αποβλήτου εγκατάστασης ανακύκλωσης/παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος. Για την επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου έγινε χρήση της αρχικά διαθέσιμης ιπτάμενης τέφρας, προερχόμενης από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, προκειμένου να γίνει μία πρώτη γενική θεώρηση της αποτελεσματικότητας του υλικού έναντι του στόχου της απομείωσης της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση του τύπου του χρησιμοποιούμενου μέσου στην αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας, με τη χρήση ελληνικών ιπτάμενων τεφρών διαφορετικών χαρακτηριστικών, οι οποίες ήταν στη συνέχεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής διαθέσιμες.

VI.1.1.2.1 *Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας*

Οι πρώτες πειραματικές δοκιμές της νέας μεθόδου επεξεργασίας υγρού αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος υψηλής συγκέντρωσης σε θειικά ιόντα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το Σχήμα VI.1.



ΣΧΗΜΑ VI. 1: ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ

Το υγρό απόβλητο που ήταν αρχικά διαθέσιμο προς επεξεργασία, το οποίο προερχόταν από ελληνική μονάδα ανακύκλωσης και παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (χαρακτηριστικός εκπρόσωπος της ομάδας των ανόργανων αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση θειικών ιόντων), ήταν ιδιαίτερα επιβαρυνμένο αναφορικά με την περιεκτικότητά του σε θειικά ιόντα (17,660 g/L), καθώς και τις τιμές pH (<0,5).

Η διατήρηση σε όσο το δυνατό πιο χαμηλά επίπεδα του προκύπτοντος δυνητικού ενεργειακού κόστους από την ενδεχόμενη εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου αποτέλεσε τον κύριο λόγο αποφυγής της επιλογής της θερμοκρασίας επεξεργασίας και της ταχύτητας ανάδευσης ως μεταβλητές του συστήματος. Εξετάστηκαν πέντε συστήματα, η διαφοροποίηση των οποίων αφορούσε την ποσότητα του προσροφητικού μέσου, σε σταθερές συνθήκες ανάμειξης (διάρκεια, στροφές). Στον Πίνακα VI.1 παρουσιάζονται τα πέντε συστήματα επεξεργασίας και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν.

Η επιλογή των λόγων ανάμειξης, όπως παρουσιάζονται στον ΠΙΝΑΚΑ VI.1 (B: Συσσωρευτές (Batteries), F: Ιπτάμενη Τέφρα (Fly Ash), P: ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (Ptolemais), F: Διήθηση (Filtration)), βασίστηκε αρχικά στην αποτελεσματικότητά τους σε πειραματικούς ελέγχους στο παρελθόν [7], οι οποίοι αφορούσαν την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.1: ΑΡΧΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ

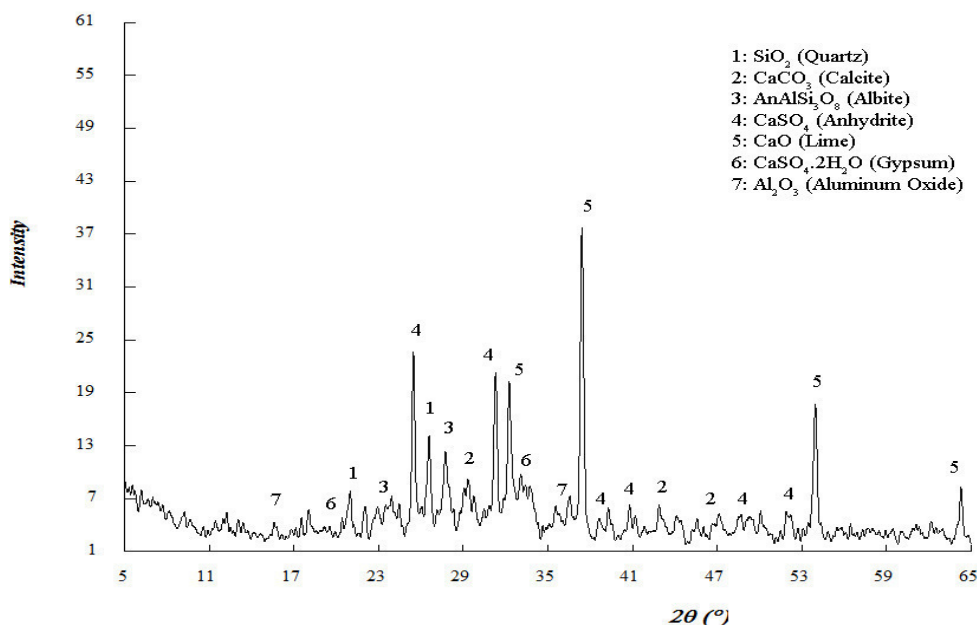
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)				
	1:25	1:8,5	1:5	1:3,5	1:2,5
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	BFPF1/25	BFPF1/8.5	BFPF1/5	BFPF1/3.5	BFPF1/2.5

Κατά την ολοκλήρωση των αναμιξέων, ο διαχωρισμός επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος πραγματοποιήθηκε με διήθηση, ενώ οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν αφορούσαν στη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και μετάλλων (prEN 13657), καθώς και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301) για την υγρή φάση (υπόλειμμα) των συστημάτων.

Η μέτρηση του βάρους του στερεού υπολείμματος για κάθε ένα από τα εξεταζόμενα συστήματα θεωρήθηκε εξίσου σημαντική για την αποτύπωση της λειτουργίας του χρησιμοποιούμενου μέσου, σε σχέση με τη γενικότερη αξιολόγηση της απόδοσης της μεθόδου και, ως εκ τούτου, αποτέλεσε συμπληρωματική εξεταζόμενη παράμετρο. Η ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου στερεού υπολείμματος εξετάστηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD D5000 Siemens, Diffrac AT), έτσι ώστε να καταστεί εφικτή η αναγνώριση μηχανισμών πιθανής δέσμευσης θεικών ιόντων.

Η προέλευση της ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Πρόκειται για χαρακτηριστική ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας C σύμφωνα με το ASTM C618-08a, λόγω των υψηλών ποσοστών CaO που περιέχει (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IV.4).

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης που πραγματοποιήθηκε σε δείγμα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (ΣΧΗΜΑ VI.2) επιβεβαιώνει τη σημαντική περιεκτικότητα του υλικού σε CaO (Lime) καθώς και τη γενικότερη τυπική σύσταση του συγκεκριμένου παραπροϊόντος (SiO_2 – Quartz, $CaCO_3$ – Calcite, $CaSO_4$ – Anhydrite, $NaAlSi_3O_8$ – Albite, Al_2O_3 – Aluminum Oxide, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – Gypsum).



ΣΧΗΜΑ VI.2: ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

VI.1.1.2.1.1 Υγρό Υπόλειμμα - Συγκεντρώσεις SO_4^{2-} /Μετάλλων & Τιμές pH

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θεικών ιόντων και pH στο υγρό υπόλειμμα της διήθησης, μετά την ολοκλήρωση των αναμειξεων για όλα τα συστήματα επεξεργασίας, παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ VI.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.2: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	17,660	-	<0,50
BFPF1/25	7,541	57,30	<0,50
BFPF1/8.5	7,329	58,49	<0,50
BFPF1/5	7,164	59,46	1,46
BFPF1/3.5	6,873	61,10	3,70
BFPF1/2.5	3,292	81,37	9,26

Όπως και στις περιπτώσεις απομείωση της συγκέντρωσης μετάλλων από υγρά διαλύματα με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας (βλ. § IV.2.2.2.1.3), η τιμή του pH του συστήματος επεξεργασίας αποτελεί ρυθμιστική παράμετρο και για την απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων. Σημαντικές απομειώσεις (> 70%) επιτυγχάνονται μόνο στο σύστημα, στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (BFPF1/2.5). Καθίσταται αντιληπτό ότι ο ιδιαίτερα όξινος χαρακτήρας του υπό επεξεργασία υγρού αποβλήτου δεν επιτρέπει την επιβολή του pH της ιπτάμενης τέφρας, παρά μόνο κατά τη χρήση πολύ υψηλών ποσοτήτων του χρησιμοποιούμενου μέσου. Αν και δέσμευση θεικών ιόντων παρατηρείται σε ποσοστά άνω του 50% και για τα συστήματα στα οποία κυριαρχεί το pH του αποβλήτου, οι επιτυγχανόμενες τελικές συγκεντρώσεις δεν επιτρέπουν περαιτέρω θεώρησή τους. Γίνεται σαφές ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να θεωρηθεί άξια περαιτέρω διερεύνησης μόνο σε περιπτώσεις επιτυγχανόμενων τιμών pH στην αλκαλική περιοχή.

Δεδομένης της παρατήρησης αυτής, για τις πρώτες πειραματικές δοκιμές που παρουσιάζονται μετρήσεις μετάλλων πραγματοποιήθηκαν στο υγρό υπόλειμμα της διήθησης του συστήματος με τη μεγαλύτερη επιτυγχανόμενη απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (BFPF1/2.5), τα αποτελέσματα των οποίων δίδονται στον ΠΙΝΑΚΑ VI.3.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.3: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ (BFPF1/2.5) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

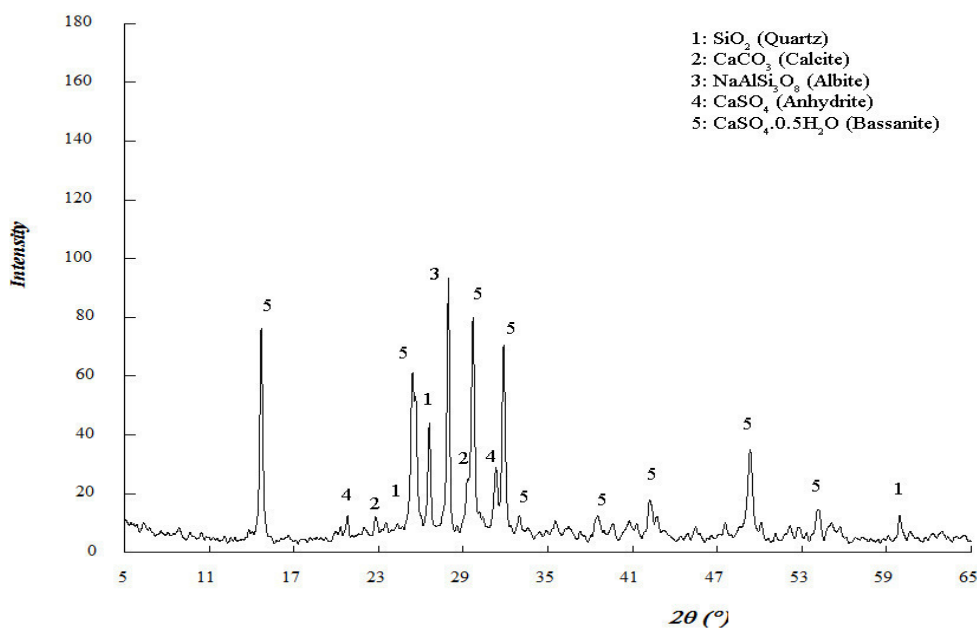
ΔΕΙΓΜΑ	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	19,75	5,87	3,68	100,00	1020,00	0,81	1,60	43,75
BFPF1/2.5	0,15	0,12	<0,01	0,23	0,97	0,01	0,09	0,08

Οι τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων που επιτυγχάνονται είναι απολύτως ικανοποιητικές σχετικά με ενδεχόμενη διάθεση του προκύπτοντος υγρού υπολείμματος. Παρατηρείται έτσι ότι η πολύ καλή συμπεριφορά του συγκεκριμένου τύπου ιπτάμενης τέφρας στη δέσμευση μεταλλοκατιόντων, η οποία έχει αναφερθεί σε πειραματικούς ελέγχους στο

παρελθόν [7], εξακολουθεί να υφίσταται και στην περίπτωση της επεξεργασίας ιδιαίτερα όξινων υγρών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων.

VI.1.1.2.1.2 Στερεό Υπόλειμμα – XRD & Μεταβολή Βάρους

Η ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου στερεού υπολείμματος του πιο αποτελεσματικού συστήματος (BFPF1/2.5), ως προς την απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων, που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ (ΣΧΗΜΑ VI.3) απέδειξε τη συνεισφορά του περιεχόμενου CaO (απουσία σε αντίθεση με το περιεχόμενο CaO που παρατηρείται κατά την ορυκτολογική σύσταση της αρχικής ιπτάμενης τέφρας) και συγκεκριμένα του ελεύθερου CaO (CaO_{free} : 7,07%) στην απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος. Η εμφάνιση ένωσης θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) καθώς και η αυξημένη παρουσία ανυδρίτη (CaSO_4 – Anhydrite) σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα (βλ. ΣΧΗΜΑ VI.2) επιβεβαιώνει τη δέσμευση θεικών ιόντων μέσω μηχανισμού καταβύθισης ο οποίος στις επικρατούσες συνθήκες του συγκεκριμένου συστήματος επεξεργασίας οδηγεί στο σχηματισμό των δύο συγκεκριμένων μορφών θεικού ασβεστίου.



ΣΧΗΜΑ VI.3: ΣΤΕΡΕΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ (BFPF1/2.5)– ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

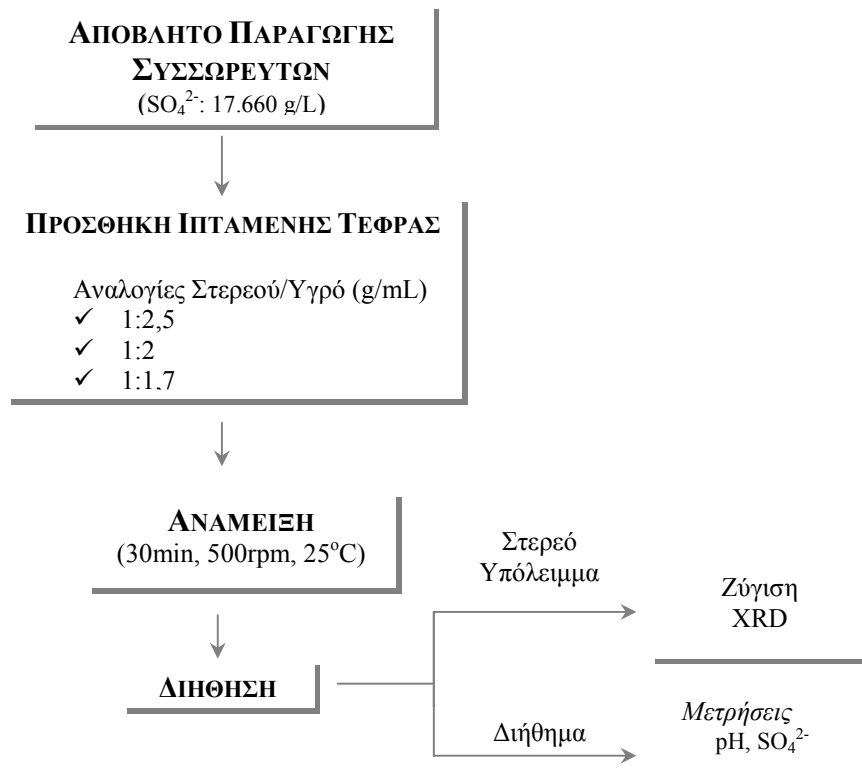
Σημαντικά αυξημένο είναι το βάρος του τελικού στερεού των πέντε συστημάτων επεξεργασίας σε σχέση με την αρχικά χρησιμοποιούμενη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (ΠΙΝΑΚΑ VI.4), σε ποσοστά μεταξύ 19,80% και 36,23% αυξανόμενης της αρχικά χρησιμοποιούμενης ποσότητας υλικού και της επιτυγχάνομενης απομείωσης της συγκέντρωσης θεικών ιόντων. Ειδικά για την περίπτωση του συστήματος επεξεργασίας κατά το οποίο επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη και σχετικά πιο ικανοποιητική δέσμευση θεικών (BFPF1/2.5), η αύξηση βάρους που παρατηρείται ξεπερνά το 35% αποτελεί ένα σημείο αρχικού προβληματισμού στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους». Σε πρακτικό επίπεδο, ενδεχόμενες σημαντικά αυξημένες ποσότητες τελικού στερεού προϊόντος διεργασίας συνεπάγονται αυξημένες απαιτήσεις μεταφοράς αυτού προς τελική διάθεση.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.4: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΥΞΗΣΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
BFPF1/25	19,80
BFPF1/8.5	24,60
BFPF1/5	26,70
BFPF1/3.5	29,23
BFPF1/2.5	34,04

VI.1.1.2.2 *Ιπτάμενες Τέφρες Διαφορετικής Περιεκτικότητας CaO_{free}*

Σε συνέχεια των πρώτων ενδείξεων κατά τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας στην επεξεργασία του υγρού αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» και δεδομένης της διαθεσιμότητας ελληνικών ιπτάμενων τεφρών με διαφοροποιήσεις ως προς την περιεκτικότητα σε CaO_{free} , πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχες πειραματικές δοκιμές (υγρό απόβλητο, μεθοδολογία) με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από τον ΑΗΣ Καρδιάς και ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης.



ΣΧΗΜΑ VI.4: ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ & ΑΗΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ

Και για αυτές τις πειραματικές δοκιμές, η θερμοκρασία επεξεργασίας και η ταχύτητα ανάδευσης δεν αποτέλεσαν μεταβλητές των συστημάτων που εξετάστηκαν, για λόγους διατήρησης του προκύπτοντος δυνητικού ενεργειακού κόστους σε χαμηλά επίπεδα. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της επεξεργασίας με τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας, σύμφωνα με τα οποία η μεγαλύτερη και στοιχειωδώς ικανοποιητική απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων παρατηρήθηκε στην αναλογία 1/2.5, εξετάστηκαν τρία συστήματα για κάθε υλικό (Σχήμα VI.4), ένα για την παραπάνω αναλογία και δύο με χρήση μεγαλύτερης ποσότητας υλικού, σε σταθερές συνθήκες ανάμειξης (διάρκεια, στροφές). Με τον τρόπο αυτό επιχειρήθηκε η σύγκριση της απόδοσης δύο υλικών με διαφορετικές περιεκτικότητες σε ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (CaO_{free}), σε συνθήκες αντίστοιχες με το βέλτιστο σύστημα της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.

Όπως και για τα συστήματα επεξεργασίας με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας, ο διαχωρισμός επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος πραγματοποιήθηκε με διήθηση, ενώ οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν αφορούσαν στη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2), τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301) για την υγρή φάση, παράλληλα με τη μέτρηση του βάρους του στερεού υπολείμματος για κάθε ένα από τα εξεταζόμενα συστήματα και την εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης του παραγόμενου στερεού υπολείμματος με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X (XRD D5000 Siemens, Diffrac AT). Στους Πίνακες VI.5 και VI.6, παρουσιάζονται τα τρία συστήματα επεξεργασίας για κάθε υλικό και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (B: Συσσωρευτές (Batteries), F: Ιπτάμενη Τέφρα (Fly Ash), K: ΑΗΣ Καρδιάς (Kardia), M: ΑΗΣ Μεγαλόπολης (Megalopoli), F: Διήθηση (Filtration)).:

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.5: ΑΡΧΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ

ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)		
		1:2,5	1:2
ΚΩΔΙΚΟΣ	BFKF1/2.5	BFKF1/2	BFKF1/1.7

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.6: ΑΡΧΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ

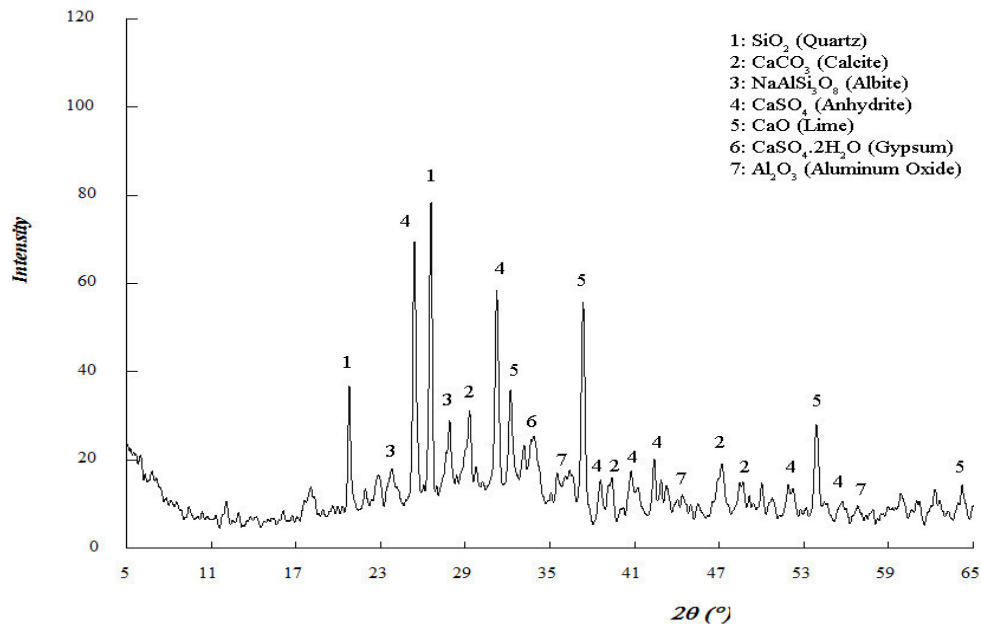
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)		
		1:2,5	1:2
ΚΩΔΙΚΟΣ	BFMF1/2.5	BFMF1/2	BFMF1/1.7

Οι παραπάνω επεξεργασίες πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο υγρό απόβλητο, ελληνικής μονάδας ανακύκλωσης/παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, με τη χαρακτηριστική υψηλή συγκέντρωση θεικών ιόντων (17,660 g/L), καθώς και τις ιδιαίτερα όξινες τιμές pH (<0,5).

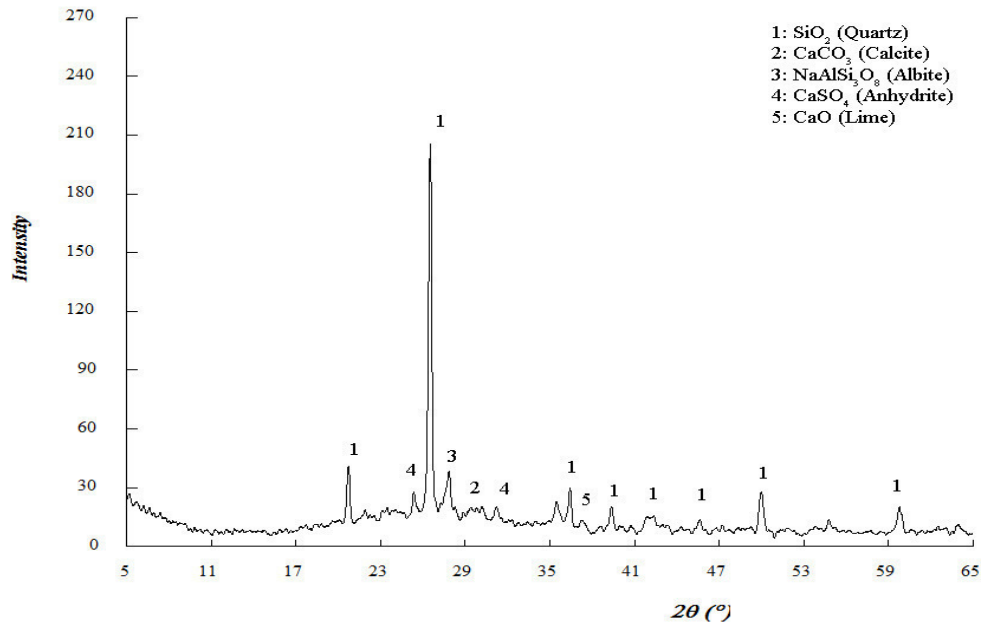
Τόσο η ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Καρδιάς όσο και εκείνη από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης αποτελούν επίσης ιπτάμενες τέφρες κατηγορίας C σύμφωνα με το ASTM C618-08a, λόγω των υψηλών ποσοστών CaO που περιέχουν (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IV.4), με τη δεύτερη να εμφανίζει σημαντικά μικρότερα ποσοστά σε σχέση με τις ιπτάμενες τέφρες από τους σταθμούς της Δυτικής Μακεδονίας.

Η ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Καρδιάς (ΣΧΗΜΑ VI.5) εμφανίζει ελάχιστες διαφορές με εκείνη της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (SiO_2 – Quartz, CaCO_3 – Calcite, CaSO_4 – Anhydrite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – Albite,

Al_2O_3 – Aluminum Oxide, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Gypsum). Σε αντίθεση με τις δύο ιπτάμενες τέφρες από τους σταθμούς της Δυτικής Μακεδονίας, το SiO_2 (Quartz) αποτελεί την κυρίαρχη ένωση στην ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης (ΣΧΗΜΑ VI.6), συνοδευόμενη από έναν αριθμό ενώσεων (CaO – Lime, CaSO_4 – Anhydrite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – Albite) χαρακτηριστικών των συγκεκριμένων προϊόντων καύσης λιγνίτη ελληνικής προέλευσης.



ΣΧΗΜΑ VI.5: ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VI.6: ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

VI.1.1.2.2.1 Υγρό Υπόλειμμα - Συγκεντρώσεις SO_4^{2-} /Μετάλλων & Τιμές pH

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θεικών ιόντων και pH, μετά την ολοκλήρωση των αναμειξών για όλα τα συστήματα επεξεργασίας, παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ VI.7.

**ΠΙΝΑΚΑΣ VI.7: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ
ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ & ΑΗΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ**

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	17,660	-	<0,5
BFKF1/2.5	7,904	55,27	5,65
BFKF1/2	7,652	56,68	7,67
BFKF1/1.7	4,347	75,37	7,84
BFMF1/2.5	8,603	51,30	3,38
BFMF1/2	8,471	52,04	3,48
BFMF1/1.7	7,438	57,87	3,50

Αντίστοιχα με τα αποτελέσματα της χρήσης ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (βλ. § VI.1.1.2.1), η τιμή του pH του συστήματος επεξεργασίας αποδεικνύεται και στην περίπτωση των δύο εξεταζόμενων ιπτάμενων τεφρών ότι αποτελεί ρυθμιστική παράμετρο και για την απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων. Σημαντικές απομειώσεις (> 70%) επιτυγχάνονται μόνο στο σύστημα, στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Καρδιάς (Αναλογία: 1:1,7). Κατά τη σύγκριση του κοινού συστήματος που εξετάστηκε και για τις τρεις ιπτάμενες τέφρες (1/2,5), γίνεται σαφές ότι η επιτυγχανόμενη απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων και οι αντίστοιχες τιμές pH του συστήματος της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Καρδιάς (55,27%, pH=3,65) και της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης (51,30%, pH=3,38) απέχουν από τα αντίστοιχα αποτελέσματα της χρήσης της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (81,37%, pH=9,26)

Ο ιδιαίτερα όξινος χαρακτήρας του υπό επεξεργασία υγρού αποβλήτου δεν επιτρέπει τη σταδιακή επιβολή του pH των δύο εξεταζόμενων ιπτάμενων τεφρών, παρά μόνο κατά τη χρήση πολύ υψηλών ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Καρδιάς. Η απόδοση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης κρίνεται μη αποδεκτή. Η απόδοση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Καρδιάς εμφανίζει τα πρώτα σχετικά ικανοποιητικά (όχι όμως αποδεκτά) αποτελέσματα κατά τη χρήση μεγάλης, αλλά μάλλον ασύμφορης, ποσότητας υλικού (1/1,7). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα απέχουν, ακόμα και από τις τελικές τιμές που επιτυγχάνονται (ΠΙΝΑΚΑ VI.2) από τη χρήση σημαντικά μικρότερης ποσότητας ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (1/2,5).

Προκειμένου να υπάρχει δυνατότητα σύγκρισης της αποτελεσματικότητας των δύο ιπτάμενων τεφρών με την ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας που εξετάστηκε αρχικά, για τις συγκεκριμένες πειραματικές δοκιμές που παρουσιάζονται μετρήσεις μετάλλων πραγματοποιήθηκαν στο υγρό υπόλειμμα της διήθησης των αντίστοιχων συστημάτων επεξεργασίας με εκείνο της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας που έγιναν μετρήσεις μετάλλων (BFPF1/2.5).

**ΠΙΝΑΚΑΣ VI.8: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ –
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ (BFKF1/2.5) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΔΕΙΓΜΑ	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	19,75	5,87	3,68	100,00	1020,00	0,81	1,60	43,75
BFKF1/2.5	13,60	0,42	0,32	0,76	252,00	0,39	0,95	12,40

**ΠΙΝΑΚΑΣ VI.9: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ –
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ (BFMF1/2.5) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

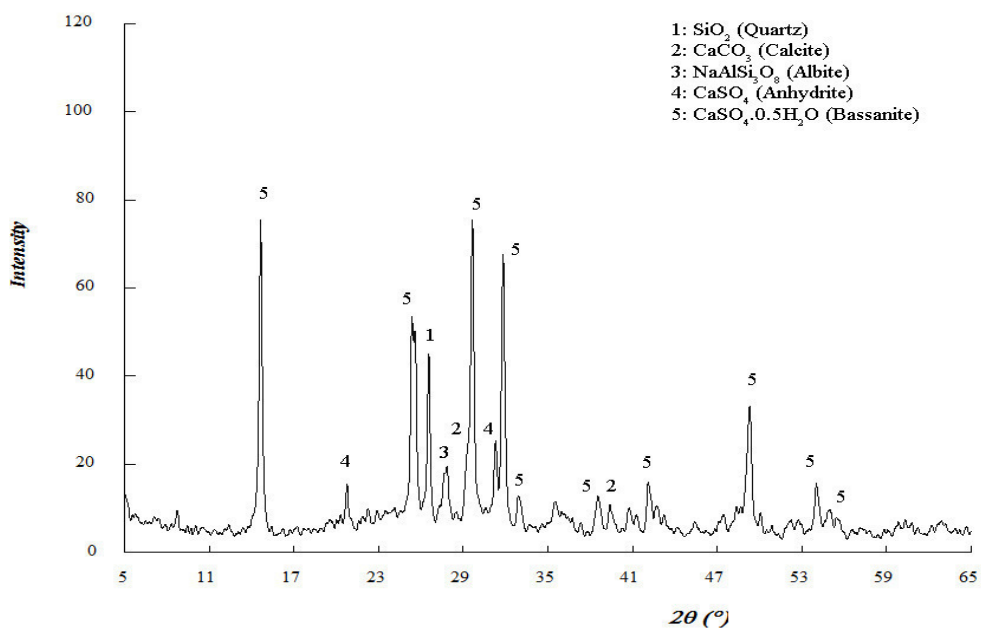
ΔΕΙΓΜΑ	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	19,75	5,87	3,68	100,00	1020,00	0,81	1,60	43,75
BFMF1/2.5	15,40	1,37	3,37	4,67	1010,00	0,51	1,14	17,20

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίδονται στον ΠΙΝΑΚΑ VI.8 (ΑΗΣ Καρδιάς) και στον ΠΙΝΑΚΑ VI.9 (ΑΗΣ Μεγαλόπολης). Δεδομένης της χαμηλής τιμής pH που επιτυγχάνεται και στα δύο αντίστοιχα συστήματα (BFPF1/2.5) των δύο ιπτάμενων τεφρών, οι δεσμεύσεις μεταλλοκατιόντων που επιτυγχάνονται για το συγκεκριμένο απόβλητο δεν είναι ικανοποιητικές, λόγω τελικών συγκεντρώσεων απαγορευτικών για ενδεχόμενη διάθεση του προκύπτοντος υγρού υπολείμματος για λιγότερα μέταλλα (ΑΗΣ Καρδιάς) ή περισσότερα μέταλλα (ΑΗΣ Μεγαλόπολης).

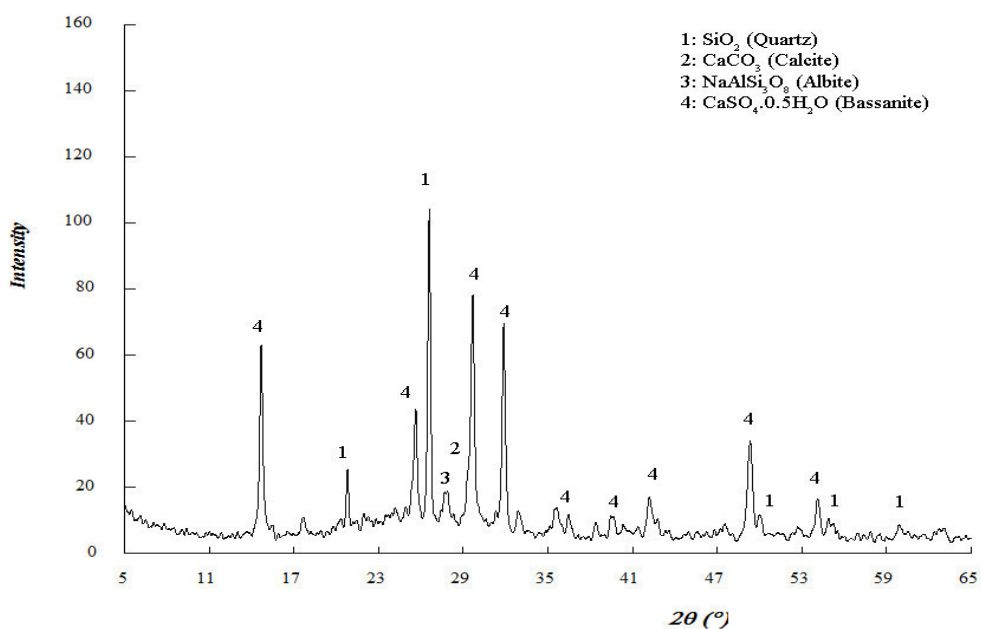
VI.1.1.2.2.2 Στερεό Υπόλειμμα – XRD & Μεταβολή Βάρους

Η ορυκτολογική σύσταση των παραγόμενων στερεών υπολειμμάτων για τα αντίστοιχα συστήματα BFKF1/2.5 και BFMF1/2.5 προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X (ΣΧΗΜΑ VI.7 & ΣΧΗΜΑ VI.8).

Αποδεικνύεται τη συνεισφορά του περιεχόμενου CaO και συγκεκριμένα του ελεύθερου CaO (απουσία σε αντίθεση με το περιεχόμενο CaO που παρατηρείται στην αρχική τέφρα) τόσο για την ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Καρδιάς (CaO_{free} : 5,33%), όσο και του ΑΗΣ Μεγαλόπολης (CaO_{free} : 1,26%) στην επιτυχανόμενη απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος. Η ταυτοποίηση νέας ένωσης θεικού ασβεστίου και για τα δύο υλικά ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) επιβεβαιώνει τη δέσμευση ιόντων θείου μέσω μηχανισμού καταβύθισης, στις επικρατούσες συνθήκες των συγκεκριμένων συστημάτων επεξεργασίας, όπως και στην περίπτωση της επεξεργασίας με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Η κυρίαρχη μορφή θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) ανιχνεύεται ακόμα και στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης, όπου οι τιμές pH που παρατηρούνται είναι χαμηλότερες, υποδηλώνοντας σε συνδυασμό με τις τιμές pH των συστημάτων των άλλων δύο ιπτάμενων τεφρών ότι ο εν λόγω μηχανισμός δέσμευσης των θεικών ιόντων δεν εξαρτάται από το όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον που δημιουργείται από τη χρήση του συγκεκριμένου στερεού παραπροϊόντος.



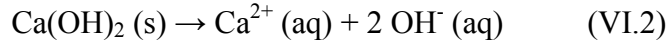
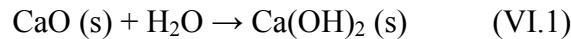
ΣΧΗΜΑ VI.7: ΣΤΕΡΕΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ
 ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ (ΒFKF1/2.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VI.8: ΣΤΕΡΕΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ
 ΤΕΦΡΑΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ (BFMF1/2.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Η ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VI.1) και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VI.2), αποτελεί

για τις ιπτάμενες τέφρες έναν από τους μηχανισμούς απελευθέρωσης ιόντων ασβεστίου σε υδατικά διαλύματα, στην οποία οφείλονται και οι αλκαλικές τιμές pH που συνδέονται με το συγκεκριμένο υλικό [1].



Αυξημένο είναι το βάρος του τελικού στερεού των συστημάτων και για τα δύο είδη ιπτάμενων τεφρών σε σχέση με την αρχικά χρησιμοποιούμενη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (ΠΙΝΑΚΑ VI.10). Συγκεκριμένα, οι αυξήσεις βάρους είναι μεγαλύτερες για τα συστήματα της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Καρδιάς, όπου και οι απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων ήταν αντίστοιχα πιο μεγάλες σε σχέση με τα συστήματα της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης. Σε όλες τις περιπτώσεις οι μεταβολές βάρους είναι χαμηλότερες από τις μεταβολές που σημειώθηκαν στα συστήματα της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (ΠΙΝΑΚΑ VI.3), η χρήση της οποίας είχε οδηγήσει όμως σε αρκετά πιο αυξημένες απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.10: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ
ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ & ΑΗΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΥΞΗΣΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
BFKF1/2.5	8,00
BFKF1/2	11,59
BFKF1/1.7	21,84
BFMF1/2.5	7,98
BFMF1/2	8,92
BFMF1/1.7	17,12

VI.1.1.3 Συμπεράσματα Προσέγγισης

Ο σχεδιασμός μίας μεθόδου αποτελεσματικής επεξεργασίας του αρχικά διαθέσιμου υγρού αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, η οποία να εμπεριέχει δυνατότητες εξοικονόμησης, ως αποτέλεσμα της χρήσης ενός βιομηχανικού παραπροϊόντος χαμηλού κόστους ως μέσο επεξεργασίας οδήγησε στην αρχική εξέταση της συγκεκριμένης προσέγγισης.

Η επιλογή της χρησιμοποίησης της ιπτάμενης τέφρας ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων προέκυψε τόσο λόγω των αξιόλογων αποτελεσμάτων δέσμευσης μεταλλοκατιόντων που έχουν αναφερθεί κατά τη χρήση του υλικού για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (βλ. § IV.2.2.2.1.3), όσο και των θετικών ενδείξεων σε σχέση με τη δυνατότητα δέσμευσης ανιόντων (βλ. § IV.2.2.3.1.1).

Δεδομένου ότι η σκοπιμότητα των συγκεκριμένων πειραματικών δοκιμών περιοριζόταν στην εξέταση της γενικής συμπεριφοράς αυτού του υλικού ως προς την απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων και στην επιβεβαίωση ή μη της επιθυμητής συμπεριφοράς δέσμευσης που επέδειξε σε δοκιμές δέσμευσης μεταλλοκατιόντων, οι χρησιμοποιούμενες (αυξημένες) ποσότητες σε αυτές τις δοκιμές εξετάστηκαν αντίστοιχα για την αρχικά διαθέσιμη ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Οι απομειώσεις που

παρατηρήθηκαν στο εξεταζόμενο σημαντικά επιβαρυνμένο υγρό απόβλητο παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (SO_4^{2-} : 17.66 g/L, $\text{pH} < 0.5$) ήταν σημαντικές, ξεπερνώντας το 80% στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, για το οποίο διαπιστώθηκαν οι πρώτες ενδείξεις επιβολής του pH του υλικού.

Για το ίδιο σύστημα επεξεργασίας, παρατηρήθηκαν πολύ ικανοποιητικές απομειώσεις στη συγκέντρωση των περιεχόμενων στο αρχικό απόβλητο μετάλλων, επιβεβαιώνοντας παλαιότερες αντίστοιχες μελέτες για την συγκεκριμένη συμπεριφορά του υλικού [7] και για την περίπτωση της επεξεργασίας ενός ιδιαίτερα όξινου υγρού αποβλήτου με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων.

Η υψηλή περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας σε CaO και η ανίχνευση μίας πρωτοεμφανιζόμενης μορφής θειικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite), σε συνδυασμό με την παρατηρούμενη αύξηση της παρουσίας του ανυδρίτη (CaSO_4) αποτέλεσαν σημαντικές ενδείξεις για τη δέσμευση θειικών ιόντων κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης. Η περαιτέρω επιβεβαίωση αυτού του μηχανισμού οδήγησε στην πειραματική εξέταση της συμπεριφοράς δύο επιπρόσθετων ελληνικών ιπτάμενων τεφρών διαφορετικής (μικρότερης) περιεκτικότητας σε CaO_{free} (ΑΗΣ Καρδιάς και ΑΗΣ Μεγαλόπολης) σε αντίστοιχα συστήματα επεξεργασίας του ίδιου υγρού αποβλήτου, με χρήση ποσότητας υλικού ίσης και μεγαλύτερης του αποτελεσματικότερου συστήματος ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας.

Οι απομειώσεις θειικών ιόντων που παρατηρήθηκαν στα εξεταζόμενα συστήματα της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας με τις μέγιστες απομειώσεις να είναι χαρακτηριστικά μικρότερες στα συστήματα της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης (BFMF1/1.7: 57.87%), του υλικού με την μικρότερη περιεκτικότητα σε CaO_{free} , ενώ σε κανένα από τα δύο υλικά δεν παρατηρείται pH συστήματος επεξεργασίας στα επίπεδα του βέλτιστου συστήματος της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (BFKF1/1.7: 7,84, BFMF1/1.7: 3,50).

Ως αποτέλεσμα κυρίως των παραπάνω χαμηλών τιμών pH που επιτυγχάνονται, οι απομειώσεις μετάλλων που παρατηρούνται είναι σημαντικά χαμηλότερες από τις τιμές του αντίστοιχου συστήματος επεξεργασίας της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Αναλογικά, για το σύστημα επεξεργασίας με τη χαμηλότερη τιμή pH (ΑΗΣ Μεγαλόπολης), η δέσμευση μεταλλοκατιόντων διατηρείται σε χαμηλότερα επίπεδα.

Ορυκτολογικά, στην περίπτωση και των συστημάτων των δύο τελευταίων ελληνικών ιπτάμενων τεφρών, η ταυτοποίηση της ένωσης θειικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) στα στερεά υπολείμματα σε συνδυασμό με την ελάττωση του περιεχόμενου οξειδίου του ασβεστίου (CaO) επιβεβαιώνουν τη συμμετοχή τόσο του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_{free}) στη δέσμευση των θειικών ιόντων μέσω μηχανισμού καταβύθισης που φαίνεται να επικρατεί.

Με βάση τα παραπάνω, ενδεχόμενη περαιτέρω πειραματική εξέταση της ιπτάμενης τέφρας για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με υψηλές τιμές θειικών ιόντων θα περιλαμβάνει τη χρήση μόνο υλικού από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας ή αντίστοιχού του.

VI.1.2 ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΜΟ ΠΡΟΪΟΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

VI.1.2.1 Αρχή Προσέγγισης

Οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων, όπως αυτές παρουσιάστηκαν στην παρούσα διατριβή (Κεφάλαιο III), όπως η εξουδετέρωση στην περίπτωση των αποβλήτων παραγωγής συσσωρευτών και κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών, οι διορθωτικές και οι μέθοδοι περιορισμού στα απόβλητα εξορυκτικών διεργασιών, ή οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας των οργανικών αποβλήτων, στοχεύουν κυρίως αποκλειστικά στην τελική διάθεση εκροών

εντός των υφιστάμενων νομοθετικών ορίων. Αρκετά περιορισμένες είναι οι περιπτώσεις εφαρμοζόμενων μεθόδων επεξεργασίας, των οποίων ο αποτελεσματικός σχεδιασμός, ως προς τις τελικές τιμές σε σχέση με τα θεσμοθετημένα όρια, περιλαμβάνει εναλλακτικές διατήρησης του δυνητικού κόστους σε χαμηλά επίπεδα μέσω της εκμετάλλευσης των ρευμάτων εξόδου τους. Χαρακτηριστικές είναι οι περιπτώσεις της ανάκτησης και ανακύκλωσης διαλύματος θειικού οξέος κατά την κατεργασία μεταλλικών επιφανειών, καθώς και η αγροτική χρήση των υγρών αποβλήτων της παραγωγής γεωργικής αλκοόλης κατά τη ζύμωση μελάσας.

Κατά την βιβλιογραφική εξέταση των εν λόγω μεθόδων επεξεργασίας, παρατηρήθηκε ότι οι δυνατότητες εξοικονόμησης κόστους εξαντλούνταν στις εναλλακτικές εκμετάλλευσης των δεδομένων προϊόντων τους, χωρίς η εκμεταλλευσιμότητα αυτή να αποτελεί το πρωταρχικό γνώμονα σχεδιασμού τους. Αυτή ακριβώς η τοποθέτηση αποτέλεσε την αρχή της πρώτης προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Συγκεκριμένα:

Η δέσμευση των θειικών ιόντων σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα, ανόργανης και οργανικής φύσης, μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση κατάλληλων χημικών μέσων, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται παραγωγή υγρής εκροής κατάλληλης προς διάθεση, σύμφωνα με τα σχετικά νομοθετικά όρια, αλλά παράλληλα και ενός στερεού υπολείμματος υψηλής καθαρότητας, η οποία να καθιστά εφικτή την περαιτέρω εμπορική του εκμετάλλευση

Δεδομένης της διαθεσιμότητας νέου δείγματος υγρού αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, στη συνέχεια της παρούσας διατριβής, η εξέταση της εφαρμοσιμότητας της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» βασίστηκε στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του εν λόγω αποβλήτου (βλ. § V.1.1.2). Συγκεκριμένα, αν και ο κεντρικός στόχος της μεθόδου επεξεργασίας προς εφαρμογή ήταν η μείωση των ιδιαίτερα αυξημένων συγκεντρώσεων θειικών ιόντων (13,374 g/L), προσοχή δόθηκε και στη δυνατότητα ελάττωσης και κάποιων από τα περιεχόμενα μέταλλα, των οποίων τα επίπεδα ήταν εξίσου υψηλά (Fe, Zn, Cu, Pb).

Κατά συνέπεια, στόχο αποτέλεσε η επιλογή του κατάλληλου μέσου, με το οποίο θα ήταν εφικτή η επιλεκτική κατά στάδια ή η μη ταυτόχρονη δέσμευση των δύο παραπάνω παραμέτρων, στα πλαίσια μίας μεθόδου, στην εξέλιξη της οποίας θα μπορούσε να επιτευχθεί η τελική παραγωγή ενός εκμεταλλεύσιμου προϊόντος, χωρίς την εμφάνιση προσμείξεων που θα αποδίδονταν στην παρουσία μετάλλων. Λόγω της σημαντικής παρουσίας διαφορετικών μετάλλων στο προς επεξεργασία απόβλητο, η προσπάθεια παραγωγής εκμεταλλεύσιμου τελικού προϊόντος εστιάστηκε στην παραγωγή ενός θειικού άλατος υψηλής καθαρότητας, απαλλαγμένου δηλαδή από ανεπιθύμητες προσμίξεις μετάλλων. Μεταξύ των μεθόδων δέσμευσης ανιόντων που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο IV της παρούσας διατριβής, η χημική καταβύθιση φάνηκε να αποτελεί την πλέον δόκιμη μέθοδο, η οποία θα μπορούσε να ανταποκριθεί άμεσα στις απαιτήσεις της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», δεδομένου του χαρακτήρα και των μέσων που συνδέονται με τις υπόλοιπες (Προσρόφηση, Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση, Οξειδωση).

VI.1.2.1.2 Υδροξείδιο Ασβεστίου

Το κριτήριο επιλογής του κατάλληλου μέσου καταβύθισης, όπως αυτό δίνεται παραπάνω, οδήγησε στον εξ αρχής αποκλεισμό της καταβύθισης υδροξειδίων με βάση το ασβέστιο, του ευρέως χρησιμοποιούμενου μέσου επεξεργασίας τέτοιων υγρών αποβλήτων (βλ. § IV.1.2.2.1.1), λόγω των χαμηλών επιπέδων διαλυτότητας με τα οποία συνδέονται τα άλατα ασβεστίου και τα υδροξείδια των μετάλλων. Τα επίπεδα αυτά θα οδηγούσαν σε ανεξέλεγκτη, ίσως ταυτόχρονη, καταβύθιση τόσο των θειικών ιόντων, λόγω της παρουσίας του ασβεστίου, όσο και των περιεχομένων στο απόβλητο μετάλλων, με τη μορφή υδροξειδίων, καθώς και σε αδύνατο, ή τουλάχιστον ασύμφορο, διαχωρισμό του παραγόμενου υλικού, προκειμένου η όλη διεργασία να οδηγεί στην παραγωγή ενός εμπορικά εκμεταλλεύσιμου προϊόντος.

VI.1.2.1.2 Ανθρακικό Νάτριο

Για τους λόγους που παρουσιάζονται παραπάνω, το ζητούμενο υλικό αναζητήθηκε αρχικά μεταξύ των μέσων που χρησιμοποιούνται στην ανθρακική καταβύθιση, δεδομένου ότι οι διαλυτότητες των ανθρακικών αλάτων βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα έναντι εκείνων των υδροξειδίων των μετάλλων και των θειούχων αλάτων μετάλλων (βλ. § IV.1.2.2.3), καθώς και του ότι το κόστος που συνεπάγεται η χρήση τους διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα σε σχέση με το αντίστοιχο κατά την καταβύθιση υδροξειδίων. Για τους λόγους που αναφέρθηκαν και για την περίπτωση της χρήσης υδροξειδίου του ασβεστίου, αποκλείστηκε στη συνέχεια η χρήση ανθρακικού άλατος με βάση το ασβέστιο.

Στα πρώτα βήματα της εξέτασης εφαρμοσιμότητας της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», ο πρώτος θεωρητικός προβληματισμός αφορούσε τη χρήση ανθρακικού νατρίου στα υγρά απόβλητα παραγωγής συσσωρευτών. Η ελκυστικότητα του ενδεχόμενου χρήσης του συγκεκριμένου μέσου προέκυψε από το πιθανό τελικό προϊόν που θα μπορούσε να παραληφθεί, το στερεό θειικό νάτριο, ένα μέσο με κύριες εφαρμογές στις βιομηχανίες παραγωγής απορρυπαντικών, κυρίως απορρυπαντικών ρούχων σε σκόνη και επεξεργασίας υφασμάτων, ως μέσο διαχωρισμού οργανικών ρυπαντών, καθώς και στους κλάδους της χαρτοβιομηχανίας και της υαλοργάνης [2].

Αρχικά, η χρήση του συγκεκριμένου μέσου παρουσιάστηκε ως αρκετά ενδιαφέρουσα, δεδομένου του διπλού ρόλου που θα μπορούσε να παίξει αυτό το μέσο, οδηγώντας εν δυνάμει σε ένα εκμεταλλεύσιμο τελικό προϊόν. Η επεξεργασία του υγρού αποβλήτου με τις υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων, καθώς και τις αυξημένες περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα, με τη χρήση ενός διαλύματος ανθρακικού νατρίου, θα μπορούσε να αποφέρει την αρχική δέσμευση των τελευταίων με τη μορφή ανθρακικών αλάτων, μέσω ενός μηχανισμού καταβύθισης, δεδομένης και της μικρής διαλυτότητάς τους. Παράλληλα, η δέσμευση των θειικών ιόντων αναμενόταν να μην λάβει χώρα σε αυτό το στάδιο, ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης θειικών ιόντων και ιόντων νατρίου, λόγω της σχετικά μεγάλης διαλυτότητας του θειικού νατρίου.

Σε μία τέτοια περίπτωση, με την βέλτιστη προϋπόθεση ότι οι κατάλληλες αναλογίες των δύο φάσεων (αποβλήτου/μέσου επεξεργασίας) θα μπορούσαν να επιτευχθούν, σε συνδυασμό με την επίτευξη βέλτιστων συνθηκών επεξεργασίας (ταχύτητα ανάδευσης, χρόνος επεξεργασίας και θερμοκρασία), ένα τέτοιο σύστημα επεξεργασίας θα οδηγούσε αφενός στην δέσμευση των ανεπιθύμητων, για τη συγκεκριμένη προσέγγιση, περιεχόμενων μετάλλων αλλά και στην παραλαβή ενός υγρού προϊόντος, διάλυμα θειικού νατρίου. Όμως, ο αναπόφευκτος τρόπος παραλαβής ενός τέτοιου προϊόντος, η εξάτμιση για την απομάκρυνση της υγρής φάσης, αποτέλεσε αποθαρρυντικό παράγοντα για την περαιτέρω πειραματική εξέταση της συγκεκριμένης μεθόδου. Σε περίπτωση που τα πειραματικά αποτελέσματα ενός τέτοιου συστήματος επεξεργασίας προέκυπταν ενθαρρυντικά, το ενεργειακό κόστος που θα εμπειρείχε το στάδιο της παραλαβής του τελικού προϊόντος θα προσέδιδε στη μέθοδο χαρακτηριστικά που θα αναιρούσαν την θεωρητική βάση της προσέγγισης, δηλαδή της αποτελεσματικότητάς της σε συνδυασμό με τη μικρότερη δυνατή επιβάρυνση σε όρους κόστους.

VI.1.2.1.3 Καυστικό Νάτριο – Υδροξείδιο Βαρίου

Η αρχική απόρριψη της περαιτέρω πειραματικής εξέτασης της χρήσης τόσο του υδροξειδίου του ασβεστίου, λόγω της αναμενόμενης ανεξέλεγκτης καταβύθισης των θειικών ιόντων αλλά και των περιεχόμενων μετάλλων στο εξεταζόμενο υγρό απόβλητο, όσο και του ανθρακικού νατρίου, με το οποίο είναι δυνατό να επιτευχθεί η ταυτόχρονη δέσμευση των τελευταίων και η απομόνωση των θειικών ιόντων, με την παραλαβή, όμως, του τελικού προϊόντος να καθιστά τη μέθοδο ασύμφορη, είχε ως αποτέλεσμα την εκμετάλλευση των συγκεκριμένων συμπερασμάτων και για τα δύο μέσα στον αρχικό σχεδιασμό μίας εναλλακτικής μεθόδου επεξεργασίας.

Καυστικό Νάτριο. Η δυνατότητα διατήρησης των θεικών ιόντων σε διάλυση με τη χρήση ενός μέσου με βάση το νάτριο, ως αποτέλεσμα της σχετικά υψηλής διαλυτότητας του θειικού νατρίου, σε συνδυασμό με την επίτευξη ταυτόχρονης και επαρκούς δέσμευσης των υποψήφιων ανεπιθύμητων προσμειξέων, δηλαδή των μετάλλων, μέσω ενός ικανού μηχανισμού καταβύθισης, θα μπορούσε να επιτρέψει τη διαθεσιμότητα των θεικών ιόντων σε ένα επόμενο στάδιο παραλαβής τους. Η καταβύθιση υδροξειδίων και τα πλεονεκτήματα αυτής έναντι της καταβύθισης ανθρακικών αλάτων, όπως οι μικρότερες διαλυτότητες υδροξειδίων μετάλλων έναντι των αντίστοιχων ανθρακικών αλάτων και οι ελάχιστοι χρόνοι παραμονής (βλ. § IV.1.2.2), οδήγησαν στην επιλογή του καυστικού νατρίου ως του πλέον κατάλληλου μέσου για το σκοπό αυτό.

Θεικό Βάριο. Έχοντας θεωρητικά πετύχει τόσο την δέσμευση των περιεχόμενων μετάλλων στο υγρό απόβλητο και την ταυτόχρονη διαθεσιμότητα των θεικών ιόντων, ένα δεύτερο στάδιο της μεθόδου επεξεργασίας θα έπρεπε να περιλαμβάνει την παραλαβή των τελευταίων μέσω της παραγωγής ενός περαιτέρω εκμεταλλεύσιμου θειικού άλατος. Βασικά κριτήρια για την επιλογή του αποτέλεσαν οι πολύ μικρές τιμές διαλυτότητας, καθώς και οι εν δυνάμει εφαρμογές του, καθιστώντας το «εκμεταλλεύσιμο». Το τελικό προϊόν που κάλυπτε σε μεγαλύτερο βαθμό αυτές τις προϋποθέσεις είναι το θειικό βάριο. Πρόκειται για ένα υλικό με ελάχιστη διαλυτότητα στο νερό και σημαντικές εφαρμογές, όπως οι πολλών ειδών επικαλύψεις, τα πληρωτικά σε πλαστικά και κεραμικά, οι κολλητικές ουσίες, οι αφροί ουρεθάνης, τα θερμομονωτικά και ηχομονωτικά υλικά. Η ιδιότητά του να παραμένει αδιαπέραστο στην ακτινοβολία έχει επιπλέον οδηγήσει στην ευρεία χρήση του στη διαγνωστική ιατρική, κατά τη χρήση ακτίνων X [5].

VI.1.2.2 Δοκιμές Επεξεργασίας – Αποτελέσματα

Στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», η μέθοδος που αρχικά εξετάστηκε πειραματικά περιελάμβανε ένα στάδιο προεπεξεργασίας, το οποίο θα εξασφάλιζε τη διαθεσιμότητα της μέγιστης δυνατής ποσότητας θεικών ιόντων και επομένως τελικού προϊόντος, ένα πρώτο στάδιο δέσμευσης ανεπιθύμητων για το τελικό προϊόν προσμειξέων και ένα δεύτερο στάδιο παραλαβής των διαθέσιμων θεικών ιόντων και του τελικού προϊόντος.

VI.1.2.2.1 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H_2O_2)

Η διερεύνηση του βαθμού διαθεσιμότητας των θεικών ιόντων σε ένα απόβλητο προερχόμενο από διεργασίες που εμπεριέχουν τη χρήση διαλυμάτων θεικού οξέος (ηλεκτρολυτών) και η αποφυγή διατήρησης άλλων ιόντων με βάση το θείο (κυρίως θειώδη προερχόμενα από τη μονάδα επεξεργασίας όξινων αερίων της εγκατάστασης) κατά την πειραματική εξέλιξη της εξεταζόμενης μεθόδου, οδήγησε στη χρήση ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου, του υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί κατά την επεξεργασία ανόργανων και οργανικών υγρών αποβλήτων (βλ. § IV.4.2.2.1.1) και συγκεκριμένα με σκοπό την οξείδωση ενώσεων θείου προς θειικά ιόντα [3].

Εξετάστηκε η περιεκτικότητα του διαθέσιμου δείγματος αποβλήτου σε θειικά ιόντα μετά την προσθήκη μικρής ποσότητας (2-3 ml) διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (30% κ.β.), σε σύγκριση με την αρχική περιεκτικότητα που είχε μετρηθεί (βλ. ΠΙΝΑΚΑ V.11).

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων (EN 196.2) μετά την προσθήκη του οξειδωτικού μέσου και η αυξημένη κατά 2,28 g/L συγκέντρωσή τους στο εξεταζόμενο απόβλητο απέδειξαν την αρχική υπόθεση της μη εξαρχής διαθεσιμότητας των ιόντων θείου με τη μορφή θειικών ιόντων σε αυτό. Ως αποτέλεσμα, η εισαγωγή του συγκεκριμένου σταδίου προεπεξεργασίας, πριν την κυρίως επεξεργασία του υγρού αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, κρίθηκε απαραίτητη προκειμένου η μεγαλύτερη δυνατή διαθεσιμότητα των θεικών ιόντων να επιτρέψει τη μεγαλύτερη

θεωρητικά δυνατή παραγωγή τελικού προϊόντος (θειικό βάριο), βελτιστοποιώντας δυνητικά την απόδοση της μεθόδου, στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.11: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - H_2O_2

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H_2O_2)
SO_4^{2-} (g/L)	13,374	15,648

VI.1.2.2.2 Σύστημα $\text{NaOH} - \text{Ba}(\text{OH})_2$

Οι πρώτες πειραματικές δοκιμές της νέας μεθόδου επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το ΣΧΗΜΑ VI.9.

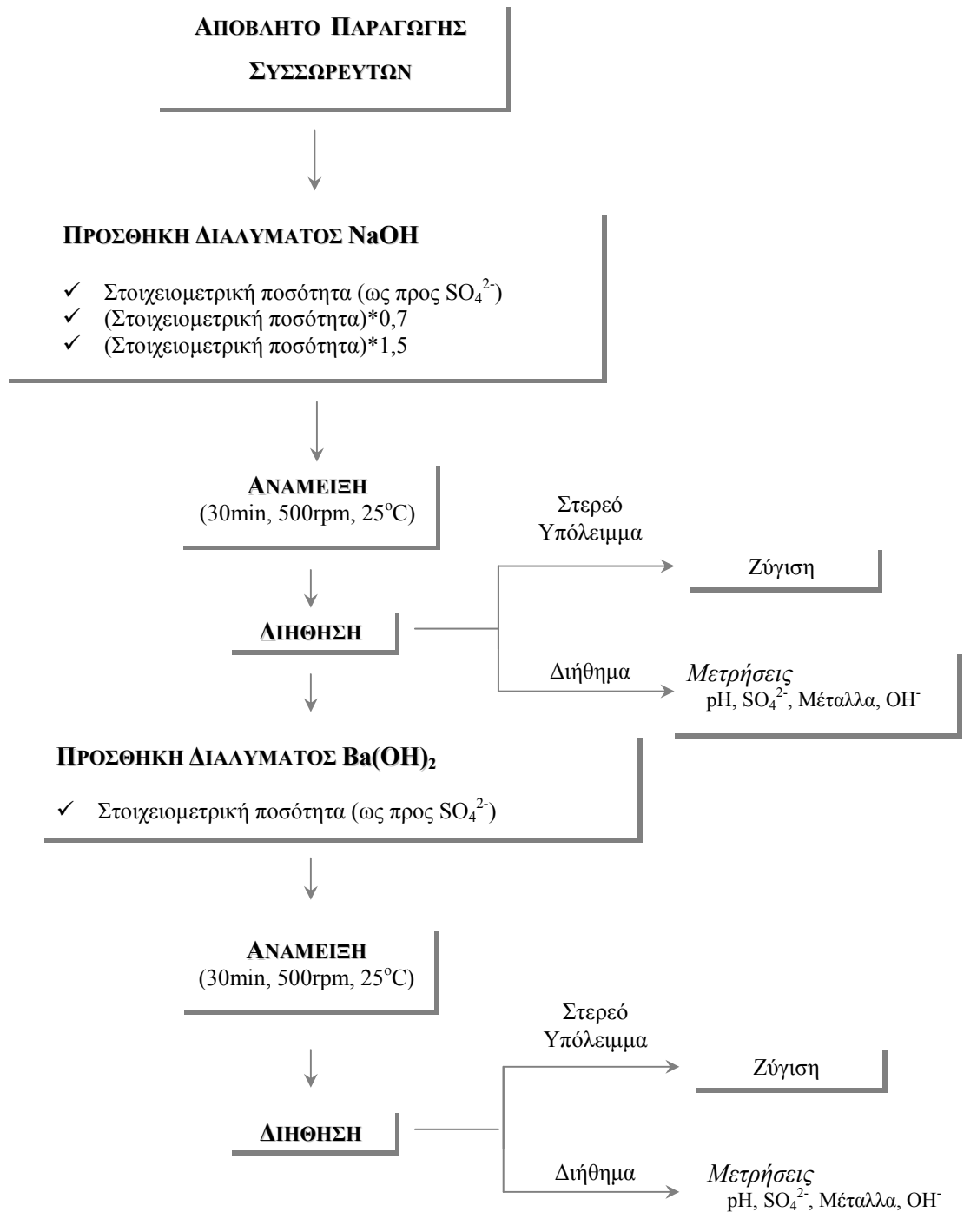
Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τρία συστήματα, σε κάθε ένα από τα οποία η ποσότητα του αποβλήτου προς επεξεργασία ήταν 100ml. Το πρώτο στάδιο (δέσμευση των ανεπιθύμητων για το τελικό προϊόν προσμείξεων) πραγματοποιούνταν με την προσθήκη 50ml διαλύματος καυστικού νατρίου και ανάμειξη του συστήματος σε σταθερές συνθήκες (Θερμοκρασία περιβάλλοντος, Διάρκεια: 30min, Στροφές: 500rpm). Ο διαχωρισμός υγρής (θειικά ιόντα θεωρητικά εν διαλύσει) και στερεής φάσης (θεωρητικά καταβυθισμένα υδροξειδία μετάλλων) έλαβε χώρα με διήθηση. Οι έλεγχοι του πρώτου σταδίου περιελάμβαναν τη ζύγιση του στερεού υπολείμματος, καθώς και τον ποσοτικό έλεγχο της προκύπτουσας εκροής ως προς τις παραμέτρους: SO_4^{2-} (EN 196.2), pH (Hanna Instruments, pH 301), Μέταλλα (prEN 13657) και OH^- (Φαινολοφθαλεΐνη, HCl 0,1N).

Το δεύτερο στάδιο (παραλαβή των διαθέσιμων θεικών ιόντων και του τελικού προϊόντος) πραγματοποιούνταν με την προσθήκη 50ml διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου και ανάμειξη του συστήματος σε σταθερές συνθήκες (Θερμοκρασία περιβάλλοντος, Διάρκεια: 30min, Στροφές: 500rpm). Ο διαχωρισμός υγρής (θεωρητικά μη καταβυθισμένα θειικά ιόντα) και στερεής φάσης (θεωρητικά καταβυθισμένο θειικό βάριο) έλαβε χώρα με διήθηση. Οι έλεγχοι του δεύτερου σταδίου, σε αντιστοιχία με αυτούς του πρώτου σταδίου, περιελάμβαναν τη ζύγιση του στερεού υπολείμματος, καθώς και τον ποσοτικό έλεγχο της προκύπτουσας εκροής ως προς τις παραμέτρους: SO_4^{2-} , pH, Μέταλλα και OH^- .

Η διατήρηση σε χαμηλά επίπεδα του προκύπτοντος δυνητικού ενεργειακού κόστους από την ενδεχόμενη εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου αποτέλεσε τον κύριο λόγο αποφυγής της επιλογής της θερμοκρασίας επεξεργασίας και της ταχύτητας ανάδευσης ως μεταβλητές του συστήματος. Επιπρόσθετα, η εξέταση μεγαλύτερων χρόνων επεξεργασίας (ανάδευσης) απορρίφθηκαν, ως ασύμφωρες σε σχέση με τον συνολικό απαιτούμενο χρόνο παραλαβής του τελικού εκμεταλλεύσιμου προϊόντος, δεδομένης και της εξέλιξης δύο σταδίων, ο οποίος θα ήταν προτιμότερο να μην παρατείνεται σημαντικά. Η μόνη μεταβλητή που εξετάστηκε ήταν η ποσότητα των χρησιμοποιούμενων χημικών μέσων. Η εξέταση της αποτελεσματικότητας του συστήματος σε ποσότητα υδροξειδίου του βαρίου πέρα από τη στοιχειομετρική, σε σχέση με τα περιεχόμενα θειικά ιόντα στο απόβλητο, θεωρήθηκε επίσης μη ελκυστική, λόγω του ρίσκου ενδεχόμενης «μόλυνσης» του τελικού στερεού προϊόντος με μη αντιδρών υδροξείδιο του βαρίου (σε περίπτωση χρησιμοποιούμενης περίσσειας), καθώς και πιθανής μη επαρκούς δέσμευσης των διαθέσιμων θεικών ιόντων (σε περίπτωση χρήσης ποσότητας υδροξειδίου του βαρίου μικρότερης της στοιχειομετρικής).

Έτσι, η προστιθέμενη ποσότητα καυστικού νατρίου, δηλαδή η αναλογία NaOH προς SO_4^{2-} , αποτέλεσε τη μεταβλητή που επιλέχθηκε για την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος. Επιλέχθηκαν τρεις διαφορετικές αναλογίες σε σχέση με τη στοιχειομετρία (βάση αναφοράς: θειικά ανιόντα αποβλήτου): (Χρησιμοποιούμενη Ποσότητα)/(Στοιχειομετρία) = 0,7, 1,0 και 1,5. Ακολούθως

παρουσιάζονται τα τρία συστήματα επεξεργασίας και οι κωδικοποιημένες ονομασίες των δειγμάτων που προέκυψαν από κάθε στάδιο επεξεργασίας:



ΣΧΗΜΑ VI.9: ΠΡΩΤΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΧΡΗΣΗ NaOH-Ba(OH)₂

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.12: ΑΡΧΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΧΡΗΣΗ NaOH-Ba(OH)₂

	ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ / ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ		
NaOH	0,7	1,0	1,5
ΚΩΔΙΚΟΣ	BNAN0.7/1	BNAN1.0/1	BNAN1.5/1
Ba(OH)₂	1,0	1,0	1,0
ΚΩΔΙΚΟΣ	BBAN0.7/1	BBAN1.0/1	BBAN1.5/1

VI.1.2.2.2.1 Προσθήκη NaOH

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θεικών ιόντων και pH, μετά την ολοκλήρωση του πρώτου σταδίου (NaOH), για τα τρία συστήματα που αρχικά εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ VI.13.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.13: ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH) – ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	15,648	1,51
BNAN0.7/1	8,037	9,64
BNAN1.0/1	10,161	12,43
BNAN1.5/1	10,383	12,90

Η αναμενόμενη συγκέντρωση θεικών ιόντων του συστήματος κατά το πρώτο στάδιο, αναμένεται να ανέρχεται σε 10,432 g/L. Οι συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που μετρήθηκαν στο πρώτο στάδιο των τριών συστημάτων επεξεργασίας επιβεβαιώνουν τη σκοπιμότητα του εν λόγω σταδίου (διατήρηση θεικών ιόντων σε διάλυση) για τα συστήματα, στα οποία ο λόγος του μέσου με τη στοιχειομετρία των θεικών ιόντων στο απόβλητο είναι ίση ή μεγαλύτερη του 1.

Στην περίπτωση του συστήματος με τον μικρότερο λόγο (BNAN0.7/1), όπως ήταν αναμενόμενο, η συγκέντρωση των θεικών ιόντων μετρήθηκε μικρότερη της αναμενόμενης. Λαμβάνοντας υπόψη και τις ισχυρά αλκαλικές τιμές pH που παρατηρούνται, η καταβύθιση μέρους και των θεικών ιόντων με τη μορφή θεικών αλάτων μετάλλων (κυρίως τριθενούς σιδήρου) χαρακτηρίζεται αναπόφευκτη. Αν και η απομείωση θεικών ιόντων, στην περίπτωση του συγκεκριμένου συστήματος, παρουσιάζεται δεδομένη, η εξέτασή του σχεδιάστηκε να κριθεί υπό το πρίσμα της γενικότερης αποδοτικότητάς του, λόγω και της εξοικονόμησης που επιτυγχάνεται με τη χρήση μικρότερης ποσότητας του μέσου επεξεργασίας.

Αναφορικά με τις τιμές pH, που μετρήθηκαν στα τρία συστήματα, παρατηρείται άμεση αντιμετώπιση του πολύ όξινου χαρακτήρα του υπό εξέταση αποβλήτου με τελικές τιμές ισχυρά αλκαλικές, ιδιαίτερα για τα συστήματα λόγου μέσου προς SO₄²⁻ ίσου ή μεγαλύτερου του 1. Οι εν λόγω συνθήκες που διαμορφώνονται ευνοούν την καταβύθιση των περιεχόμενων στο απόβλητο μετάλλων με τη μορφή υδροξειδίων. Συγκεκριμένα οι

απομειώσεις που επιτυγχάνονται υπερβαίνουν το 97% σε όλα τα συστήματα (Πίνακας VI.14).

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.14: ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH) – ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	1,88	6,50	0,82	42,50	423,00	0,14	0,50	22,50
BNAN0.7/1	0,10	0,08	0,11	0,03	0,15	0,05	0,02	0,03
BNAN1.0/1	0,11	0,10	0,17	0,06	1,33	0,02	0,05	0,13
BNAN1.5/1	0,11	0,43	0,23	1,21	0,85	0,02	0,08	0,21

Δεδομένων των διαφορετικών τιμών pH οι οποίες ευνοούν την καταβύθιση υδροξειδίων των μετάλλων του αποβλήτου, τα ελάχιστα μικρότερα ποσοστά απομείωσής τους στα συστήματα BNAN1.0/1 και BNAN1.5/1, όπου οι τιμές pH που παρατηρήθηκαν ξεπερνούν το 12, η αναπόφευκτη επιβολή των ισχυρά αλκαλικών συνθηκών από την προσθήκη των διαλυμάτων NaOH, με σκοπό την ταυτόχρονη διατήρηση των αυξημένων συγκεντρώσεων θεικών ιόντων σε διάλυση, αποτελεί τον κύριο λόγο της ισχύς αντιστροφής της επιτυγχανόμενης καταβύθισής τους.

Σε κάθε περίπτωση, η απόδοση του πρώτου σταδίου της συγκεκριμένης μεθόδου επεξεργασίας φαίνεται να δικαιολογεί το σκοπό εφαρμογής της στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» και σε σχέση με την δέσμευση πιθανών ανεπιθύμητων προσμείξεων στο τελικό προϊόν, με εξαίρεση την περίπτωση του συστήματος BNAN0.7/1, όπου οι απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων είναι σημαντικές.

Η εκτενής απομείωση της συγκέντρωσης των περιεχόμενων στο απόβλητο μετάλλων επιβεβαιώνεται από το στερεό υπόλειμμα που παραλήφθηκε, τόσο σε επίπεδο οργανοληπτικών χαρακτηριστικών όσο και ποσότητας. Και στα τρία συστήματα επεξεργασίας το προκύπτον στερεό παρουσίασε καστανό χρωματισμό, χαρακτηριστικός του υδροξειδίου του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) [6], ο οποίος ήταν αναπόφευκτο να επικρατεί δεδομένης της υψηλής αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων σιδήρου στο απόβλητο και, στη συνέχεια, της καταβύθισης του μεγαλύτερου μέρους αυτών.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.15: ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH) – ΒΑΡΟΣ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΤΕΡΕΟ (g)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	-
BNAN0.7/1	0,155
BNAN1.0/1	0,240
BNAN1.5/1	0,261

Και για τα τρία συστήματα, η ποσότητα του στερεού υπολείμματος (Πίνακας VI.15), είναι μεγαλύτερη της θεωρητικά αναμενόμενης (0,081g μόνο κατά τη θεωρητική καταβύθιση του συνόλου του περιεχόμενου σιδήρου), υποδηλώνοντας πιθανή επανακαταβύθιση του καυστικού νατρίου που αρχικά προστέθηκε στα τρία συστήματα.

VI.1.2.2.2 Προσθήκη Ba(OH)₂

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θεικών ιόντων και pH, ιόντων Na, μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου σταδίου (Ba(OH)₂), για τα τέσσερα συστήματα που αρχικά εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ VI.16 (δίδονται και τα αντίστοιχα αποτελέσματα του πρώτου σταδίου για λόγους συνολικής αξιολόγησης). Σημειώνεται ότι το διάλυμα του χρησιμοποιούμενου μέσου προκύπτει από ένυδρο υδροξείδιο του βαρίου (Ba(OH)₂·8H₂O).

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.16: ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (Ba(OH)₂) – ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)	ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (%)		pH
		ΜΕΡΙΚΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ	
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	15,648	-	-	1,51
BNAN0.7/1	8,037	-	-	9,64
BNAN1.0/1	10,161	-	-	12,43
BNAN1.5/1	10,383	-	-	12,90
BBAN0.7/1	1,631	79,71	89,57	12,75
BBAN1.0/1	2,104	79,29	86,55	12,91
BBAN1.5/1	2,691	74,08	82,80	13,01

Οι συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που μετρήθηκαν κατά την ολοκλήρωση του δεύτερου σταδίου των τριών συστημάτων επεξεργασίας επιβεβαιώνουν τη σκοπιμότητα του εν λόγω σταδίου. Συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται σημαντική απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων που παρέμειναν σε διάλυση κατά το πρώτο στάδιο (προσθήκη NaOH), με αποτέλεσμα οι τελικές συγκεντρώσεις να πλησιάζουν τις σχετικές οριακές τιμές που υπαγορεύονται από τη νομοθεσία (βλ. § I.3.1 & § I.3.2). Επιπλέον, παρατηρείται μικρή μείωση της δυνατότητας του υδροξειδίου του βαρίου ως προς την ποσοστιαία απομείωση των θεικών ιόντων από το πρώτο στάδιο στο δεύτερο, σε εύρος 70-80%, αυξανόμενης της ποσότητας NaOH που χρησιμοποιείται κατά το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας. Αντίστοιχη φθίνουσα απομείωση παρατηρείται και στα συνολικά ποσοστά σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων του αποβλήτου.

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι ήδη υψηλές τιμές pH που μετρήθηκαν μετά την προσθήκη του NaOH, αυξήθηκαν εκ νέου στο δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας, οδηγώντας σε τελικές τιμές μεταξύ 12,75 και 13,00 σε όλα τα συστήματα, ανεξάρτητα από το αν οι αντίστοιχες τιμές του πρώτου σταδίου ήταν περισσότερο ή λιγότερο αλκαλικές.

Ενδείξεις απομείωσης της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων που παρέμειναν σε διάλυση κατά το πρώτο στάδιο των συστημάτων επεξεργασίας, μέσω καταβύθισης θεικού βαρίου, αποτέλεσαν αφενός ο λευκός χρωματισμός των τελικά παραληφθέντων στερεών για όλα τα συστήματα επεξεργασίας, χαρακτηριστικός του στερεού θεικού βαρίου [6], καθώς και οι ποσότητες των στερεών (ΠΙΝΑΚΑΣ VI.18), οι οποίες αντιστοιχούν στη δέσμευση θεικών ιόντων κατά το δεύτερο στάδιο των τριών συστημάτων επεξεργασίας, εκφρασμένες ως θεικό βάριο. Τα βάρη των στερεών που μετρήθηκαν δίνουν μία πρώτη εικόνα της απόδοσης των τριών συστημάτων, στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας». Δεδομένης της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας τελικού στερεού θεικού βαρίου, οι αποδόσεις των υπό εξέταση συστημάτων (ΠΙΝΑΚΑΣ VI.15) είναι 64-70%.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.17: ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (Ba(OH)₂) – ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	1,88	6,50	0,82	42,50	423,00	0,14	0,50	22,50
BNAN0.7/1	0,10	0,08	0,11	0,03	0,15	0,05	0,02	0,03
BNAN1.0/1	0,11	0,10	0,17	0,06	1,33	0,02	0,05	0,13
BNAN1.5/1	0,11	0,43	0,23	1,21	0,85	0,02	0,08	0,21
BBAN0.7/1	0,03	0,08	0,01	0,07	0,07	0,01	0,01	0,02
BBAN1.0/1	0,04	0,13	0,01	0,23	0,07	0,01	0,01	0,05
BBAN1.5/1	0,04	0,24	0,06	0,95	0,11	0,01	0,01	0,05

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.18: ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (Ba(OH)₂) – ΒΑΡΟΣ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ & ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na⁺/OH⁻

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΤΕΡΕΟ (g)	ΣΤΕΡΕΟ - ΑΠΟΔΟΣΗ (%)	Na (mg/L)	OH ⁻ (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	3,798 *	-	340	-
BBAN0.7/1	2,445	64,38	1740	1286
BBAN1.0/1	2,547	67,06	1760	1496
BBAN1.5/1	2,676	70,47	1840	2040

* Θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα (g) τελικού προϊόντος

Η σχετικά μικρή τελική διαθεσιμότητα υδροξυλίωντων (Φαινολοφθαλείνη, HCl 0,1N) δεδομένης και της απουσίας στοιχειώδους καταβύθισης μετάλλων, αποτελεί ένδειξη επανακαταβύθισης υδροξειδίου του βαρίου και όχι του πολύ πιο ευδιάλυτου υδροξειδίου του νατρίου. Το τελευταίο αποδεικνύεται και από τις μετρηθείσες συγκεντρώσεις νατρίου (ΠΙΝΑΚΑΣ VI.18) στην προκύπτουσα υγρή φάση, οι οποίες δεν επιβεβαιώνουν σημαντικές απομειώσεις.

VI.1.2.3 Συμπεράσματα Προσέγγισης

Ο σχεδιασμός μίας μεθόδου αποτελεσματικής επεξεργασίας του αρχικά διαθέσιμου υγρού αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, η οποία να εμπεριέχει δυνατότητες εξοικονόμησης μέσω της δυνατότητας εκμετάλλευσης του τελικού προϊόντος οδήγησε στην εξέταση της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».

Η επιλογή του συστήματος NaOH-Ba(OH)₂ σχεδιάστηκε προκειμένου να καταστεί εφικτή η επιλεκτική καταβύθιση των περιεχόμενων συγκεντρώσεων μετάλλων στο απόβλητο (NaOH), διατηρώντας σε διάλυση τα θειικά ιόντα που μετρήθηκαν στο απόβλητο και οδηγώντας στην τελική απομείωση της συγκέντρωσής τους (Ba(OH)₂), μέσω της παραγωγής ενός στερεού προϊόντος (BaSO₄) χαμηλής διαλυτότητας, με τη μικρότερη δυνατή εμφάνιση προσμειξιών.

Η αρχική προσθήκη διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου εντάχθηκε ως στάδιο προεπεξεργασίας, έτσι ώστε αφενός να εξεταστεί ο βαθμός διαθεσιμότητας ιόντων με βάση το θείο ως θειικά ιόντα, με τη χρήση του συγκεκριμένου ισχυρού οξειδωτικού μέσου και

επίσης να καθίσταται διαθέσιμη προς δέσμευση η προκύπτουσα μέγιστη δυνατή ποσότητα θεικών ιόντων και τελικού προϊόντος. Η χρησιμότητα του αρχικού αυτού σταδίου επιβεβαιώθηκε.

Στα πλαίσια της διατήρησης του κόστους της μεθόδου σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, κύρια μεταβλητή αποτέλεσε η ποσότητα του πρώτου μέσου (NaOH), διατηρώντας σταθερές τόσο την ποσότητα του προστιθέμενου Ba(OH)₂ όσο και των παραμέτρων ανάμειξης (θερμοκρασία, ταχύτητα ανάδευσης και χρόνος). Οι διαφορετικές αναλογίες της ποσότητας του υδροξειδίου του νατρίου έναντι της συγκέντρωσης θεικών ιόντων στο υγρό απόβλητο που εξετάστηκαν οδήγησαν στη μελέτη τριών συστημάτων.

Τα αποτελέσματα του πρώτου σταδίου των τριών συστημάτων επιβεβαίωσαν το σχεδιασμό του, δηλαδή την απομείωση της συγκέντρωσης (άνω του 97%) των περιεχόμενων στο απόβλητο μετάλλων (ανεπιθύμητες προσμείξεις για το τελικό στερεό), μέσω καταβύθισης υδροξειδίων, με παράλληλη διατήρηση των θεικών ιόντων σε διάλυση και αύξηση του pH, αντιστρέφοντας τον υπερβολικά όξινο χαρακτήρα του αποβλήτου σε ένα αλκαλικό σύστημα. Θέμα εφικτότητας χρήσης συστημάτων με ποσότητα NaOH μικρότερη της στοιχειομετρικής (ως προς την αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων) τίθεται, λόγω της σημαντικής απομείωσης της συγκέντρωσης θεικών ιόντων που παρατηρήθηκε, η οποία οδηγεί αναπόφευκτα σε μικρότερη απόδοση του συγκεκριμένου συστήματος από το πρώτο στάδιο.

Η εφαρμογή του δεύτερου σταδίου (προσθήκη Ba(OH)₂) οδήγησε σε σημαντική απομείωση της συγκέντρωσης (80%) των διαθέσιμων θεικών ιόντων των τριών εξεταζόμενων συστημάτων, αποφέροντας ικανοποιητικές τελικές συγκεντρώσεις. Οι υψηλές τιμές pH οδηγούν παράλληλα και στην απομείωση της συγκέντρωσης των ήδη ελάχιστων συγκεντρώσεων μετάλλων που παρέμειναν από το πρώτο στάδιο. Η ποσότητα του τελικού στερεού θεικού βαρίου που παράγεται φτάνει μέχρι και το 70% της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας, γεγονός το οποίο, σε συνδυασμό με τις μικρότερες του αναμενομένου μετρηθείσες συγκεντρώσεις υδροξυλιόντων στα τελικά υγρά υπολείμματα, αποτελούν ένδειξη επανακαταβύθισης υδροξειδίου του βαρίου. Χαρακτηριστικό του τελικού υγρού υπολείμματος αποτελούν οι σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις ιόντων νατρίου και η διαθεσιμότητα υδροξυλιόντων.

VI.2 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

VI.2.1 ΠΡΟΣΤΑΔΙΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

VI.2.1.1 Οξειδωση Υγρών Αποβλήτων – H₂O₂

Η χρήση ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου, όπως το διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (30% κ.β.) σε μικρές ποσότητες (2-3 ml), ως προ-στάδιο επεξεργασίας στα προς εξέταση υγρά βιομηχανικά απόβλητα κρίνεται ως σκόπιμη και επιβεβλημένη, δεδομένων των αποτελεσμάτων που απέφερε και για τις δύο προσεγγίσεις που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο. Συγκεκριμένα:

- ✓ *«Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους»:* Αποφεύγεται ενδεχόμενη παραμονή άλλων μορφών ιόντων θείου στα απόβλητα, η απομείωση της συγκέντρωσης των οποίων κατά την επεξεργασία ενδεχομένως είτε να μην ήταν εφικτή ή να λάμβανε χώρα σε περιορισμένη έκταση, οδηγώντας σε συγκεντρώσεις τέτοιων ιόντων στα επεξεργασμένα απόβλητα απαγορευτικές για την διάθεσή τους και, κατά συνέπεια, στην αμφισβήτηση της σκοπιμότητας εφαρμογής της συγκεκριμένης προσέγγισης.
- ✓ *«Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας»:* Εξασφαλίζεται η διαθεσιμότητα της μέγιστης δυνατής συγκέντρωσης θειικών ιόντων, δίνοντας θεωρητικά τη δυνατότητα της μέγιστης δυνατής απόδοσης της μεθόδου, δηλαδή της παραγωγής της μέγιστης δυνατής ποσότητας τελικού προϊόντος. Παράλληλα, στην περίπτωση δισθενών μετάλλων (όπως ο σίδηρος) αποτρέπεται η διατήρησή τους σε μορφή που δεν θα επέτρεπε την αρχική απομείωση της συγκέντρωσής τους μέσω σχηματισμού και καταβύθισης περισσότερο δυσδιάλυτων υδροξειδίων, οδηγώντας έτσι σε τελικά στερεά προϊόντα με αυξημένες προσμίξεις και μειώνοντας τις πιθανότητες περαιτέρω εκμετάλλευσής τους.

VI.2.2 ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ

VI.2.2.1 Βιομηχανικά Παραπροϊόντα

Οι πρώτες θετικές ενδείξεις που προέκυψαν από την χρήση της ιπτάμενης τέφρας ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων, στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», αποτελούν σημαντικό κίνητρο περαιτέρω εξέτασης της συμπεριφοράς και της αποτελεσματικότητας του συγκεκριμένου υλικού καθώς και βιομηχανικών στερεών παραπροϊόντων παραπλήσιων χαρακτηριστικών (υψηλές περιεκτικότητες σε CaO) κατά την επεξεργασία των διαφορετικών υγρών αποβλήτων (βλ. Κεφάλαιο V) και με διαφορετικά επίπεδα επιβάρυνσης από θειικά ιόντα.

VI.2.2.2.1 *Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας*

Η αποτελεσματικότητα κατά τη χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας οδηγεί στην επιλογή αυτού του τύπου ελληνικής ιπτάμενης τέφρας (υψηλή περιεκτικότητα σε CaO_{free}) για την εξέταση συστημάτων επεξεργασίας διαφορετικών αποβλήτων στη συνέχεια της διατριβής.

VI.2.2.2.2 *Σκωρία Χαλυβουργίας*

Σε συνέχεια των πρώτων συμπερασμάτων που προέκυψαν κατά τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων, καθίσταται ευνοϊκή η εξέταση και ενός δεύτερου βιομηχανικού παραπροϊόντος, της σκωρίας χαλυβουργίας, δεδομένης τόσο της διαθεσιμότητάς της όσο και της περιεκτικότητάς της σε οξείδιο του ασβεστίου (βλ. § IV.2.2.2.2.1).

VI.2.2.1 Μέθοδος Επεξεργασίας

Σε συνέχεια των πρώτων ευρημάτων που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο, ο σχεδιασμός των περαιτέρω πειραματικών δοκιμών επεξεργασίας που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορους τύπους υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» διαμορφώθηκε ως ακολούθως.

VI.2.2.1.1 *Προ-επεξεργασία Αποβλήτων*

Το στάδιο προεπεξεργασίας-οξείδωσης (βλ. § VI.2.1.1) θα συμπεριληφθεί σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα επεξεργασίας που θα παρουσιαστούν σε επόμενα κεφάλαια.

VI.2.2.1.2 *Συστήματα Επεξεργασίας*

Στα πλαίσια της βελτιστοποίησης του σχεδιασμού των περαιτέρω πειραματικών δοκιμών επεξεργασίας, δίδονται ακολούθως συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των συστημάτων επεξεργασίας.

Υγρά Απόβλητα. Στόχο αποτέλεσε η εύρεση δειγμάτων διαφορετικών τύπων πραγματικών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις (εκτός των νομοθετικών ορίων διάθεσης) θεικών ιόντων, έτσι ώστε να καταστεί εφικτή η συνολική εξέταση της

προσέγγισης. Η ποσότητα του εκάστοτε εξεταζόμενου απόβλητο επιλέχθηκε να διατηρηθεί σταθερή για όλα τα συστήματα επεξεργασίας.

Συνθήκες Επεξεργασίας. Θεωρήθηκε σκόπιμη η διατήρηση των σταθερών συνθηκών επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις αρχικές πειραματικές δοκιμές, προκειμένου να επιτυγχάνεται η διατήρηση του προκύπτοντος δυνητικού ενεργειακού κόστους σε χαμηλά επίπεδα (απουσία επιβαλλόμενης θερμοκρασίας, σταθερή ταχύτητα ανάδευσης). Η μέθοδος διαχωρισμού επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολειμματος είναι η διήθηση.

Ποσότητα Μέσου Επεξεργασίας. Η αναλογία Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL), συγκεκριμένα η ποσότητα του μέσου επεξεργασίας, ως κοινή μεταβλητή για την εξέταση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου σε διάφορους τύπους υγρών βιομηχανικών αποβλήτων θεωρήθηκε επαρκής στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Κρίθηκε επίσης σκόπιμη η εξέταση συστημάτων με τη χρήση μικρότερων κατ' αναλογία ποσοτήτων μέσου επεξεργασίας, συγκριτικά με τις πρώτες πειραματικές δοκιμές, κυρίως για λόγους ελάττωσης των μεγάλων ποσοτήτων τελικών στερεών που παρατηρήθηκαν κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές.

VI.2.2.1.3 Δοκιμές Εκπλυσιμότητας

Η εξέταση της καταλληλότητας διάθεσης και του προκύπτοντος στερεού υπολειμματος πρέπει να αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι μίας ολοκληρωμένης θεώρησης της μεθόδου. Κατά συνέπεια, εντάσσεται και η πραγματοποίηση δοκιμών εκπλυσιμότητας, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2, στα στερεά υπολείματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας, οι οποίες θα συνοδεύονται από αντίστοιχες μετρήσεις (Συγκέντρωση SO_4^{2-} , Συγκέντρωση Μετάλλων, Τιμές pH) στα υγρά έκπλυσης.

VI.2.3 ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΜΟ ΠΡΟΪΟΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

VI.2.3.1 Μέσα Επεξεργασίας – Τελικό Προϊόν

Ο πρώτος κύκλος πειραματικών δοκιμών της χρήσης NaOH-Ba(OH)_2 οδήγησε σε πολύ ενθαρρυντικά ευρήματα ως προς τη δυνατότητα απομείωσης της συγκέντρωσης θειικών ιόντων και μετάλλων, καθώς και παραγωγής ενός πιθανότατα εκμεταλλεύσιμου τελικού προϊόντος. Σε συνέχεια αυτών, κρίνεται επιβεβλημένη η περαιτέρω εξέταση της μεθόδου στους διαφορετικούς τύπους υγρών βιομηχανικών.

VI.2.2.3.1 Χρήση NaOH

Η χρήση του συγκεκριμένου μέσου για την εξεταζόμενη μέθοδο χαρακτηρίζεται ως σημαντική, σε συνέχεια της ικανοποιητικής απομείωσης της συγκέντρωσης μετάλλων, διατηρώντας ταυτόχρονα τα θειικά ιόντα διαθέσιμα προς καταβύθιση στο δεύτερο στάδιο.

VI.2.2.3.2 Χρήση Ba(OH)_2 - Παραγωγή BaSO_4

Η αποδοτικότητα του Ba(OH)_2 κατά τη χρήση του στο δεύτερο στάδιο των συστημάτων επεξεργασίας που εξετάστηκαν, σε συνδυασμό με τις πολλές εφαρμογές του θειικού βαρίου, ικανοποιούν τους στόχους της χρήσης του στη συγκεκριμένη μέθοδο.

VI.2.3.2 Μέθοδος Επεξεργασίας

Σε συνέχεια των πρώτων ευρημάτων που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο, ο σχεδιασμός των περαιτέρω πειραματικών δοκιμών επεξεργασίας που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορους τύπους υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» διαμορφώθηκε ως ακολούθως.

VI.2.2.3.1 Προ-επεξεργασία Αποβλήτων

Η εξασφάλιση της μέγιστης δυνατής διαθεσιμότητας ιόντων θείου στα υγρά απόβλητα με τη μορφή θεικών ιόντων, με τη χρήση υπεροξειδίου υδρογόνου ως μέσο οξειδωσης, οδηγώντας δυνητικά σε μεγαλύτερες ποσότητες τελικού προϊόντος, αποτελεί αυτόματα μέτρο βελτιστοποίησης της μεθόδου. Η εφαρμογή της προεπεξεργασίας κρίνεται επιβεβλημένη.

VI.2.2.3.2 Συστήματα Επεξεργασίας

Στα πλαίσια της βελτιστοποίησης του σχεδιασμού των περαιτέρω πειραματικών δοκιμών επεξεργασίας, δίδονται ακολούθως συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των συστημάτων επεξεργασίας.

Υγρά Απόβλητα. Λαμβάνοντας υπόψη τη φύση της συγκεκριμένης προσέγγισης, στόχος της οποίας είναι η μεγαλύτερη δυνατή παραγωγή προϊόντος, δεν θεωρείται σκόπιμη η εξέταση χρήσης της σε απόβλητα με συγκεντρώσεις θεικών ιόντων κοντά στα νομοθετικά όρια διάθεσης. Η ποσότητα του εκάστοτε εξεταζόμενου αποβλήτου επιλέχθηκε να διατηρηθεί σταθερή για όλα τα συστήματα επεξεργασίας.

Συνθήκες Επεξεργασίας. Θεωρήθηκε σκόπιμη η διατήρηση των σταθερών συνθηκών επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις αρχικές πειραματικές δοκιμές, προκειμένου να επιτυγχάνεται η διατήρηση του προκύπτοντος δυνητικού ενεργειακού κόστους (απουσία επιβαλλόμενης θερμοκρασίας, σταθερή ταχύτητα ανάδευσης) σε χαμηλά επίπεδα. Η μέθοδος διαχωρισμού επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος είναι η διήθηση.

Ποσότητα Μέσων Επεξεργασίας. Η προστιθέμενη ποσότητα NaOH και συγκεκριμένα οι διαφορετικές αναλογίες NaOH σε σχέση με τη στοιχειομετρία ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} του υγρού αποβλήτου, ως μεταβλητή για την εξέταση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου σε διάφορους τύπους υγρών βιομηχανικών αποβλήτων θεωρείται επαρκής στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Η επιλογή χρήσης ποσότητας υδροξειδίου του βαρίου πέρα από τη στοιχειομετρική (ως προς τα SO_4^{2-} του αποβλήτου) κατά την περαιτέρω πειραματική εξέταση συστημάτων επεξεργασίας κρίνεται επίσης μη σκόπιμη, προκειμένου να αποφευχθεί πιθανή εμφάνιση μη αντιδρώντος υδροξειδίου του βαρίου στο τελικό στερεό προϊόν λόγω καταβύθισης ($\text{Ba(OH)}_2 > \text{Στοιχειομετρίας}$), καθώς και πιθανή μειωμένη δέσμευση θεικών ιόντων και συνεπώς ποσότητα τελικού προϊόντος ($\text{Ba(OH)}_2 < \text{Στοιχειομετρίας}$).

VI.2.2.3.3 Χρησιμοποίηση Τελικής Εκροής

Σημαντικό εύρημα των πρώτων πειραματικών δοκιμών της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελεί η διαθεσιμότητα σημαντικών συγκεντρώσεων νατρίου καθώς και υδροξυλίωντων στο υγρό υπόλειμμα των συστημάτων επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την εξέταση της δυνατότητας χρήσης του για την επεξεργασία νέας ποσότητας υγρού αποβλήτου σε νέο σύστημα επεξεργασίας, αντικαθιστώντας την εκ νέου προσθήκη NaOH.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ

- [1] Back M., Kuehn M., Stanjek H., Peiffer S. (2008) Reactivity of Alkaline Lignite Fly Ashes Towards CO₂ in Water, *Environmental Science & Technology*, Vol. 42, No. 12, pp. 4520–4526
- [2] Kostick D.S., ‘Sodium Sulphate’, United States Geological Survey, (USGS), http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/sodium_sulfate/620497.pdf (July 2010)
- [3] Ksibi M. (2006) Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, No. 119, pp. 161–165
- [4] Papayanni I., Use of calcareous ash in civil engineering, Proceedings of EUROCOALASH 2010, May 2010, Copenhagen, Denmark
- [5] Patnaik P., ‘Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill 2003, ISBN: 978-0-07-049439-8, Electronic ISBN: 978-1-59124-467-7, pp. 91
- [6] Perry R.H., Green D.W., ‘Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill 2008, 8th Edition, ISBN: 978-0-07142-294-9, Electronic ISBN: 978-1-60119-652-1, Table 2-1

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- [7] Κορκολής Α. ‘Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στη δέσμευση μετάλλων από απόβλητα αποστακτηρίου’, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Ι: Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 1998

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ Ι - ΔΙΗΘΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των πρώτων πειραματικών δοκιμών οδήγησαν στην επιλογή δύο μέσων επεξεργασίας για την εξέταση συστημάτων επεξεργασίας διαφορετικών τύπων αποβλήτων στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας, κυρίως λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε οξείδιο του ασβεστίου. Η παράλληλη εξέταση των δύο μέσων επεξεργασίας δίνει την ευκαιρία διαμόρφωσης βελτιστοποιημένης πρότασης στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους». Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται αρχικά ο χαρακτηρισμός των δύο υλικών. Τα συστήματα επεξεργασίας των τριών ανόργανων και των δύο οργανικών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που επιλέχθηκαν περιλαμβάνουν το στάδιο προεπεξεργασίας-οξείδωσης και πραγματοποιούνται υπό σταθερές συνθήκες. Ως μοναδική εξεταζόμενη μεταβλητή επιλέχθηκε η ποσότητα του μέσου επεξεργασίας, ενώ οι αναλογίες Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας/Υγρό Απόβλητο) που επιλέγονται είναι σημαντικά μικρότερες συγκριτικά με τις πρώτες πειραματικές δοκιμές. Μετρήσεις πραγματοποιούνται τόσο στα υγρά όσο και στα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας. Τα ευρήματα και τα αντίστοιχα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων κρίνονται σημαντικά ως προς την αποτελεσματικότητα των δύο μέσων επεξεργασίας στη δέσμευση θεικών ιόντων από διαφορετικούς τύπους αποβλήτων με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και ικανοποιούν τη σκοπιμότητα του σχεδιασμού της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

VII.1 ΜΕΣΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

VII.1.1 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ – ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

VII.1.1.1 Χαρακτηρισμός Ιπτάμενης Τέφρας

Χημική Σύσταση – Βαρέα Μέταλλα. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιήθηκε, η οποία ήταν διαθέσιμη από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.1), επιβεβαιώνει την κατηγοριοποίησή της ως C σύμφωνα με το ASTM C618-08a. Στον ΠΙΝΑΚΑ VII.2 παρατίθενται οι περιεκτικότητες των κυριότερων βαρέων μετάλλων του υλικού.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.1: ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	(%)	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	(%)
SiO ₂	32,0	TiO ₂	0,2
Al ₂ O ₃	15,5	P ₂ O ₅	0,2
Fe ₂ O ₃	6,0	Na ₂ O	0,8
CaO*	30,5	K ₂ O	1,4
MgO	3,5	LOI	2,2
SO ₃	7,7		

* CaO_{free}: 7,07

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.2: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	(mg/kg)
Ni	158
Pb	15
Cr	225
Zn	70
Cd	<1
Mn	326
Cu	61

Κοκκομετρία. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης του συγκεκριμένου υλικού με χρήση διακριβωμένων κοσκίων δίδονται στον ΠΙΝΑΚΑ VII.3.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.3: ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ

μm	(% ΠΕΡΑΣΜΑ)
-56	10,58
+56-90	64,20
+90-200	18,26
+200-315	4,24
+315	2,71

pH. Ο προσδιορισμός του pH του συγκεκριμένου υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.4) πραγματοποιήθηκε με μέτρηση (Hanna Instruments, pH 301) σε συνέχεια προσθήκης 1g ιπτάμενης τέφρας σε 20ml νερού και ανάδευσης (μαγνητικός αναδευτήρας) για 30 λεπτά .

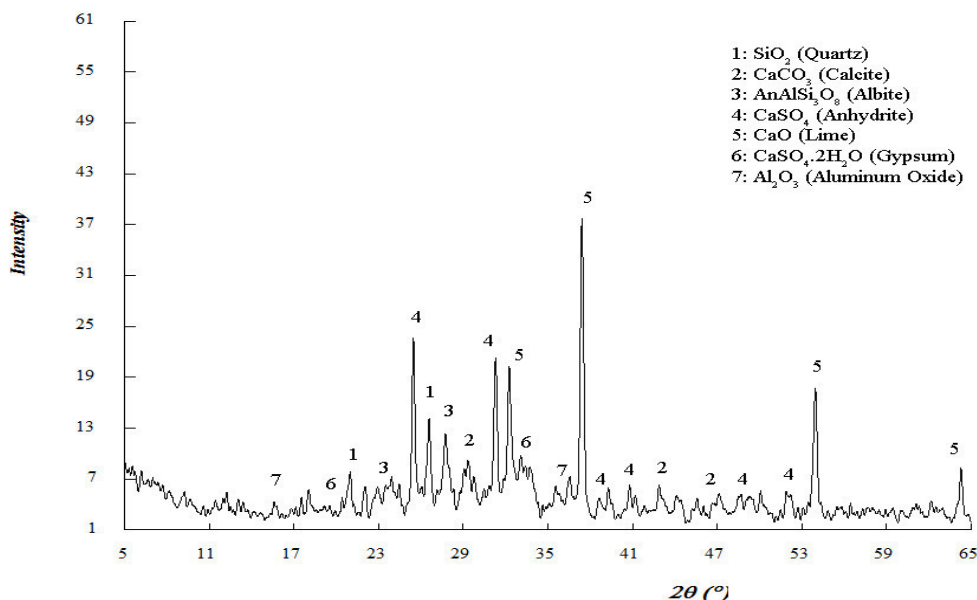
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.4: ΤΙΜΗ pH ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
pH	12,7

Ορυκτολογική Σύσταση. Η ορυκτολογική σύσταση του συγκεκριμένου υλικού, η οποία εξετάστηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X (XRD D5000 Siemens, Diffrac AT), παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλ. § VI.1.1.2.1.2), κατά την οποία επιβεβαιώθηκε (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.1) η παρουσία ασβέστου (CaO - Lime) πέρα από τις υπόλοιπες κρυσταλλικές φάσεις που χαρακτηρίζουν το υλικό (SiO₂ - Quartz, CaCO₃ - Calcite, CaSO₄ - Anhydrite, NaAlSi₃O₈ - Albite, Al₂O₃ - Aluminum Oxide, CaSO₄·2H₂O - Gypsum).

Εκπλυσιμότητα. Η επιλογή ένταξης της πραγματοποίησης δοκιμών εκπλυσιμότητας στα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας που θα εξεταστούν περαιτέρω, όπως αυτή εκφράστηκε στις προτάσεις βελτιστοποίησης των πρώτων πειραματικών δοκιμών στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. § IV.2.2.1.4), κατέστησε απαραίτητη την διεξαγωγή δοκιμής εκπλυσιμότητας και για την ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Η συγκεκριμένη δοκιμή επιτρέπει την αξιολόγηση αρχικά του ίδιου του υλικού ως προς την καταλληλότητα διάθεσής του σε χώρους υγειονομικής ταφής,

σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/ΕΚ [46], καθώς και του κατά πόσο ενδέχεται να συνεισφέρει κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας που εξετάζονται στη συνέχεια.



ΣΧΗΜΑ VII.1: ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο υγρό υπόλειμμα της διήθησης που ακολούθησε περιελάμβαναν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και μετάλλων (prEN 13657), καθώς και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.5: ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	L/S = 10 l/kg	ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
		ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
SO_4^{2-} (mg/kg)	11.960	1.000	20.000
Mn (mg/kg)	0,20	-	-
Fe (mg/kg)	0,40	-	-
Pb (mg/kg)	0,40	0,50	10,00
Cd (mg/kg)	0,03	0,04	1,00
Cu (mg/kg)	0,20	2,00	50,00
Ni (mg/kg)	0,35	0,40	10,00
Cr (mg/kg)	0,40	0,50	10,00
Zn (mg/kg)	0,20	4,00	50,00
pH	12,39	-	-

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής εκπλυσιμότητας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.5), οι συγκεντρώσεις τόσο των θειικών ιόντων όσο και όλων των μετάλλων χαρακτηρίζουν το υλικό ως αποδεκτό για διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

VII.1.2.1 Χαρακτηρισμός Σκωρίας Χαλυβουργίας

Η χαλυβουργική σκωρία που ήταν διαθέσιμη για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών της παρούσας διατριβής ήταν Σκωρία Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου (EAF Slag) και προήλθε από ελληνική χαλυβουργική μονάδα.

Χημική Σύσταση – Βαρέα Μέταλλα. Η χημική σύσταση της σκωρίας που χρησιμοποιήθηκε, ήταν διαθέσιμη από τη χαλυβουργική μονάδα προέλευσης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.6) μαζί με τις περιεκτικότητες των κυριότερων βαρέων μετάλλων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.7). Επιβεβαιώνεται η υψηλή περιεκτικότητα του συγκεκριμένου υλικού σε CaO, η οποία, σε συνέχεια των πρώτων πειραματικών δοκιμών με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας, αποτέλεσε το βασικό κριτήριο εξέτασής της ως προς τη δυνατότητα δέσμευσης θεικών ιόντων κατά την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.6: ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΚΩΡΙΑΣ ΚΛΙΒΑΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	(%)
SiO ₂	17,0
Al ₂ O ₃	7,0
FeO	27,0
CaO	40,0
MgO	4,5
LOI	2,2

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.7: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΚΩΡΙΑΣ ΚΛΙΒΑΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	(mg/kg)
Ni	872
Pb	1290
Cr	1916
Cd	67
Cu	344

Κοκκομετρία. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης του συγκεκριμένου υλικού με χρήση διακριβωμένων κοσκίων δίδονται στον ΠΙΝΑΚΑ VII.8.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.8: ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ ΣΚΩΡΙΑΣ ΚΛΙΒΑΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ

μm	(% Πέρασμα)
-56	1,00
+56-90	59,10
+90-200	13,30
+200-315	26,6

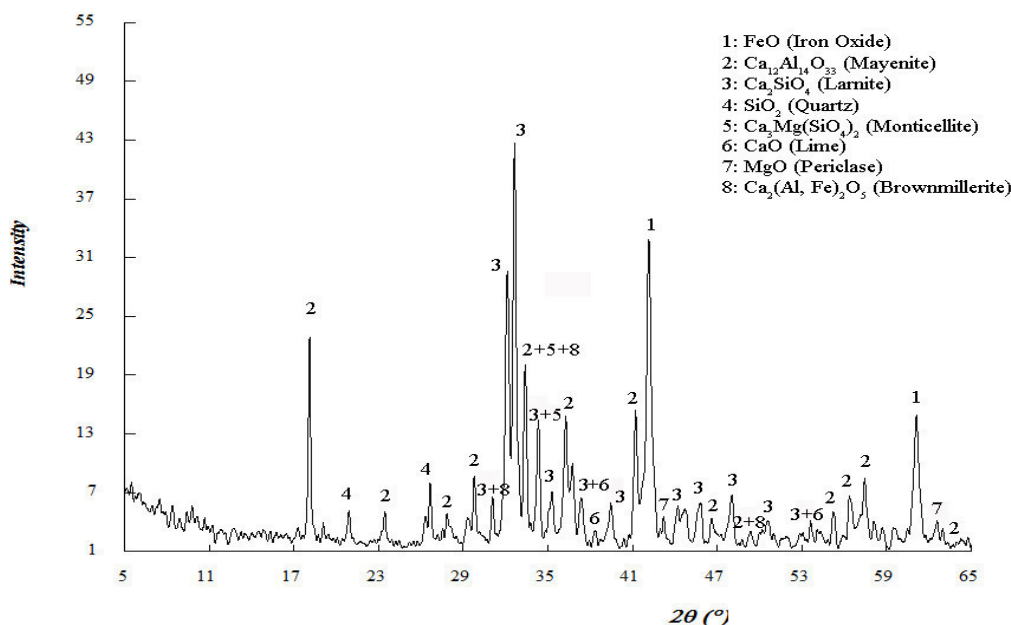
pH. Ο προσδιορισμός του pH του συγκεκριμένου υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.9) πραγματοποιήθηκε με μέτρηση (Hanna Instruments, pH 301) σε συνέχεια προσθήκης 1g σκωρίας σε 20ml νερού και ανάδευσης (μαγνητικός αναδευτήρας) για 30 λεπτά .

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.9: ΤΙΜΗ ΡΗ ΣΚΩΡΙΑΣ ΚΛΙΒΑΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
pH	11,52

Ορυκτολογική Σύσταση. Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης του συγκεκριμένου υλικού πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD D5000 Siemens, Diffrac AT). Όπως φαίνεται και στο ΣΧΗΜΑ VII.2, παρατηρείται η παρουσία οξειδίων ασβεστίου (CaO - Lime) και μαγνησίου (MgO - Periclase), ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 - Calcium Silicate) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - Mayenite), καθώς και φάσεων ασβεστίου-μαγνησίου ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ - Monticellite) που τυπικά χαρακτηρίζουν το υλικό (βλ. § IV.2.2.2.1), επιβεβαιώνοντας τη σημαντική περιεκτικότητα του υλικού σε CaO αλλά και MgO [17, 23]. Επιπρόσθετα, επιβεβαιώνεται και η σημαντική παρουσία του σιδήρου (FeO - Iron Oxide) και καθώς και φάση ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$ - Brownmillerite), επίσης χαρακτηριστική των σκωριών κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου [34].

Εκπλυσιμότητα. Αντίστοιχα με την ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (βλ. § VII.2.2.1.4), δοκιμή εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκε και στη σκωρία χαλυβουργίας πριν την χρησιμοποίησή της σε συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, προκειμένου να αξιολογηθεί το ίδιο το υλικό ως προς την καταλληλότητα διάθεσής του σε χώρους υγειονομικής ταφής, σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/ΕΚ [46], καθώς και της πιθανής συνεισφοράς του στην εκπλυσιμότητα των στερεών υπολειμμάτων των προς εξέταση συστημάτων.

**ΣΧΗΜΑ VII.2:** ΣΚΩΡΙΑ ΚΛΙΒΑΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν ομοίως σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο υγρό υπόλειμμα της διήθησης που ακολούθησε περιελάμβαναν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και μετάλλων (prEN 13657), καθώς και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής εκπλυσιμότητας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.10), οι συγκεντρώσεις μόνο των θεικών ιόντων χαρακτηρίζουν το υλικό ως αποδεκτό για διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων, ενώ αξίζει να επισημανθεί το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις μετάλλων που παρατηρούνται είναι ιδιαίτερα χαμηλές.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.10: ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΚΛΙΒΑΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	L/S = 10 l/kg	ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
		ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	7.240	1.000	20.000
Mn (mg/kg)	0,10	-	-
Fe (mg/kg)	1,30	-	-
Pb (mg/kg)	<0,10	0,50	10,00
Cd (mg/kg)	<0,10	0,04	1,00
Cu (mg/kg)	<0,10	2,00	50,00
Ni (mg/kg)	<0,10	0,40	10,00
Cr (mg/kg)	0,10	0,50	10,00
Zn (mg/kg)	<0,10	4,00	50,00
pH	11,60	-	-

VII.2 ΕΞΕΤΑΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ

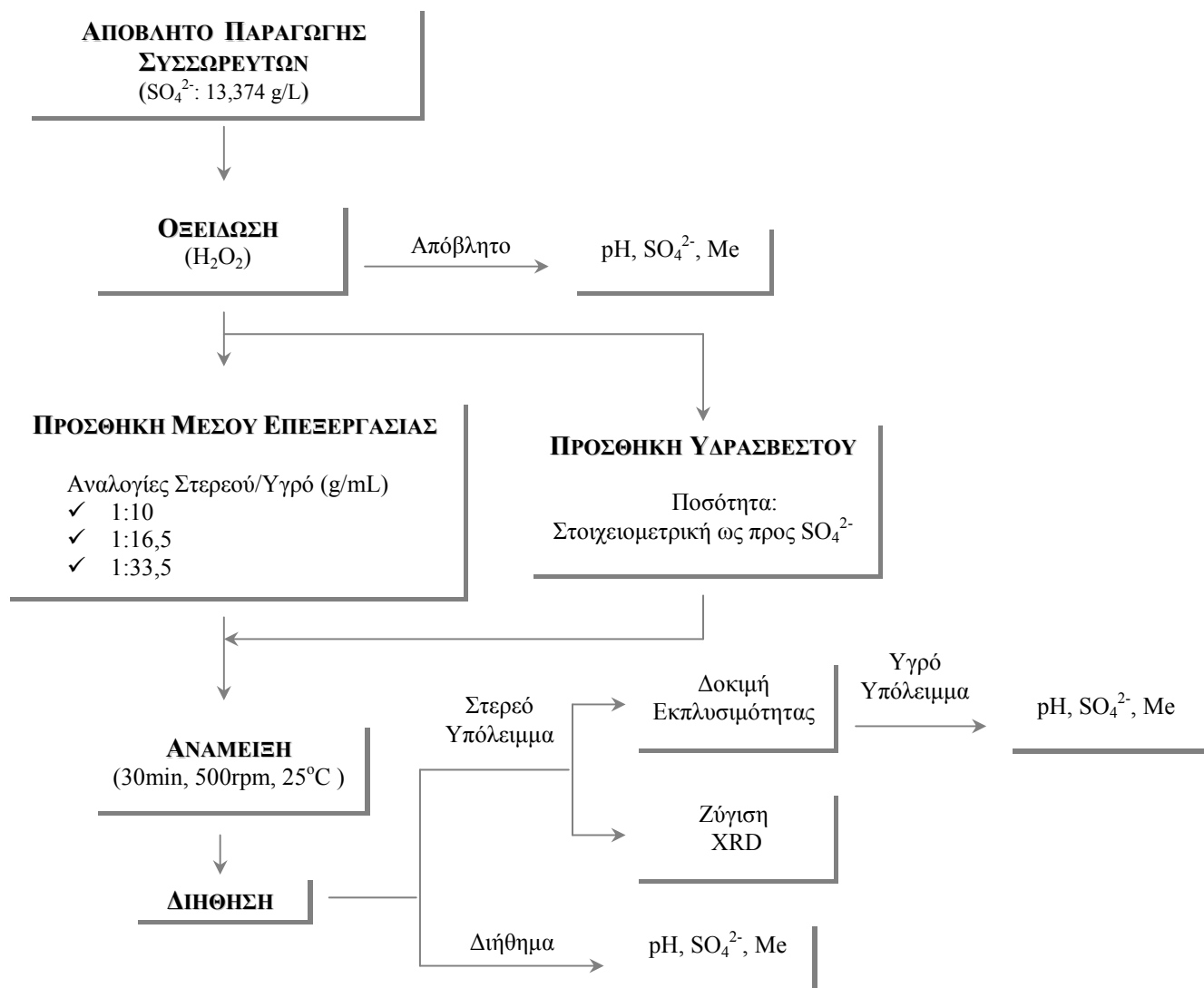
VII.2.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

VII.2.1.1 Απόβλητα Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος

Η διερεύνηση σε μεγαλύτερο βάθος τόσο του βαθμού αποτελεσματικής επεξεργασίας ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», όσο και της παράλληλης παρακολούθησης της συμπεριφοράς των επιλεγμένων στερεών παραπροϊόντων ως μέσα επεξεργασίας, πέρα από τις πρώτες πειραματικές δοκιμές με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας, οδήγησαν στην απόφαση εκ νέου εξέτασης της επεξεργασίας του ιδιαίτερα επιβαρυσμένου με θειικά ιόντα όξινου αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, νέο δείγμα του οποίου ήταν διαθέσιμο στη συνέχεια. Σε αυτό συνέτεινε επίσης η επιλογή ένταξης δύο ακόμη σταδίων ως μέτρα βελτιστοποίησης της μεθόδου, της προεπεξεργασίας του αποβλήτου με χρήση H_2O_2 και της πραγματοποίησης δοκιμών εκπλυσιμότητας στα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας.

VII.2.1.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές της τροποποιημένης μεθόδου επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου, ελληνικής προέλευσης, σε παράλληλα συστήματα επεξεργασίας, σύμφωνα με το ΣΧΗΜΑ VII.3.



ΣΧΗΜΑ VII.3: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

VII.2.1.1.2 Υγρό Απόβλητο

Το υγρό απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από ελληνική μονάδα ανακύκλωσης και παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και παρουσίαζε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.11) υψηλό φορτίο θεικών ιόντων (Προσδιορισμός: EN 196.2) και χαμηλές τιμές pH (Προσδιορισμός: Hanna Instruments, pH 301), καθιστώντας την απευθείας διάθεσή του χωρίς επεξεργασία απαγορευτική, σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία (βλ. § 1.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.11: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ

SO ₄ ²⁻ (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
13,374	1,51	20.128	1,90	6,50	0,80	47,00	455,00	0,14	0,50	23,50

Χαρακτηριστικές του συγκεκριμένου αποβλήτου είναι και οι υψηλές συγκεντρώσεις συγκεκριμένων μετάλλων που μετρήθηκαν (Προσδιορισμός: prEN 13657), όπως Pb, Fe, Cu, Zn, δεδομένων των διεργασιών που πραγματοποιούνται για την παραγωγή των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, καθώς και των πρώτων και βοηθητικών υλών που χρησιμοποιούνται σε αυτές (βλ. § II.1.1.3).

VII.2.1.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H_2O_2)

Σε συνέχεια της αναγνώρισης της ένταξης της οξείδωσης ως στάδιο προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (βλ. § VI.2.1.1) με σκοπό τη μεγαλύτερη δυνατή διαθεσιμότητα θεικών ιόντων στα εξεταζόμενα υγρά απόβλητα, μέσω της ελαχιστοποίησης της πιθανότητας διατήρησης σε αυτά άλλων ιόντων με βάση το θείο, όπως θειούχα και θειώδη, εξετάστηκε η περιεκτικότητα του διαθέσιμου δείγματος αποβλήτου σε θειικά ιόντα (EN 196.2) μετά την προσθήκη ποσότητας (2-3 ml) διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (30% κ.β.), σε σύγκριση με την αρχική περιεκτικότητα που είχε μετρηθεί (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.11).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.12: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - H_2O_2

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H_2O_2)
SO_4^{2-} (g/L)	13,374	15,648

Η αυξημένη κατά 2,28 g/L συγκέντρωσή των θεικών ιόντων υγρό απόβλητο συσσωρευτών (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.12) αποδεικνύει την ύπαρξη στο αρχικό δείγμα του αποβλήτου άλλων ιόντων με βάση το θείο, πιθανότατα θειούχα και θειώδη. Πιθανή πηγή αποτελεί η μονάδα επεξεργασίας αερίων (SO_2) κλιβάνου παραγωγής μολύβδου, ο οποίος τροφοδοτείται με πλάκες μολύβδου χρησιμοποιημένων συσσωρευτών που φέρουν υπολείμματα ηλεκτρολύτη. Τέτοιες διεργασίες καθαρισμού αερίων συνοδεύονται από την πιθανή εμφάνιση θειούχων και θειωδών ιόντων στις εκροές τους [24].

Δεδομένων των πρώτων ενδείξεων κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές για τη δέσμευση θεικών ιόντων με μηχανισμούς καταβύθισης αλάτων ασβεστίου (βλ. § VI.1.1.3), το στάδιο της οξείδωσης αποκτά ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτήρα. Εξασφαλίζει την απομάκρυνση άλλων μορφών ιόντων θείου από το προς επεξεργασία απόβλητο, οι οποίες ενδεχομένως δεσμεύονταν μέσω μηχανισμών καταβύθισης από την ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε, καταναλώνοντας έστω και μικρό ποσοστό διαθέσιμου ασβεστίου για τη δέσμευση θεικών ιόντων. Ένα τέτοιο ενδεχόμενο παρουσιάζεται ιδιαίτερα πιθανό, λόγω των μικρότερων γινομένων διαλυτότητας (K_{sp}) θειούχων και θειωδών αλάτων ασβεστίου σε σχέση με το αντίστοιχο θειικό [13].

Επιπρόσθετα, σε περίπτωση που το στάδιο προεπεξεργασίας δεν λάμβανε χώρα, η παραμονή άλλων μορφών ιόντων θείου στα απόβλητα και η ενδεχόμενη μη δέσμευσή τους από το μέσο επεξεργασίας θα μπορούσε να οδηγήσει σε τελικές εκροές με συγκεντρώσεις απαγορευτικές για την διάθεσή τους.

VII.2.1.1.4 Επεξεργασία – Υδράσβεστος

Σύμφωνα με τα συμπεράσματα των πρώτων πειραματικών δοκιμών με ιπτάμενη τέφρα στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. § VI.1.1.3), η περιεκτικότητα του συγκεκριμένου υλικού σε CaO και συγκεκριμένα σε CaO_{free} φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση θεικών ιόντων μέσω μηχανισμών καταβύθισης. Θεωρήθηκε σκόπιμη τόσο για λόγους καλύτερης μελέτης της συμπεριφοράς των δύο στερεών παραπροϊόντων που επιλέχθηκαν όσο και για την εκτίμηση της απόδοσης της χρήσης

υδράσβεστου, της πιο κοινής μεθόδου επεξεργασίας ανόργανων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων (βλ. § IV.1.2.2.1.1), η παράλληλη εξέταση ενός συστήματος επεξεργασίας αντίστοιχου δείγματος του διαθέσιμου αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος με τη χρήση υδράσβεστου.

VII.2.1.1.4.1 Σύστημα Επεξεργασίας

Εξετάστηκε ένα σύστημα επεξεργασίας υγρού αποβλήτου (100ml) συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, οι συνθήκες του οποίου ήταν αντίστοιχες (500rpm, 30min, 25°C) με τα προς μελέτη συστήματα της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Η επιλογή της ποσότητας του μέσου επεξεργασίας έγινε σε αυτό το στάδιο (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.13) με βάση τη στοιχειομετρία έναντι των θεικών ιόντων που προσδιορίστηκαν στο υγρό απόβλητο μετά το στάδιο της οξείδωσης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.12). Η συγκεκριμένη ποσότητα αντιστοιχεί σε αναλογία Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) 1:83. Μετά το πέρας της ανάμειξης, ο διαχωρισμός επεξεργασμένου υγρής φάσης και στερεού υπολείμματος πραγματοποιήθηκε με διήθηση.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.13: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΧΡΗΣΗ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΥ

	ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ / ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ
Ca(OH)₂	1,0
ΚΩΔΙΚΟΣ	BCA1/83

VII.2.1.1.4.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO₄²⁻ / pH

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν περιελάμβαναν τη συγκέντρωση SO₄²⁻ (EN 196.2) και μετάλλων (prEN 13657), καθώς και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.14: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO₄²⁻ (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	15,648	-	1,51
BCA1/83	2,870	81,66	8,63

Όπως ήταν αναμενόμενο, η παρουσία της υδράσβεστου οδηγεί σε εξουδετέρωση της οξύτητας του υγρού αποβλήτου και σε ταυτόχρονη απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων κατά σε ποσοστό μεγαλύτερο του 80% (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.14). Όμως η τελική συγκέντρωση (2,870 g/L) υπερβαίνει σημαντικά τις οριακές τιμές διάθεσής του, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3). Γίνεται έτσι αντιληπτό ότι η ποσότητα του συγκεκριμένου μέσου στα πλαίσια της επιλεχθείσας στοιχειομετρικής (ως προς τα SO₄²⁻) αναλογίας που εξετάστηκε δεν επαρκεί για την επίτευξη επιθυμητών τελικών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων. Αυτό θα ήταν πιθανά εφικτό με τη χρήση αυξημένης ποσότητας (περίσσειας) υδράσβεστου, η οποία όμως θα οδηγούσε και σε αυξημένες αλκαλικές (νομοθετικά μη επιθυμητές) τιμές pH στις παραγόμενες εκροές [40].

VII.2.1.1.4.3 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων, η επεξεργασία του αποβλήτου με υδράσβεστο οδηγεί σε σημαντική απομείωση της συγκέντρωσής τους (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.15) ακόμα και για την περίπτωση μετάλλων και αρκετά υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις (Fe, Zn, Cu, Pb).

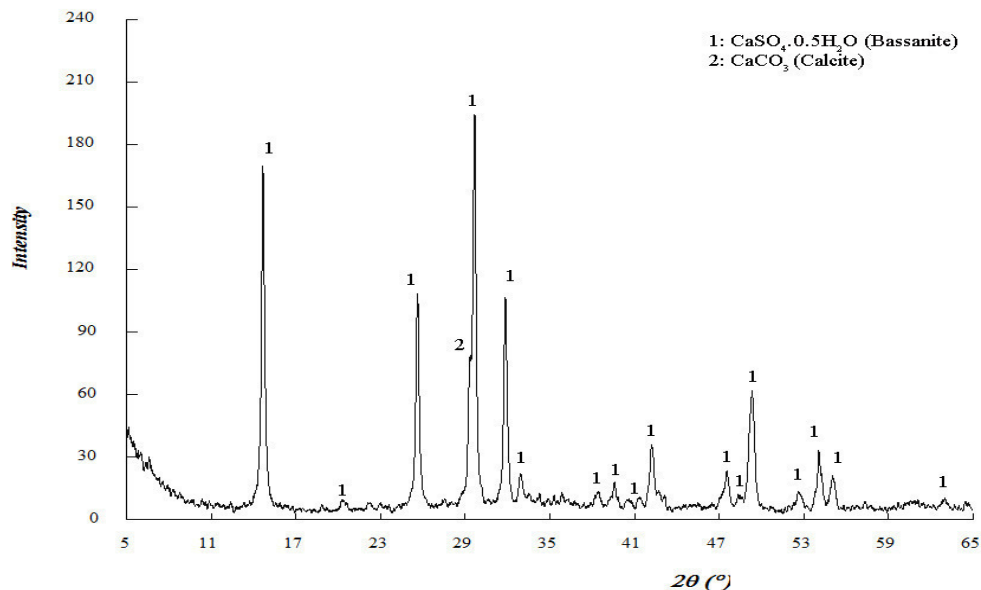
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.15: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Ca (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	1,51	1,90	6,50	0,80	47,00	455,00	0,14	0,50	23,50	-
BCA1/83	8,63	0,10	0,14	0,10	0,07	0,11	0,04	0,04	0,06	475,00

Επιπλέον παρατηρείται συγκέντρωση ασβεστίου που αποδίδεται σε ασβέστιο προερχόμενο από το μέσο επεξεργασίας που δεν συμμετείχε σε αντιδράσεις δέσμευσης ιόντων, δεδομένου ότι η αρχική συγκέντρωση ασβεστίου στο δείγμα του υγρού αποβλήτου ήταν αμελητέα.

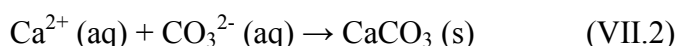
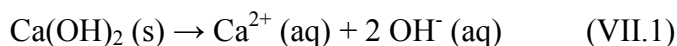
VII.2.1.1.4.4 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Η ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου στερεού υπολείμματος εξετάστηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ. Όπως φαίνεται και στο ΣΧΗΜΑ VII.4, η δέσμευση των θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού καταβύθισης, σε συνέχεια της διαλυτοποίησης της υδράσβεστου, που οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite).



ΣΧΗΜΑ VII.4: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Επιπρόσθετα παρατηρείται σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 - Calcite), ο οποίος αποδίδεται σε καταβύθιση ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}) προερχόμενων είτε από τα νερά έκπλυσης που χρησιμοποιούνται σε διάφορα στάδια της διαδικασίας παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (βλ. § V.1.1.1) και της σκληρότητας που εμφανίζουν, η οποία αφορά τις συγκεντρώσεις όξινων ανθρακικών (HCO_3^-) ιόντων που οξειδώνονται σε ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}) κατά την προεπεξεργασία του αποβλήτου [36], είτε από τα υγρά υπολείμματα διεργασιών καθαρισμού αερίων κλιβάνου τήξης ανακυκλωμένων πλακών μολύβδου, όπου ενδέχεται να χρησιμοποιούνται ανθρακικά άλατα ως μέσο καθαρισμού [39]. Σημειώνεται ότι και οι δύο παραπάνω επιμέρους εκροές αποτελούν μέρος του τελικού υγρού αποβλήτου μίας τυπικής εγκατάστασης ανακύκλωσης και παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (διαλυτοποίηση υδράσβεστου και σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου) έχουν ως ακολούθως [44]:



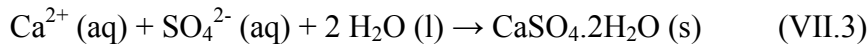
Κατά τη διεξαγωγή των πρώτων πειραματικών δοκιμών στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», η κυρίαρχη μορφή θειικού ασβεστίου που προσδιορίστηκε στο σύστημα επεξεργασίας με υδράσβεστο ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) παρατηρήθηκε και στον αντίστοιχο προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων όλων των συστημάτων επεξεργασίας του πιο επιβαρυσμένου (Συγκέντρωση SO_4^{2-} : 17,660 g/L, pH: <0,50) διαθέσιμου αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος που εξετάστηκαν με τη χρήση των τριών διαφορετικών τύπων ιπτάμενης τέφρας (βλ. § VI.1.1.3). Επιπλέον, παρατηρείται αυξημένη εμφάνιση ανυδρίτη (CaSO_4 – Anhydrite) κυρίως στο σύστημα της ιπτάμενης τέφρας με το μεγαλύτερο ποσοστό CaO_{free} (BFPF1/2.5), στο οποίο παρατηρείται και η μεγαλύτερη επιτυγχανόμενη τελική τιμή pH. Αποτυπώθηκε έτσι αρχικά μία τάση εξέλιξης του μηχανισμού καταβύθισης προς σχηματισμό $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite και CaSO_4 – Anhydrite αυξανόμενης της τιμής του ποσοστού CaO_{free} και του επιβαλλόμενου pH, όπως δίνεται συνοπτικά στον ΠΙΝΑΚΑ VII.16.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.16: ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ VS. SO_4^{2-} /pH - ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ & ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	BFMF1/2.5	BFKF1/2.5	BFPF1/2.5	BCA1/83
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (g/L)	17,660			15,648
ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ H_2O_2				√
pH	3,50	5,65	9,26	8,63
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	√		√	√
CaSO_4			√	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			√	

Η μοναδική μορφή θειικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) ως προϊόν καταβύθισης που παρατηρείται κατά τη χρήση υδράσβεστου στην επεξεργασία του λιγότερο επιβαρυσμένου διαθέσιμου αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (Συγκέντρωση SO_4^{2-} : 15,648 g/L, pH: 1,51) εισάγει ένα νέο δεδομένο προς περαιτέρω εξέταση, δεδομένου ότι αν

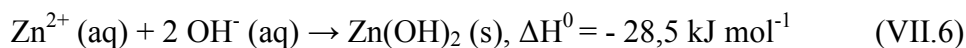
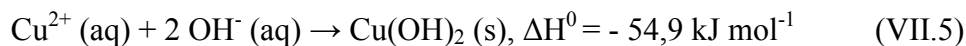
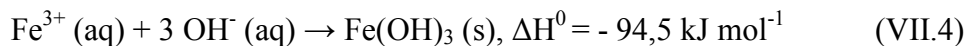
και το pH φτάνει την τιμή 8,63 δεν παρατηρείται εμφάνιση ανυδρίτη (CaSO_4 – Anhydrite). Επιπρόσθετα, η χρήση υδράσβεστου για την επεξεργασία τέτοιου είδους υγρών βιομηχανικών αποβλήτων έχει δείξει ότι οδηγεί, σε συνέχεια της ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ VII.1 στην παραγωγή γύψου σύμφωνα με την αντίδραση [38,40]:



Η νέα παράμετρος που φαίνεται να συμμετέχει στην εξέλιξη του μηχανισμού καταβύθισης είναι οι διαλυτότητες των διαφορετικών μορφών θεικού ασβεστίου (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) στο περιβάλλον εξέλιξης των συγκεκριμένων συστημάτων επεξεργασίας. Όπως έχει αναφερθεί (βλ. § V.1.1.1), το μεγαλύτερο μέρος των θεικών ιόντων των αποβλήτων παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος προέρχεται από διάλυμα θεικού οξέος είτε από το στάδιο της φόρτισης των πλακών των συσσωρευτών (ηλεκτρολύτης) είτε από την ανακύκλωση χρησιμοποιημένων συσσωρευτών (χρησιμοποιημένος ηλεκτρολύτης). Κατά συνέπεια, η επεξεργασία των εν λόγω αποβλήτων ουσιαστικά ισοδυναμεί με επεξεργασία συστημάτων συνύπαρξης θεικού οξέος και νερού (H_2SO_4 – H_2O), στα οποία η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών θεικού ασβεστίου έχει μελετηθεί κατά το παρελθόν [4].

Συγκεκριμένα, αν και οι διαλυτότητες των μορφών CaSO_4 και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ στο νερό (25°C) είναι μεγαλύτερες από εκείνες των μορφών CaSO_4 και $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, η εικόνα είναι διαφορετική στα συστήματα H_2SO_4 – H_2O . Στους 25°C η διαλυτότητα των $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ και CaSO_4 είναι μικρότερη σε σχέση με τα υδατικά συστήματα, ενώ αντίστοιχα της γύψου πιο μεγάλη. Επιπρόσθετα, αυξανόμενης της θερμοκρασίας και σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις θεικού οξέος, όπως και στο εξεταζόμενο σύστημα, η τάση αυτή ενισχύεται ανατρέποντας τη σταθερότητα της γύψου και οδηγώντας σε αντιστροφή των παραπάνω δεδομένων και τελικά σε θερμοκρασιακές περιοχές όπου είναι εφικτή η μετάβαση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στις μορφές CaSO_4 και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, με επικράτηση της δεύτερης σε υψηλότερες θερμοκρασίες [4].

Η επεξεργασία αντίστοιχων υγρών αποβλήτων με χρήση υδροξειδίων έχει επισημανθεί ότι οδηγεί στην απομείωση της συγκέντρωσης μετάλλων μέσω μηχανισμού καταβύθισης υδροξειδίων [25]. Στο σύστημα που εξετάστηκε με τη χρήση υδράσβεστου, οι μεγαλύτερες απομειώσεις συγκεντρώσεων παρατηρούνται κατά σειρά για τα ακόλουθα μέταλλα: Fe, Zn και Cu. Οι αντιδράσεις καταβύθισης υδροξειδίων βαρέων μετάλλων είναι ισχυρά εξώθερμες, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τις ακόλουθες αντιδράσεις καταβύθισης υδροξειδίων των παραπάνω τριών μετάλλων του εξεταζόμενου συστήματος, τα οποία σε συνέχεια του σταδίου προεπεξεργασίας βρίσκονταν στην ανώτερη οξειδωτική τους βαθμίδα [14]:

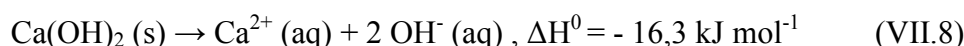


Οι παραπάνω εξώθερμες αντιδράσεις και ειδικά η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.4, δεδομένης της πολύ σημαντικής παρουσίας του σιδήρου στο υγρό απόβλητο και της αντίστοιχα μεγάλης απομείωσης της συγκέντρωσής του κατά την επεξεργασία με υδράσβεστο, δημιουργούν τέτοιες συνθήκες θερμοκρασίας που οδηγούν κυρίως στην επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ που ανιχνεύθηκε κατά την ορυκτολογική εξέταση του στερεού υπολείμματος.

Σε συνέχεια των παραπάνω παρατηρήσεων, η εμφάνιση των μορφών CaSO_4 και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ στα στερεά υπολείμματα των συστημάτων και των τριών ιπτάμενων τερφών που εξετάστηκαν κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές (βλ. § VI.1.1.3) προκύπτει ότι είναι αποτέλεσμα ενός παρόμοιου μηχανισμού, κατά τον οποίο τα θεικά ιόντα δεσμεύονται με μηχανισμούς καταβύθισης όπου συμμετέχουν ιόντα ασβεστίου, μεγάλο μέρος των οποίων οφείλονται στο ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (CaO_{free}) των συγκεκριμένων υλικών.

Αναφορικά με την προέλευση των συνθηκών που ευνοούν την επικράτηση των μορφών CaSO_4 και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ έναντι της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στα συστήματα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ των συγκεκριμένων αποβλήτων, η καταβύθιση των περιεχόμενων μετάλλων (ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.4-VII.6) δεν φαίνεται να αποτελεί την κύρια πηγή θερμότητας στο σύστημα. Συγκεκριμένα, στο σύστημα που εξετάστηκε με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης (BITM1/2.5), αν και η δέσμευσή μετάλλων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VI.8), η μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ κυριαρχεί

Στην περίπτωση των ιπτάμενων τεφρών ένας από τους μηχανισμούς απελευθέρωσης ιόντων ασβεστίου σε υδατικά διαλύματα είναι η ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.7) και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.8), στη οποία οφείλονται και οι αλκαλικές τιμές pH που συνδέονται με το συγκεκριμένο υλικό [5,28].



Οι παραπάνω εξώθερμες αντιδράσεις και ειδικά η ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου των ιπτάμενων τεφρών φαίνεται ότι αποτελούν το λόγο εμφάνισης κατάλληλων συνθηκών στα συστήματα επεξεργασίας που ευνοούν τη μετάβαση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στις μορφές CaSO_4 και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ και όχι μόνο στη δεύτερη, η οποία επικρατεί στο σύστημα επεξεργασίας με υδράσβεστο. Επιπρόσθετα, στο σύστημα της ιπτάμενης τέφρας με το μεγαλύτερο ποσοστό ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου παρατηρείται και η αυξημένη εμφάνιση της μορφής CaSO_4 , η οποία υποδηλώνει την ολοκλήρωση ή την υποσκέλιση του μηχανισμού που οδηγεί σε αυτή την αντίδραση. Αυτό φαίνεται να αποδίδεται είτε στο φθίνον θερμικό αποτέλεσμα των παραπάνω εξώθερμων αντιδράσεων με την πάροδο του χρόνου πραγματοποίησης της επεξεργασίας, είτε στην πεπερασμένη έκτασή τους λόγω των μικρών ποσοστών CaO_{free} στις ιπτάμενες τέφρες, είτε σε άλλες ενδόθερμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα ανατρέποντας σταδιακά τις επιβαλλόμενες συνθήκες. Στη μελέτη της επεξεργασίας του συγκεκριμένου υγρού αποβλήτου (Συγκέντρωση SO_4^{2-} : 15,648 g/L, pH: 1,51) με χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων που ακολουθεί (βλ. § VII.1.1.2.2) δίδεται η ευκαιρία περαιτέρω εξέτασης αυτής της συμπεριφοράς.

VII.2.1.1.4.5 Στερεό Υπόλειμμα – Μεταβολή Βάρους

Το βάρος του τελικού στερεού του συστήματος επεξεργασίας με υδράσβεστο είναι σημαντικά αυξημένο σε σχέση με την αρχικά χρησιμοποιούμενη ποσότητα μέσου (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.17).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.17: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
BCA1/83	48,86

Η σημαντική αυτή αύξηση κρίνεται αναμενόμενη ως αποτέλεσμα της συγκεκριμένης μορφής θειικού ασβεστίου που σχηματίζεται κατά την επεξεργασία ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), το μοριακό βάρος της οποίας είναι σχεδόν διπλάσιο του υδροξειδίου του ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε αρχικά. Η αύξησή του είναι επίσης σημαντικά μεγαλύτερη από τις

αντίστοιχες τιμές των συστημάτων επεξεργασίας με τη χρήση ιπτάμενων τεφρών που εξετάστηκαν κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές (βλ. § VI.1.1.2.1.2 & § VI.1.1.2.2.2).

VII.2.1.1.4.6 Στερεό Υπόλειμμα – Εκπλυσιμότητα

Σε συνέχεια της ένταξης της πρότασης βελτιστοποίησης της μεθόδου επεξεργασίας για τη διεξαγωγή δοκιμών εκπλυσιμότητας στα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας (βλ. § VI.2.2.1.4), στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», η αντίστοιχη δοκιμή πραγματοποιήθηκε και για το στερεό υπόλειμμα του συστήματος επεξεργασίας με υδράββεστο, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο υγρό υπόλειμμα της διήθησης που ακολούθησε αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής εκπλυσιμότητας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.18), σημαντική είναι η συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο υγρό υπόλειμμα, η οποία αντιστοιχεί σε ποσοστό 16,5% των θεικών ιόντων που δεσμεύτηκαν κατά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος. Αξίζει επίσης να σημειωθεί το γεγονός ότι, αναφορικά με τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , το συγκεκριμένο υλικό θα μπορούσε να γίνει αποδεκτό μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων, σε περίπτωση απόρριψής του [46].

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.18: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΥΔΡΑΒΒΕΣΤΟΣ – ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	L/S = 10 l/kg	ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
		ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ	ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
SO_4^{2-} (mg/kg)	21.040	20.000	50.000
pH	8,79	-	-

VII.2.1.1.5 Επεξεργασία – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθόδου επεξεργασίας για την προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.1). Επισημαίνεται ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας εξετάστηκε σε ξεχωριστά πανομοιότυπα συστήματα.

VII.2.1.1.5.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Αναφορικά με τις συνθήκες ανάμειξης υγρού αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και στερεού μέσου επεξεργασίας (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία) και σε συνέχεια των προτάσεων βελτιστοποίησης της μεθόδου (βλ. § VI.2.2.1.2) στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», αυτές δεν μεταβλήθηκαν σε σχέση με τις πρώτες πειραματικές δοκιμές (500rpm, 30min, 25°C), έτσι ώστε να μην επιβαρυνθούν ενεργειακά και χρονικά, ικανοποιώντας με αυτό τον τρόπο τις απαιτήσεις της προσέγγισης επεξεργασίας. Κατά την ολοκλήρωση των αναμειξεων, η διήθηση αποτέλεσε τη μέθοδο διαχωρισμού επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος.

Στον Πίνακα VII.19 παρουσιάζονται τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν για κάθε μέσο επεξεργασίας και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (B:

Συσσωρευτές (Batteries), F: Ιπταμένη Τέφρα (Fly Ash), S: Σκωρία (Slag) F: Διήθηση (Filtration)).

Όπως επισημάνθηκε και στις προτάσεις βελτιστοποίησης της μεθόδου επεξεργασίας μετά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές (βλ. § VI.2.2.1.2), κρίθηκε σκόπιμη η εξέταση συστημάτων με τη χρήση μικρότερων κατ' αναλογία ποσοτήτων μέσου επεξεργασίας, συγκριτικά με τις πρώτες πειραματικές δοκιμές, κυρίως για λόγους ελάττωσης τόσο των αρχικών απαιτούμενων ποσοτήτων όσο και των μεγάλων ποσοτήτων τελικών στερεών που παρατηρήθηκαν κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές. Επιπλέον, με τη συγκεκριμένη επιλογή έγινε προσπάθεια προσέγγισης της αναλογίας που εξετάστηκε για την υδράσβεστο (1/83), επιτρέποντας την γενικότερη αξιολόγηση της συμπεριφοράς και απόδοσης των δύο στερεών παραπροϊόντων σε σχετικά συγκρίσιμο πλαίσιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.19: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ & ΣΚΩΡΙΑΣ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)		
	1:10	1:16,5	1:33,5
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	BFF1/10	BFF1/16.5	BFF1/33.5
ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ	BSF1/10	BSF1/16.5	BSF1/33.5

VII.2.1.1.5.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO_4^{2-} / pH

Ιπτάμενη Τέφρα. Αναφορικά με τα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας παρατηρούνται σημαντικές απομειώσεις (>80%) της συγκέντρωσης θειικών ιόντων (EN 196.2) σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες Στερεού/Υγρού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.20). Αξιοσημείωτη είναι η απόδοση του συστήματος με τη μικρότερη ποσότητα υλικού (BFF1/33.5), όπου η επιτευχθείσα δέσμευση θειικών ιόντων δεν πραγματοποιήθηκε σε αλκαλικό pH (pH=6,32), σύμφωνα με τις σχετικές μετρήσεις (Hanna Instruments, pH 301), γεγονός όμως που συμφωνεί με την καταγεγραμμένη συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας κατά τη δέσμευση άλλων ανιόντων από υδατικά διαλύματα [9].

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.20: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	15,648	-	1,51
BFF1/10.0	2,451	84,34	12,03
BFF1/16.5	2,704	82,72	10,43
BFF1/33.5	2,806	82,07	6,32

Επιπλέον, αυξανόμενη της ποσότητας του υλικού η απομείωση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων αυξάνεται, χωρίς όμως σε καμία περίπτωση η αύξηση αυτή να είναι αντίστοιχη της μεταβολής της ποσότητας της ιπτάμενης τέφρας. Φαίνεται δηλαδή ότι η ένα μεγάλο μέρος της δέσμευσης πραγματοποιείται σε όξινες τιμές pH. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} που επιτυγχάνονται είναι σημαντικά μικρότερες του βέλτιστου συστήματος του ίδιου υλικού (BITP1/2.5) που εξετάστηκε κατά τις πρώτες πειραματικές

δοκιμές (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VI.2) στο πιο επιβαρυνόμενο διαθέσιμο υγρό απόβλητο (Συγκέντρωση SO_4^{2-} : 17,660 g/L, pH: <0,5), αν και στο τελευταίο χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα υλικού. Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την εξέταση του συστήματος ΒΙΤΡ1/2.5 δεν είχε ακόμη ενταχθεί το στάδιο της προεπεξεργασίας (οξείδωση), η επίδραση του οποίου θα συζητηθεί στο παρόν κεφάλαιο. Τέλος, οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και για τα τρία συγκεκριμένα συστήματα υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3), αλλά είναι χαμηλότερες από την αντίστοιχη συγκέντρωση που επιτεύχθηκε (SO_4^{2-} : 2,870 g/L) κατά την επεξεργασία του ίδιου αποβλήτου με στοιχειομετρική ποσότητα υδράσβεστου (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.14).

Σκωρία Χαλυβουργίας. Η χρήση της χαλυβουργικής σκωρίας στα τρία συστήματα επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου παραγωγής μολύβδου οξέος οδήγησε σε μεγάλες απομειώσεις (>80%) της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (EN 196.2) σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες Στερεού/Υγρού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.21). Μάλιστα η δέσμευση θεικών ιόντων που επιτεύχθηκε ήταν συγκριτικά μεγαλύτερη σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα της ιπτάμενης τέφρας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.20). Οι τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301) κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα στα συστήματα επεξεργασίας BSF1/10.0 και BSF1/16.5 (pH<10) σε σχέση με την ιπτάμενη τα τέφρα, ενώ στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας (BSF1/33.5) η τιμή pH που μετρήθηκε (pH=6,48) ήταν στα ίδια σχεδόν επίπεδα με το σύστημα BFF1/33.5, οδηγώντας και στην περίπτωση της σκωρίας σε σημαντικές απομειώσεις συγκέντρωσης SO_4^{2-} .

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.21: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	15,648	-	1,51
BSF1/10.0	1,925	87,70	9,87
BSF1/16.5	2,371	84,85	9,33
BSF1/33.5	2,726	82,58	6,48

Όπως και την περίπτωση των συστημάτων της ιπτάμενης τέφρας, το μεγαλύτερο μέρος της δέσμευσης SO_4^{2-} πραγματοποιείται σε τιμές pH μικρότερες του 7, ενώ η αύξηση του pH σε αλκαλικές τιμές, οι οποίες δεν ξεπερνούν το 10, με τη χρήση τουλάχιστον διπλάσιας ποσότητας υλικού (BSF1/10.0 και BSF1/16.5) οδηγεί σε μικρές περαιτέρω απομειώσεις (2-5%) της συγκέντρωσης SO_4^{2-} . Η ικανότητα των χαλυβουργικών σκωριών να δεσμεύουν ανιόντα σε τιμές pH σε όξινες και ελαφρά αλκαλικές συνθήκες, όπως προκύπτει από τα παραπάνω, επιβεβαιώνεται και από σχετικές μελέτες [29]. Επίσης, οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και για τα τρία συγκεκριμένα συστήματα υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3), παραμένοντας σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με το σύστημα υδράσβεστου που εξετάστηκε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.14).

VII.2.1.1.5.3 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Ιπτάμενη Τέφρα. Αναφορικά με τη συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας ως προς τη δέσμευση μεταλλοκατιόντων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.22), οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (prEN 13657) έδειξαν πολύ σημαντική απομείωση των συγκεντρώσεων στα συστήματα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα υλικού (BFF1/10.0, BFF1/16.5), στα οποία η τιμή pH που

μετρήθηκε ήταν μεγαλύτερη από 10, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο σύστημα BFF1/33.5 για τα περισσότερα μέταλλα.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.22: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	1,51	1,90	6,50	0,80	47,00	455,00	0,14	0,50	23,50
BFF1/10.0	12,03	0,09	0,02	0,12	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02
BFF1/16.5	10,43	0,11	0,03	0,13	0,01	0,05	0,03	0,02	0,04
BFF1/33.5	6,32	1,53	0,18	0,18	28,00	0,47	0,09	0,09	1,25

Σημειώνεται ότι δεδομένης της τιμής pH του τελευταίου συστήματος (pH=6,32), οι τελικές συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν θεωρούνται αναμενόμενες, σύμφωνα και με σχετικές μελέτες [6, 7]. Όπως έχει επίσης ήδη αναφερθεί, κατά τη χρήση ιπτάμενης τέφρας η δέσμευση μεταλλοκατιόντων λαμβάνει χώρα σε μικρή έκταση σε τιμές pH<3, ενώ πραγματοποιείται κυρίως μέσω μηχανισμών προσρόφησης σε τιμές pH<6 και μέσω μηχανισμών καταβύθισης υδροξειδίων σε μεγαλύτερες τιμές [31].

Σκωρία Χαλυβουργίας. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (prEN 13657) για τον προσδιορισμό των τελικών συγκεντρώσεων των κυριότερων μετάλλων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.23) έδειξαν μία πανομοιότυπη συμπεριφορά του υλικού με την ιπτάμενη τέφρα.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.23: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	1,51	1,90	6,50	0,80	47,00	455,00	0,14	0,50	23,50
BSF1/10.0	9,87	0,12	<0,01	0,12	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03
BSF1/16.5	9,33	0,17	<0,01	0,16	0,05	0,09	0,04	0,04	0,07
BSF1/33.5	6,48	1,28	0,20	0,20	28,50	0,36	0,09	0,09	1,64

Συγκεκριμένα, παρατηρείται πολύ σημαντική δέσμευση στα συστήματα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα υλικού (BSF1/10.0 και BSF1/16.5), στα οποία η τιμή pH που μετρήθηκε ήταν μεγαλύτερη από 9, ενώ στο σύστημα BSF1/33.5 παρατηρούνται υψηλότερες τελικές συγκεντρώσεις κυρίως για τα μέταλλα Zn, Cu και Ni. Ειδικά για τα συγκεκριμένα αυτά μέταλλα, έχει σημειωθεί σε μελέτες ότι κατά τη χρήση χαλυβουργικής σκωρίας οι μεγαλύτερες απομειώσεις συγκέντρωσης παρατηρούνται στις ακόλουθες τιμές pH: Zn (pH>6), Cu (pH>5) και Ni (pH>7), το οποίο και επιβεβαιώνεται και στα εξεταζόμενα συστήματα επεξεργασίας [19].

VII.2.1.1.5.4 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Ιπτάμενη Τέφρα. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περιθλάσης Ακτίνων Χ και περιορίστηκε στα δύο συστήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν οι μικρότερες ποσότητες υλικού (BFF1/33.5 και BFF1/16.5), ως αποτέλεσμα των σχεδόν ταυτόσημων αποτελεσμάτων για το τρίτο σύστημα (BFF1/10.0) σε σχέση με το BFF1/16.5.

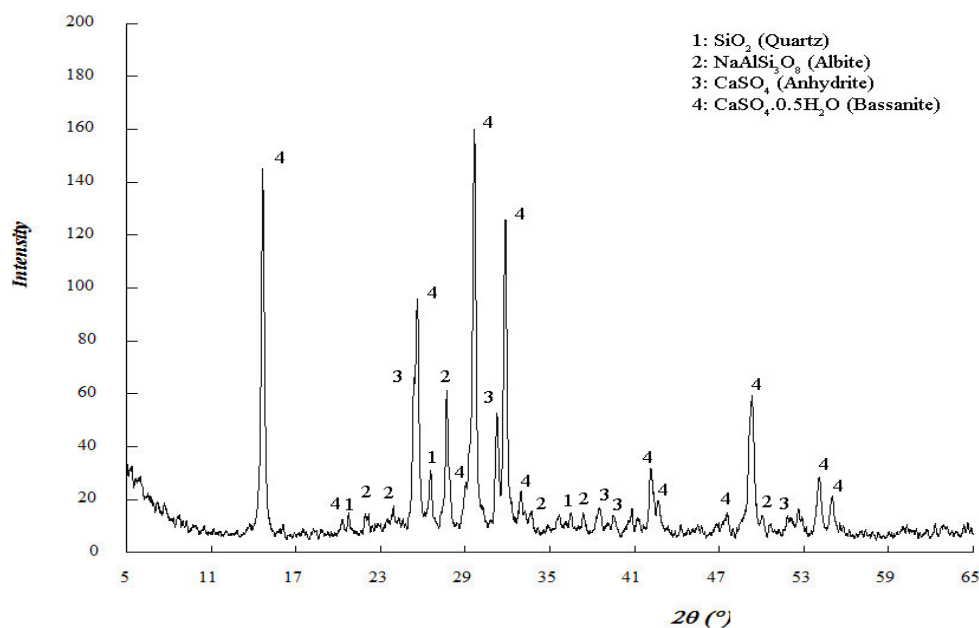
Αναφορικά με το σύστημα επεξεργασίας με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (BFF1/33.5), επιβεβαιώνονται οι παρατηρήσεις των πρώτων πειραματικών δοκιμών (βλ. § VI.1.1.3) σε συνδυασμό με τα ευρήματα του συστήματος επεξεργασίας με υδράσβεστο (βλ. § VII.1.2.1.1.3). Συγκεκριμένα (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.5), παρατηρείται τόσο η εμφάνιση της ίδιας νέας μορφής θειικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite), όπως και στα προηγούμενα συστήματα ιπτάμενης τέφρας (BFF1/2.5) και υδράσβεστου (BCA1/83) που εξετάστηκαν, καθώς και η απουσία οξειδίου του ασβεστίου (CaO) σε συνδυασμό με την αυξημένη παρουσία ανυδρίτη (CaSO_4 – Anhydrite) σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα, σε αντιστοιχία με το σύστημα BFF1/2.5.

Στο σύστημα επεξεργασίας με τη διπλάσια ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (BFF1/16.5), ανιχνεύεται η παρουσία (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.6) τόσο της ίδιας νέας μορφής θειικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite), η απουσία οξειδίου του ασβεστίου, καθώς και η αυξημένη παρουσία ανυδρίτη (CaSO_4 – Anhydrite) σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα, αλλά σε μειωμένο βαθμό σε σχέση με το σύστημα BFF1/33.5. Επιπρόσθετα, εμφανίζεται για πρώτη φορά η τρίτη μορφή θειικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Gypsum), η οποία δεν είχε παρατηρηθεί στα προηγούμενα συστήματα επεξεργασίας.

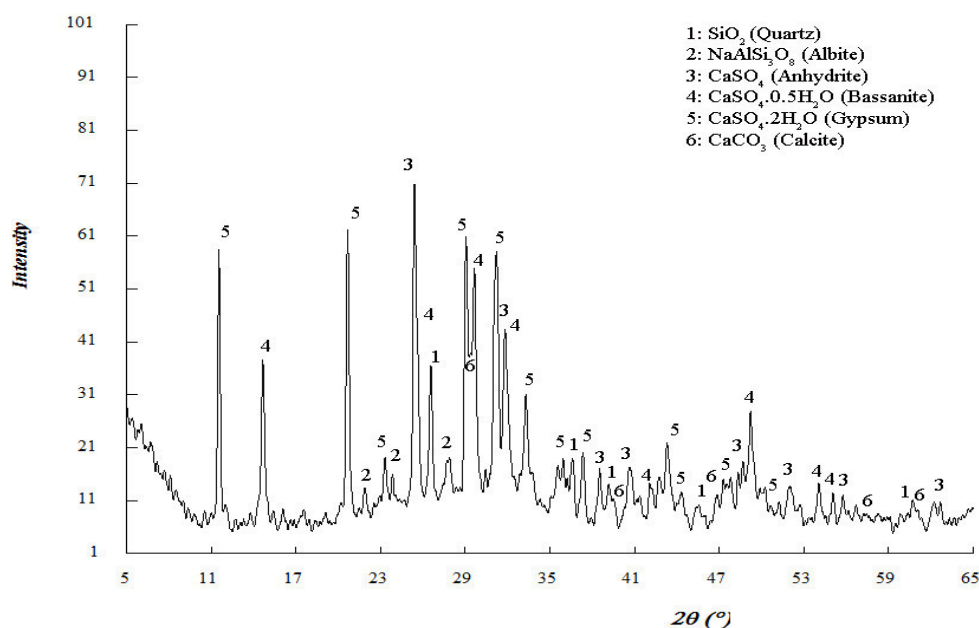
Το σύστημα με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (BFF1/33.5) εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με το σύστημα επεξεργασίας του δείγματος αποβλήτου (Συγκέντρωση SO_4^{2-} : 17,660 g/L, pH: <0,50, Προεπεξεργασία: Όχι) με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας που εξετάστηκε κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές, αν και τόσο η ποσότητα του υλικού σε σχέση με τον όγκο του αποβλήτου όσο και η αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων στο απόβλητο ήταν μεγαλύτερες. Επιβεβαιώνεται έτσι η ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_{free}) και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου, σύμφωνα με τις ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.7 και VII.8, αποτελώντας την κύρια πηγή ιόντων ασβεστίου στο σύστημα. Κατά τον ίδιο τρόπο, η διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου στο σύστημα επεξεργασίας με τη μεγαλύτερη ποσότητα υλικού (BFF1/16.5) είναι ακόμη μεγαλύτερη, δεδομένης της μεγαλύτερης αρχικής ποσότητας οξειδίου του ασβεστίου.

Σε συνέχεια των παρατηρήσεων που προηγήθηκαν κατά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου με υδράσβεστο (βλ. § VII.1.2.1.1.3), επιβεβαιώνεται ότι η παρουσία των μορφών CaSO_4 (Anhydrite) και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) στο στερεό υπόλειμμα του συστήματος BFF1/33.5 ως προϊόντα δέσμευσης θειικών ιόντων μέσω μηχανισμού καταβύθισης και όχι αποκλειστικά της δεύτερης μορφής όπως στο σύστημα επεξεργασίας με υδράσβεστο, είναι αποτέλεσμα των συνθηκών που επιβάλλονται στο εξεταζόμενο σύστημα H_2SO_4 – H_2O . Η ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_{free}) της ιπτάμενης τέφρας και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου, σύμφωνα με τις εξώθερμες ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.7 και VII.8 θα μπορούσαν να οδηγήσουν το σύστημα σε θερμοκρασιακές περιοχές όπου η μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) θα κυριαρχούσε, αλλά φαίνεται ότι το θερμικό τους αποτέλεσμα αντισταθμίζεται μερικώς από κάποια αιτία, λόγω της οποίας επιτρέπεται ο σχηματισμός και της άνυδρης μορφής θειικού ασβεστίου (CaSO_4).

Αντίστοιχα στην περίπτωση του συστήματος BFF1/16.5, η εμφάνιση και της τρίτης μορφής θειικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), η οποία σε συστήματα H_2SO_4 – H_2O αποτελεί την πλέον σταθερή μεταξύ των τριών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [4], αποτελεί ένδειξη ότι ο αντισταθμιστικός παράγοντας του θερμικού αποτελέσματος που επισημάνθηκε, άρα και της μετάβασης της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στις μορφές CaSO_4 και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, ενισχύεται ακόμα περισσότερο αυξανόμενη της ποσότητας της ιπτάμενης τέφρας.



ΣΧΗΜΑ VII.5: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ -
 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (BFF1/33.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

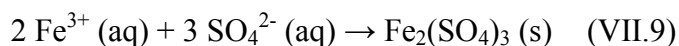


ΣΧΗΜΑ VII.6: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ -
 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (BFF1/16.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Στην περίπτωση του συστήματος επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου με υδράβεστο (βλ. VII.1.2.1.1.3), η δέσμευση των μετάλλων πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού καταβύθισης υδροξειδίων. Ειδικά για το σίδηρο, ο οποίος αποτελεί και το μέταλλο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο απόβλητο ($C_{\text{Fe, Αρχική}}$: 475 mg/L) αλλά και τη μεγαλύτερη

απομείωση κατά την επεξεργασία (BCA1/83 - $C_{\text{Fe,Τελική}}$: 0,11 mg/L), η καταβύθισή του (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.4) αποδείχθηκε ότι συνεισφέρει στη δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών ως προς το τελικό προϊόν καταβύθισης θεικών ιόντων ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ - Bassanite). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η δέσμευση μεταλλοκατιόντων κατά τη χρήση ιπτάμενης τέφρας στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων μέσω καταβύθισης υδροξειδίων έχει αποδειχθεί ότι δεν αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό [22,31], η δέσμευση του σιδήρου III (σε συνέχεια του σταδίου προεπεξεργασίας) στα εξεταζόμενα συστήματα επεξεργασίας φαίνεται να πραγματοποιείται με διαφορετικό τρόπο.

Η σημαντική διαφορά του συστήματος με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (BFF1/33.5) σε σχέση με το σύστημα επεξεργασίας με υδράσβεστο (BCA1/83) συνίσταται σε δύο παραμέτρους. Στο σύστημα BFF1/33.5 η διαθεσιμότητα υδροξυλιόντων είναι μικρότερη ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του ποσοτικά λιγότερου ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου) της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (CaO_{free} : 7,07%) και διαλυτοποίησης του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Κατά συνέπεια, φαίνεται να δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για την απομείωση της συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου III και θεικών ιόντων και μέσω μηχανισμού καταβύθισης που οδηγεί στη δημιουργία του μετέπειτα δυσδιάλυτου άλατος θεικού σιδήρου III (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.12).



Σύμφωνα με υπολογισμούς θερμοδυναμικών δεδομένων [14], η παραπάνω αντίδραση είναι ισχυρά ενδόθερμη ($\Delta H^0 = + 242,02 \text{ kJ mol}^{-1}$). Γίνεται έτσι αντιληπτό ότι, ανάλογα με τον βαθμό πραγματοποίησής της, η καταβύθιση θεικού σιδήρου III οδηγεί ή ίδια σε ένα νέο προϊόν καταβύθισης των θεικών ιόντων, αλλά είναι επίσης ικανή να επηρεάσει ή και να ανατρέψει τις θερμοκρασιακές συνθήκες στα συστήματα επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου με ιπτάμενη τέφρα, οδηγώντας σε αλλαγές των μορφών θεικού ασβεστίου ως προϊόντα καταβύθισης, σε σχέση με το σύστημα επεξεργασίας με υδράσβεστο. Η συγκεκριμένη μορφή ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) δεν ανιχνεύτηκε κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων BFF1/16.5 και BFF1/33.5, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί είτε στη χαμηλή περιεκτικότητά της (< 1,5%) στα συγκεκριμένα στερεά ή στο ενδεχόμενο να σχηματίζει άμορφη φάση, καθιστώντας την και στις δύο περιπτώσεις μη ανιχνεύσιμη με τη συγκεκριμένη μέθοδο.

Συγκρίνοντας και τα δύο συστήματα της ιπτάμενης τέφρας (BFF1/16.5 και BFF1/33.5) με το σύστημα της υδράσβεστου (BCA1/83), η επίδραση της καταβύθισης $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ γίνεται αντιληπτή από τον σχηματισμό της μορφής CaSO_4 (Anhydrite) επιπρόσθετα της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) που ανιχνεύεται στο σύστημα BCA1/83. Στο σύστημα BFF1/33.5 η δέσμευση του σιδήρου παρουσιάζεται να πραγματοποιείται μέσω της συμμετοχής των SiO_2 και Al_2O_3 στους ήδη αποδεδειγμένους μηχανισμούς προσρόφησης [22,31], ίσως μέσω και μηχανισμών καταβύθισης υδροξειδίων σε κάποιο βαθμό (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.4), αλλά και μέσω καταβύθισης θεικού σιδήρου III, σε βαθμό που ευνοεί την εμφάνιση του ανυδρίτη πέρα από τη μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite). Όσον αφορά στο σύστημα επεξεργασίας με τη διπλάσια ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (BFF1/16.5), η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.9 φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε αυξημένο βαθμό οδηγώντας το σύστημα σε χαμηλότερες θερμοκρασιακές περιοχές, όπου ευνοείται η εμφάνιση και της τρίτης μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum).

Η σύγκριση του συστήματος με τη μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (BFF1/16.5) με το σύστημα επεξεργασίας του αποβλήτου που εξετάστηκε κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές (BFF1/2.5) οδηγεί στην αναγνώριση της μη εμφάνισης της τρίτης μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) στο τελευταίο, αν και κάτι τέτοιο θα ήταν μάλλον αναμενόμενο, με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις. Στο σύστημα BFF1/2.5 χρησιμοποιήθηκε πολλαπλάσια ποσότητα υλικού, η οποία αντιστοιχούσε σε αντίστοιχη διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου κατά την ενυδάτωση/διαλυτοποίηση του ελεύθερου οξειδίου, η οποία συνοδεύτηκε και από εξίσου υψηλή διαθεσιμότητα υδροξυλιόντων. Τα

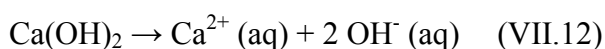
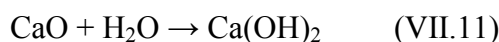
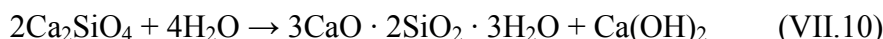
παραπάνω δεδομένα διαφοροποιούν το συγκεκριμένο σύστημα οδηγώντας σε μεγαλύτερο βαθμό σε ενδεχόμενη δέσμευση του σιδήρου μέσω μηχανισμών καταβύθισης υδροξειδίων και λιγότερο θεικών αλάτων. Επιπλέον, η παρουσία και άλλων μορφών ιόντων θείου στο διάλυμα, λόγω της απουσίας του σταδίου προεπεξεργασίας, ενδεχομένως να επέτρεψε τη δέσμευση αυτών μέσω μηχανισμών που οδήγησαν σε αντιδράσεις που δεν θα μπορούσαν να εξασφαλίσουν τις θερμοκρασιακές συνθήκες στο σύστημα για την εμφάνιση και της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) στο στερεό υπόλειμμα.

Σκωρία Χαλυβουργίας. Η ορυκτολογική εξέταση της σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων σκωρίας με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ περιορίστηκε στα δύο συστήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν οι μικρότερες ποσότητες υλικού (BSF1/33.5 και BSF1/16.5), ως αποτέλεσμα των σχεδόν ταυτόσημων αποτελεσμάτων για το τρίτο σύστημα (BSF1/10.0) σε σχέση με το BSF1/16.5.

Στο σύστημα επεξεργασίας BSF1/33.5 (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.7) παρατηρείται ελαττωμένη παρουσία των ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Calcium Silicate) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - Mayenite) του αρχικού υλικού, απουσία του αρχικά διαθέσιμου ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου, καθώς και παρουσία τόσο του οξειδίου του σιδήρου (FeO – Iron Oxide) όσο και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite), όπως και στο αρχικό υλικό. Σε αντιστοιχία με το σύστημα επεξεργασίας του ίδιου υγρού αποβλήτου με ιπτάμενη τέφρα (BFF1/33.5) παρατηρείται η εμφάνιση της ίδιας κυρίαρχης νέας μορφής θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) και μόνο.

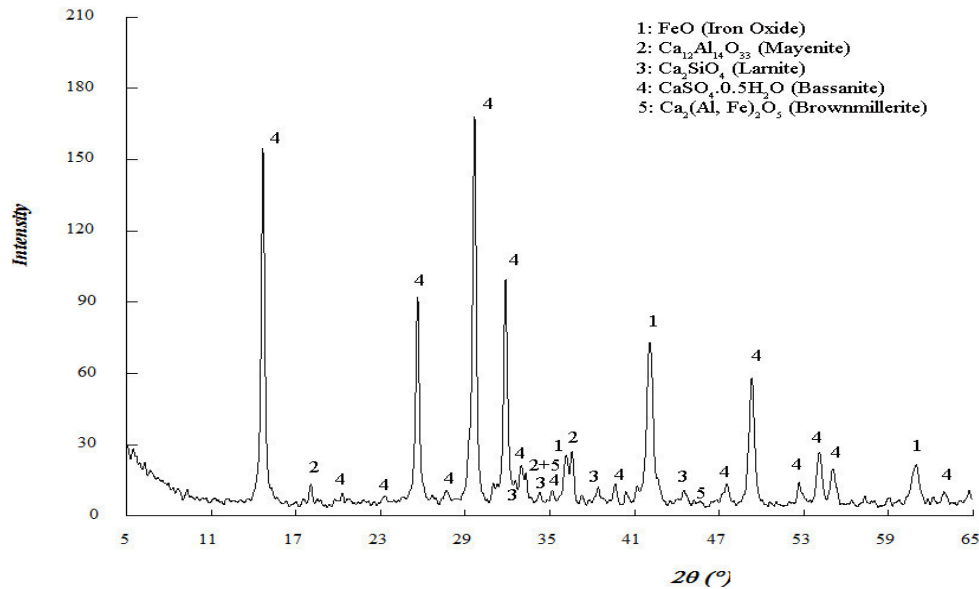
Όσον αφορά στο σύστημα επεξεργασίας με τη διπλάσια ποσότητα σκωρίας (BSF1/16.5), η παρουσία της μορφής θεικού ασβεστίου του συστήματος BSF1/33.5 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) ανιχνεύεται αλλά σε πολύ μικρότερα επίπεδα (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.8), ενώ κυρίαρχη είναι η εμφάνιση δεύτερης μορφής θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Gypsum). Επιπρόσθετα, παρατηρείται αντιστοιχία με το σύστημα BSF1/33.5 ως προς τα οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου και την ελαττωμένη παρουσία ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Calcium Silicate) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - Mayenite) σε σχέση με το αρχικό υλικό, αν και ειδικά για τις πρώτες όχι στο βαθμό του συστήματος BSF1/33.5. Η παρουσία του οξειδίου του σιδήρου (FeO – Iron Oxide) φαίνεται επίσης μειωμένη σε σχέση με το σύστημα BSF1/33.5, ενώ δεν ανιχνεύονται φάσεις ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite).

Τα παραπάνω ευρήματα επιβεβαιώνουν την ενυδάτωση τόσο του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου όσο και των ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργλικών φάσεων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε σχετικές μελέτες [8,19,45], η ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών φάσεων των χαλυβουργικών σκωριών οδηγεί στο σχηματισμό υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.10), όπως και η ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.11), το οποίο στη συνέχεια διαλυτοποιείται (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.12) οδηγώντας στη διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου στο σύστημα αλλά και υδροξυλίωντων και τελικά στην παρατηρούμενη αύξηση της τιμής του pH (BSF1/33.5 – pH=6,48, BSF1/16.5 – pH=9,33). Πέρα από τις εξώθερμες αντιδράσεις ενυδάτωσης του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου ($\Delta H^0 = -65,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) και διαλυτοποίησης του υδροξειδίου του ασβεστίου ($\Delta H^0 = -16,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), οι αντιδράσεις ενυδάτωσης των ασβεστοπυριτικών φάσεων της σκωρίας είναι επίσης εξώθερμες [18,28].

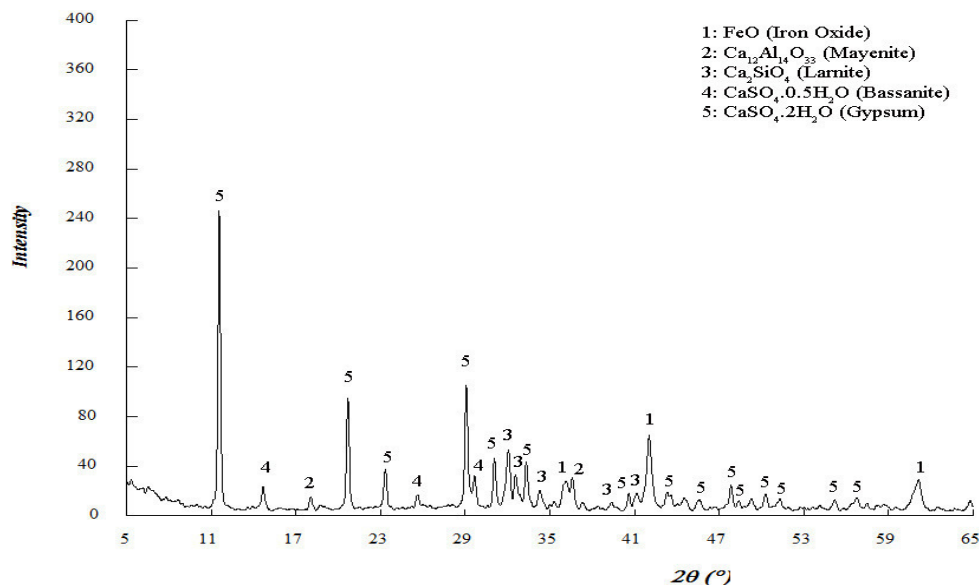


Το σύστημα με την μικρότερη ποσότητα σκωρίας (BSF1/33.5) φαίνεται να εμφανίζει παραπλήσια συμπεριφορά με το σύστημα επεξεργασίας του ίδιου αποβλήτου με υδράσβεστο (BCA1/83). Οι παραπάνω εξώθερμες αντιδράσεις φαίνεται να δημιουργούν κατάλληλες

συνθήκες θερμοκρασίας που οδηγούν στην επικράτηση μίας μορφής θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) ως προϊόν δέσμευσης των περιεχομένων θεικών ιόντων μέσω μηχανισμού καταβύθισης στο εξεταζόμενο σύστημα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [4]. Η πραγματοποίηση του ενδόθερμου σχηματισμού θεικού σιδήρου III (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.9), που στο σύστημα της ιπτάμενης τέφρας συνετέλεσε στην εμφάνιση και δεύτερης μορφής θεικού ασβεστίου (CaSO_4 – Anhydrite) στο στερεό υπόλειμμα της επεξεργασίας, φαίνεται να μην ευνοείται.



ΣΧΗΜΑ VII.7: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (BSF1/33.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VII.8: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (BSF1/16.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Επιπλέον, οι παραπάνω τρεις αντιδράσεις φαίνεται να οδηγούν σε μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου στο σύστημα BSF1/33.5, συγκριτικά με το αντίστοιχο

σύστημα της ιπτάμενης τέφρας (BFF1/33.5) και κατά συνέπεια στην μεγαλύτερη δέσμευση θεικών προς σχηματισμό θεικού ασβεστίου, μη ευνοώντας την πραγματοποίηση της ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ VII.9.

Στην περίπτωση του συστήματος BSF1/16.5, αυξανόμενης δηλαδή της ποσότητας της σκωρίας, η κυρίαρχη εμφάνιση και της τρίτης μορφής θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum) και η αισθητά μικρότερη παρουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite), αποδεικνύει την αντιστάθμιση του θερμικού αποτελέσματος των τριών ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ VII.10-VII.12, η οποία ευνοεί την πραγματοποίηση του ενδόθερμου σχηματισμού θεικού σιδήρου III (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.9). Η απουσία φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite) υποδηλώνει διαλυτοποίηση, η οποία συνοδεύεται με την απελευθέρωση ιόντων σιδήρου (Fe^{3+}), αλλά και υδροξυλίων που συνεισφέρουν στην αύξηση του pH, πέρα από την ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.12. Η διαλυτοποίηση των συγκεκριμένων φάσεων κατά την παρουσία θεικών ιόντων, η οποία δεν φαίνεται να ευνοείται σε μικρότερες ποσότητες σκωρίας (BSF1/33.5), επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά. Επιπρόσθετη παρουσία Fe^{3+} φαίνεται να προκαλείται και από το οξείδιο του σιδήρου, του οποίου η παρουσία στα στερεά υπολείμματα των δύο επεξεργασιών είναι περίπου ίδια, ένδειξη αυξημένης διαλυτοποίησής του στο σύστημα με τη διπλάσια ποσότητα σκωρίας (BSF1/16.5) και της οξείδωσης των ιόντων Fe^{2+} στο οξειδωτικό περιβάλλον που επικρατεί σε συνέχεια του σταδίου προεπεξεργασίας [12,26]. Όπως και στα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα, η μορφή ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) δεν ανιχνεύτηκε κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων σκωρίας, είτε λόγω μικρής περιεκτικότητας (<1,5%) στα συγκεκριμένα στερεά ή λόγω πιθανού σχηματισμού άμορφων φάσεων.

VII.2.1.1.5.5 Στερεό Υπόλειμμα – Μεταβολή Βάρους

Το βάρος των τελικών στερεών των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία παρουσιάζει φθίνουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού (ΠΙΝΑΚΑ VII.24).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.24: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
BCA1/83	48,86
BFF1/10.0	14,05
BFF1/16.5	17,03
BFF1/33.5	22,39
BSF1/10.0	5,21
BSF1/16.5	11,11
BSF1/33.5	18,76

Αν και ευνοείται ο σχηματισμός γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ως κύριο προϊόν καταβύθισης έναντι της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας, όπως παρατηρήθηκε κατά τη μελέτη των συστημάτων επεξεργασίας, η τάση μείωσης της μεταβολής του βάρους του τελικού στερεού αποδίδεται στις αντίστοιχα αυξημένες διαλυτοποιήσεις φάσεων των δύο υλικών κατά την ανάμειξή τους με το υγρό απόβλητο συσσωρευτών μολύβδου έναντι των καταβυθίσεων που λαμβάνουν χώρα.

Σημαντικό είναι το γεγονός ότι οι συγκεκριμένες μεταβολές βάρους είναι τουλάχιστον υποδιπλάσιες σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου που εξετάστηκε (BCA1/83).

VII.2.1.1.5.6 Στερεό Υπόλειμμα – Εκπλυσιμότητα

Δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.25: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
	pH	SO_4^{2-} (mg/kg)	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ	ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	SO_4^{2-} : 20.000 mg/kg pH: -	SO_4^{2-} : 50.000 mg/kg pH: -
Σκωρία	11,60	7.240		
BCA1/83	8,79	21.040		
BFF1/10.0	11,33	21.660		
BFF1/16.5	11,25	23.230		
BFF1/33.5	9,08	29.630		
BSF1/10.0	10,48	18.440		
BSF1/16.5	10,39	19.780		
BSF1/33.5	10,18	28.250		

Σημαντικές είναι οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} για όλα τα συστήματα επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.25), με εκείνα της σκωρίας να παρουσιάζουν μικρότερες συγκεντρώσεις έκπλυσης (Ποσοστά έκπλυσης: BSF1/33.5 – 21,9%, BSF1/16.5 – 14,9%, BSF1/10.0 – 13,4%) σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας (Ποσοστά έκπλυσης: BFF1/33.5 – 23,1%, BFF1/16.5 – 16,7%, BFF1/10.0 – 16,4%). Παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων έκπλυσης αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας υλικού που χρησιμοποιήθηκε και των θεικών ιόντων που δεσμεύθηκαν. Σε όλα τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας καθώς και στο σύστημα σκωρίας με την μικρότερη ποσότητα υλικού (BSF1/33.5) οι συγκεντρώσεις έκπλυσης είναι μεγαλύτερες του συστήματος επεξεργασίας με υδράσβεστο.

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SO_4^{2-} παρατηρούνται στα υγρά υπολείμματα στα οποία η πιο ευδιάλυτη μεταξύ των τριών μορφών θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) αποτελεί το κύριο προϊόν του μηχανισμού καταβύθισης των θεικών ιόντων στα αντίστοιχα συστήματα επεξεργασίας (BFF1/33.5 και BSF1/33.5), όπως και στην περίπτωση του συστήματος με υδράσβεστο [4]. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δοκιμές εκπλυσιμότητας που πραγματοποιήθηκαν και στα δύο αρχικά υλικά (βλ. § VII.1.2.1.1 και VII.1.2.1.2) έδειξαν επίσης μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έκπλυσης για την ιπτάμενη τέφρα.

Μικρή συνεισφορά στις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} του ΠΙΝΑΚΑ VII.25 ενδέχεται να έχουν μηχανισμοί ρόφησης που μπορεί να εκδηλώθηκαν κατά τις επεξεργασίες. Αναφορικά με την ιπτάμενη τέφρα, έχει αναφερθεί ότι σε όξινο περιβάλλον τα θεικά ιόντα μπορεί να ανταγωνίζονται σε μικρό βαθμό μέταλλα με σκοπό την κατάληψη θέσεων στο περιεχόμενο ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3 – Calcite), οδηγώντας σε δέσμευση μέσω μηχανισμού ρόφησης

[32]. Αντίστοιχα για τη σκωρία, μηχανισμοί ρόφησης μπορεί να προκαλέσουν τη δέσμευση ανιόντων σε όξινες συνθήκες σε θέσεις οξειδίων σιδήρου και αργιλίου [43].

Ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , τα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα καθώς και του συστήματος με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας (BSF1/33.5) θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.25), σε περίπτωση απόρριψής τους. Χώροι υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη διάθεση των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων με τις μεγαλύτερες ποσότητες σκωρίας. Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων για όλα τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας [46].

VII.2.1.2 Απόβλητα Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών

Το δεύτερο ανόργανο υγρό βιομηχανικό απόβλητο που ήταν διαθέσιμο στην παρούσα διδακτορική διατριβή προερχόταν από μονάδα παραγωγής σιδηρούχων μεταλλικών προϊόντων στον ελληνικό χώρο και συγκεκριμένα από διεργασίες απογύμνωσης για την απομάκρυνση οξειδίων από μεταλλικές επιφάνειες με χρήση διαλύματος θεικού οξέος (Pickling). Με το συγκεκριμένο δείγμα δόθηκε η ευκαιρία εξέτασης της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας ενός ιδιαίτερα επιβαρυσμένου ως προς τα θειικά ιόντα υγρού αποβλήτου στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

VII.2.1.2.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές της μεθόδου επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών πραγματοποιήθηκαν με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου, ελληνικής προέλευσης, σε παράλληλα συστήματα επεξεργασίας, σύμφωνα με το ΣΧΗΜΑ VII.9.

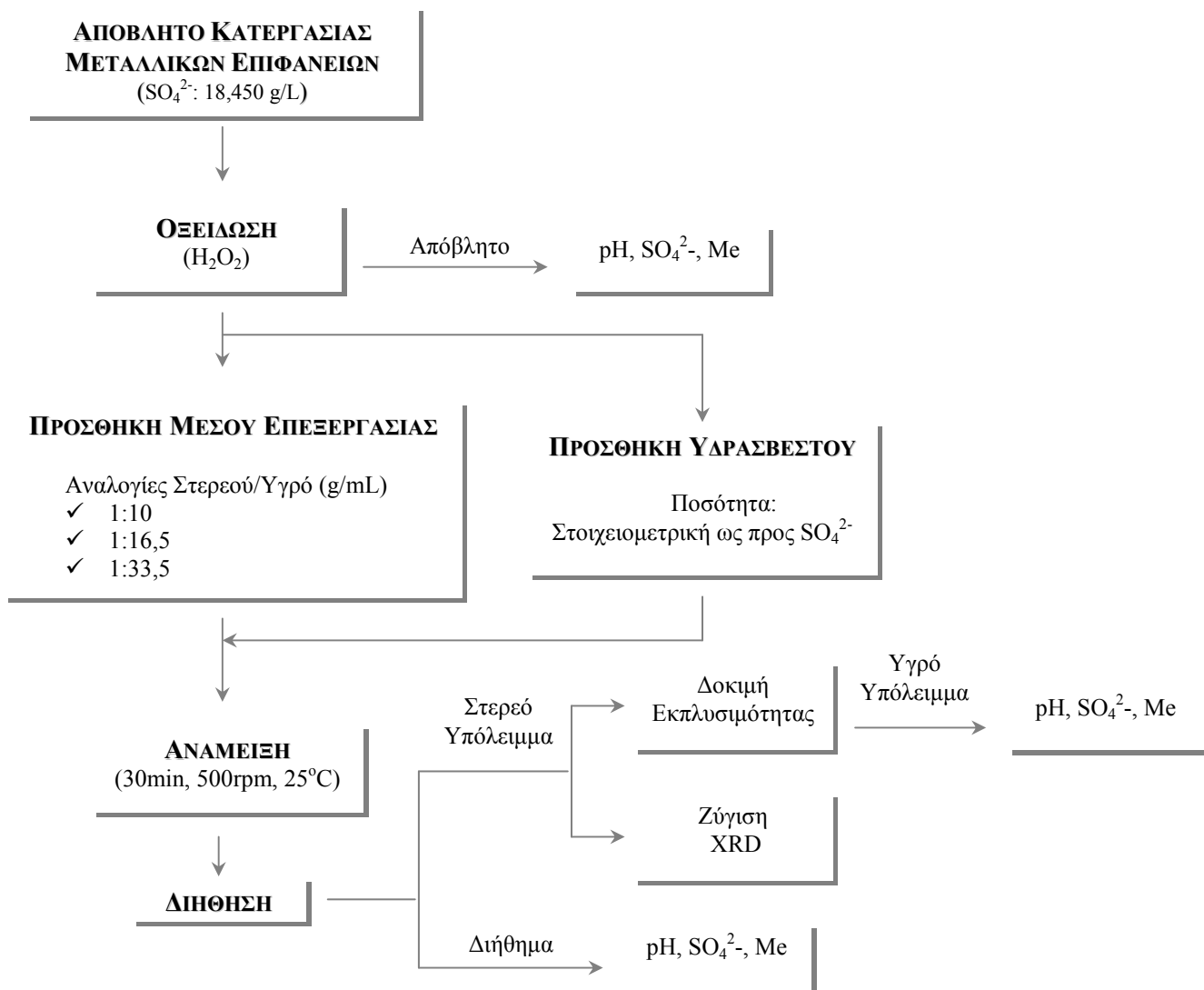
VII.2.1.2.2 Υγρό Απόβλητο

Το υγρό απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από μονάδα παραγωγής σιδηρούχων μεταλλικών προϊόντων στον ελληνικό χώρο και παρουσίαζε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.26) πολύ υψηλό φορτίο θεικών ιόντων (Προσδιορισμός: EN 196.2) και χαμηλές τιμές pH (Προσδιορισμός: Hanna Instruments, pH 301), καθιστώντας την απευθείας διάθεσή του χωρίς επεξεργασία απαγορευτική, σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία (βλ. § I.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.26: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING

SO_4^{2-} (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
18,450	1,48	24.250	2,30	0,18	1,81	1,14	3280,00	0,08	51,00	0,14

Οι υψηλές συγκεντρώσεις όλων των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν (Προσδιορισμός: prEN 13657) είναι χαρακτηριστικές του συγκεκριμένου τύπου αποβλήτου, δεδομένης της φύσης της διεργασίας κατεργασίας, της σύστασης των μεταλλικών επιφανειών που υπόκεινται σε αυτή και των ανόργανων ουσιών που απομακρύνονται (βλ. § II.1.2.5.1).



ΣΧΗΜΑ VII.9: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

VII.2.1.2.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H_2O_2)

Σε συνέχεια της ένταξης της οξείδωσης ως στάδιο προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (βλ. § VI.2.1.1), εξετάστηκε η περιεκτικότητα του διαθέσιμου δείγματος αποβλήτου σε θειικά ιόντα μετά την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, σε σύγκριση με την αρχική περιεκτικότητα που είχε μετρηθεί (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.27).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.27: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - H_2O_2

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H_2O_2)
SO_4^{2-} (g/L)	18,450	19,058

Η μικρή διαφορά (0,61 g/L) στη συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο υγρό απόβλητο ουσιαστικά επιβεβαιώνει την κυρίαρχη παρουσία των θεικών ιόντων έναντι άλλων ιόντων με βάση το θείο, τα οποία θα μπορούσαν μόνο να αποδοθούν σε ενδεχόμενη περιορισμένη παρουσία τους στο νερό έκπλυσης τελικών προϊόντων που χρησιμοποιείται στις διεργασίες κατεργασίας μετάλλων. Δεδομένης της χρήσης διαλύματος θεικού οξέος, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την κατεργασία δεν θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν άλλη μορφή ιόντων θείου πέρα από τα θειικά [1].

Το στάδιο προεπεξεργασίας εξασφαλίζει παράλληλα την παρουσία των περιεχόμενων στο απόβλητο διαλυτών μετάλλων στην μεγαλύτερη οξειδωτική τους βαθμίδα. Ειδικά για το σίδηρο, η συγκέντρωση του οποίου είναι ιδιαίτερα υψηλή, η παρουσία ιόντων Fe (III) θεωρείται πλέον δεδομένη.

VII.2.1.2.4 Επεξεργασία – Υδράσβεστος

Δεδομένης της συμμετοχής του οξειδίου του ασβεστίου των εξεταζόμενων στερεών παραπροϊόντων που εξετάζονται στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», θεωρείται επιβεβλημένη η παράλληλη εξέταση ενός συστήματος επεξεργασίας δείγματος του διαθέσιμου αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών με τη χρήση υδράσβεστου.

VII.2.1.2.4.1 Σύστημα Επεξεργασίας

Εξετάστηκε ένα σύστημα επεξεργασίας υγρού αποβλήτου (100ml) κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών, πανομοιότυπο του συστήματος BCA1/83. Οι συνθήκες επεξεργασίας ήταν αντίστοιχες (500grm, 30min, 25°C) με τα προς μελέτη συστήματα της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Η ποσότητα του μέσου επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.28) υπολογίστηκε με βάση τη στοιχειομετρία έναντι των θεικών ιόντων που προσδιορίστηκαν στο υγρό απόβλητο μετά το στάδιο της οξείδωσης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.27). Η συγκεκριμένη ποσότητα αντιστοιχεί σε αναλογία Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) 1:68. Μετά το πέρας της ανάμειξης, ο διαχωρισμός επεξεργασμένου υγρής φάσης και στερεού υπολείμματος πραγματοποιήθηκε με διήθηση.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.28: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΧΡΗΣΗ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΥ

	ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ / ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ
Ca(OH)₂	1,0
ΚΩΔΙΚΟΣ	PCA1/68

VII.2.1.2.4.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO₄²⁻ / pH

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν περιελάμβαναν τη συγκέντρωση SO₄²⁻ (EN 196.2) και μετάλλων (prEN 13657), καθώς και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Η χρήση υδράσβεστου για την επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών οδηγεί σε εξουδετέρωση της οξύτητας του υγρού αποβλήτου και απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων σε ποσοστό μεγαλύτερο του 87% (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.29). Η τελική συγκέντρωση (2,055 g/L) υπερβαίνει τις οριακές τιμές διάθεσής του, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3). Η ποσότητα του συγκεκριμένου μέσου (στοιχειομετρική αναλογία ως προς τα SO₄²⁻) φαίνεται να μην είναι αρκετή για την επίτευξη επιθυμητών τελικών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων. Ενδεχομένως,

αυτό θα ήταν εφικτό με τη χρήση περίσσειας υδράσβεστου, η οποία όμως θα οδηγούσε και σε αυξημένες αλκαλικές (νομοθετικά μη επιθυμητές) τιμές pH στις παραγόμενες εκροές [42].

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.29: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ PH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	PH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	19,058	-	1,48
PCA1/68	2,055	87,91	8,23

VII.2.1.2.4.3 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων, η επεξεργασία του αποβλήτου με υδράσβεστο οδηγεί σε σχεδόν ολοκληρωτική απομείωση της συγκέντρωσής τους (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.30). Επιπλέον, παρατηρείται συγκέντρωση ασβεστίου που αποδίδεται σε ασβέστιο προερχόμενο από το μέσο επεξεργασίας που δεν συμμετείχε σε αντιδράσεις δέσμευσης ιόντων, δεδομένου ότι η αρχική συγκέντρωση ασβεστίου στο δείγμα του υγρού αποβλήτου ήταν αμελητέα.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.30: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	PH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Ca (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	1,48	2,30	0,18	1,81	1,14	3280,00	0,08	51,00	0,14	-
PCA1/68	8,23	0,07	0,14	0,39	0,09	0,05	0,02	0,02	0,03	375,00

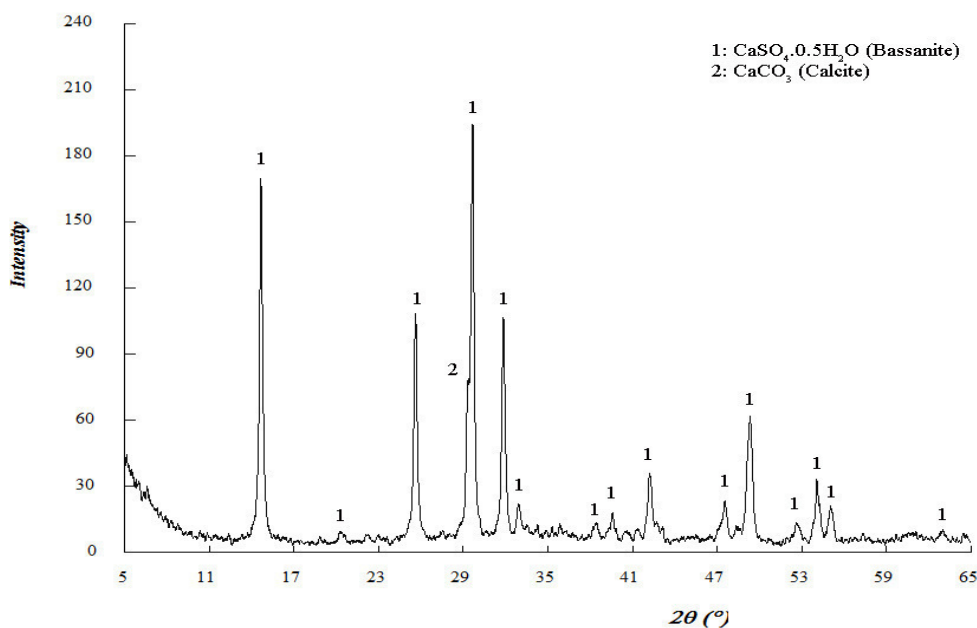
VII.2.1.2.4.4 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Σύμφωνα με την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου στερεού υπολείμματος, η οποία εξετάστηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ, αποδεικνύεται ότι (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.10) η δέσμευση των θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού καταβύθισης, σε συνέχεια της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου λόγω διαλυτοποίησης της υδράσβεστου, που οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite).

Σε συνέχεια της διαλυτοποίησης της υδράσβεστου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.1), παρατηρείται σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 - Calcite), σύμφωνα με την ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.2, ο οποίος αποδίδεται σε καταβύθιση ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}) προερχόμενων πιθανότατα κυρίως από τα νερά έκλυσης που χρησιμοποιούνται σε διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας (βλ. § V.1.2.1) και της σκληρότητας που εμφανίζουν, η οποία αφορά τις συγκεντρώσεις όξιων ανθρακικών (HCO_3^-) ιόντων που οξειδώνονται σε ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}) κατά την προεπεξεργασία του αποβλήτου [36].

Αναφορικά με το κύριο προϊόν καταβύθισης, η μοναδική μορφή θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) ανιχνεύεται και στην περίπτωση του ιδιαίτερα επιβαρυσμένου αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών, επιβεβαιώνοντας τις παρατηρήσεις που προηγήθηκαν για τις συνθήκες εκδήλωσης των μηχανισμών καταβύθισης προς το σχηματισμό του συγκεκριμένου προϊόντος (βλ. § VII.2.1.1.4.4). Συγκεκριμένα, αν και η καταβύθιση γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) αποτελεί αναμενόμενο προϊόν αλληλεπίδρασης θεικών ιόντων και ιόντων ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.3), στο παρόν σύστημα (απόβλητο) θεικού

οξέος και νερού ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) οι θερμοκρασιακές συνθήκες που επιβάλλονται από την εκδήλωση της εξώθερμης αντίδρασης καταβύθισης υδροξειδίου του Fe (III) του αποβλήτου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.4), οδηγούν σε αύξηση της διαλυτότητας της μορφής $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ευνοώντας την επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [4,14,25]. Στην περίπτωση του παρόντος συστήματος επεξεργασίας το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι έντονο, ως συνέπεια της σημαντικής απομείωσης της πολλαπλάσιας αρχικής συγκέντρωσης του τρισθενούς σιδήρου στο απόβλητο.



ΣΧΗΜΑ VII.10: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

VII.2.1.2.4.5 Στερεό Υπόλειμμα – Μεταβολή Βάρους

Το βάρος του τελικού στερεού του συστήματος επεξεργασίας του αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών με υδράσβεστο είναι σημαντικά αυξημένο σε σχέση με την αρχικά χρησιμοποιούμενη ποσότητα μέσου (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.31)

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.31: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
PCA1/68	87,69

Η σημαντική αυτή αύξηση κρίνεται αναμενόμενη, αρχικά λόγω της συγκεκριμένης μορφής θεικού ασβεστίου που σχηματίζεται κατά την επεξεργασία ($\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), το μοριακό βάρος της οποίας είναι σχεδόν διπλάσιο του υδροξειδίου του ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε αρχικά. Η απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του συστήματος PCA1/68, ενώ σημαντική συνεισφορά στην αύξηση του βάρους αποδίδεται και στην απομείωση της πολλαπλάσιας αρχικής

συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου, σε σχέση με το σύστημα BCA1/83, μέσω μηχανισμών καταβύθισης υδροξειδίων.

VII.2.1.2.4.6 Στερεό Υπόλειμμα – Εκπλυσιμότητα

Δοκιμή εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκε για το στερεό υπόλειμμα του συστήματος επεξεργασίας με υδράσβεστο, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο υγρό υπόλειμμα της διήθησης που ακολούθησε αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.32: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ – ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	L/S = 10 l/kg	ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
		ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ	ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
SO_4^{2-} (mg/kg)	22.220	20.000	50.000
pH	8,43	-	-

Η συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο υγρό υπόλειμμα (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.32) είναι σημαντική και αντιστοιχεί σε ποσοστό 13,1% των θεικών ιόντων που δεσμεύτηκαν κατά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών. Συμπληρώνεται έτσι μία εικόνα βελτιωμένης συμπεριφοράς της υδράσβεστου στην επεξεργασία ενός πιο επιβαρυσμένου αποβλήτου, κατά τη χρήση της σε στοιχειομετρική αναλογία ως προς την αρχική συγκέντρωση SO_4^{2-} , τόσο ως προς τη δέσμευση θεικών ιόντων όσο και ως προς την εκπλυσιμότητά τους.

VII.2.1.2.5 Επεξεργασία – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθόδου επεξεργασίας για την προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.9). Επισημαίνεται ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας εξετάστηκε σε ξεχωριστά πανομοιότυπα συστήματα.

VII.2.1.2.5.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Οι συνθήκες ανάμειξης υγρού αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών και στερεού μέσου επεξεργασίας (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία) και σε συνέχεια των προτάσεων βελτιστοποίησης της μεθόδου (βλ. § VI.2.2.1.2) στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», αυτές δεν μεταβλήθηκαν σε σχέση με τις πρώτες πειραματικές δοκιμές (500rpm, 30min, 25°C), έτσι ώστε να μην επιβαρυνθούν ενεργειακά και χρονικά αντίστοιχα, ικανοποιώντας με αυτό τον τρόπο τις απαιτήσεις της προσέγγισης επεξεργασίας. Κατά την ολοκλήρωση των αναμειξεων, η διήθηση αποτέλεσε τη μέθοδο διαχωρισμού επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος.

Στον Πίνακα VII.33 παρουσιάζονται τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν για κάθε μέσο επεξεργασίας και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (P: Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών (Pickling), F: Ιπταμένη Τέφρα (Fly Ash), S: Σκωρία (Slag) F: Διήθηση (Filtration)).

**ΠΙΝΑΚΑΣ VII.33: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING -
ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ & ΣΚΩΡΙΑΣ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ**

ΑΠΟΒΛΗΤΟ PICKLING	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)		
	1:10	1:16,5	1:33,5
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	PFF1/10	PFF1/16.5	PFF1/33.5
ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ	PSF1/10	PSF1/16.5	PSF1/33.5

Όπως επισημάνθηκε και στις προτάσεις βελτιστοποίησης της μεθόδου επεξεργασίας μετά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές (βλ. § VI.2.2.1.2) και για λόγους παράλληλης αξιολόγησης των συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων υψηλού φορτίου θεικών ιόντων, η εξέταση συστημάτων περιορίστηκε στη χρήση μικρότερων ποσοτήτων μέσου επεξεργασίας, συγκριτικά με τις πρώτες πειραματικές δοκιμές. Επιπλέον, με τη συγκεκριμένη επιλογή έγινε προσπάθεια προσέγγισης της αναλογίας που εξετάστηκε για την υδράσβεστο (1/68), επιτρέποντας την γενικότερη αξιολόγηση της συμπεριφοράς και απόδοσης των δύο στερεών παραπροϊόντων σε σχετικά συγκρίσιμο πλαίσιο.

VII.2.1.2.5.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO_4^{2-} / pH

Ιπτάμενη Τέφρα. Αναφορικά με τα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας παρατηρούνται υψηλές απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (EN 196.2) σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες Στερεού/Υγρού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.34). Η απομείωση στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα υλικού (PFF1/33.5) ήταν μεγαλύτερη από 80%, με τη δέσμευση θεικών ιόντων να πραγματοποιείται σε χαμηλές τιμές pH (pH=4,36), σύμφωνα με τις σχετικές μετρήσεις (Hanna Instruments, pH 301), γεγονός όμως που συμφωνεί με την καταγεγραμμένη συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας κατά τη δέσμευση άλλων ανιόντων από υδατικά διαλύματα [9].

**ΠΙΝΑΚΑΣ VII.34: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING -
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH**

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	19,058	-	1,48
PFF1/10.0	1,700	91,08	11,56
PFF1/16.5	1,995	89,53	10,01
PFF1/33.5	3,548	81,38	4,36

Επιπλέον, αυξανόμενη της ποσότητας του υλικού η απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων αυξάνεται σημαντικά κατά τη χρήση διπλάσιας ποσότητας ιπτάμενης τέφρας (PFF1/16.5), ενώ ο ρυθμός αύξησης επιβραδύνεται στο σύστημα με την μεγαλύτερη ποσότητα (PFF1/10.0). Παρατηρείται έτσι η τάση ένα μεγάλο μέρος της δέσμευσης πραγματοποιείται σε όξινη τιμές pH. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} που επιτυγχάνονται με τις μεγαλύτερες ποσότητες υλικού (PFF1/10.0 και PFF1/16.5) είναι σημαντικά μικρότερες από το σύστημα της υδράσβεστου (PCA1/68). Στο σύστημα PFF1/33.5, πέρα από τη σημαντική απομείωση, η τελική συγκέντρωση SO_4^{2-} παραμένει υψηλή σε αρκετά όξινη επικρατούσες συνθήκες (pH=4,36). Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και για τα τρία

συγκεκριμένα συστήματα υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3), αν και η συγκέντρωση στο σύστημα PFF1/10.0 είναι πολύ κοντά σε κάποιες από αυτές.

Σκωρία Χαλυβουργίας. Στα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου με χρήση χαλυβουργικής σκωρίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.35) παρατηρούνται πολύ υψηλές απομειώσεις (>90%) της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (EN 196.2) στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες υλικού (PSF1/10.0 και PSF1/16.5), οι οποίες υπερβαίνουν τις απομειώσεις των αντίστοιχων συστημάτων ιπτάμενης τέφρας και υδράσβεστο. Αντίθετα, στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα υλικού (PSF1/33.5) η απομείωση δεν ξεπέρασε το 80%, με τη δέσμευση θεικών ιόντων να πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλές τιμές pH (pH=3,08). Οι τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301) σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας δεν ξεπέρασαν το 10 και κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα.

Αν και η απομείωση στο σύστημα PSF1/33.5 είναι η χαμηλότερη που παρατηρείται και για τα δύο εξεταζόμενα στερεά παραπροϊόντα, εξακολουθεί να επιβεβαιώνει την τάση εκδήλωσης του μεγαλύτερου μέρους της δέσμευσης SO_4^{2-} σε τιμές pH μικρότερες του 7 [29], ενώ σε αλκαλικές τιμές pH οι απομειώσεις αυξάνονται με πιο μικρό ρυθμό. Αν και οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και για τα τρία συγκεκριμένα συστήματα υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3), η τελική συγκέντρωση στο σύστημα PSF1/10.0 προσεγγίζει κάποιες από αυτές, αντίστοιχα με το σύστημα επεξεργασίας με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (PFF1/10.0).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.35: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	19,058	-	1,48
PSF1/10.0	1,660	91,29	9,71
PSF1/16.5	1,835	90,37	8,00
PSF1/33.5	4,035	78,83	3,08

VII.2.1.2.5.3 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Ιπτάμενη Τέφρα. Οι μετρήσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων (prEN 13657) έδειξαν σημαντική απομείωση των συγκεντρώσεων στα συστήματα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα υλικού (PFF1/10.0, PFF1/16.5), στα οποία η τιμή pH που μετρήθηκε ήταν μεγαλύτερη από 10, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο σύστημα PFF1/33.5 για τα περισσότερα μέταλλα (Ni, Pb, Cr, Zn, Mn).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.36: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	1,48	2,30	0,18	1,81	1,14	3280,00	0,08	51,00	0,14
PFF1/10.0	11,56	0,15	0,06	0,09	<0,01	0,12	0,02	<0,01	<0,01
PFF1/16.5	10,01	0,12	0,07	0,17	0,02	1,06	0,04	0,01	<0,01
PFF1/33.5	4,36	2,02	0,18	1,62	1,10	1,89	0,04	43,00	0,08

Λόγω της ιδιαίτερα χαμηλής τιμής pH του συστήματος PFF1/33.5 (pH=4,36), οι τελικές συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν θεωρούνται αναμενόμενες και αποδίδονται κυρίως σε δέσμευση μέσω μηχανισμών προσρόφησης (pH<6) και όχι μέσω μηχανισμών καταβύθισης υδροξειδίων [6, 7,31].

Σκωρία Χαλυβουργίας. Η πολύ χαμηλή τιμή pH (pH=3,08) στο σύστημα με την μικρότερη ποσότητα σκωρίας οδήγησε σε περιορισμένες απομειώσεις της συγκέντρωσης ενός σημαντικού αριθμού μετάλλων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.37), σύμφωνα με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (prEN 13657). Σύμφωνα με σχετικές μελέτες οι όξινες συνθήκες που επικρατούν δικαιολογούν τα συγκεκριμένα ευρήματα [20].

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.37: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	1,48	2,30	0,18	1,81	1,14	3280,00	0,08	51,00	0,14
PSF1/10.0	9,71	0,08	<0,01	0,15	0,04	0,09	0,02	0,15	0,03
PSF1/16.5	8,00	0,26	0,12	0,91	0,06	0,29	0,04	3,00	0,04
PSF1/33.5	3,08	1,50	0,17	1,72	1,12	163,00	0,05	47,00	0,10

Αντίστοιχα και με τα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα, στα συστήματα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα υλικού (PFF1/10.0 και PFF1/16.5) παρατηρούνται σημαντικές απομειώσεις, κυρίως στο σύστημα PSF1/10.0 (pH=9,71). Εξάιρεση αποτελούν οι τελικές συγκεντρώσεις των μετάλλων Mn, Pb, Cr στο σύστημα PFF1/16.5, όπου η τιμή του pH δεν ξεπερνά το 8.

VII.2.1.2.5.4 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Ιπτάμενη Τέφρα. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X και περιορίστηκε στα δύο συστήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν οι μικρότερες ποσότητες υλικού (PFF1/33.5 και PFF1/16.5), ως αποτέλεσμα των σχεδόν ταυτόσημων αποτελεσμάτων τελικής συγκέντρωσης θεικών ιόντων που παρατηρήθηκαν για το τρίτο σύστημα (PFF1/10.0) σε σχέση με το PFF1/16.5.

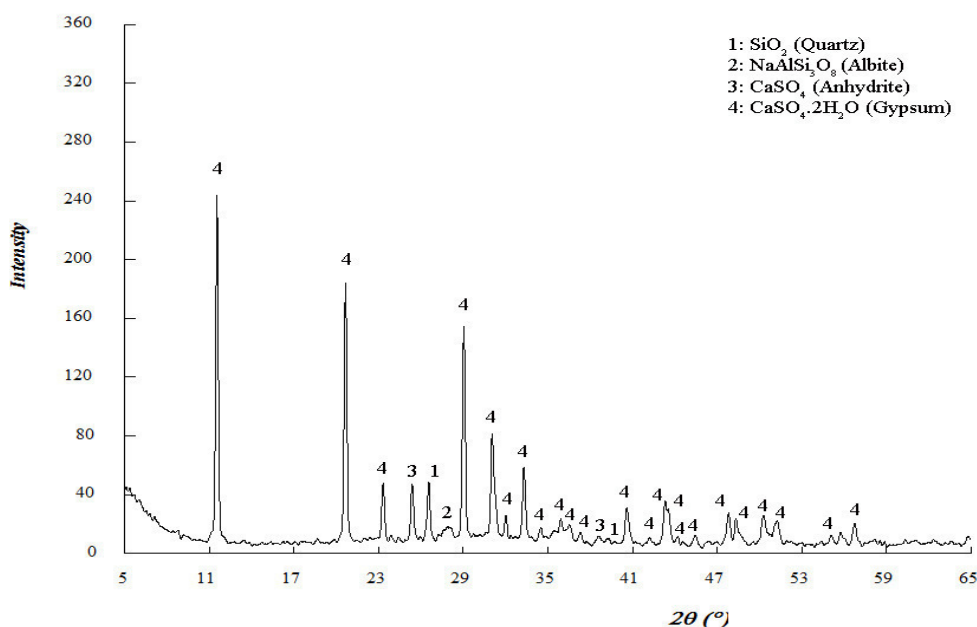
Αναφορικά με το σύστημα επεξεργασίας με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (PFF1/33.5), επιβεβαιώνεται η απουσία οξειδίου του ασβεστίου και ο σχηματισμός θεικού ασβεστίου (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.11). Παρατηρείται κυρίαρχη εμφάνιση της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), χωρίς την παρουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite), γεγονός που αποτελεί σημείο διαφοροποίησης από την επεξεργασία του αποβλήτου με υδράσβεστο (PCA1/68). Αυξημένη σε σχέση με το αρχικό υλικό είναι η παρουσία της δεύτερης μορφής θεικού ασβεστίου (CaSO_4 – Anhydrite).

Στο σύστημα επεξεργασίας με τη διπλάσια ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (PFF1/16.5), επιβεβαιώνεται η απουσία οξειδίου του ασβεστίου και ανιχνεύεται τόσο η παρουσία (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.12) της ίδιας κυρίαρχης μορφής θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Gypsum) όσο και η αυξημένη παρουσία ανυδρίτη (CaSO_4 – Anhydrite) σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα, αλλά σε μειωμένο βαθμό σε σχέση με το σύστημα PFF1/33.5. Για πρώτη φορά εμφανίζεται ένα καινούργιο προϊόν θεικών ιόντων ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ – Ettringite), το οποίο δεν είχε παρατηρηθεί στα προηγούμενα συστήματα επεξεργασίας.

Αναφορικά με τη διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου κατά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου, επιβεβαιώνεται η ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_{free}) και

διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου, σύμφωνα με τις ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.7 και VII.8 και στα δύο εξεταζόμενα συστήματα (PFF1/33.5 και PFF1/16.5).

Στην περίπτωση του συστήματος PFF1/33.5, η κυρίαρχη εμφάνιση της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), η οποία σε συστήματα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ αποτελεί την πλέον σταθερή μεταξύ των τριών μορφών θεικού ασβεστίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [4], αποτελεί ένδειξη ότι ο αντισταθμιστικός παράγοντας του θερμικού αποτελέσματος που επισημάνθηκε στο σύστημα BFF1/33.5 ενισχύεται ακόμα περισσότερο. Στο εξεταζόμενο σύστημα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, η ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_{free}) της ιπτάμενης τέφρας και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου, σύμφωνα με τις εξώθερμες ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.7 και VII.8 δεν είναι σε θέση να οδηγήσουν στο σχηματισμό της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite). Δεδομένης της μεγάλης απομείωσης τόσο της συγκέντρωσης των ιόντων Fe (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.36) στην επικρατούσα τιμή pH (pH=4,36) όσο και της συγκέντρωσης SO_4^{2-} , μεταξύ των συστημάτων PFF1/33.5 και BFF1/33.5, φαίνεται ότι δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για την απομείωση της συγκέντρωσης ιόντων Fe (III) και SO_4^{2-} και μέσω μηχανισμού καταβύθισης (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.9). Η πιο έντονη εκδήλωση της ενδόθερμης ($\Delta H^0 = + 242,02 \text{ kJ mol}^{-1}$). αυτής αντίδρασης φαίνεται να συντελεί στις τελικές μορφές θεικού ασβεστίου που ανιχνεύθηκαν.

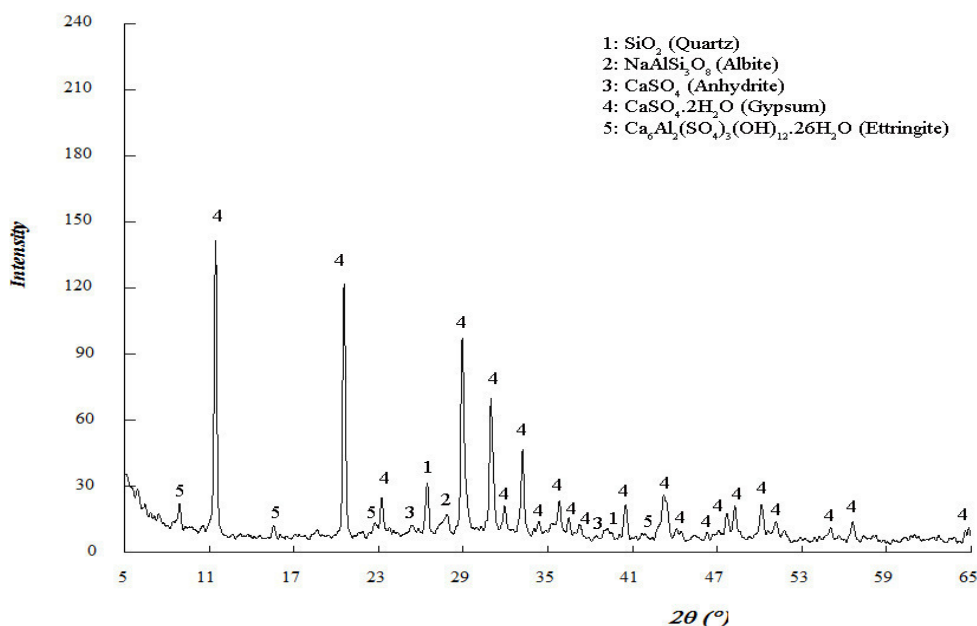


ΣΧΗΜΑ VII.11: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (PFF1/33.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Στο σύστημα επεξεργασίας PFF1/16.5, η μεγαλύτερη ποσότητα αρχικού υλικού οδηγεί σε αντίστοιχα μεγαλύτερη ενυδάτωση/διαλυτοποίηση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου, η οποία επιβεβαιώνεται από την αυξημένη τιμή pH (pH=10,01). Η συμμετοχή των ιόντων Fe (III) στη δέσμευση SO_4^{2-} μέσω της ενδόθερμης αντίδρασης καταβύθισης επιτρέπει και στο συγκεκριμένο σύστημα αρχικά στην κυρίαρχη παρουσία της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), ως κύριο προϊόν δέσμευσης θεικών ιόντων, μαζί με τη μορφή CaSO_4 (Anhydrite) [4].

Η εμφάνιση της νέας μορφής $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite) ενοείται από δύο βασικές αιτίες. Στο στερεό υπόλειμμα του συγκεκριμένου συστήματος επεξεργασίας ανιχνεύεται μειωμένη παρουσία $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albite) σε σχέση με το σύστημα PFF1/33.5, υποδηλώνοντας τη διαλυτοποίηση της συγκεκριμένης φάσης και την απελευθέρωση ιόντων αργιλίου στο σύστημα. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με σχετικές μελέτες, σε περιβάλλον

αυξημένης παρουσίας SO_4^{2-} και σε τιμές pH μεταξύ 9,5 και 10,5 η γύψος μεταπίπτει σε εττρινγκίτη, με τον τελευταίο να αποτελεί σταθερό προϊόν σε τιμές pH μέχρι και 12,5 [10,16].

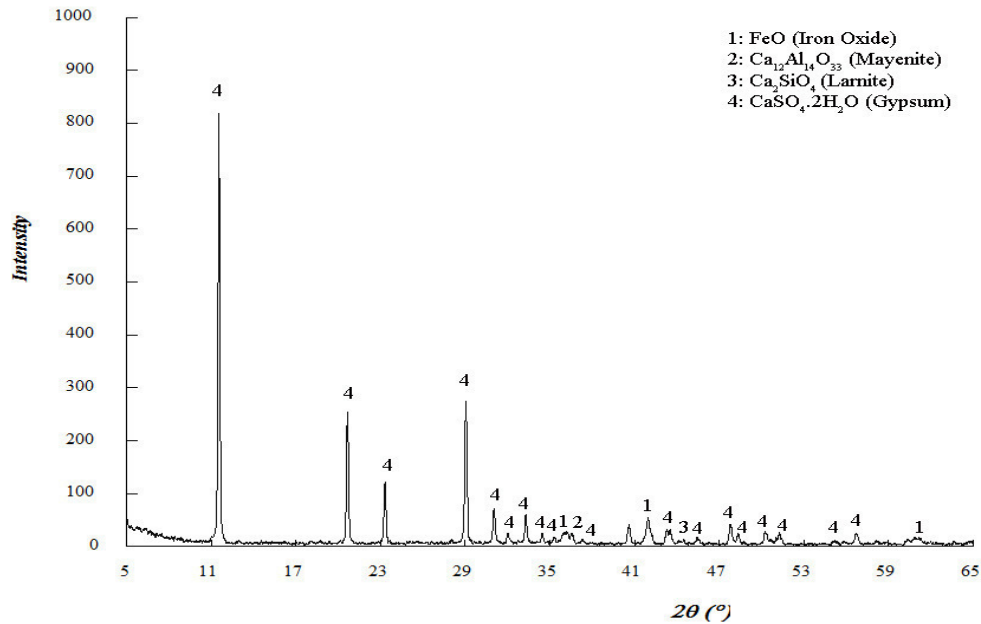


ΣΧΗΜΑ VII.12: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (PFF1/16.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

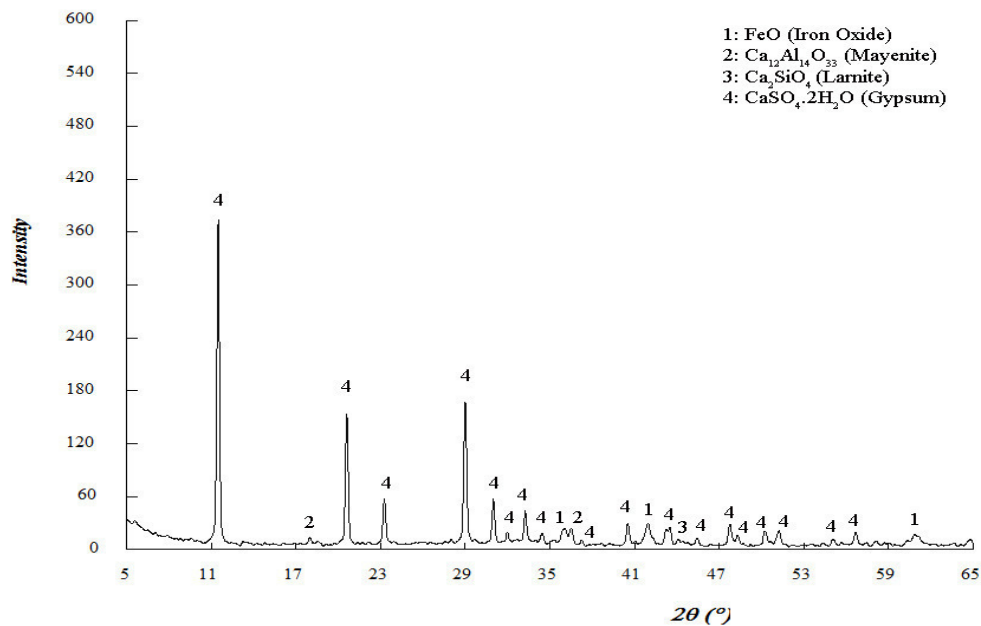
Σκωρία Χαλυβουργίας. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων σκωρίας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X και περιορίστηκε στα δύο συστήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν οι μικρότερες ποσότητες υλικού (PSF1/33.5 και PSF1/16.5), ως αποτέλεσμα των σχεδόν ταυτόσημων αποτελεσμάτων τελικής συγκέντρωσης θεικών ιόντων για το τρίτο σύστημα (PSF1/10.0) σε σχέση με το PSF1/16.5

Στο σύστημα επεξεργασίας με τη μικρότερη ποσότητα υλικού (BSF1/33.5) παρατηρείται (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.13) εξαιρετικά ελαττωμένη παρουσία των ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Calcium Silicate) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - Mayenite) του αρχικού υλικού, απουσία του αρχικά διαθέσιμου ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite), καθώς και παρουσία οξειδίου του σιδήρου (FeO – Iron Oxide), όπως και στο αρχικό υλικό. Σε αντιστοιχία με το σύστημα επεξεργασίας του ίδιου υγρού αποβλήτου με ιπτάμενη τέφρα (PFF1/33.5) παρατηρείται η εμφάνιση της ίδιας κυρίαρχης μορφής θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Gypsum) και μόνο.

Στο σύστημα επεξεργασίας με τη διπλάσια ποσότητα σκωρίας (PSF1/16.5), η παρουσία της μόνης μορφής θεικού ασβεστίου του συστήματος PSF1/33.5 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Gypsum) ανιχνεύεται επίσης (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.14). Παρατηρείται αντιστοιχία με το σύστημα PSF1/33.5 ως προς τα οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου και την ελαττωμένη παρουσία ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Calcium Silicate) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - Mayenite) σε σχέση με το αρχικό υλικό, αν και ειδικά για τις ασβεσταργλικές φάσεις όχι στο βαθμό του συστήματος PSF1/33.5. Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι στο σύστημα PSF1/16.5 χρησιμοποιείται η διπλάσια ποσότητα υλικού, καθιστώντας μεγαλύτερες τις παρατηρούμενες καταναλώσεις σε σχέση με το σύστημα PSF1/33.5. Η παρουσία του οξειδίου του σιδήρου (FeO – Iron Oxide) παρουσιάζεται επίσης μειωμένη σε σχέση με το σύστημα PSF1/33.5, ενώ δεν ανιχνεύονται φάσεις ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite).



ΣΧΗΜΑ VII.13: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΣΚΟΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (PSF1/33.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VII.14: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (PSF1/16.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Κατά συνέπεια, επιβεβαιώνεται και για τα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών η ενυδάτωση τόσο του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.11) όσο και των ασβεστοπυριτικών (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.10) και ασβεσταργλικών φάσεων. Η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.12) ευθύνεται για την απελευθέρωση τόσο ιόντων ασβεστίου στα

συστήματα όσο και υδροξυλιόντων, τα οποία και διαμορφώνουν τις τελικές τιμές pH (PSF1/33.5 – pH=3,08, PSF1/16.5 – pH=8,00) [8,19,45]. Το θερμικό αποτέλεσμα των παραπάνω εξώθερμων αντιδράσεων φαίνεται ότι αντισταθμίζεται από την πραγματοποίηση του ενδόθερμου σχηματισμού θεικού σιδήρου III (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.9), αν και δεν ανιχνεύεται λόγω είτε μικρής περιεκτικότητας (<1,5%) είτε δημιουργίας άμορφων φάσεων, ευνοώντας την επικράτηση της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) ως προϊόν δέσμευσης των περιεχομένων θεικών ιόντων μέσω μηχανισμού καταβύθισης [4]. Η τελευταία φαίνεται ότι ευνοείται τόσο από τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων στο συγκεκριμένο απόβλητο όσο και από τη διαλυτοποίηση των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite), η οποία παρουσιάζεται να πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα συστήματα BSF1/33.5 και BSF1/16.5. Επιπρόσθετα, στο σύστημα PSF1/16.5 μία επιπλέον πηγή ιόντων σιδήρου (Fe^{3+}) αποτελεί και το οξείδιο σιδήρου της σκωρίας, μέσω της αυξημένης διαλυτοποίησής του και της μετέπειτα οξειδωσης των ιόντων Fe^{2+} στο οξειδωτικό περιβάλλον που επικρατεί σε συνέχεια του σταδίου προεπεξεργασίας [12,26]. Σε αντίθεση με το αντίστοιχο σύστημα ιπτάμενης τέφρας, στο σύστημα PSF1/16.5 δεν παρατηρείται σχηματισμός ετρινγκίτη, ως αποτέλεσμα των μη ευνοϊκών συνθηκών pH (pH=8,00) [10,16].

VII.2.1.2.5.5 Στερεό Υπόλειμμα – Μεταβολή Βάρους

Η αύξηση του βάρους των τελικών στερεών των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία παρουσιάζει φθίνουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.38).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.38: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
PCA1/68	87,69
PFF1/10.0	23,45
PFF1/16.5	41,44
PFF1/33.5	51,72
PSF1/10.0	12,45
PSF1/16.5	26,10
PSF1/33.5	36,60

Αν και ο σχηματισμός γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) συνοδεύεται και από τον σχηματισμό της μορφής $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite), αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας κυρίως της ιπτάμενης τέφρας, ένδειξη αυξημένης διαλυτοποίησης φάσεων των δύο υλικών σε σχέση με το σχηματισμό προϊόντων ασβεστίου. Και κατά την επεξεργασία του αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών, οι μεταβολές βάρους είναι σχεδόν υποδιπλάσιες σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου που εξετάστηκε (PCA1/68), γεγονός που θα χαρακτηριζόταν μάλλον αναμενόμενο λόγω της συγκεκριμένης διαλυτοποίησης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και του σχηματισμού μόνο της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) που παρατηρείται στο τελευταίο, πέρα από τις υπόλοιπες καταβυθίσεις.

VII.2.1.2.5.6 Στερεό Υπόλειμμα – Εκπλυσιμότητα

Δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

**ΠΙΝΑΚΑΣ VII.39: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING -
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ**

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
	pH	SO_4^{2-} (mg/kg)	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ	ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	SO_4^{2-} : 20.000 mg/kg pH: -	SO_4^{2-} : 50.000 mg/kg pH: -
Σκωρία	11,60	7.240		
PCA1/68	8,79	22.220		
PFF1/10.0	10,95	21.270		
PFF1/16.5	9,51	21.560		
PFF1/33.5	7,33	22.160		
PSF1/10.0	10,63	18.770		
PSF1/16.5	10,15	19.370		
PSF1/33.5	7,43	19.760		

Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} όλων των συστημάτων επεξεργασίας με χρήση σκωρίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.39) παρουσιάζουν μικρότερες συγκεντρώσεις έκπλυσης (Ποσοστά έκπλυσης: PSF1/33.5 – 12,9%, PSF1/16.5 – 11,2%, PSF1/10.0 – 10,8%) σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας (Ποσοστά έκπλυσης: PFF1/33.5 – 14,8%, PFF1/16.7 – 12,5%, PFF1/10.0 – 12,4%). Και για το εξεταζόμενο απόβλητο παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων έκπλυσης αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας υλικού που χρησιμοποιήθηκε και των θεικών ιόντων που δεσμεύθηκαν, ενώ σε όλα τα συστήματα οι συγκεντρώσεις έκπλυσης είναι μεγαλύτερες του συστήματος επεξεργασίας με υδράσβεστο.

Η απουσία της πιο ευδιάλυτης μεταξύ των τριών μορφής θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) ως κύριο προϊόν δέσμευσης θεικών ιόντων φαίνεται να συνεισφέρει στις μικρότερες συγκεντρώσεις έκπλυσης όλων των συστημάτων σε σχέση με το σύστημα επεξεργασίας με υδράσβεστο (PCA1/68). Οι αυξημένες συγκεντρώσεις στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, σε σχέση με τα αντίστοιχα της σκωρίας, φαίνεται να συνδέονται και τις δοκιμές εκπλυσιμότητας των δύο αρχικών υλικών (βλ. § VII.1.2.1.1 και VII.1.2.1.2) που έδειξαν επίσης μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έκπλυσης για την ιπτάμενη τέφρα. Συνεισφορά στις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} του ΠΙΝΑΚΑ VII.39 ενδέχεται να έχουν μηχανισμοί ρόφησης που μπορεί να εκδηλώθηκαν σε θέσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 – Calcite) κατά τις επεξεργασίες με ιπτάμενη τέφρα και σε θέσεις οξειδίων σιδήρου και αργιλίου κατά τις επεξεργασίες με σκωρία [32,43].

Σημαντική διαφοροποίηση παρατηρείται σχετικά με τις εναλλακτικές διάθεσης των στερεών υπολειμμάτων. Τα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.39) σε περίπτωση απόρριψής τους, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} . Χώροι υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη διάθεση των στερεών υπολειμμάτων όλων των συστημάτων σκωρίας. Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu)

ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων για όλα τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας [46].

VII.2.2 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ/ΧΑΜΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

VII.2.2.1 Απόβλητα Εξορυκτικών Διεργασιών

Το τρίτο ανόργανο υγρό βιομηχανικό απόβλητο που ήταν διαθέσιμο στην παρούσα διδακτορική διατριβή προερχόταν από υπόγεια μεταλλευτική εγκατάσταση θειούχων ορυκτών στον ελληνικό χώρο. Η επιλογή του είχε ως κριτήριο τη δυνατότητα εξέτασης της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας ενός υγρού αποβλήτου με μικρότερο βαθμό επιβάρυνσης ως προς τα θειικά ιόντα σε σχέση με τα απόβλητα που εξετάστηκαν, στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», συνεισφέροντας στη συνολική θεώρηση της προσέγγισης για την κατηγορία των ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων.

VII.2.2.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές της μεθόδου επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου μεταλλείων πραγματοποιήθηκαν με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου, ελληνικής προέλευσης, σε παράλληλα συστήματα επεξεργασίας, σύμφωνα με το ΣΧΗΜΑ VII.15.

VII.2.2.1.2 Υγρό Απόβλητο

Το όξινο (Προσδιορισμός pH: Hanna Instruments, pH 301) υγρό απόβλητο μεταλλείων που χρησιμοποιήθηκε παρουσίαζε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.40) χαμηλό φορτίο θεικών ιόντων (Προσδιορισμός: EN 196.2). Όμως, οι δύο αυτές παράμετροι και μόνο καθιστούν την απευθείας διάθεσή του χωρίς επεξεργασία και στην περίπτωση αυτή απαγορευτική, σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία (βλ. § I.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.40: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

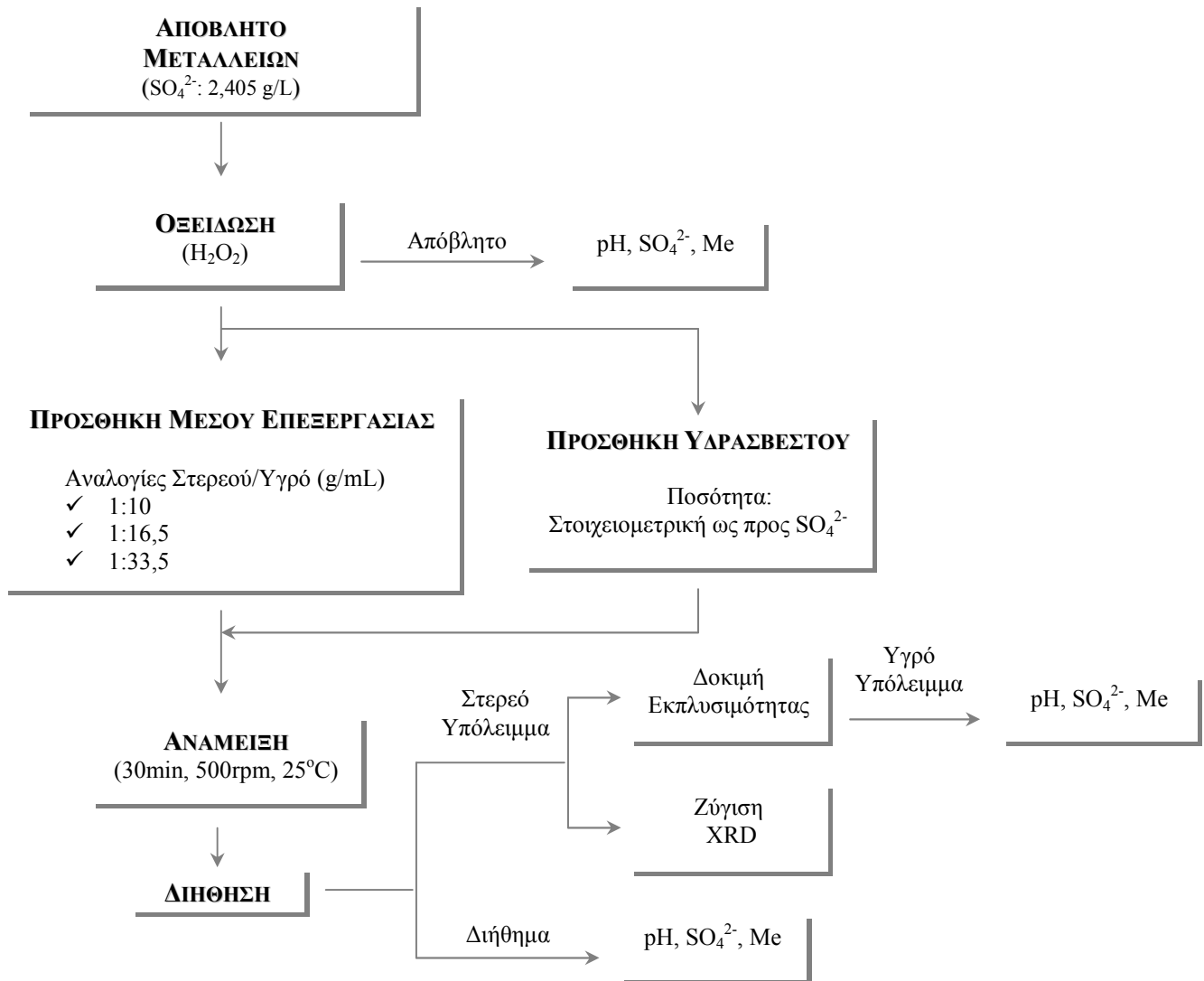
SO_4^{2-} (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
1,991	3,25	2.533	0,49	9,25	<0,01	67,50	14,25	0,05	50,00	1,19

Χαρακτηριστικές του συγκεκριμένου αποβλήτου είναι και οι υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν (Προσδιορισμός: prEN 13657), όπως Pb, Fe, Mn, Cu, Zn, οι οποίες, πέρα από την οξύτητα και την αυξημένη συγκέντρωση θεικών ιόντων, αποδίδονται στην οξειδωση των θειούχων μεταλλευμάτων (βλ. § II.1.3.3.1).

VII.2.2.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H_2O_2)

Πραγματοποιήθηκε το στάδιο προεπεξεργασίας, με σκοπό την εξασφάλιση της μεγαλύτερης δυνατής διαθεσιμότητας θεικών ιόντων, μέσω της ελαχιστοποίησης της πιθανότητας διατήρησης σε αυτά άλλων ιόντων με βάση το θείο. Προσδιορίστηκε η

περιεκτικότητα του διαθέσιμου δείγματος αποβλήτου σε θειικά ιόντα (EN 196.2) μετά την προσθήκη ποσότητας (2-3 ml) διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (30% κ.β.), σε σύγκριση με την αρχική περιεκτικότητα που είχε μετρηθεί (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.41).



ΣΧΗΜΑ VII.15: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΕΞΟΡΥΞΗΣ – ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΟΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

Η αυξημένη συγκέντρωσή των θεικών ιόντων υγρό απόβλητο μεταλλείων αποδεικνύει την ύπαρξη στο αρχικό δείγμα του αποβλήτου άλλων ιόντων με βάση το θείο, πιθανότατα θειούχων. Μερικές από τις αντιδράσεις οξείδωσης των θειούχων μεταλλευμάτων έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή θεικών ιόντων και οξύτητας, ενώ άλλες προκαλούν διαλυτοποίηση των ορυκτών, στην οποία μπορεί να αποδοθεί η εμφάνιση θειούχων στο συγκεκριμένο απόβλητο [47].

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.41: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - H_2O_2

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H_2O_2)
SO_4^{2-} (g/L)	1,991	2,405

Έτσι με το στάδιο προεπεξεργασίας εξασφαλίζεται η απουσία θειούχων στο απόβλητο, η ενδεχόμενη μη δέσμευση των οποίων κατά την επεξεργασία θα μπορούσε να δημιουργήσει τελικές εκροές με συγκεντρώσεις απαγορευτικές για την διάθεσή τους. Επιπρόσθετα, οδηγεί παράλληλα και στην παρουσία των περιεχόμενων στο απόβλητο δισθενών μετάλλων στην μεγαλύτερη οξειδωτική τους βαθμίδα.

VII.2.2.1.4 Επεξεργασία – Υδράσβεστος

Πραγματοποιήθηκε παράλληλη εξέταση ενός συστήματος επεξεργασίας δείγματος του διαθέσιμου αποβλήτου μεταλλίων με τη χρήση υδράσβεστου.

VII.2.2.1.4.1 Σύστημα Επεξεργασίας

Το σύστημα επεξεργασίας υγρού αποβλήτου μεταλλίων που εξετάστηκε ήταν αντίστοιχο των προς μελέτη συστημάτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας ως προς τις συνθήκες επεξεργασίας (500rpm, 30min, 25°C). Η ποσότητα υδράσβεστου που χρησιμοποιήθηκε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.42) υπολογίστηκε με βάση τη στοιχειομετρία έναντι των θεικών ιόντων που προσδιορίστηκαν στο υγρό απόβλητο μετά το στάδιο της οξείδωσης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.41) και αντιστοιχεί σε αναλογία Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) 1:540. Μετά το πέρας της ανάμειξης, ο διαχωρισμός επεξεργασμένου υγρής φάσης και στερεού υπολείμματος πραγματοποιήθηκε με διήθηση.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.42: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΧΡΗΣΗ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΥ

	ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ / ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ
Ca(OH)₂	1,0
ΚΩΔΙΚΟΣ	MCA1/540

VII.2.2.1.4.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO₄²⁻ / pH

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν περιελάμβαναν τη συγκέντρωση SO₄²⁻ (EN 196.2) και μετάλλων (prEN 13657), καθώς και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.43: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ / ΤΙΜΕΣ PH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO₄²⁻ (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	2,405	-	3,25
MCA1/540	1,739	27,69	11,29

Με τη χρήση υδράσβεστου για την επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου μεταλλίων επιτυγχάνεται εξουδετέρωση της οξύτητας με τελική τιμή pH στην αλκαλική περιοχή. Επιπλέον, η απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων είναι αρκετά χαμηλή και δεν ξεπερνά το 28% (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.43), ενώ η τελική συγκέντρωση (1,739 g/L) υπερβαίνει τις οριακές τιμές διάθεσής υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία

(βλ. § Ι.3), όπως και η τελική τιμή pH. Η ποσότητα του συγκεκριμένου μέσου (στοιχειομετρική αναλογία ως προς τα SO_4^{2-}) φαίνεται να μην είναι αρκετή για την επίτευξη επιθυμητών τελικών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων, αν και η αρχική συγκέντρωσή τους δεν είναι εντυπωσιακά υψηλή. Ενδεχομένως, αυτό θα ήταν εφικτό με τη χρήση περίσσειας υδράσβεστο, η οποία όμως θα οδηγούσε και σε αυξημένες αλκαλικές (νομοθετικά μη επιθυμητές) τιμές pH στις παραγόμενες εκροές [42].

VII.2.2.1.4.3 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Οι τελικές συγκεντρώσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.44) απέδειξαν ότι η επεξεργασία του αποβλήτου με υδράσβεστο οδηγεί σε σημαντική απομείωση της συγκέντρωσής τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.44: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	3,25	0,49	9,25	<0,01	67,50	14,25	0,05	50,00	1,19
MCA1/540	11,29	0,11	0,13	<0,01	0,02	0,16	<0,01	0,01	0,01

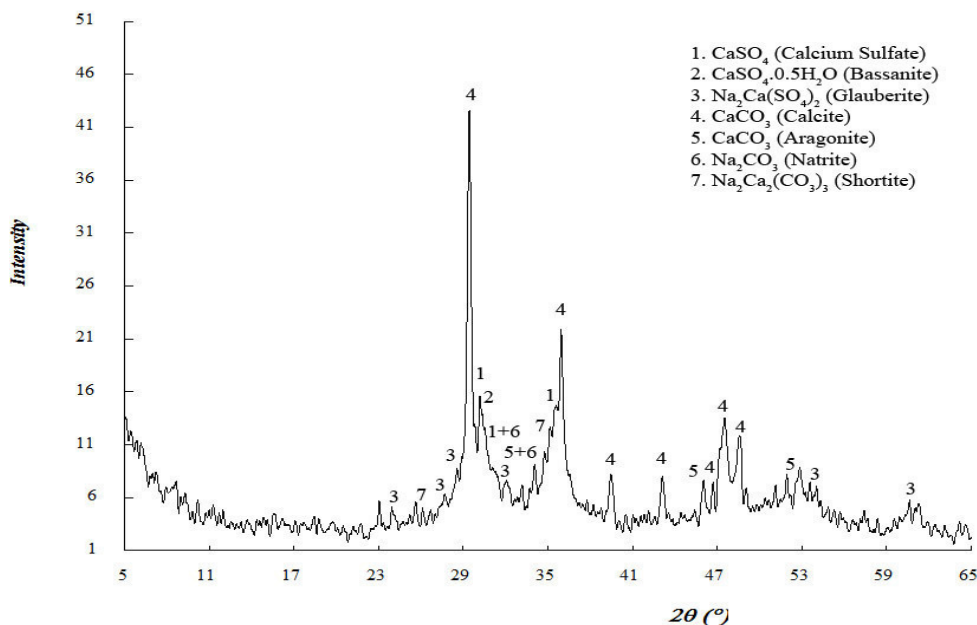
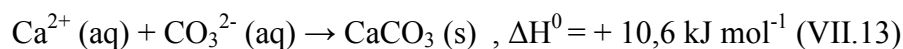
VII.2.2.1.4.4 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης του παραγόμενου στερεού υπολείμματος του συστήματος επεξεργασίας με υδράσβεστο με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ έδειξε ότι (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.16) η δέσμευση των θεικών ιόντων πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού καταβύθισης κυρίως λόγω της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου από τη διαλυτοποίηση της υδράσβεστο, που οδηγεί στο σχηματισμό δύο μορφών θεικού ασβεστίου, CaSO_4 (Calcium Sulfate) και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite). Παρατηρείται δέσμευση θεικών ιόντων που οδηγεί σε δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite). Η παρουσία νατρίου αποδίδεται στη χρήση κυανιούχου νατρίου, το οποίο χρησιμοποιείται σε διεργασίες επεξεργασίας ορυκτών αντίστοιχων εκείνων του μεταλλείου προέλευσης του εξεταζόμενου δείγματος αποβλήτου [27].

Στο στερεό υπόλειμμα επεξεργασίας του συγκεκριμένου αποβλήτου, κυρίαρχος είναι ο σχηματισμός δύο μορφών ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 - Calcite/Aragonite). Στην αυξημένη παρουσία ανθρακικών ιόντων στο αρχικό απόβλητο συνεισφέρει και η οξείδωση κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας κυανιούχων ιόντων που μπορεί να περιέχονταν σε αυτό [33]. Επιπλέον, η αυξημένη παρουσία ανθρακικών ιόντων σε συνδυασμό και με την παρουσία νατρίου στο απόβλητο οδηγούν στο σχηματισμό τόσο φάσεων ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3 – Natrite) όσο και φάσεων νατρίου-ασβεστίου-ανθρακικών ($\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite).

Αναφορικά με τα προϊόντα δέσμευσης θεικών ιόντων, αξίζει να επισημανθεί ότι η σημαντική παρατηρούμενη κατανάλωση ιόντων ασβεστίου στην καταβύθιση ανθρακικών ιόντων τελικά ενεργεί εις βάρος των θεικών ιόντων μη επιτρέποντας σημαντική απομείωση σε σχέση με την όχι πολύ υψηλή αρχική συγκέντρωσή τους. Σε όλα τα συστήματα, η θεωρητικά αναμενόμενη καταβύθιση γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ως προϊόν αλληλεπίδρασης θεικών ιόντων και ιόντων ασβεστίου δεν λαμβάνει χώρα. Στο εξεταζόμενο σύστημα (αποβλήτου μεταλλείων) θεικού οξέος και νερού (H_2SO_4 - H_2O) οι θερμοκρασιακές συνθήκες που επιβάλλονται από την εκδήλωση των εξώθερμων αντιδράσεων καταβύθισης υδροξειδίων των κυριότερων βαρέων μετάλλων (Zn, Fe, Cu) του αποβλήτου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.4-VII.6) οδηγούν σε αύξηση της διαλυτότητας της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ευνοώντας την παρουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [4,14,25]. Όμως, πέρα από τη μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite),

παρατηρείται και δεύτερη φάση θεικού ασβεστίου (CaSO_4 - Calcium Sulfate). Αυτή οφείλεται στην ενδόθερμη αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.13), η οποία ανατρέπει μερικώς τις παραπάνω θερμοκρασιακές συνθήκες, επιτρέποντας και τον σχηματισμό της δεύτερης φάση θεικού ασβεστίου [14].



ΣΧΗΜΑ VII.16: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

VII.2.2.1.4.5 Στερεό Υπόλειμμα – Μεταβολή Βάρους

Το βάρος του τελικού στερεού του συστήματος επεξεργασίας του αποβλήτου μεταλλείων με υδράσβεστο είναι αυξημένο σε σχέση με την αρχικά χρησιμοποιούμενη ποσότητα μέσου (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.45).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.45: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
MCA1/540	23,08

Η σχετικά περιορισμένη αύξηση του βάρους που παρατηρείται στο στερεό υπόλειμμα της επεξεργασίας αποδίδεται στη μικρή αρχική συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο δείγμα του αποβλήτου και στην αντίστοιχη χρήση ποσότητας υδράσβεστου, στη βάση της επιλεγμένης εφαρμογής στοιχειομετρίας ως προς το θεικά. Επιπλέον, η κυρίαρχη παρουσία μορφών ανθρακικού ασβεστίου (κυρίως άνυδρων) επηρεάζει αυτό το αποτέλεσμα, δεδομένης της διαφοράς βάρους μεταξύ CO_3^{2-} και SO_4^{2-} . Τέλος, οι απομειώσεις των μικρών αρχικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων οδηγούν σε περιορισμένες μεταβολές.

VII.2.2.1.4.6 Στερεό Υπόλειμμα – Εκπλυσιμότητα

Δοκιμή εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκε για το στερεό υπόλειμμα του συστήματος επεξεργασίας με υδράσβεστο, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο υγρό υπόλειμμα της διήθησης που ακολούθησε αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Η συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο υγρό υπόλειμμα (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.46) είναι αρκετά χαμηλή, γεγονός που κρίνεται αναμενόμενο λόγω της μικρής απομείωσης της συγκέντρωσης θεικών ιόντων που παρατηρήθηκε κατά την επεξεργασία του αποβλήτου. Ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , το συγκεκριμένο υλικό θα μπορούσε να γίνει αποδεκτό υπό προϋποθέσεις και σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων, σε περίπτωση απόρριψής του [46].

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.46: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ – ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	L/S = 10 l/kg	ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
		ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
SO_4^{2-} (mg/kg)	1.570	1.000 ή 6.000 (Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θεικές ενώσεις)	20.000
pH	10,86	-	-

VII.2.2.1.5 Επεξεργασία – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθόδου επεξεργασίας για την προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.15). Επισημαίνεται ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας εξετάστηκε σε ξεχωριστά πανομοιότυπα συστήματα.

VII.2.2.1.5.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Οι συνθήκες ανάμειξης υγρού αποβλήτου μεταλλείων και στερεού μέσου επεξεργασίας (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία) και σε συνέχεια των προτάσεων βελτιστοποίησης της μεθόδου (βλ. § VI.2.2.1.2) στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», αυτές δεν μεταβλήθηκαν σε σχέση με τις πειραματικές δοκιμές (500rpm, 30min, 25°C). Κατά την ολοκλήρωση των αναμειξεων, η διήθηση αποτέλεσε τη μέθοδο διαχωρισμού επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος.

Στον Πίνακα VII.47 παρουσιάζονται τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν για κάθε μέσο επεξεργασίας και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (M: Μεταλλεία (Mining), F: Ιπταμένη Τέφρα (Fly Ash), S: Σκωρία (Slag) F: Διήθηση (Filtration)).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.47: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ & ΣΚΩΡΙΑΣ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)		
	1:10	1:16,5	1:33,5
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	MFF1/10	MFF1/16.5	MFF1/33.5
ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ	MSF1/10	MSF1/16.5	MSF1/33.5

VII.2.2.1.5.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO_4^{2-} / pH

Ιπτάμενη Τέφρα. Στα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου μεταλλείων με χρήση ιπτάμενης τέφρας παρατηρούνται χαμηλές απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (EN 196.2) σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες Στερεού/Υγρού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.48), γεγονός που παρατηρήθηκε και κατά την επεξεργασία με υδράσβεστο. Η απομείωση παρατηρείται αυξανόμενη κατά την αύξηση του ποσότητας του χρησιμοποιούμενου μέσου επεξεργασίας. Επιπρόσθετα, οι τιμές pH είναι μεγαλύτερες του 12 σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας, με οριακές αυξήσεις αυξανόμενης της ποσότητας της ιπτάμενης τέφρας.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.48: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	2,405	-	3,25
MFF1/10.0	1,795	25,36	12,69
MFF1/16.5	2,163	10,06	12,58
MFF1/33.5	2,334	2,95	12,46

Τα παραπάνω ευρήματα επιβεβαιώνουν ότι μέρος της συνολικής δέσμευσης θεικών ιόντων πραγματοποιείται σε όξινες τιμές pH. Οι μεγάλες απομειώσεις στην όξινη περιοχή που παρατηρήθηκαν στα συστήματα αυτά δεν βρίσκουν αντιστοιχία στην επεξεργασία του αποβλήτου μεταλλείων, δεδομένου ότι οι πολύ υψηλές τιμές pH επιτυγχάνονται ακόμα και στο σύστημα με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (MFF1/33.5).

Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} που επιτυγχάνονται είναι μικρότερες σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου (MCA1/540) και προσεγγίζονται μόνο από το σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (MFF1/10.0). Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και για τα τρία συγκεκριμένα συστήματα υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3), αν και η συγκέντρωση στο σύστημα MFF1/10.0 είναι πολύ κοντά σε κάποιες από αυτές.

Σκωρία Χαλυβουργίας. Στα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου με χρήση χαλυβουργικής σκωρίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.49) παρατηρούνται χαμηλές απομειώσεις (<65%) της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (EN 196.2), αλλά υπερδιπλάσιες των αντίστοιχων συστημάτων ιπτάμενης τέφρας. Είναι χαρακτηριστικό ότι η απομείωση που παρατηρείται στο σύστημα MSF1/16.5 είναι μεγαλύτερη από όλα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και αντίστοιχη του συστήματος επεξεργασίας με υδράσβεστο, όπου οι τιμές pH ήταν μεγαλύτερες του 11.

Στα συστήματα σκωρίας οι απομειώσεις αυτές λαμβάνουν χώρα σε τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301) εντός ενός εύρους 7-10.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.49: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	2,405	-	3,25
MSF1/10.0	0,852	64,57	9,93
MSF1/16.5	1,759	26,88	9,36
MSF1/33.5	1,931	19,71	7,40

Η διαφορά των συστημάτων σκωρίας με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και υδράσβεστου, η οποία έγκειται στη σημαντικά λιγότερο απότομη αύξηση του pH αυξανόμενης της ποσότητας του υλικού και στη διατήρησή του σε όχι ισχυρά αλκαλικές τιμές, φαίνεται να ευνοεί μεγαλύτερες απομειώσεις θεικών ιόντων. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} για τα συστήματα MSF1/16.5 και MSF1/33.5 για τα τρία συγκεκριμένα συστήματα υπερβαίνουν οριακά τις τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § 1.3), ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας (MSF1/10.0) βρίσκεται εντός των ορίων.

VII.2.2.1.5.3 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Ιπτάμενη Τέφρα. Η αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα της ιπτάμενης τέφρας [48] σε σχέση με τη δέσμευση μεταλλοκατιόντων όταν επιτυγχάνει να επιβάλλει αλκαλικές τιμές pH επιβεβαιώνεται και στα τρία συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου μεταλλείων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.50). Οι μετρήσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων (prEN 13657) έδειξαν σημαντική απομείωση των συγκεντρώσεων σε όλα τα συστήματα, με ελάχιστα αυξημένες δεσμεύσεις στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας, όπου και παρατηρούνται οι λίγο μεγαλύτερες τιμές pH.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.50: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	3,25	0,49	9,25	<0,01	67,50	14,25	0,05	50,00	1,19
MFF1/10.0	12,69	0,07	0,11	<0,01	0,15	0,05	0,01	0,02	<0,01
MFF1/16.5	12,58	0,09	0,15	<0,01	0,21	0,09	0,02	0,03	<0,01
MFF1/33.5	12,46	0,10	0,17	<0,01	0,39	0,14	0,04	0,03	0,01

Σκωρία Χαλυβουργίας. Οι αυξημένες τιμές pH που επιτυγχάνονται και στα τρία συστήματα σκωρίας οδήγησε σε μεγάλες απομειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.51), σύμφωνα με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (prEN 13657).

Εξαίρεση αποτελεί η τελική συγκέντρωση του Mn στο σύστημα MFF1/33.5 όπου οι απομειώσεις διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα σε η τιμές pH που δεν υπερβαίνουν το 8.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.51: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	3,25	0,49	9,25	<0,01	67,50	14,25	0,05	50,00	1,19
MSF1/10.0	9,22	0,02	0,03	<0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01
MSF1/16.5	8,45	0,03	0,03	<0,01	0,02	0,06	0,01	0,03	0,02
MSF1/33.5	7,40	0,03	0,04	<0,01	0,13	0,12	0,05	11,50	0,02

VII.2.2.1.5.4 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

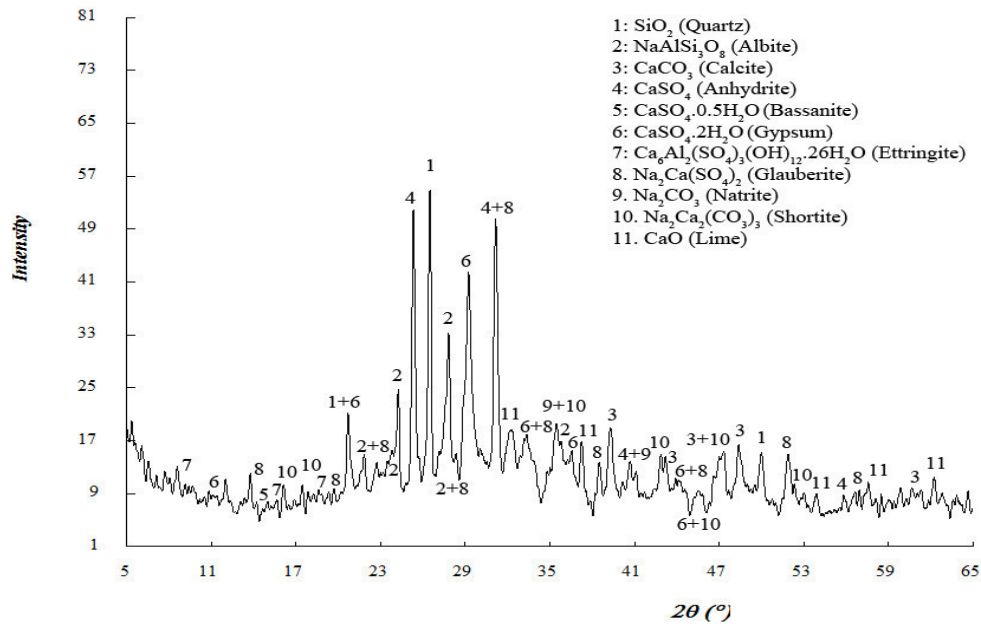
Ιπτάμενη Τέφρα. Η ορυκτολογική σύσταση των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας εξετάστηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ και περιορίστηκε στα δύο συστήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν οι μικρότερες ποσότητες υλικού (MFF1/33.5 και MFF1/16.5), λόγω των μικρών διαφορών απομείωσης συγκεντρώσεων θεικών ιόντων και βαρέων μετάλλων και τιμών pH που παρατηρήθηκαν στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (MFF1/10.0).

Στο σύστημα επεξεργασίας με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (MFF1/33.5), επιβεβαιώνεται η ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου, δεδομένης της σημαντικής ελάττωσής του (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.17) σε σχέση με την αρχική ιπτάμενη τέφρα (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.1). Η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου οδηγεί τόσο στην απότομη αύξηση της τιμής του pH του συστήματος (pH=12,46) όσο και στη διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου για τη δέσμευση των θεικών ιόντων, η οποία φαίνεται να πραγματοποιείται κυρίως με μηχανισμούς καταβύθισης προς το σχηματισμό διάφορων προϊόντων. Οι μορφές θεικού ασβεστίου που παρατηρούνται είναι κυρίως CaSO₄ (Anhydrite) και CaSO₄·2H₂O (Gypsum), ενώ παρατηρείται και η μορφή CaSO₄·0.5H₂O (Bassanite) σε πολύ μικρότερο βαθμό, γεγονός που αποτελεί σημείο διαφοροποίησης με το σύστημα επεξεργασίας με υδράσβεστο MCA1/540 (βλ. § VII.2.2.1.4.4).

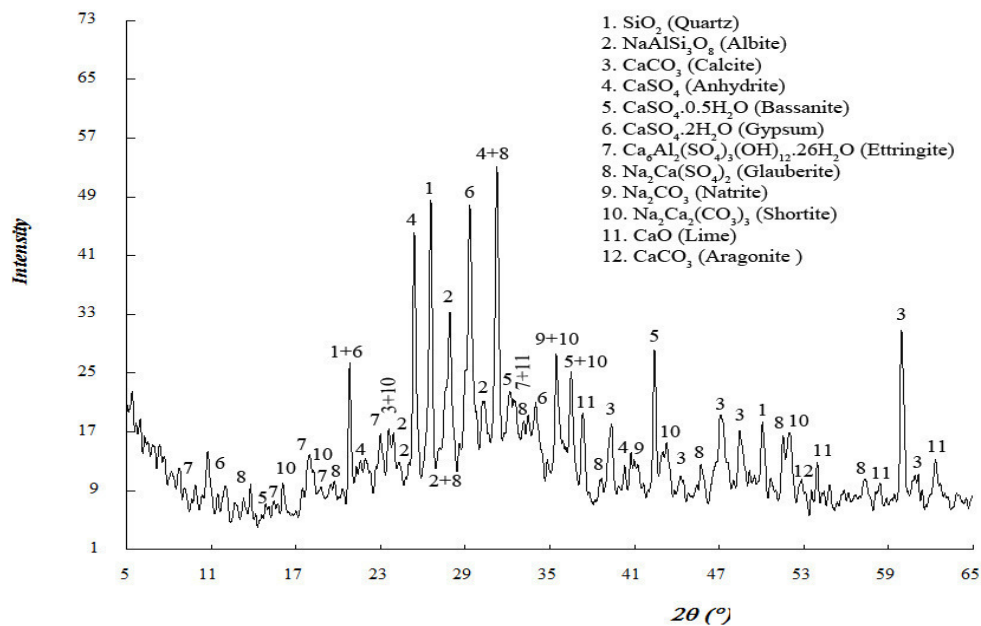
Η εμφάνιση ετρινγκίτη (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O) παρατηρείται και στις μικρότερες ποσότητες χρησιμοποιούμενης ιπτάμενης τέφρας. Όπως παρατηρήθηκε και κατά την επεξεργασία με υδράσβεστο, η δέσμευση θεικών ιόντων πραγματοποιείται και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών (Na₂Ca(SO₄)₂ – Glauberite), η οποία και αποδίδεται στην παρουσία νατρίου σε συνέχεια της χρήσης κυανιούχου νατρίου κατά τις διεργασίες επεξεργασίας ορυκτών αντίστοιχων εκείνων των μεταλλείων προέλευσης του εξεταζόμενου δείγματος αποβλήτου [27].

Η μικρή παρουσία της μορφής Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O (Ettringite), δεδομένης της μικρής έκτασης της διαλυτοποίησης της φάσης NaAlSi₃O₈ (Albite), φαίνεται να ενοείται κυρίως από το γεγονός ότι σε περιβάλλον αυξημένης παρουσίας SO₄²⁻ και σε τιμές pH μεγαλύτερες από 9,5 η γύψος μεταπίπτει σε ετρινγκίτη, με τον τελευταίο να αποτελεί σταθερό προϊόν σε τιμές pH μέχρι και 12,5 [10,16].

Διακριτή είναι επίσης και η παρουσία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO₃ – Calcite, Na₂CO₃ – Natrite, Na₂Ca₂(CO₃)₃ – Shortite), ως αποτέλεσμα αφενός διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου και νατρίου, όπως σημειώθηκε παραπάνω, είτε λόγω δέσμευσης ανθρακικών ιόντων που προϋπήρχαν στα πρωτογενή υγρά απόβλητα μεταλλείων ή προέκυψαν κατά την οξείδωση στο στάδιο της προεπεξεργασίας κυανιούχων ιόντων που μπορεί να περιέχονταν σε αυτό [27,33].



ΣΧΗΜΑ VII.17: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΠΥΡΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (MFF1/33.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VII.18: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΠΥΡΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (MFF1/16.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Όπως επισημάνθηκε και κατά την επεξεργασία του αποβλήτου μεταλλείων με υδράσβεστο, ότι η κατανάλωση ιόντων ασβεστίου που παρατηρείται στην καταβύθιση ανθρακικών ιόντων φαίνεται να ενεργεί εις βάρος της δέσμευσης θεικών και στην επιτυγχανόμενη μικρή απομείωση σε σχέση με την όχι πολύ υψηλή αρχική συγκέντρωσή τους. Σχετικά με τα προϊόντα δέσμευσης θεικών ιόντων από ιόντα ασβεστίου, η κυρίαρχη

εμφάνιση της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), η σημαντικά μειωμένη εμφάνιση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) στο συγκεκριμένο σύστημα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ σε σχέση με τις μορφές CaSO_4 (Anhydrite) και $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) που χαρακτηρίζονται ως πιο σταθερές μεταξύ των τριών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [4], αποτελεί ένδειξη ότι επιδρά αντισταθμιστικός παράγοντας του θερμικού αποτελέσματος που συνδέεται με την ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου, σύμφωνα με τις εξώθερμες ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.7 και VII.8. Στο σύστημα επεξεργασίας αποβλήτου μεταλλείων, η ενδόθερμη αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.13) ανατρέπει τις θερμοκρασιακές συνθήκες που τείνουν να επιβληθούν στο σύστημα επεξεργασίας, επιτρέποντας τον σχηματισμό των δύο επικρατέστερων φάσεων θεικού ασβεστίου [14].

Στο σύστημα επεξεργασίας με τη διπλάσια ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (MFF1/16.5), επιβεβαιώνεται ξανά η σημαντική μείωση του οξειδίου του ασβεστίου και ανιχνεύονται τόσο η αυξημένη παρουσία (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.18) των κυρίαρχων μορφών θεικού ασβεστίου (CaSO_4 – Anhydrite, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum) όσο και η παρουσία των μορφών $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite) και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite). Ο τελευταίος εμφανίζεται αυξημένος σε σχέση με το σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (MFF1/16.5), γεγονός που αποδίδεται στην μεγαλύτερης έκτασης ενυδάτωση του αυξημένου αρχικά οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και της ακόλουθης διαλυτοποίησης του υδροξειδίου του ασβεστίου (αυξημένη τιμή pH) και επομένως στο ενισχυμένο θερμικό αποτέλεσμα των εξώθερμων αυτών αντιδράσεων. Ο σχηματισμός φάσεων ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 – Calcite/Aragonite) είναι σημαντικά ενισχυμένος, αλλά όχι στο βαθμό που θα μπορούσε να οδηγήσει σε ανατροπή των επιβαλλόμενων θερμοκρασιακών συνθηκών και την επικράτηση των δύο μορφών θεικού ασβεστίου του συστήματος MFF1/33.5.

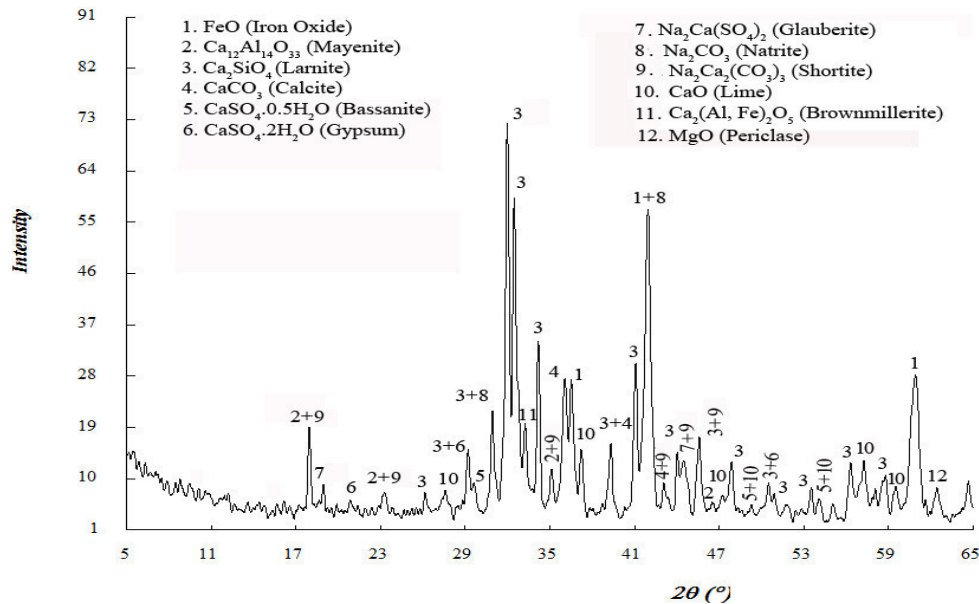
Σκωρία Χαλυβουργίας. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων σκωρίας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης και περιορίστηκε στα δύο συστήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν οι μικρότερες ποσότητες υλικού (MSF1/33.5 και MSF1/16.5), για λόγους κυρίως συμβατότητας και αντιστοίχισης με τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων που εξετάστηκαν.

Στο σύστημα επεξεργασίας με τη μικρότερη ποσότητα υλικού (MSF1/33.5) παρατηρείται (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.19) ελαφρά μειωμένη παρουσία των ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Larnite) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - Mayenite) του αρχικού υλικού, καθώς και του αρχικά διαθέσιμου ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite). Η παρουσία των οξειδίων σιδήρου (FeO – Iron Oxide) και μαγνησίου (MgO – Periclase) είναι σχεδόν αμετάβλητη σε σχέση με το αρχικό υλικό. Στο σύστημα επεξεργασίας με τη διπλάσια ποσότητα σκωρίας (MSF1/16.5), παρατηρείται (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.20) σχετικά μικρότερη παρουσία του οξειδίου του ασβεστίου και των υπόλοιπων ασβεστούχων φάσεων.

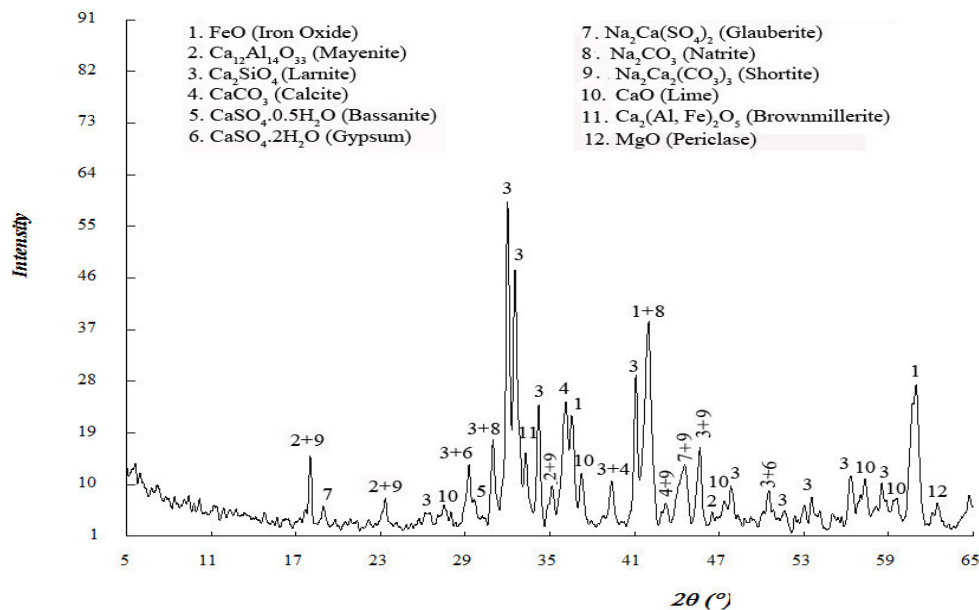
Επιβεβαιώνεται η μικρής έκτασης ενυδάτωση τόσο του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.11) όσο και των ασβεστοπυριτικών (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.10) και ασβεσταργλικών φάσεων. Η μετέπειτα σχετικά περιορισμένη διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.12) οδηγεί στην απελευθέρωση τόσο ιόντων ασβεστίου όσο και υδροξυλίωντων, τα οποία και διαμορφώνουν τις τελικές τιμές pH (MSF1/33.5 – pH=7,40, MSF1/16.5 – pH=8,45) [8,19,45], οι οποίες είναι σαφώς μικρότερες των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας.

Όπως και στα αντίστοιχα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα, σε μικρότερο όμως βαθμό, η παρουσία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite) ανιχνεύεται και στα συστήματα σκωρίας, ως αποτέλεσμα αφενός διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου και νατρίου, καθώς και ανθρακικών ιόντων που προϋπήρχαν στο απόβλητο ή προέκυψαν κατά την οξείδωση στο στάδιο της προεπεξεργασίας κυανιούχων ιόντων που μπορεί να περιέχονταν σε αυτό [27,33]. Παρατηρείται έτσι και στην περίπτωση των εξεταζόμενων συστημάτων κατανάλωση ιόντων ασβεστίου, αν και μικρότερη αυτής των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας στις μικρότερες επικρατούσες τιμές pH, οδηγώντας να μεν σε γενικά περιορισμένη δέσμευση θεικών ιόντων, αλλά βελτιωμένης σε σχέση με τα

συστήματα MFF1/33.5 και MFF1/16.5. Ειδικά για την περίπτωση MFF1/10.0, η μέση αλκαλική τιμή που επιβάλλεται (pH=9,22) φαίνεται να καθίσταται ικανή να επιτρέψει τη δημιουργία βέλτιστων συνθηκών, υπό τις οποίες η κατανάλωση ιόντων ασβεστίου σε μηχανισμούς δέσμωσης ανθρακικών λαμβάνει χώρα σε έκταση τέτοια ώστε να μην παρεμποδίζεται σημαντικά η δέσμωση θεικών ιόντων, οδηγώντας στις ιδιαίτερα ικανοποιητικές τελικές συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν.



ΣΧΗΜΑ VII.19: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (MSF1/33.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VII.20: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (MSF1/16.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Σχετικά με τα προϊόντα δέσμησης θεικών ιόντων από ιόντα ασβεστίου, αντίστοιχα με τα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα (MFF1/33.5 και MFF1/16.5), πολύ μικρή είναι η παρουσία της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite), με τη μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) να εμφανίζεται επικρατέστερη. Η μειωμένη εμφάνιση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) στο συγκεκριμένο σύστημα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ σε σχέση με την πιο σταθερή μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) σε χαμηλές θερμοκρασίες [4], αποτελεί ένδειξη αντιστάθμισης του θερμικού αποτελέσματος των εξώθερμων ενυδατώσεων οξειδίου του ασβεστίου και ασβεστούχων φάσεων της σκωρίας και τη διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.10-VII.12). Όπως και στα υπόλοιπα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου μεταλλείων που εξετάστηκαν, η ενδόθερμη αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.13) φαίνεται να ανατρέπει σε κάποιο βαθμό τις θερμοκρασιακές συνθήκες που τείνουν να επιβληθούν στο σύστημα επεξεργασίας, ευνοώντας τον σχηματισμό της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) [14].

Όπως παρατηρήθηκε και στα υπόλοιπα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτου μεταλλείων (υδράσβεστος, ιπτάμενη τέφρα), η δέσμηση θεικών ιόντων πραγματοποιείται σε μικρό βαθμό και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite), λόγω της παρουσίας νατρίου που ενδέχεται να προκύπτει σε συνέχεια της χρήσης κυανιούχου νατρίου κατά τις διεργασίες επεξεργασίας ορυκτών αντίστοιχων εκείνων του μεταλλείου προέλευσης του δείγματος αποβλήτου [27]. Τέλος, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, δεν παρατηρείται σχηματισμός ετρινγκίτη, ως αποτέλεσμα των μη ευνοϊκών συνθηκών pH ($\text{pH} < 9,5$) [10,16].

VII.2.2.1.5.5 Στερεό Υπόλειμμα – Μεταβολή Βάρους

Η αύξηση του βάρους των τελικών στερεών των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει αύξουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.52), με τις τιμές να είναι χαρακτηριστικά χαμηλότερες.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.52: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
MCA1/540	23,08
MFF1/10.0	8,97
MFF1/16.5	4,57
MFF1/33.5	3,40
MSF1/10.0	-5,10
MSF1/16.5	-6,67
MSF1/33.5	-7,31

Οι συγκεκριμένες χαμηλές τιμές για τα συστήματα της ιπτάμενης τέφρας θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως αναμενόμενες, δεδομένης τόσο της περιορισμένης ενυδάτωσης οξειδίου του ασβεστίου (ανίχνευσή του κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας) όσο και του χαμηλού βαθμού δέσμησης θεικών ιόντων που παρατηρήθηκε. Στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, η ελάχιστη αυξημένη δέσμηση θεικών ιόντων προς σχηματισμό κυρίως γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$),

καθώς και η σχετικά αυξημένη παρουσία ασβεστούχων προϊόντων καταβύθισης άλλων ανιόντων (CO_3^{2-}) φαίνεται να συνεισφέρουν στις ελάχιστα μεγαλύτερες αυξήσεις βάρους.

Στην περίπτωση των συστημάτων επεξεργασίας του αποβλήτου μεταλλείων με σκωρία, παρατηρείται μείωση του βάρους του στερεού υπολείμματος σε σχέση με την αρχική ποσότητα του υλικού, ένδειξη μικρής έκτασης σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις φάσεων της σκωρίας. Αν και η δέσμευση θεικών ιόντων λαμβάνει χώρα σε συγκριτικά μεγαλύτερη έκταση σε σχέση με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, σύμφωνα με την ορυκτολογική σύσταση των στερεών υπολειμμάτων, δεν παύει να είναι αρκετά περιορισμένη. Επιπλέον η δέσμευση ανθρακικών ιόντων είναι μικρότερη σε σχέση με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Η σταδιακή αύξηση της μεταβολής βάρους αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας σκωρίας αποδίδεται τόσο σε σχετικά αυξημένη διαλυτοποίηση των παραπάνω φάσεων, γεγονός που αντικατοπτρίζεται και από την αύξηση του pH, όσο και στην αυξημένη παρουσία προϊόντων δέσμευσης θεικών και ανθρακικών ιόντων.

Οι μεταβολές βάρους στα συστήματα αποβλήτου μεταλλείου είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου που εξετάστηκε (MCA1/540), λόγω της μοναδικής διαλυτοποίησης που λαμβάνει χώρα σε αυτό ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και του σχηματισμού κυρίως της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) που παρατηρείται έναντι των βαρύτερων προϊόντων δέσμευσης θεικών ιόντων στα συστήματα επεξεργασίας με τη χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων.

VII.2.2.1.5.6 Στερεό Υπόλειμμα – Εκπλυσιμότητα

Δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Οι συγκεντρώσεις των θεικών ιόντων στα υγρά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας είναι σχετικά χαμηλές (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.53), γεγονός που κρίνεται αναμενόμενο λόγω της περιορισμένης απομείωσης της συγκέντρωσης θεικών ιόντων που παρατηρήθηκε κατά την επεξεργασία του αποβλήτου μεταλλείων.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.53: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
	pH	SO_4^{2-} (mg/kg)	ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	1.000 mg/kg ή 6.000 mg/kg (Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θεικές ενώσεις)	20.000 mg/kg
Σκωρία	11,60	7.240		
MCA1/540	10,86	1.570		
MFF1/10.0	11,95	12.140		
MFF1/16.5	11,92	12.310		
MFF1/33.5	11,91	12.500		
MSF1/10.0	11,34	4.660		
MSF1/16.5	11,20	9.250		
MSF1/33.5	11,18	9.400		

Όλα τα συστήματα επεξεργασίας με χρήση σκωρίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.53) παρουσιάζουν μικρότερες συγκεντρώσεις έκπλυσης σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Όσον αφορά στα συστήματα με τις μικρότερες ποσότητες σκωρίας

(MSF1/33.5 και MSF1/16.5) οι συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που μετρήθηκαν είναι μεγαλύτερες εκείνων που δεσμεύτηκαν κατά την επεξεργασία του αποβλήτου μεταλλείων. Γίνεται έτσι αντιληπτό ότι μέρος των μετρηθέντων θεικών ιόντων αποδίδεται και στην εκπλυσιμότητα του ίδιου του υλικού, πέρα από την απελευθέρωση δεσμευμένων θεικών ιόντων του αποβλήτου επεξεργασίας. Η συγκεκριμένη παρατήρηση αφορά και όλα τα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα, μην επιτρέποντας με τα διαθέσιμα δεδομένα την αναγνώριση προέλευσης των θεικών ιόντων έκπλυσης. Η συνεισφορά της εκπλυσιμότητας των ίδιων των μέσων επεξεργασίας είναι και ο κύριος λόγος που οι τελικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων δεν πλησιάζουν τις πολύ χαμηλές τιμές του συστήματος επεξεργασίας με υδράσβεστο. Συνεισφορά στις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} του ΠΙΝΑΚΑ VII.53 ενδέχεται να έχουν μηχανισμοί ρόφησης που μπορεί να εκδηλώθηκαν σε θέσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 – Calcite) κατά τις επεξεργασίες με ιπτάμενη τέφρα και ενδεχομένως σε θέσεις οξειδίων σιδήρου επιπρόσθετα κατά τις επεξεργασίες με σκωρία [32,43].

Σχετικά με τις εναλλακτικές διάθεσης, τα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.53) σε περίπτωση απόρριψής τους. Χώροι υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη διάθεση των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων σκωρίας MSF1/33.5 και MSF1/16.5, ενώ το στερεό υπόλειμμα του συστήματος με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας θα μπορούσε να γίνει αποδεκτό, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων υπό προϋποθέσεις, σε περίπτωση απόρριψής του. Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων για όλα τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας [46].

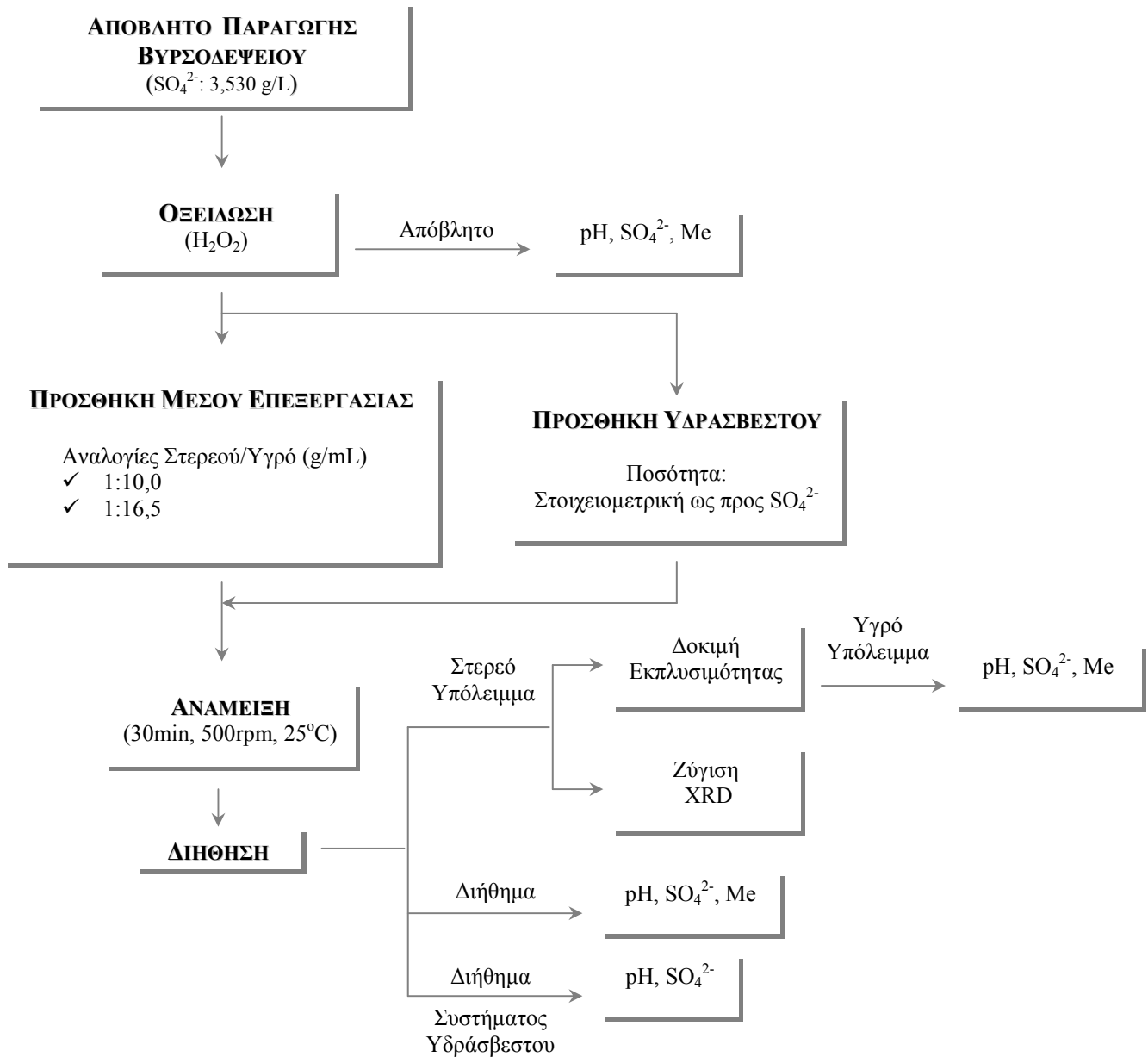
VII.2.3 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

VII.2.3.1 Απόβλητα Διεργασιών Βυρσοδεψίας

Η εξέταση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων μέσης και υψηλής συγκέντρωσης θεικών ιόντων στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», θεωρήθηκε ως επιβεβλημένη, προκειμένου να είναι εφικτή η διαμόρφωση μίας ολοκληρωμένης εικόνας της συμπεριφοράς των επιλεγμένων στερεών παραπροϊόντων ως μέσα επεξεργασίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. § V.2.1), το διαθέσιμο οργανικό απόβλητο μέσης αρχικής συγκέντρωσης SO_4^{2-} προέρχεται από βυρσοδεψείο και συγκεκριμένα από το στάδιο του ασβεστερού που συνδέεται με μεγάλες ποσότητες αποβλήτων αυξημένου ρυπαντικού φορτίου.

VII.2.3.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές της μεθόδου επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου βυρσοδεψείου πραγματοποιήθηκαν με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου, ελληνικής προέλευσης, σε παράλληλα συστήματα επεξεργασίας, σύμφωνα με το ΣΧΗΜΑ VII.21.



ΣΧΗΜΑ VII.21: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

VII.2.3.1.2 Υγρό Απόβλητο

Το υγρό απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε παρουσίαζε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.54) μέσο φορτίο θεικών ιόντων (Προσδιορισμός: EN 196.2) και υψηλές τιμές pH (Προσδιορισμός: Hanna Instruments, pH 301), καθιστώντας την απευθείας διάθεσή του χωρίς επεξεργασία απαγορευτική, σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία (βλ. § I.3). Σε αυτό επίσης συνεισφέρουν και οι αυξημένες τιμές COD και του BOD₅, χαρακτηριστικές του συγκεκριμένου σταδίου επεξεργασίας (βλ. § II.2.1.3), οι οποίες δεν περιλαμβάνονται στο αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.54: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ

SO ₄ ²⁻ (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
3,530	12,21	52.270	0,58	0,42	0,18	2,25	0,53	0,17	0,07	0,16

Χαρακτηριστική του συγκεκριμένου αποβλήτου είναι η υψηλή τιμή pH [35] και οι χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν (Προσδιορισμός: prEN 13657), δεδομένων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα και των μέσων που χρησιμοποιούνται στο στάδιο του ασβεστερού (βλ. § II.2.1.3).

VII.2.3.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H₂O₂)

Σε συνέχεια της ένταξης της οξείδωσης ως στάδιο προεπεξεργασίας (βλ. § VI.2.1.1), εξετάστηκε η περιεκτικότητα του διαθέσιμου δείγματος αποβλήτου σε θειικά ιόντα (EN 196.2) μετά την προσθήκη ποσότητας (2-3 ml) διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (30% κ.β.), σε σύγκριση με την αρχική περιεκτικότητα που είχε μετρηθεί (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.55).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.55: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO₄²⁻ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - H₂O₂

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H ₂ O ₂)
SO ₄ ²⁻ (g/L)	3,530	11,847

Ειδικά στην περίπτωση του συγκεκριμένου υγρού αποβλήτου, όπου αναμένονται υψηλές αρχικές περιεκτικότητες θειούχων ιόντων [41], λόγω της παραδοσιακής χρήσης θειούχου νατρίου μαζί με υδράσβεστο για την χαλάρωση του μαλλιού και των τριχών και τη διαλυτοποίησή τους σε πολτό (βλ. § II.2.1.3), η πραγματοποίηση του σταδίου προεπεξεργασίας, με σκοπό τη μεγαλύτερη δυνατή διαθεσιμότητα θεικών ιόντων στο εξεταζόμενο υγρό απόβλητο μέσω της ελαχιστοποίησης της πιθανότητας διατήρησης σε αυτά άλλων ιόντων με βάση το θείο, κρίθηκε απαραίτητη.

Η σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση και τελική διαθεσιμότητα θεικών ιόντων, η οποία συνοδεύτηκε και από μείωση του αρχικού pH του εξεταζόμενου αλκαλικού διαλύματος (12,21) σε τελική τιμή 6,58 με τη χρήση του συγκεκριμένου οξειδωτικού μέσου, επιβεβαιώνει την παραπάνω επισήμανση καθώς και τη σκοπιμότητα της πρότασης ένταξης του σταδίου προεπεξεργασίας ως μέτρο βελτιστοποίησης της μεθόδου στα πλαίσια της εξεταζόμενης προσέγγισης, όπως αυτή τέθηκε σε συνέχεια των αρχικών δοκιμών (βλ. § VI.2.1.1).

Παρόμοια αποτελέσματα της οξειδωτικής δράσης του H₂O₂ σε υγρά οργανικά απόβλητα με συγκεντρώσεις ιόντων θείου και συγκεκριμένα θειούχων ιόντων (S²⁻) έχουν αναφερθεί και σε σχετικές μελέτες, όπου παρατηρείται κατά κύριο λόγο αύξηση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων (SO₄²⁻). Επιπλέον, δεδομένης της συνεισφοράς των ανόργανων ενώσεων ιόντων θείου, όπως θειούχων και θειωδών, σε μεγάλο μέρος των BOD και COD οργανικών αποβλήτων, το στάδιο της οξείδωσης με χρήση H₂O₂, συμβάλλει και στη μείωση των BOD και COD, λόγω του ότι οι ενώσεις των προκύπτοντων θεικών ιόντων δεν επιδεικνύουν αντίστοιχη συνεισφορά [21].

VII.2.3.1.4 Επεξεργασία – Υδράσβεστος

Προκειμένου να διατηρηθεί η εξέταση επεξεργασίας και του συγκεκριμένου υγρού αποβλήτου στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» σε αντιστοιχία με τα απόβλητα που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε παράλληλη εξέταση ενός συστήματος επεξεργασίας αντίστοιχου δείγματος του διαθέσιμου αποβλήτου βυρσοδεψείου με τη χρήση υδράσβεστου.

VII.2.3.1.4.1 Σύστημα Επεξεργασίας

Το σύστημα επεξεργασίας υγρού αποβλήτου βυρσοδεψείου που εξετάστηκε ήταν αντίστοιχο των προς μελέτη συστημάτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας ως προς τις συνθήκες επεξεργασίας (500rpm, 30min, 25°C). Η ποσότητα υδράσβεστου που χρησιμοποιήθηκε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.56) υπολογίστηκε με βάση τη στοιχειομετρία έναντι των θεικών ιόντων που προσδιορίστηκαν στο υγρό απόβλητο μετά το στάδιο της οξείδωσης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.55) και αντιστοιχεί σε αναλογία Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) 1:110. Μετά το πέρας της ανάμειξης, ο διαχωρισμός επεξεργασμένου υγρής φάσης και στερεού υπολείμματος πραγματοποιήθηκε με διήθηση.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.56: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΧΡΗΣΗ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΥ

	ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ / ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ
Ca(OH) ₂	1,0
ΚΩΔΙΚΟΣ	TCA1/110

VII.2.3.1.4.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO₄²⁻ / pH

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν περιελάμβαναν τη συγκέντρωση SO₄²⁻ (EN 196.2) και μετάλλων (prEN 13657), καθώς και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Η χρήση της επιλεγθείσας ποσότητας υδράσβεστου για την επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου βυρσοδεψείου οδηγεί αρχικά σε εξουδετέρωση της οξύτητας με τελική τιμή pH στην αλκαλική περιοχή. Η απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων που παρατηρείται είναι αρκετά χαμηλή και δεν ξεπερνά το 35% (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.57), ενώ η τελική συγκέντρωση (7,809 g/L) υπερβαίνει κατά πολύ τις οριακές τιμές διάθεσής υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.57: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ / ΤΙΜΕΣ PH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO ₄ ²⁻ (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	11,847	-	6,58
TCA1/110	7,809	34,08	11,86

Η ιδιαιτερότητα του συγκεκριμένου αποβλήτου έγκειται στην σημαντική αρχική συγκέντρωση ιόντων νατρίου και ασβεστίου ως αποτέλεσμα της παραδοσιακής χρήσης μείγματος υδράσβεστου και θειούχου νατρίου κατά την παραγωγική διαδικασία με σκοπό τη χαλάρωση του μαλλιού και των τριχών και τη διαλυτοποίησή τους σε πολύ. Οι αρχικές

αυτές συγκεντρώσεις μετρήθηκαν (Προσδιορισμός: prEN 13657) στο αρχικό δείγμα αποβλήτου.

Η παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων ιόντων νατρίου σε υδατικά συστήματα έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να λειτουργήσει παρεμποδιστικά στο σχηματισμό θεικών αλάτων ασβεστίου [2]. Μία τέτοια αλληλεπίδραση κρίνεται ως αρκετά πιθανό να έλαβε χώρα και στο εξεταζόμενο σύστημα επεξεργασίας, δεδομένης της σημαντικά υψηλής αρχικής συγκέντρωσης νατρίου (6680 mg/L) που μετρήθηκε στο απόβλητο.

Επιπρόσθετα, η αρχική συγκέντρωση ασβεστίου (1540 mg/L) σε συνδυασμό με την προσθήκη ποσότητας υδράσβεστο κατά την επεξεργασία φαίνεται να οδήγησε σε περιοχές γινομένου διαλυτότητας του υδροξειδίου του ασβεστίου κοντά στα επίπεδα K_{sp} . Το γεγονός αυτό ενδέχεται να συνέβαλε σε κάποιο βαθμό στη μη απρόσκοπτη διαλυτοποίηση του συγκεκριμένου μέσου επεξεργασίας και τη συνεπαγόμενη διαθεσιμότητα επαρκών συγκεντρώσεων ιόντων ασβεστίου για τη δέσμευση των θεικών ιόντων.

VII.2.3.1.4.3 Άλλες Παράμετροι

Η ξεκάθαρα μικρή επιτυγχανόμενη απομείωση θεικών ιόντων που παρατηρείται στην επεξεργασία του αποβλήτου με υδράσβεστο οδήγησε στην απόφαση μη περαιτέρω πειραματικής διερεύνησης (ορυκτολογική σύσταση, δοκιμή εκπλυσιμότητας) και προσδιορισμών άλλων παραμέτρων (μεταβολή βάρους). Επιπρόσθετα, ως αποτέλεσμα των πολύ χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλων στο απόβλητο η παράλληλη εξέταση της επιτυγχανόμενης ή μη επίτευξης μικρότερων τελικών συγκεντρώσεων κρίνεται ως μη απαραίτητη για το συγκεκριμένο σύστημα επεξεργασίας.

Η αποτελεσματικότητα της χρήσης υδράσβεστο στην απομείωση των συγκεντρώσεων θεικών ιόντων στο συγκεκριμένο οργανικό απόβλητο βυρσοδεψείου εμφανίζεται πολύ χαμηλή. Σύμφωνα με την τάση που διαμορφώθηκε κατά την μέχρι τώρα εξέταση των συστημάτων επεξεργασίας, το γεγονός αυτό αποτελεί αρνητικό προπομπό για την πιθανότητα ικανοποιητικής συμπεριφοράς των δύο εξεταζόμενων στερεών παραπροϊόντων (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία χαλυβουργίας) ως προς την απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων που ενδεχομένως μπορούν να επιτύχουν, τουλάχιστον στη βάση των μηχανισμών που επιβεβαιώθηκαν στα συστήματα ανόργανων αποβλήτων που προηγήθηκαν. Άξιο διερεύνησης αποτελεί συνεπώς το ενδεχόμενο αυξημένων απομειώσεων των συγκεντρώσεων θεικών ιόντων μέσω διαφορετικών μηχανισμών.

VII.2.3.1.5 Επεξεργασία – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν απόβλητο βυρσοδεψείου και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθόδου επεξεργασίας για την προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.21). Επισημαίνεται ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας εξετάστηκε σε ξεχωριστά πανομοιότυπα συστήματα.

VII.2.3.1.5.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Σε αντιστοιχία με τα συστήματα επεξεργασίας ανόργανων αποβλήτων, οι συνθήκες ανάμειξης υγρού αποβλήτου βυρσοδεψείου και στερεού μέσου επεξεργασίας (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία) παρέμειναν σταθερές (500rpm, 30min, 25°C), με σκοπό την απουσία επιπρόσθετης ενεργειακής και χρονικής επιβάρυνσης, ικανοποιώντας με αυτό τον τρόπο τις απαιτήσεις της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους». Κατά την ολοκλήρωση των αναμειξεων, η διήθηση αποτέλεσε τη μέθοδο διαχωρισμού επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος.

Στον Πίνακα VII.58 παρουσιάζονται τα δύο συστήματα που εξετάστηκαν για κάθε μέσο επεξεργασίας και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (T:

Βυρσοδεψείο (Tanneries), F: Ιπταμένη Τέφρα (Fly Ash), S: Σκωρία (Slag), F: Διήθηση (Filtration)).

Η επιλογή των δύο συγκεκριμένων συστημάτων, τα οποία αποτέλεσαν τα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες μέσου επεξεργασίας, οφείλεται σε δύο λόγους. Η αποτελεσματικότητα του συστήματος με τη μικρότερη ποσότητα υλικού (1:33,5) ήταν εξαιρετικά χαμηλή κατά την επεξεργασία των αποβλήτων εξορυκτικών διεργασιών (βλ. § VII.2.2.1.5.2), τα οποία εμφάνισαν σχετικά αυξημένες αρχικές τιμές pH. Επιπρόσθετα, οι μικρές απομειώσεις θεικών ιόντων που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψείου με υδράσβεστο (βλ. § VII.2.3.1.4) δεν επιτρέπουν αισιόδοξες προσδοκίες για τη χρήση μικρών ποσοτήτων υλικού με συνεπώς μικρότερα συγκριτικά ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου διαθέσιμα για την ενδεχόμενη εκδήλωση μηχανισμών δέσμευσης όπως αυτοί έχουν αποδειχθεί μέχρι στιγμής.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.58: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ & ΣΚΩΡΙΑΣ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)	
	1:10	1:16,5
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	TFF1/10	TFF1/16.5
ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ	TSF1/10	TSF1/16.5

VII.2.3.1.5.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO_4^{2-} / pH

Ιπτάμενη Τέφρα. Οι απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (EN 196.2) στα δύο συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψείου με χρήση ιπτάμενης τέφρας είναι χαμηλές (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.59). Αν και η αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων στο απόβλητο (μετά το στάδιο προεπεξεργασίας) ήταν αρκετά υψηλή, η αποτελεσματικότητα του μέσου που χρησιμοποιήθηκε κυμάνθηκε στα επίπεδα των συστημάτων επεξεργασίας του σαφώς λιγότερο επιβαρυσμένου αποβλήτου εξορυκτικών διεργασιών. Η απομείωση παρατηρείται αυξανόμενη κατά την αύξηση του ποσότητας του χρησιμοποιούμενου μέσου επεξεργασίας, ενώ οι τιμές pH είναι μεγαλύτερες του 11 και στα δύο συστήματα επεξεργασίας, με οριακές αυξήσεις αυξανόμενης της ποσότητας της ιπτάμενης τέφρας.

Οι επιτυγχανόμενες τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} είναι μικρότερες σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου (TCA1/110) που εξετάστηκε και προσεγγίζονται μόνο από το σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (TFF1/10.0). Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και για τα δύο συγκεκριμένα συστήματα υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσής υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.59: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	11,847	-	6,58
TFF1/10.0	8,404	29,06	11,46
TFF1/16.5	9,703	18,10	11,33

Σκωρία Χαλυβουργίας. Στα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψείου με χρήση χαλυβουργικής σκωρίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.60) παρατηρούνται επίσης χαμηλές

απομειώσεις (<40%) της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (EN 196.2) αλλά μεγαλύτερες των αντίστοιχων συστημάτων ιπτάμενης τέφρας. Σε αντίθεση με τα τελευταία, και στα δύο συστήματα σκωρίας παρατηρείται μεγαλύτερη απομείωση σε σχέση με το σύστημα επεξεργασίας του ίδιου αποβλήτου με υδράσβεστο.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.60: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΥΣΙΟΥ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	11,847	-	6,58
TSF1/10.0	7,152	39,63	9,93
TSF1/16.5	7,481	36,85	9,61

Και στην περίπτωση του αποβλήτου βυρσοδευσίου, οι τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301) διατηρούνται σε τιμές αρκετά χαμηλότερες των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας και υδράσβεστου συγκεκριμένα κάτω από 10. Παρατηρείται και εδώ ότι η λιγότερο απότομη αύξηση του pH αυξανομένης της ποσότητας του υλικού και η διατήρησή του σε όχι ισχυρά αλκαλικές τιμές μάλλον ευνοεί μεγαλύτερες απομειώσεις θεικών ιόντων. Όμως, οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} που επιτυγχάνονται στα δύο συστήματα υπερβαίνουν σημαντικά τις τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3).

VII.2.3.1.5.3 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Ιπτάμενη Τέφρα. Η επεξεργασία με ιπτάμενη τέφρα του έτσι κι αλλιώς όχι σημαντικά επιβαρυσμένου ως προς βαρέα μέταλλα αποβλήτου βυρσοδευσίου επιβεβαιώνει την αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου υλικού [48] σε σχέση με τη δέσμευση μεταλλοκατιόντων στις αλκαλικές τιμές pH που επιβάλλει (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.61). Κατά τις μετρήσεις συγκεντρώσεων των κυριότερων βαρέων μετάλλων (prEN 13657) που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα των δύο συστημάτων επεξεργασίας, παρατηρήθηκαν απομειώσεις των ήδη χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων, με ελάχιστα αυξημένες δεσμεύσεις στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας, όπου και παρατηρούνται οι ελάχιστα αυξημένες τιμές pH.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.61: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΥΣΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	6,58	0,58	0,42	0,18	2,25	0,53	0,17	0,07	0,16
TFF1/10.0	11,46	0,33	0,29	0,09	0,25	0,19	0,11	0,04	0,09
TFF1/16.5	11,33	0,45	0,37	0,12	0,46	0,37	0,13	0,06	0,14

Σκωρία Χαλυβουργίας. Αντίστοιχα με τα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα, επιτυγχάνονται περαιτέρω απομειώσεις των χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων του αποβλήτου βυρσοδευσίου με χρήση σκωρίας χαλυβουργίας και στα δύο συστήματα που εξετάστηκαν (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.62). Οι τελικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν (prEN 13657) είναι ελάχιστα μικρότερες σε σχέση με τα

αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, ενώ εμφανίζονται οριακά μειωμένες κατά την επεξεργασία με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας (TSF1/10.0).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.62: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	6,58	0,58	0,42	0,18	2,25	0,53	0,17	0,07	0,16
TSF1/10.0	9,93	0,29	0,21	0,09	0,17	0,13	0,08	0,04	0,08
TSF1/16.5	9,61	0,35	0,29	0,11	0,26	0,20	0,10	0,06	0,12

VII.2.3.1.5.4 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Δεδομένης της μικρής διαφοροποίησης που παρατηρήθηκε κατά τη χρήση διαφορετικών ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας στα συστήματα επεξεργασίας τόσο ως προς την απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} όσο και των τιμών pH, η ορυκτολογική σύσταση των στερεών υπολειμμάτων, η οποία εξετάστηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ, περιορίστηκε σε ένα σύστημα επεξεργασίας ανά υλικό και συγκεκριμένα στα συστήματα με τη μεγαλύτερη ποσότητα υλικού (TFF1/10.0 και TSF1/10.0).

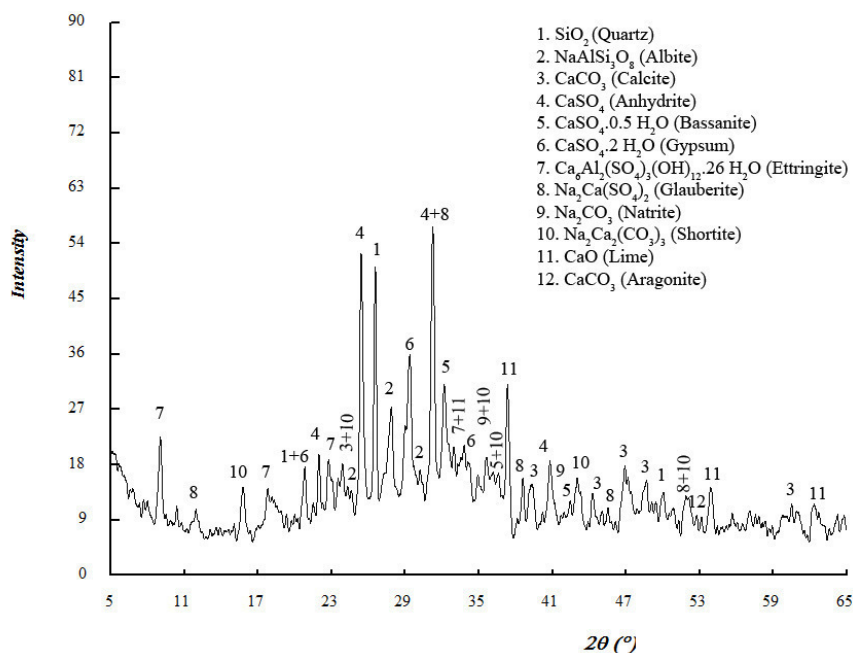
Ιπτάμενη Τέφρα. Στο σύστημα επεξεργασίας με την μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (TFF1/10.0) παρατηρείται περιορισμένη μείωση του οξειδίου του ασβεστίου (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.22) σε σχέση με το αρχικό υλικό (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.1). Αν και η αρχική τιμή pH του αποβλήτου (μετά το στάδιο της προεπεξεργασίας) ήταν υψηλή (pH=6,58), η τελική τιμή ήταν σχετικά χαμηλή, γεγονός που επιβεβαιώνει τη μικρή έκταση της ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και της διαλυτοποίησης του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Η τελευταία οδηγεί στη διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου για τη δέσμευση των θεικών ιόντων, η οποία φαίνεται να πραγματοποιείται και σε αυτή την περίπτωση κυρίως με μηχανισμούς καταβύθισης.

Οι μορφές θεικού ασβεστίου που παρατηρούνται είναι CaSO_4 (Anhydrite), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) σε μικρότερο βαθμό και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite).

Όπως σχολιάστηκε και κατά την επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψείου με υδράσβεστο (TCA1/110), το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου αποβλήτου αφορά στην σημαντική αρχική συγκέντρωση ιόντων νατρίου (6680 mg/L). Η αποδεδειγμένη παρεμπόδιση σχηματισμού θεικών αλάτων ασβεστίου σε υδατικά συστήματα λόγω μεγάλων συγκεντρώσεων ιόντων νατρίου φαίνεται να συνεισφέρει στις μειωμένες απομειώσεις θεικών ιόντων που παρατηρήθηκαν [2].

Ο σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 – Calcite, Aragonite) παρατηρείται στο απόβλητο βυρσοδεψείου, το οποίο συνδέεται με παραγωγικές διεργασίες που περιλαμβάνουν χρήση νερών έκπλυσης. Τα ανθρακικά ιόντα στο αρχικό απόβλητο αποδίδονται στη σκληρότητα νερών (συγκεντρώσεις HCO_3^- που οξειδώνονται σε CO_3^{2-} κατά την προεπεξεργασία του αποβλήτου) που χρησιμοποιούνται σε σημαντικές ποσότητες κατά το στάδιο του ασβεστώματος δερμάτων (βλ. § II.2.1.3) [36].

Ο συνδυασμός της περιορισμένης ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας, η κατανάλωση ιόντων ασβεστίου στην καταβύθιση ανθρακικών ιόντων και η επίδραση των υψηλών συγκεντρώσεων νατρίου φαίνεται να ενεργούν εις βάρος της δέσμευσης SO_4^{2-} και να οδηγούν στις μικρότερες απομειώσεις συγκέντρωσης που έχουν παρατηρηθεί.



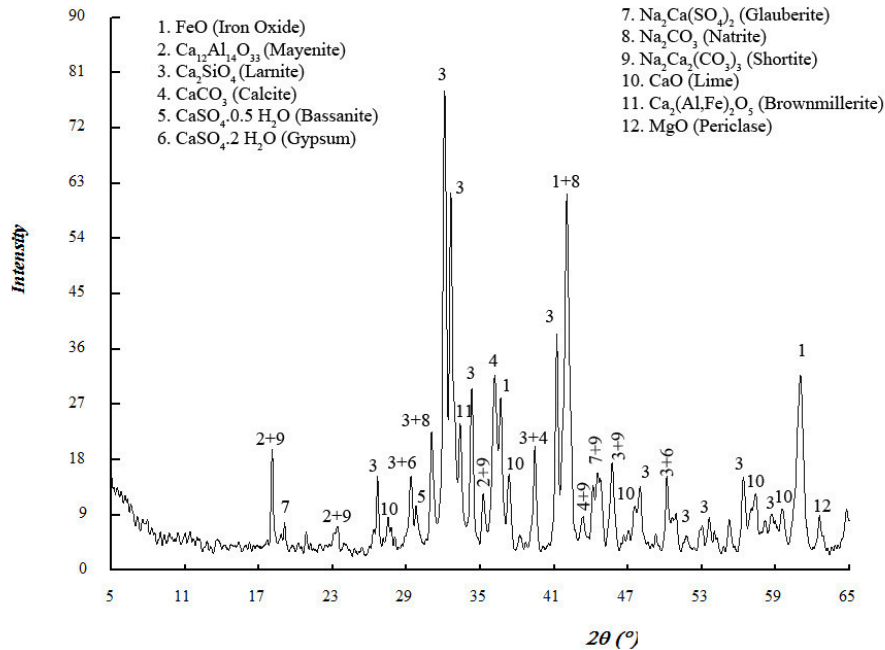
ΣΧΗΜΑ VII.22: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (TFF1/10) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Παρατηρείται επίσης και η παρουσία φάσεων νατρίου-ανθρακικών και νατρίου-ασβεστίου- ανθρακικών (Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite), ως αποτέλεσμα της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου και νατρίου στο αρχικό απόβλητο (χρήση μείγματος υδράσβεστου και θειούχου νατρίου κατά την παραγωγική διαδικασία) και κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας (διαλυτοποίηση υδροξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας).

Αναφορικά με τα προϊόντα δέσμευσης θειικών ιόντων από ιόντα ασβεστίου, στο συγκεκριμένο σύστημα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, οι επικρατούσες μορφές θειικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και CaSO_4 (Anhydrite) συνοδεύονται και από την εμφάνιση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite), με τις δύο πρώτες να αποτελούν τις πιο σταθερές μεταξύ των τριών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [4]. Το θερμικό αποτέλεσμα που συνδέεται με την ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.7 και VII.8) αντισταθμίζεται σε κάποιο βαθμό από την ενδόθερμη αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.13), επιτρέποντας τον σχηματισμό των δύο επικρατέστερων φάσεων θειικού ασβεστίου [14].

Η παρουσία εττριγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) ενοείται από το περιβάλλον αυξημένης παρουσίας SO_4^{2-} του αποβλήτου και τις αλκαλικές τιμές pH που παρατηρούνται (> 9,5) [10,16].

Σκωρία Χαλυβουργίας. Κατά την ορυκτολογική σύσταση του στερεού υπολείμματος του συστήματος επεξεργασίας με τη μικρότερη ποσότητα υλικού (TSF1/10.0), παρατηρείται παρουσία ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Larnite) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - Mayenite), καθώς και του οξειδίου του ασβεστίου και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite). Η παρουσία των οξειδίων σιδήρου (FeO – Iron Oxide) και μαγνησίου (MgO – Periclase) είναι σχεδόν αμετάβλητη σε σχέση με το αρχικό υλικό.



ΣΧΗΜΑ VII.23: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (TSF1/10) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Σε συνέχεια των παραπάνω ευρημάτων, επιβεβαιώνεται ότι η ενυδάτωση τόσο του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.11) όσο και των ασβεστοπυριτικών (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.10) και ασβεσταργλικών φάσεων λαμβάνει χώρα σε μικρή έκταση. Έτσι, η μετέπειτα διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.12) είναι περιορισμένη και οδηγεί στην απελευθέρωση τόσο ιόντων ασβεστίου όσο και υδροξυλίωντων, τα οποία και διαμορφώνουν την τελική τιμή pH (TSF1/10.0 – pH=9,93) [8,19,45].

Και κατά την επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψείου με σκωρία, δημιουργούνται φάσεις ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite), ως αποτέλεσμα διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου, νατρίου (χρήση μείγματος υδράσβεστου και θειούχου νατρίου κατά την παραγωγική διαδικασία) και ανθρακικών ιόντων που προϋπήρχαν στο απόβλητο ή προέκυψαν κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας (διαλυτοποίηση υδροξειδίου του ασβεστίου της σκωρίας). Το τελευταίο συνεπάγεται την κατανάλωση ιόντων ασβεστίου εις βάρος της δέσμευσης SO_4^{2-} , αν και μικρότερη αυτής των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας, δεδομένων των μικρότερων τελικών τιμών pH. Ως αποτέλεσμα, η δέσμευση SO_4^{2-} είναι γενικά περιορισμένη. Η αλκαλική τιμή που επιβάλλεται (pH=9,93) φαίνεται να επιτρέπει τη δημιουργία συνθηκών, υπό τις οποίες η κατανάλωση ιόντων ασβεστίου σε μηχανισμούς δέσμευσης ανθρακικών λαμβάνει χώρα σε έκταση τέτοια ώστε να μην παρεμποδίζεται τόσο σημαντικά η δέσμευση θειικών ιόντων.

Αναφορικά με τα προϊόντα δέσμευσης θειικών ιόντων από ιόντα ασβεστίου, παρατηρείται η παρουσία $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) και $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), με τη δεύτερη να εμφανίζεται επικρατέστερη. Το γεγονός ότι και οι δύο φάσεις παρουσιάζονται αυξημένες, αν και η διαλυτοποίηση υδροξειδίου του ασβεστίου της σκωρίας δεν παρουσιάζεται έντονη, αποτελεί ένδειξη της συμμετοχής του αυξημένου προϋπάρχοντος ασβεστίου στο απόβλητο βυρσοδεψείου σε μηχανισμούς δέσμευσης θειικών στις συνθήκες που δημιουργούνται.

Η ενδόθερμη αντίδραση καταβύθισης ανθρακικού ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.13), λόγω ύπαρξης CO_3^{2-} στο αρχικό απόβλητο, συνεισφέρει στην επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) έναντι της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite), γεγονός που παρατηρείται σε συστήματα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ σε χαμηλές θερμοκρασίες [4]. Το θερμικό αποτέλεσμα των εξώθερμων ενυδατώσεων οξειδίου του ασβεστίου και ασβεστούχων φάσεων της σκωρίας και διαλυτοποίησης του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.10-VII.12) ανατρέπεται μερικώς από το σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου, ευνοώντας τον σχηματισμό της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) [14].

Η αυξημένη συγκέντρωση νατρίου στο αρχικό απόβλητο (6680 mg/L) ευνοεί τη μικρής έκτασης δέσμευση SO_4^{2-} και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite). Τέλος, αντίθετα με το αντίστοιχο σύστημα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα, δεν παρατηρείται παρουσία ετρινγκίτη τουλάχιστον σε επίπεδο ανιχνεύσιμο από τη μέθοδο προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης του στερεού υπολείμματος της επεξεργασίας, λόγω της επικρατούσας τιμής pH, η οποία είναι οριακά εντός των ευνοϊκών συνθηκών σχηματισμού του ($\text{pH} > 9,5$) [10,16].

VII.2.3.1.5.5 Στερεό Υπόλειμμα – Μεταβολή Βάρους

Στα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψείου με ιπτάμενη τέφρα η αύξηση του βάρους των τελικών στερεών παρουσιάζει αύξουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.63), με τις τιμές να είναι πολύ χαμηλές. Αυτές αποδίδονται στην πολύ περιορισμένη ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου και στην εξίσου μικρή δέσμευση θεικών ιόντων που παρατηρήθηκε. Στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, η ελάχιστη αυξημένη δέσμευση θεικών ιόντων προς ανάλογο σχηματισμό προϊόντων καταβύθισης φαίνεται να συνεισφέρουν στις οριακά μεγαλύτερες αυξήσεις βάρους.

Στα συστήματα επεξεργασίας με σκωρία χαλυβουργίας, παρατηρείται μείωση του βάρους του στερεού υπολείμματος σε σχέση με την αρχική ποσότητα του υλικού, ένδειξη μικρής έκτασης σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις φάσεων της σκωρίας. Αν και η δέσμευσή θεικών ιόντων λαμβάνει χώρα σε συγκριτικά μεγαλύτερη έκταση σε σχέση με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, οι διαλυτοποιήσεις των φάσεων ασβεστίου της σκωρίας συνδέονται με μεγαλύτερες απώλειες βάρους έναντι της ιπτάμενης τέφρας. Η μικρή σταδιακή αύξηση της μεταβολής βάρους αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας σκωρίας αποδίδεται στην οριακά αυξημένη απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} και την ανάλογη παρουσία προϊόντων δέσμευσης θεικών.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.63: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
TFF1/10.0	3,72
TFF1/16.5	1,76
TSF1/10.0	-7,25
TSF1/16.5	-10,56

VII.2.3.1.5.6 Στερεό Υπόλειμμα – Εκπλυσιμότητα

Δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, σύμφωνα με το πρότυπο EN

12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} στα υγρά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.64) βρίσκονται γενικά σε χαμηλά επίπεδα. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης δεν εμφανίζουν σχέση αναλογίας με τις συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που δεσμεύονται κατά την επεξεργασία, επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι οι πρώτες αποδίδονται τόσο στην απελευθέρωση μικρού μέρους των δεσμευμένων κατά την επεξεργασία του αποβλήτου θεικών ιόντων όσο και στην εκπλυσιμότητα του ίδιου του υλικού. Το γεγονός ότι κυρίως οι μηχανισμοί ρόφησης που μπορεί να οδηγήσουν σε δέσμευση SO_4^{2-} , είτε σε θέσεις ανθρακικού ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας είτε οξειδίων σιδήρου της σκωρίας [32,43], μπορούν να συνδεθούν με έκπλυση SO_4^{2-} κατά τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, επιβεβαιώνει την κυριαρχία των μηχανισμών καταβύθισης στη δέσμευση SO_4^{2-} , η εκδήλωση των οποίων αποδείχθηκε κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας.

Η καλύτερη συμπεριφορά εκπλυσιμότητας της σκωρίας χαλυβουργίας που παρατηρήθηκε στα συστήματα ανόργανων αποβλήτων έναντι της ιπτάμενης τέφρας, ως προς τις συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} , παρατηρείται και στα δύο συστήματα επεξεργασίας βυρσοδεψείου.

Αναφορικά με τις εναλλακτικές διάθεσης, τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.64) σε περίπτωση απόρριψής τους. Το ίδιο ισχύει και για το στερεό υπόλειμμα του συστήματος επεξεργασίας με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας χαλυβουργίας (TSF1/16.5), ενώ το στερεό υπόλειμμα του συστήματος TSF1/10.0 θα μπορούσε να γίνει αποδεκτό, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων. Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων αναμένεται να ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής τουλάχιστον μη επικίνδυνων αποβλήτων, λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων που δεσμεύτηκαν κατά τις επεξεργασίες σε συνέχεια των εξίσου χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων στο απόβλητο βυρσοδεψείου [46].

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.64: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
	pH	SO_4^{2-} (mg/kg)	ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	1.000 mg/kg ή 6.000 mg/kg (Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θεικές ενώσεις)	20.000 mg/kg
Σκωρία	11,60	7.240		
TFF1/10.0	11,56	15.190		
TFF1/16.5	11,32	17.560		
TSF1/10.0	11,20	4.950		
TSF1/16.5	10,92	7.540		

VII.2.4 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

VII.2.4.1 Απόβλητα Παραγωγής Αιθανόλης

Το οργανικό απόβλητο υψηλής αρχικής συγκέντρωσης SO_4^{2-} προέρχεται από αποστακτήριο παραγωγής γεωργικής αλκοόλης και συγκεκριμένα αφορά σε ρεύματα που συνδέονται με τις διεργασίες ζύμωσης (ψύξη/συμπύκνωση, πλύσιμο ζύμης/εξοπλισμού/χώρων), πρώτη ύλη των οποίων αποτελεί η μελάσα ζαχαρότευτλων.

VII.2.4.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές της μεθόδου επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης πραγματοποιήθηκαν με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου, ελληνικής προέλευσης, σε παράλληλα συστήματα επεξεργασίας, σύμφωνα με το ΣΧΗΜΑ VII.24.

VII.2.4.1.2 Υγρό Απόβλητο

Το υγρό απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε παρουσίαζε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.65) υψηλό φορτίο θεικών ιόντων (Προσδιορισμός: EN 196.2) και όξινη τιμή pH (Προσδιορισμός: Hanna Instruments, pH 301), χαρακτηριστική του συγκεκριμένου τύπου αποβλήτου [15]. Η απευθείας διάθεσή του χωρίς επεξεργασία καθίσταται απαγορευτική, σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία (βλ. § I.3), λόγω κυρίως της συγκέντρωσης SO_4^{2-} και των πολύ υψηλών οργανικών φορτίων (βλ. § II.2.2.3).

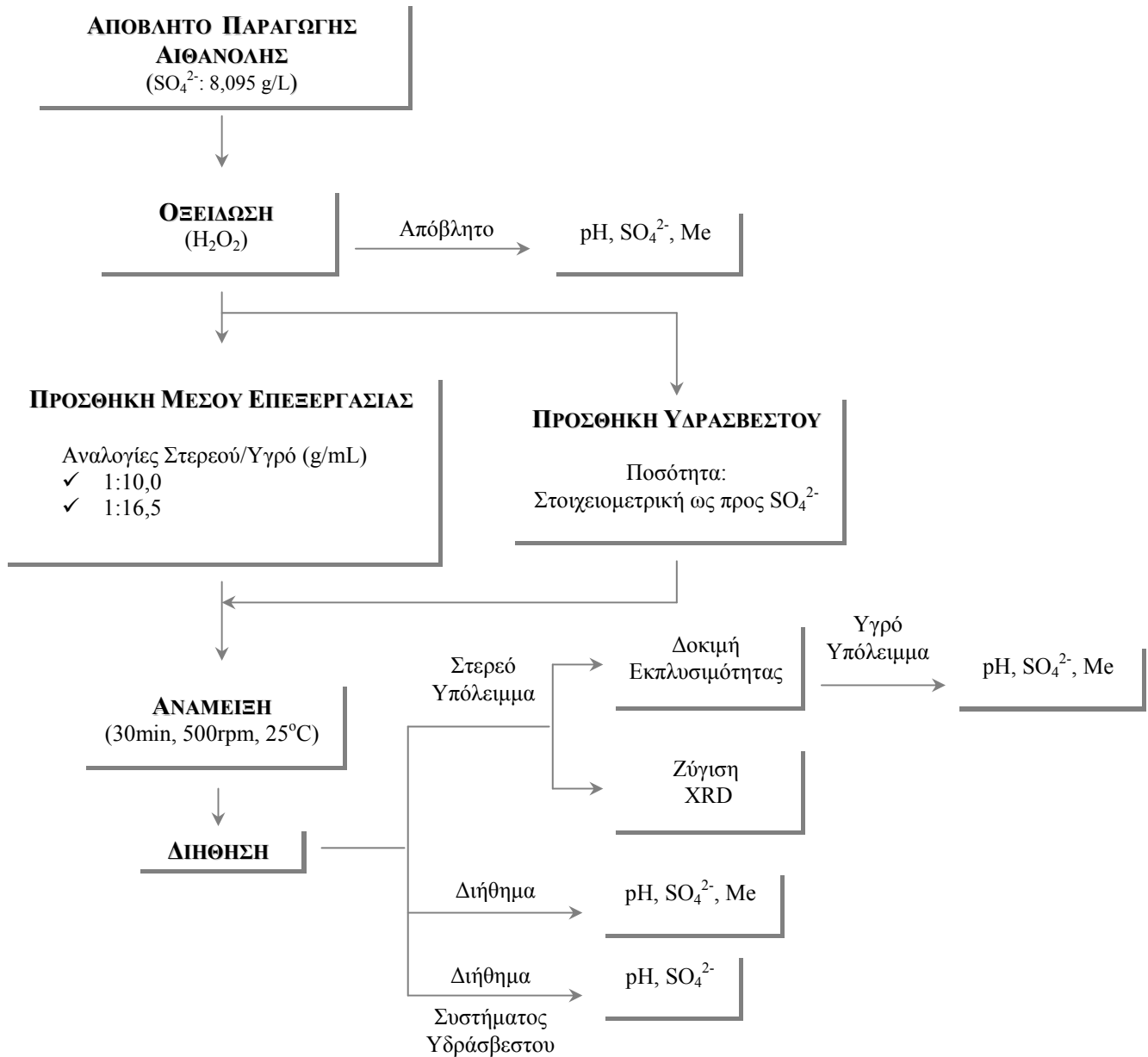
ΠΙΝΑΚΑΣ VII.65: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

SO_4^{2-} (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
8,095	4,30	94.250	1,94	0,47	0,45	3,50	19,00	0,10	3,50	0,71

Οι συγκεντρώσεις των περισσότερων από τα βαρέα μέταλλα που μετρήθηκαν (Προσδιορισμός: prEN 13657) παρουσιάζονται σχετικά χαμηλές, αν και απαγορευτικές προς απευθείας διάθεση για κάποια από αυτά (βλ. § I.3), δεδομένης και της προέλευσής τους που δε συνδέεται με χρήση χημικών μέσων κατά την παραγωγική διαδικασία (βλ. § II.2.2.3).

VII.2.4.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H_2O_2)

Η ένταξη της οξείδωσης ως στάδιο προεπεξεργασίας (βλ. § VI.2.1.1) εφαρμόστηκε και για το απόβλητο παραγωγής αιθανόλης. Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου δείγματος αποβλήτου σε θειικά ιόντα σε σύγκριση με την αρχική παρέμεινε αμετάβλητη (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.66). Επιβεβαιώθηκε έτσι η απουσία άλλων ιόντων με βάση το θείο πέρα από τα SO_4^{2-} , γεγονός θεωρητικά αναμενόμενο δεδομένης της χρήσης θεικού οξέος και θεικού αμμωνίου κατά την παραγωγική διαδικασία (βλ. § II.2.2.2). Σε οργανοληπτικό επίπεδο, στην εξέλιξη του σταδίου προεπεξεργασίας παρατηρήθηκε μείωση του αρχικού έντονα σκούρου χρώματος.



ΣΧΗΜΑ VII.24: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΟΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.66: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO₄²⁻ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - H₂O₂

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H ₂ O ₂)
SO ₄ ²⁻ (g/L)	8,095	8,095

Επιπλέον, η τιμή του pH κατά την ολοκλήρωση του σταδίου προεπεξεργασίας παρουσίασε αύξηση (8,27) σε σχέση με την αρχική τιμή pH (4,30) του αποβλήτου. Σύμφωνα με σχετικές μελέτες, η σταδιακή αύξηση του pH τόσο κατά τη χρήση του συγκεκριμένου

οξειδωτικού μέσου όσο και κατά την εξέλιξη άλλων βιολογικών διεργασιών αποτελεί ένδειξη των αντιδράσεων αποικοδόμησης που πραγματοποιούνται και οι οποίες οδηγούν σε αλκαλικά παραπροϊόντα, όπως οι ρίζες HCO_3^- [11,21].

Στην περίπτωση του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης, λόγω της ίδιας της φύσης και προέλευσής του, το στάδιο προεπεξεργασίας μπορεί να μην οδηγεί στην επίτευξη αυξημένης διαθεσιμότητας θεικών ιόντων, η σκοπιμότητά του εξακολουθεί όμως να είναι σημαντική για δύο λόγους. Αρχικά γιατί δρα ως κριτήριο επιβεβαίωσης της μέγιστης δυνατής διαθεσιμότητας SO_4^{2-} στο απόβλητο πριν την έναρξη της κυρίως επεξεργασία του. Επιπρόσθετα, συμβάλλει στην επιθυμητή ελάττωση του οργανικού φορτίου και του χρωματισμού του συγκεκριμένου αποβλήτου [11,30].

VII.2.4.1.4 Επεξεργασία – Υδράσβεστος

Σε αντιστοιχία με την τόσο με το απόβλητο βυρσοδεψείου όσο και με το σύνολο των ανόργανων αποβλήτων που παρουσιάστηκαν, πραγματοποιήθηκε παράλληλη εξέταση ενός συστήματος επεξεργασίας δείγματος του διαθέσιμου αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με τη χρήση υδράσβεστου.

VII.2.4.1.4.1 Σύστημα Επεξεργασίας

Το σύστημα επεξεργασίας υγρού αποβλήτου (100ml) βυρσοδεψείου που εξετάστηκε ήταν αντίστοιχο των προς μελέτη συστημάτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας ως προς τις συνθήκες επεξεργασίας (500rpm, 30min, 25°C). Η ποσότητα υδράσβεστου που χρησιμοποιήθηκε (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.67) υπολογίστηκε με βάση τη στοιχειομετρία έναντι των θεικών ιόντων που προσδιορίστηκαν στο υγρό απόβλητο μετά το στάδιο της οξείδωσης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.66) και αντιστοιχεί σε αναλογία Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) 1:160. Μετά το πέρας της ανάμειξης, ο διαχωρισμός επεξεργασμένου υγρής φάσης και στερεού υπολείμματος πραγματοποιήθηκε με διήθηση.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.67: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΧΡΗΣΗ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΥ

	ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ / ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ
Ca(OH)₂	1,0
ΚΩΔΙΚΟΣ	VCA1/160

VII.2.4.1.4.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO_4^{2-} / pH

Στο σύστημα επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με χρήση υδράσβεστου οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν αφορούσαν στη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και μετάλλων (prEN 13657), καθώς και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Όπως ήταν αναμενόμενο, η τελική τιμή του pH κατά τη χρήση της επιλεχθείσας ποσότητας υδράσβεστου ήταν αυξημένη. Όμως, παρέμεινε αρκετά χαμηλότερα από τα επίπεδα του συστήματος επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψείου, αν και το αρχικό pH του ήταν λιγότερο αλκαλικό, γεγονός που αποτελεί ένδειξη περιορισμένης διαλυτοποίησης του μέσου επεξεργασίας. Η απομείωση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων που παρατηρείται είναι εξαιρετικά χαμηλή και μόλις ξεπερνά το 5% (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.68), ενώ η τελική συγκέντρωση (7,990 g/L) βρίσκεται στα επίπεδα του αποβλήτου βυρσοδεψείου και υπερβαίνει κατά πολύ τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.68: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ / ΤΙΜΕΣ ΡΗ

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO ₄ ²⁻ (%)	ΡΗ
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	8,095	-	8,27
VCA1/160	7,990	5,03	9,84

Οι σημαντικές αρχικές συγκεντρώσεις ανθρακικών ιόντων αποτελούν το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου αποβλήτου. Οι τυπικές τιμές τους σε απόβλητα παραγωγής αιθανόλης αντίστοιχων παραγωγικών διεργασιών ενδέχεται να υπερβαίνουν ακόμα και τις ήδη υψηλές συγκεντρώσεις SO₄²⁻ [11,15]. Η αυξημένη παρουσία των ανθρακικών ιόντων και των ιόντων ασβεστίου στο σύστημα επεξεργασίας μπορεί να δημιουργήσει συνθήκες γινομένων διαλυτότητας που ευνοούν την καταβύθιση ανθρακικών αλάτων εις βάρος της επιθυμητής δέσμευσης SO₄²⁻.

Επιπλέον, η συγκέντρωση ασβεστίου που μετρήθηκε (Προσδιορισμός: prEN 13657) στο αρχικό δείγμα αποβλήτου (450 mg/L) σε συνδυασμό με την προσθήκη ποσότητας υδράσβεστο κατά την επεξεργασία ενδέχεται να οδήγησε σε κάποιο βαθμό σε περιοχές γινομένου διαλυτότητας του υδροξειδίου του ασβεστίου που να μην επιτρέπουν την απρόσκοπτη διαλυτοποίηση του μέσου επεξεργασίας και τη μετέπειτα διαθεσιμότητα επαρκών συγκεντρώσεων ιόντων ασβεστίου για τη δέσμευση των θειικών ιόντων.

VII.2.4.1.4.3 Άλλες Παράμετροι

Η πολύ μικρή απομείωση θειικών ιόντων που παρατηρήθηκε στην επεξεργασία του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με υδράσβεστο οδήγησε στην απόφαση μη περαιτέρω πειραματικής διερεύνησης (ορυκτολογική σύσταση, δοκιμή εκπλυσιμότητας) και προσδιορισμών άλλων παραμέτρων (μεταβολή βάρους). Επιπρόσθετα, ως αποτέλεσμα και των σχετικά χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλων στο απόβλητο η παράλληλη εξέταση της επιτυγχανόμενης ή μη επίτευξης μικρότερων τελικών συγκεντρώσεων αυτών κρίνεται ως μη απαραίτητη για το συγκεκριμένο σύστημα επεξεργασίας.

Η εξαιρετικά χαμηλή απομείωση των συγκεντρώσεων θειικών ιόντων στο συγκεκριμένο οργανικό απόβλητο με τη χρήση της επιλεχθείσας αναλογίας υδράσβεστο αποτελεί αρνητικό προπομπό και για το δεύτερο οργανικό απόβλητο για την πιθανότητα ικανοποιητικής συμπεριφοράς των δύο εξεταζόμενων στερεών παραπροϊόντων (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία χαλυβουργίας) ως προς την απομείωση της συγκέντρωσης θειικών ιόντων που ενδεχομένως μπορούν να επιτύχουν, τουλάχιστον στη βάση των μηχανισμών που έχουν επιβεβαιωθεί μέχρι στιγμής.

VII.2.4.1.5 Επεξεργασία – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο απόβλητο παραγωγής αιθανόλης και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθόδου επεξεργασίας για την προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.24). Επισημαίνεται ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας εξετάστηκε σε ξεχωριστά πανομοιότυπα συστήματα.

VII.2.4.1.5.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Οι συνθήκες ανάμειξης υγρού αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης και στερεού μέσου επεξεργασίας (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία) παρέμειναν σταθερές (500rpm, 30min, 25°C), με

σκοπό την απουσία επιπρόσθετης ενεργειακής και χρονικής επιβάρυνσης, ικανοποιώντας με αυτό τον τρόπο τις απαιτήσεις της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους». Κατά την ολοκλήρωση των αναμειξεων, η διήθηση αποτέλεσε τη μέθοδο διαχωρισμού επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος.

Στον Πίνακα VII.69 παρουσιάζονται τα δύο συστήματα που εξετάστηκαν για κάθε μέσο επεξεργασίας και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (V: Βινάσσα (Vínasse), F: Ιπτάμενη Τέφρα (Fly Ash), S: Σκωρία (Slag) F: Διήθηση (Filtration)).

Επιλέχθηκαν δύο συστήματα επεξεργασίας των οποίων οι αναλογίες Στερεού/Υγρού (g/ml) ήταν οι ίδιες με τα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψείου. Αυτή η επιλογή αποδίδεται αρχικά στην ανάγκη παράλληλης μελέτης της επεξεργασίας των δύο διαθέσιμων οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων. Επιπλέον, η εξαιρετικά χαμηλή απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων που παρατηρήθηκε κατά την επεξεργασία του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με υδράσβεστο (βλ. § VII.2.4.1.4) δεν αφήνει περιθώρια για ικανοποιητικά αποτελέσματα με τη χρήση μικρών ποσοτήτων υλικού (π.χ. 1:33,5). Σε συνέχεια των ευρημάτων των συστημάτων επεξεργασίας ανόργανων αποβλήτων, τα συστήματα της συγκεκριμένης αναλογίας απέδωσαν απομειώσεις συγκέντρωσης SO_4^{2-} που δεν ξεπερνούσαν εκείνες των αντίστοιχων συστημάτων με υδράσβεστο.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.69: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ & ΣΚΩΡΙΑΣ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)	
	1:10	1:16,5
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	VFF1/10	VFF1/16.5
ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ	VSF1/10	VSF1/16.5

VII.2.4.1.5.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO_4^{2-} / pH

Ιπτάμενη Τέφρα. Οι συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που μετρήθηκαν στο (EN 196.2) υγρό υπόλειμμα των δύο συστημάτων επεξεργασίας του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με χρήση ιπτάμενης τέφρας είναι μειωμένες σε σχέση με το αρχικό απόβλητο (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.70). Στο σύστημα με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (VFF1/16.5) η αύξηση της τιμής του pH σε σχέση με την ήδη υψηλή τιμή του αρχικού δείγματος αποβλήτου ήταν μικρή, όπως και κατά την επεξεργασία με υδράσβεστο, ενώ στο σύστημα VFF1/10.0 εμφανίζεται σημαντικά αυξημένη.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.70: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	8,095	-	8,27
VFF1/10.0	3,831	52,68	12,23
VFF1/16.5	5,776	28,64	10,94

Η αύξηση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας ιπτάμενης τέφρας οδηγεί σε σημαντικά μεγαλύτερη (σχεδόν διπλάσια) απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων, το οποίο παρατηρείται για πρώτη φορά στα συστήματα επεξεργασίας και συνοδεύεται από αντίστοιχα σημαντική αύξηση της τιμής του pH. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι επιτυγχανόμενες

τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου (VCA1/160) που εξετάστηκε. Βέβαια, οι τελικές αυτές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και για τα δύο συγκεκριμένα συστήματα υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3).

Σκωρία Χαλυβουργίας. Βελτιωμένη εικόνα, αναφορικά με τις επιτυγχανόμενες απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} , παρατηρείται στα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με χρήση χαλυβουργικής σκωρίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.71), γεγονός που παρατηρήθηκε σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων που έχουν εξεταστεί. Η τιμή pH εμφανίζει μικρή αύξηση στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας (TSF1/10.0), όπου η απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} ήταν σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με το σύστημα TSF1/16.5. Φαίνεται ότι η περιοχή $\text{pH} > 9$ αποτελεί σημείο καμψής ως προς την αύξηση της δέσμευσης SO_4^{2-} .

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.71: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ SO_4^{2-} (%)	pH
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	8,095	-	8,27
VSF1/10.0	2,932	63,78	9,53
VSF1/16.5	4,337	46,42	8,99

Όπως και κατά τη χρήση ιπτάμενης τέφρας, παρατηρούνται σημαντικά μικρότερες τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου (VCA1/160) και μάλιστα σε μικρότερες τιμές pH που δεν υπερβαίνουν το 10. Σε καμία περίπτωση όμως, οι τελικές αυτές συγκεντρώσεις δεν φτάνουν στα επίπεδα των συστημάτων επεξεργασίας ανόργανων αποβλήτων, ενώ υπερβαίνουν και τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, με βάση την τρέχουσα νομοθεσία (βλ. § I.3).

VII.2.4.1.5.3 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Ιπτάμενη Τέφρα. Η επεξεργασία του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με ιπτάμενη τέφρα οδηγεί σε σταδιακή, αυξανόμενη της ποσότητας του υλικού, μείωση της συγκέντρωσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.72), δεδομένης της αποτελεσματικότητας του συγκεκριμένου υλικού σε σχέση με τη δέσμευση μεταλλοκατιόντων στις αλκαλικές τιμές pH που επιβάλλει [48].

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.72: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	8,27	1,94	0,47	0,45	3,50	19,00	0,10	3,50	0,71
VFF1/10.0	12,23	1,12	0,32	0,27	0,53	4,00	0,06	0,68	0,18
VFF1/16.5	10,94	1,43	0,43	0,36	0,71	10,80	0,08	0,83	0,25

Κατά τις μετρήσεις συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων (prEN 13657) που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα των δύο συστημάτων επεξεργασίας,

παρατηρήθηκαν απομειώσεις των αρχικών συγκεντρώσεων όλων των μετάλλων. Σημειώνεται ότι οι τελικές συγκεντρώσεις του σιδήρου και του μολύβδου και για τα δύο συστήματα ενδέχεται να θέτουν θέμα διάθεσης σε συγκεκριμένου τύπου αποδέκτες.

Σκωρία Χαλυβουργίας. Και στα συστήματα επεξεργασίας με σκωρία χαλυβουργίας, επιτυγχάνονται περαιτέρω απομειώσεις των αρχικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με χρήση σκωρίας χαλυβουργίας και στα δύο συστήματα που εξετάστηκαν (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.73). Οι τελικές συγκεντρώσεις των περισσότερων μετάλλων που μετρήθηκαν (prEN 13657) βρίσκονται στα επίπεδα των αντίστοιχων συστημάτων ιπτάμενης τέφρας, ενώ εμφανίζονται οριακά μειωμένες στο ελάχιστο πιο αλκαλικό σύστημα επεξεργασίας με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας (VSF1/10.0).

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.73: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	8,27	1,94	0,47	0,45	3,50	19,00	0,10	3,50	0,71
VSF1/10.0	9,53	0,84	0,24	0,21	0,46	7,00	0,04	0,42	0,21
VSF1/16.5	8,99	0,96	0,34	0,32	0,69	10,00	0,06	1,39	0,42

Όπως και στα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα, οι απομειώσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων που λαμβάνουν χώρα οδηγούν σε τιμές εκτός ορίων διάθεσης σε συγκεκριμένους αποδέκτες για κάποια από αυτά (Fe, Pb).

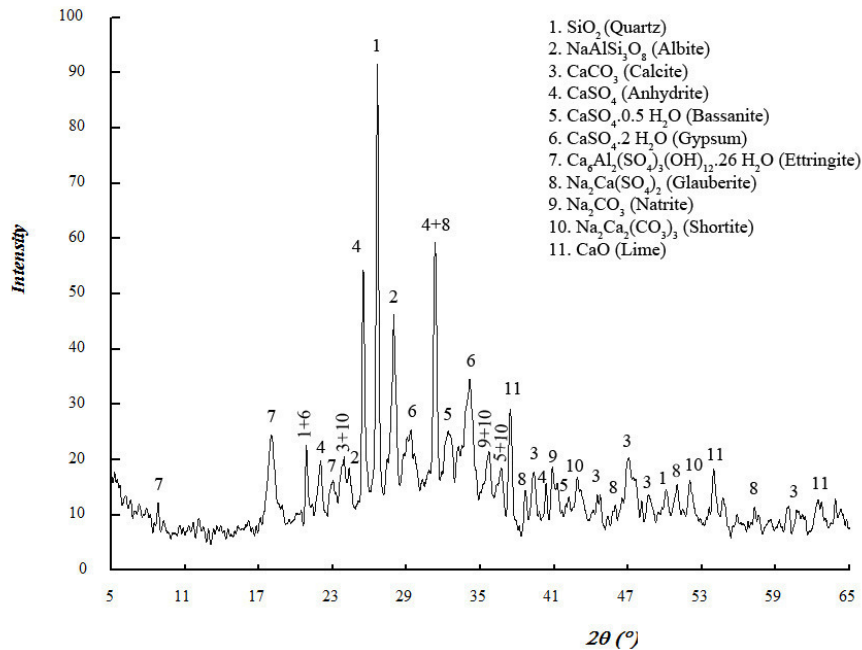
VII.2.4.1.5.4 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Η ορυκτολογική σύσταση των στερεών υπολειμμάτων, η οποία εξετάστηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X, περιορίστηκε στο σύστημα επεξεργασίας ανά υλικό με τη μεγαλύτερη απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} (VFF1/10.0 και VSF1/10.0).

Ιπτάμενη Τέφρα. Στο σύστημα επεξεργασίας του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με την μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (VFF1/10.0) παρατηρείται περιορισμένη μείωση του οξειδίου του ασβεστίου (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.25) σε σχέση με το αρχικό υλικό (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.1). Αυτό επιβεβαιώνεται και από την τελική τιμή pH στο σύστημα VFF1/10.0, η οποία υποδηλώνει τη μεγαλύτερης έκτασης ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και της διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Η προκύπτουσα διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου φαίνεται στο ΣΧΗΜΑ VII.25 να οδηγεί στη δέσμευση θεικών ιόντων κυρίως με μηχανισμούς καταβύθισης.

Οι μορφές θεικού ασβεστίου που παρατηρούνται είναι κυρίως $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), CaSO_4 (Anhydrite) και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) σε μικρότερο βαθμό και ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$).

Κατά την επεξεργασία του αποβλήτου με υδράσβεστο επισημάνθηκε ότι οι σημαντικές αρχικές συγκεντρώσεις ανθρακικών ιόντων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου αποβλήτου [11,15], ενδέχεται να ευνοούν σε κάποιο βαθμό την καταβύθιση ανθρακικών αλάτων εις βάρος της επιθυμητής δέσμευσης SO_4^{2-} , μη επιτρέποντας μεγαλύτερη απομείωση της συγκέντρωσης των τελευταίων. Αυτό επιβεβαιώνεται από την αυξημένη παρουσία (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.24) ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 – Calcite) και φάσεων νατρίου-ασβεστίου-ανθρακικών ($\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite) σε σχέση με το αρχικό υλικό (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.1).



ΣΧΗΜΑ VII.25: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (VFF1/10) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Ένας ακόμα παρεμποδιστικός παράγοντας μεγαλύτερων απομειώσεων είναι και η υψηλή συγκέντρωση σε κάλιο, μία ακόμα ιδιαιτερότητα του συγκεκριμένου αποβλήτου [15], η οποία μετρήθηκε (Προσδιορισμός: prEN 13657) στο αρχικό δείγμα αποβλήτου (2050 mg/L) και αποτελεί παράμετρο ιδιαίτερης προσοχής κατά την παραγωγή αιθανόλης (στάδιο συμπύκνωσης), λόγω της μεγάλης πιθανότητας σχηματισμού (κρυστάλλωσης) θειικού καλίου. Για το λόγο αυτό, η παραγωγική διαδικασία περιλαμβάνει τη διατήρηση του pH στην όξινη περιοχή [15]. Δεδομένου ότι κατά την επεξεργασία λαμβάνει χώρα σημαντική αύξηση της τιμής του pH στο σύστημα VFF1/10.0 και μάλιστα στην αλκαλική περιοχή, το ενδεχόμενο δέσμευσης θεικών ιόντων μέσω σχηματισμού θειικού καλίου, σε επίπεδα βέβαια μη ανιχνεύσιμα από την εφαρμοζόμενη μέθοδο προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης του στερεού υπολείμματος, παρουσιάζεται σημαντικό.

Ως προς τα προϊόντα δέσμευσης θεικών ιόντων από ιόντα ασβεστίου, στο συγκεκριμένο σύστημα $H_2SO_4-H_2O$, οι δύο πιο σταθερές μορφές θειικού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ασβεστίου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -Gypsum, $CaSO_4$ -Anhydrite) είναι οι επικρατέστερες σε σχέση με τη μορφή $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (Bassanite) [4]. Το θερμικό αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VII.7 και VII.8) αντισταθμίζεται σε κάποιο βαθμό από την ενδόθερμη αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.13), επιτρέποντας τον σχηματισμό των δύο επικρατέστερων φάσεων θειικού ασβεστίου [14].

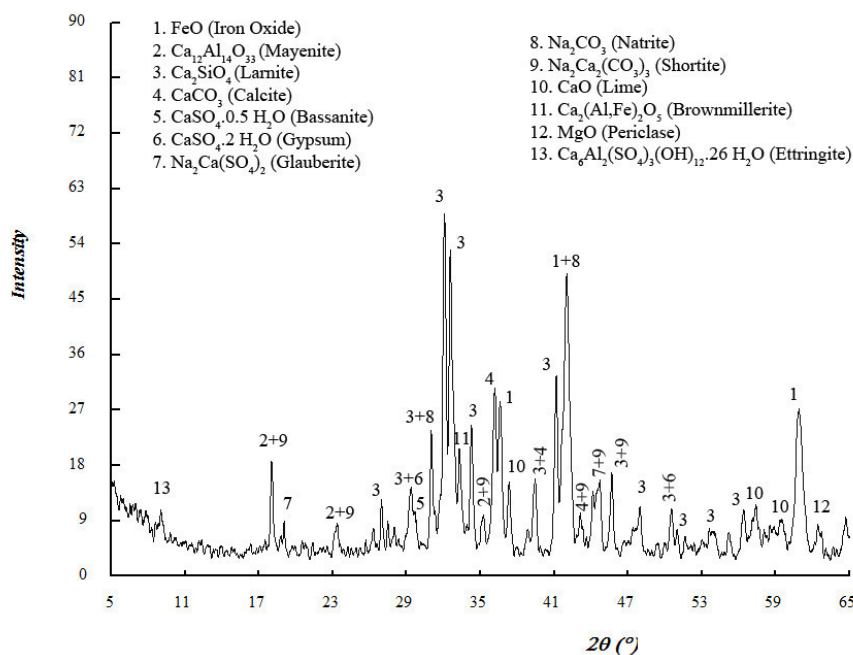
Σημαντική είναι η παρουσία εττρινγκίτη ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$), ως αποτέλεσμα των τιμών pH που επικρατούν στο σύστημα VFF1/10.0, δεδομένου του υφιστάμενου περιβάλλοντος αυξημένης παρουσίας SO_4^{2-} του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης, το οποίο σε τιμές pH μεγαλύτερες από 9,5 ευνοεί την μετάπτωση της γύψου σε εττρινγκίτη, με τον τελευταίο να αποτελεί σταθερό προϊόν σε τιμές pH μέχρι και 12,5 [10,16].

Σκωρία Χαλυβουργίας. Αναφορικά με τις φάσεις που παρατηρούνται στη σκωρία χαλυβουργίας, παρατηρείται (βλ. ΣΧΗΜΑ VII.26) μειωμένη παρουσία ασβεστοπυριτικών

(Ca_2SiO_4 – Larnite) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{33}$ - Mayenite) έναντι του συστήματος επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψείου (TSF1/10.0), καθώς και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite). Σε κάθε περίπτωση η παρουσία των παραπάνω φάσεων σε σχέση με το αρχικό υλικό είναι ελάχιστα μειωμένη. Η παρουσία των οξειδίων σιδήρου (FeO – Iron Oxide) και μαγνησίου (MgO – Periclase) είναι σχεδόν αμετάβλητη σε σχέση με το αρχικό υλικό.

Όπως και στο σύστημα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα (VFF1/10.0), οι σημαντικές αρχικές συγκεντρώσεις του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης σε ανθρακικά ιόντα [11,15], οδηγούν σε κατανάλωση ιόντων ασβεστίου όπως αυτό επιβεβαιώνεται από τις φάσεις ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite). Σύμφωνα με την ορυκτολογική σύσταση, αυτό φαίνεται να πραγματοποιείται σε περίπου ίδια έκταση με το σύστημα επεξεργασίας αποβλήτου βυρσοδεψείου.

Αναφορικά με τα προϊόντα δέσμευσης θεικών ιόντων από ιόντα ασβεστίου, παρατηρείται η παρουσία $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), καθώς και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite) σε πολύ μικρότερο βαθμό. Η καταγεγραμμένη ενδόθερμη καταβύθιση ανθρακικού ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.13) συνεισφέρει στην επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) έναντι της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite), γεγονός που παρατηρείται σε συστήματα H_2SO_4 - H_2O σε χαμηλές θερμοκρασίες [4,14].



ΣΧΗΜΑ VII.26: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (VSF1/10) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Επιβεβαιώνεται έτσι η ενυδάτωση τόσο του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.11) όσο και των ασβεστοπυριτικών (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.10) και ασβεσταργλικών φάσεων λαμβάνει χώρα σε μικρή έκταση. Η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ VII.12) εξακολουθεί να μην είναι εκτεταμένη και οδηγεί στη διαμόρφωση της τελικής τιμής pH (VSF1/10.0 – pH=9,53) [8,19,45].

Δεδομένης της αλκαλικής τιμής pH του συστήματος VSF1/10.0, το ενδεχόμενο δέσμευσης θεικών ιόντων από τα διαθέσιμα ιόντα καλίου του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης [15] παρουσιάζεται ιδιαίτερα αυξημένο καλίου που επισημάνθηκε στο σύστημα

επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα (VFF1/10.0). Αν και δεν ανιχνεύθηκε φάση θειικού καλίου στο στερεό υπόλειμμα της επεξεργασίας, η μη ανιχνεύσιμη σχηματισμένη ποσότητα θα μπορούσε να δικαιολογήσει τη διαφοροποίηση στις απομειώσεις των θειικών ιόντων μεταξύ των συστημάτων VSF1/10.0 και VFF1/10.0.

VII.2.4.1.5.5 Στερεό Υπόλειμμα – Μεταβολή Βάρους

Οι μεταβολές βάρους στα στερεά υπολείμματα των δύο συστημάτων επεξεργασίας και των δύο υλικών (VFF και VSF), σε σχέση με το αρχικό υλικό, δίδονται στον ΠΙΝΑΚΑ VII.74.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.74: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ (%)
VFF1/10.0	-0,66
VFF1/16.5	-3,28
VSF1/10.0	-5,61
VSF1/16.5	-8,12

Οι μη υψηλές απομειώσεις θειικών ιόντων σε συνδυασμό με τις αυξημένες (έναντι των συστημάτων TFF1/16.5 και TFF1/10.0) διαλυτοποιήσεις φάσεων της ιπτάμενης τέφρας κατά την επεξεργασία οδηγούν σε οριακές μειώσεις του βάρους των στερεών. Η μείωση είναι μικρότερη στο σύστημα επεξεργασίας με τη μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (VFF1/10.0), ως αποτέλεσμα των μεγαλύτερων ποσοστών δέσμευσης SO_4^{2-} και του σχηματισμού προϊόντων καταβύθισης σε μεγαλύτερη έκταση.

Στα συστήματα επεξεργασίας με σκωρία χαλυβουργίας (VSF1/16.5 και VSF1/10.0), παρατηρείται επίσης μείωση του βάρους του στερεού υπολείμματος σε σχέση με την αρχική ποσότητα του υλικού, ένδειξη μικρής έκτασης σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις φάσεων της σκωρίας. Όπως και στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, η μικρότερη μείωση της μεταβολής βάρους αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας σκωρίας αποδίδεται στην αντίστοιχα αυξημένη απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} και την ανάλογη παρουσία προϊόντων δέσμευσης θειικών.

VII.2.4.1.5.6 Στερεό Υπόλειμμα – Εκπλυσιμότητα

Δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 ($L/S = 10$ l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} στα υγρά υπολείμματα των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.75) δεν έχουν υψηλές τιμές. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τη μικρότερη συμμετοχή μηχανισμών ρόφησης που μπορεί να οδηγήσουν σε δέσμευση SO_4^{2-} , είτε σε θέσεις ανθρακικού ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας, για τα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης [32,43]. Επιβεβαιώνεται έτσι η κυριαρχία των μηχανισμών καταβύθισης στη δέσμευση SO_4^{2-} , η εκδήλωση των οποίων αποδείχθηκε κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας.

**ΠΙΝΑΚΑΣ VII.75: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ -
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ**

ΣΥΣΤΗΜΑ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
	pH	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
			20.000 mg/kg	
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	1.000 mg/kg ή 6.000 mg/kg (Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θεικές ενώσεις)	20.000 mg/kg
Σκωρία	11,60	7.240		
VFF1/10.0	11,06	15.020		
VFF1/16.5	10,82	19.730		
VSF1/10.0	10,86	12.760		
VSF1/16.5	10,05	14.480		

Αντίθετα, στα συστήματα επεξεργασίας σκωρίας οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO₄²⁻ στα υγρά υπολείμματα παρουσιάζονται μερικώς αυξημένες, κυρίως λόγω των αυξημένων ποσοστών δέσμευσης θεικών ιόντων στα συστήματα VSF1/16.5 και VSF1/10.0. Επιβεβαιώνεται έτσι ξανά το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης δεν εμφανίζουν σχέση αναλογίας με τις συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που δεσμεύονται κατά την επεξεργασία και αποδίδονται τόσο στην απελευθέρωση μικρού μέρους των δεσμευμένων κατά την επεξεργασία του αποβλήτου θεικών ιόντων όσο και στην εκπλυσιμότητα του ίδιου του υλικού. Επιπρόσθετα, η καλύτερη συμπεριφορά εκπλυσιμότητας της σκωρίας χαλβουργίας έναντι της ιπτάμενης τέφρας, ως προς τις συγκεντρώσεις έκπλυσης SO₄²⁻, παρατηρείται και στα δύο συστήματα επεξεργασίας παραγωγής αιθανόλης.

Αναφορικά με τις εναλλακτικές διάθεσης, τα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά, ως προς τη συγκέντρωση SO₄²⁻, μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.75) σε περίπτωση απόρριψής τους. Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων για όλα τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας [46].

VII.3 ΣΥΝΟΨΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

VII.3.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

VII.3.1.1 Δέσμευση SO_4^{2-} - Μεταβολή pH

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των θειικών ιόντων που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία των τριών διαθέσιμων ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VII.27 και στο ΣΧΗΜΑ VII.28.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Ιπτάμενη Τέφρα. Σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας παρατηρούνται σημαντικές απομειώσεις (>80%) της συγκέντρωσης SO_4^{2-} . Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} όλων των συστημάτων επεξεργασίας υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, αλλά είναι χαμηλότερες σε σχέση με το σύστημα επεξεργασία με υδράσβεστο.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Σκωρία Χαλυβουργίας. Η επιτυγχανόμενη δέσμευση θειικών ιόντων ήταν συγκριτικά μεγαλύτερη σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα της ιπτάμενης τέφρας, σε χαμηλότερες τιμές pH. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και για τα τρία συστήματα υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσης

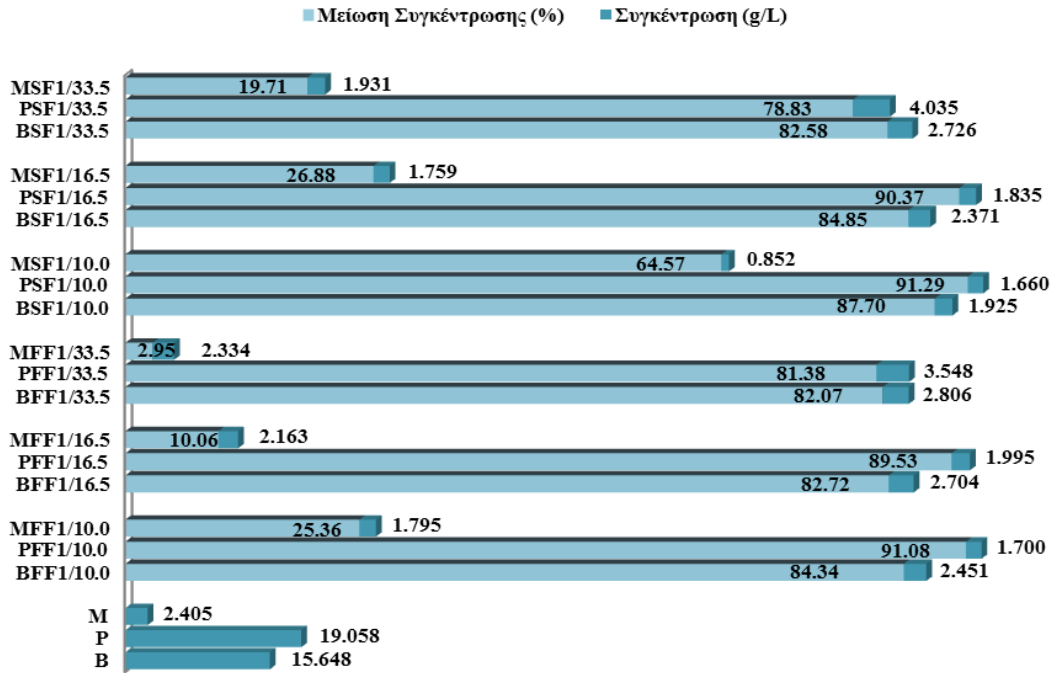
υγρών αποβλήτων, αν και παραμένουν σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με το σύστημα υδράσβεστου που εξετάστηκε.

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Ιπτάμενη Τέφρα. Παρατηρούνται πολύ υψηλές απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες Στερεού/Υγρού, με σημαντική δέσμευση (>80%) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα υλικού (PFF1/33.5), όπου οι τιμές pH ήταν ιδιαίτερα χαμηλές τιμές. Αυξανόμενη της ποσότητας του υλικού η απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} αυξάνεται μέχρι ποσοστού μεγαλύτερου του 90%. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} είναι σημαντικά μικρότερες τόσο από το σύστημα της υδράσβεστου που εξετάστηκε, με τις μεγαλύτερες ποσότητες υλικού. Στο σύστημα με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, η τελική συγκέντρωση SO_4^{2-} παραμένει αρκετά υψηλή. Στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες υλικού, οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} βρίσκονται κοντά στις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων.

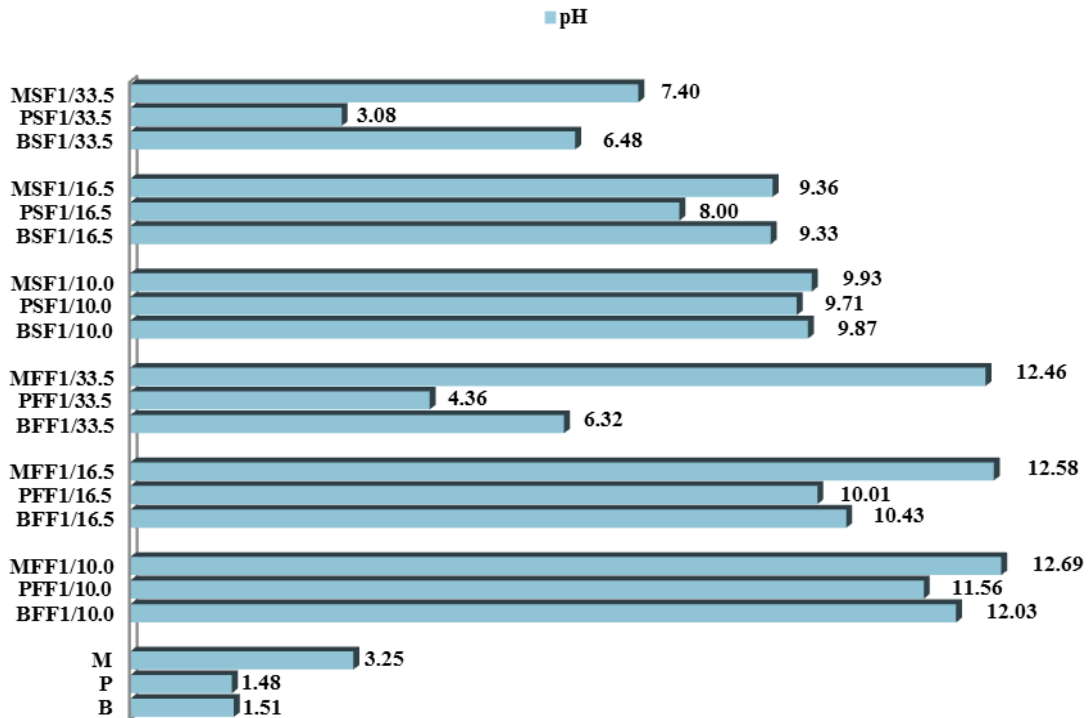
Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Σκωρία Χαλυβουργίας. Πολύ υψηλές απομειώσεις (>90%) της συγκέντρωσης SO_4^{2-} παρατηρούνται στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες υλικού, ξεπερνώντας τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και υδράσβεστου. Αισθητά μικρότερη απομείωση (<80%) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα υλικού (PSF1/33.5) η απομείωση δεν ξεπέρασε το 80%, σε συνθήκες πολύ χαμηλών τιμών pH, επιβεβαιώνοντας την παρατηρούμενη τάση εκδήλωσης του μεγαλύτερου μέρους της δέσμευσης SO_4^{2-} σε τιμές pH μικρότερες του 7. Οι τιμές pH συνολικά δεν ξεπέρασαν το 10, παραμένοντας σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες σκωρίας, οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} βρίσκονται κοντά στις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Ιπτάμενη Τέφρα. Οι απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων είναι πολύ χαμηλές σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες Στερεού/Υγρού, αντίστοιχα με το σύστημα επεξεργασίας του αποβλήτου με υδράσβεστο, με τιμές pH μεγαλύτερες του 12 σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας. Αυξανόμενη της ποσότητας της ιπτάμενης τέφρας, η απομείωση δεν αυξάνεται αναλογικά σε σχέση με τις οριακές αυξήσεις των τιμών pH. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} είναι μικρότερες σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου και υπερβαίνουν ελάχιστα τις οριακές τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Σκωρία Χαλυβουργίας. Παρατηρούνται χαμηλές απομειώσεις (<65%) της συγκέντρωσης θεικών ιόντων σε τιμές pH στην περιοχή 7-10. Στα συστήματα με τις μικρότερες ποσότητες σκωρίας, η τελική συγκέντρωση SO_4^{2-} υπερβαίνει οριακά τις τιμές διάθεσης υγρών αποβλήτων, ενώ βρίσκεται εντός των ορίων στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα υλικού.



ΣΧΗΜΑ VII.27: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΔΕΣΜΕΥΣΗ SO_4^{2-}



ΣΧΗΜΑ VII.28: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ pH

VII.3.1.2 Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των κυριότερων βαρέων μετάλλων που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία των τριών διαθέσιμων ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον ΠΙΝΑΚΑ VII.76.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Ιπτάμενη Τέφρα. Σχεδόν ολοκληρωτικές απομειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων παρατηρούνται στα συστήματα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, στα οποία η τιμή pH που μετρήθηκε ήταν μεγαλύτερη από 10, γεγονός αναμενόμενο για το συγκεκριμένο μέσο επεξεργασίας. Σημαντικές, αλλά μικρότερης συγκριτικά έκτασης απομειώσεις παρατηρήθηκαν στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα υλικού, κυρίως λόγω της χαμηλής τιμής pH που επικρατεί ($\text{pH} < 7$).

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Σκωρία Χαλυβουργίας. Οι απομειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων παρουσιάζουν παρόμοια τάση με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι τελικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι πολύ χαμηλές στα συστήματα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα σκωρίας ($\text{pH} > 9$), ενώ είναι συγκριτικά αυξημένες (ειδικά για τα μέταλλα Zn, Cu και Ni) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα υλικού ($\text{pH} < 7$).

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Ιπτάμενη Τέφρα. Μεγάλες απομειώσεις παρατηρούνται σε όλα τα συστήματα και ειδικά στα συστήματα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας. Αυτό αποδίδεται στις επικρατούσες τιμές pH στα τρία συστήματα επεξεργασίας, οι οποίες είναι μεγαλύτερες του 10 στα συστήματα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας. Οι όξινες συνθήκες του συστήματος με τη μικρότερη ποσότητα υλικού ($\text{pH} < 5$) δεν επιτρέπουν την απομείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε μεγάλη έκταση τόσο μέσω μηχανισμών καταβύθισης υδροξειδίων, αλλά κυρίως μέσω μηχανισμών προσρόφησης. Αξιοσημείωτη χαρακτηρίζεται η επιτυγχανόμενη δέσμευση σιδήρου, η συγκέντρωση του οποίου ήταν εξαιρετικά υψηλή στο αρχικό δείγμα αποβλήτου.

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Σκωρία Χαλυβουργίας. Οι τελικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι πολύ χαμηλές στα συστήματα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα σκωρίας ($\text{pH} > 9$), ενώ είναι συγκριτικά αυξημένες (ειδικά για τα μέταλλα Mn και Ni) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα υλικού ($\text{pH} < 7$).

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Ιπτάμενη Τέφρα. Οι αλκαλικές τιμές pH που επιβάλλει η χρήση της ιπτάμενης οδηγεί στην αποδεδειγμένη πολύ καλή συμπεριφορά της ως προς τη δέσμευση μεταλλοκατιόντων σε αυτές τις συνθήκες. Οι απομειώσεις που παρατηρούνται είναι υψηλές σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας και εμφανίζονται βελτιωμένες αυξανόμενης της ποσότητας του μέσου επεξεργασίας και της συνεπαγόμενης μεγαλύτερης τιμής pH που επιτυγχάνεται.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Σκωρία Χαλυβουργίας. Στα συστήματα επεξεργασίας με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας ($\text{pH} > 9$), οι απομειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων είναι πολύ υψηλές, αντίστοιχα με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Επιβεβαιώνεται η αδυναμία του υλικού να επιτύχει χαμηλές τελικές συγκεντρώσεις Mn σε τιμές pH μικρότερες του 8.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.76: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΠΥΡΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΚΑΤΙΟΝΤΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
B	1,51	1,90	6,50	0,80	47,00	455,00	0,14	0,50	23,50
BFF1/10.0	12,03	0,09	0,02	0,12	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02
BFF1/16.5	10,43	0,11	0,03	0,13	0,01	0,05	0,03	0,02	0,04
BFF1/33.5	6,32	1,53	0,18	0,18	28,00	0,47	0,09	0,09	1,25
BSF1/10.0	9,87	0,12	<0,01	0,12	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03
BSF1/16.5	9,33	0,17	<0,01	0,16	0,05	0,09	0,04	0,04	0,07
BSF1/33.5	6,48	1,28	0,20	0,20	28,50	0,36	0,09	0,09	1,64

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
P	1,48	2,30	0,18	1,81	1,14	3280,00	0,08	51,00	0,14
PFF1/10.0	11,56	0,15	0,06	0,09	<0,01	0,12	0,02	<0,01	<0,01
PFF1/16.5	10,01	0,12	0,07	0,17	0,02	1,06	0,04	0,01	<0,01
PFF1/33.5	4,36	2,02	0,18	1,62	1,10	1,89	0,04	43,00	0,08
PSF1/10.0	9,71	0,08	<0,01	0,15	0,04	0,09	0,02	0,15	0,03
PSF1/16.5	8,00	0,26	0,12	0,91	0,06	0,29	0,04	3,00	0,04
PSF1/33.5	3,08	1,50	0,17	1,72	1,12	163,00	0,05	47,00	0,10

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
M	3,25	0,49	9,25	<0,01	67,50	14,25	0,05	50,00	1,19
MFF1/10.0	12,69	0,07	0,11	<0,01	0,15	0,05	0,01	0,02	<0,01
MFF1/16.5	12,58	0,09	0,15	<0,01	0,21	0,09	0,02	0,03	<0,01
MFF1/33.5	12,46	0,10	0,17	<0,01	0,39	0,14	0,04	0,03	0,01
MSF1/10.0	9,93	0,02	0,03	<0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01
MSF1/16.5	9,36	0,03	0,03	<0,01	0,02	0,06	0,01	0,03	0,02
MSF1/33.5	7,40	0,03	0,04	<0,01	0,13	0,12	0,05	11,50	0,02

VII.3.1.3 Ορυκτολογική Σύσταση – Μηχανισμοί Δέσμευσης SO_4^{2-}

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τους μηχανισμούς δέσμευσης θεικών ιόντων που προκύπτουν.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Ιπτάμενη Τέφρα. Επιβεβαιώνεται η δέσμευση θεικών ιόντων με μηχανισμό καταβύθισης οδηγώντας σε προϊόντα θεικού ασβεστίου ως αποτέλεσμα κυρίως της ενυδάτωσης του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_{free}) της ιπτάμενης τέφρας και της διαλυτοποίησης του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Αυξανόμενη της ποσότητας του μέσου επεξεργασίας και του επιβαλλόμενου pH που παρατηρείται επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) έναντι των $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) και CaSO_4 (Anhydrite) μεταξύ των προϊόντων καταβύθισης. Θεωρώντας το σύστημα επεξεργασίας ως ένα σύστημα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, έχει αποδειχθεί ότι οι εξώθερμες αυτές αντιδράσεις θα αναμενόταν να οδηγήσουν το σύστημα σε θερμοκρασιακές περιοχές όπου η μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) θα κυριαρχούσε, γεγονός που δεν παρατηρείται. Η παρουσία κάποιου αντισταθμιστικού παράγοντα του παραπάνω θερμικού αποτελέσματος επιτρέπει την επικρατέστερη εμφάνιση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), κάτι που θα ήταν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η σημαντική απομείωση της συγκέντρωσης του σιδήρου III, μετάλλου υψηλής αρχικής συγκέντρωσης στο απόβλητο, αποδεικνύεται ότι πραγματοποιείται μαζί με θειικά ιόντα μέσω μηχανισμού καταβύθισης που οδηγεί στη δημιουργία του δυσδιάλυτου άλατος θεικού σιδήρου III. Η ισχυρά ενδόθερμη αυτή αντίδραση είναι ικανή να ανατρέψει τις παραπάνω θερμοκρασιακές συνθήκες στα συστήματα επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου με ιπτάμενη τέφρα. Η εκδήλωσή της ευνοείται στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Σκωρία Χαλυβουργίας. Η σαφής παρουσία θεικών αλάτων του ασβεστίου στα στερεά υπολείμματα αυτών των συστημάτων επεξεργασίας επιβεβαιώνει τη δέσμευση θεικών ιόντων με μηχανισμό καταβύθισης ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου καθώς και των ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργλικών φάσεων προς τον αποδεδειγμένο σχηματισμό υδροξειδίου του ασβεστίου. Όπως και στα συστήματα με ιπτάμενη τέφρα, η αύξηση της ποσότητας του μέσου επεξεργασίας και του επιβαλλόμενου pH που παρατηρείται οδηγεί στην επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) έναντι των $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) και CaSO_4 (Anhydrite). Το κύριο χαρακτηριστικό των στερεών υπολειμμάτων σε σχέση με το αρχικό υλικό είναι το γεγονός ότι αυξανόμενη της χρησιμοποιούμενης ποσότητας σκωρίας η παρουσία φάσεων ασβεστίου, κυρίως των ασβεστοπυριτικών και των ασβεσταργλικών εμφανίζεται μειωμένη, ενώ απουσιάζει το αρχικά διαθέσιμο ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου. Αν και στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα υλικού η παρουσία του οξειδίου του σιδήρου και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου εμφανίζεται αμετάβλητη σε σχέση με το αρχικό υλικό, η αύξηση της ποσότητας του μέσου επεξεργασίας οδηγεί σε μερική διαλυτοποίησή τους. Στο σύστημα με την μικρότερη ποσότητα σκωρίας, οι εξώθερμες αντιδράσεις διαλυτοποίησης των ασβεστοπυριτικών και των ασβεσταργλικών ευνοούν την επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Αυξανόμενη της ποσότητας της σκωρίας, επικρατέστερη είναι η παρουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, υποδηλώνοντας την αντιστάθμιση του θερμικού αποτελέσματος των αντιδράσεων διαλυτοποίησης, ενώ ενισχύεται και η διαλυτοποίηση των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου και του οξειδίου οξειδίου του σιδήρου. Η αυξημένη προκύπτουσα διαθεσιμότητα ιόντων σιδήρου, πέρα από την ήδη υφιστάμενη στο απόβλητο, ευνοεί την εκδήλωση της αντίδρασης σχηματισμού θεικού σιδήρου III φαίνεται να ανατρέπει τις προαναφερθείσες θερμοκρασιακές συνθήκες, οδηγώντας στην επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Ιπτάμενη Τέφρα. Επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός αλάτων θεικού ασβεστίου ως αποτέλεσμα της δέσμευσης θεικών ιόντων με

μηχανισμό καταβύθισης. Η απουσία οξειδίου του ασβεστίου στα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας υποδηλώνει την ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_{free}) της ιπτάμενης τέφρας και τη διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Σημαντική διαφοροποίηση αποτελεί η απουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) και η κυρίαρχη παρουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), μαζί με την αυξημένη παρουσία της μορφής CaSO_4 (Anhydrite). Στο σύστημα με την μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, η παρουσία του ανυδρίτη είναι μειωμένη, εμφανίζεται όμως για πρώτη φορά η μορφή $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite). Σε αυτό συμβάλλει κυρίως η αποδεδειγμένη μετάπτωση της γύψου σε εττρινγκίτη σε περιβάλλον αυξημένης παρουσίας SO_4^{2-} και σε τιμές pH μεταξύ 9,5 και 10,5 και η σταθερότητα του τελευταίου σε τιμές pH μέχρι και 12,5. Οι πολύ αυξημένες αρχικές συγκεντρώσεις σιδήρου και θεικών ιόντων φαίνεται ότι δημιουργούν ακόμη πιο ευνοϊκές συνθήκες για την απομείωση της συγκέντρωσής τους και μέσω μηχανισμού καταβύθισης. Η εκδήλωση της ισχυρά ενδόθερμης αντίδρασης ευνοεί την παρουσία των τελικών μορφών θεικού ασβεστίου που ανιχνεύθηκαν.

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Σκωρία Χαλυβουργίας. Η αποκλειστική παρουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας επιβεβαιώνει τη δέσμευση θεικών ιόντων με μηχανισμό καταβύθισης. Η εξαιρετικά ελαττωμένη παρουσία των ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργλικών φάσεων του αρχικού υλικού και η απουσία του αρχικά διαθέσιμου οξειδίου του ασβεστίου αποτελεί ένδειξη της ενυδάτωσής τους προς τον αποδεδειγμένο σχηματισμό υδροξειδίου του ασβεστίου και τη μετέπειτα διαλυτοποίησή του. Αυξανόμενης της ποσότητας της σκωρίας δεν παρατηρείται άλλη μορφή θεικού ασβεστίου πέρα από τη γύψο, ενώ παρατηρείται ελάττωση της παρουσίας του οξειδίου του σιδήρου και απουσία φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite). Γίνεται έτσι σαφές ότι το θερμικό αποτέλεσμα των παραπάνω εξώθερμων αντιδράσεων φαίνεται ότι αντισταθμίζεται, μη επιτρέποντας την εμφάνιση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite). Η πραγματοποίηση του ενδόθερμου σχηματισμού θεικού σιδήρου III φαίνεται ότι ευνοείται από τις υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων και ιόντων σιδήρου στο συγκεκριμένο απόβλητο, οι οποίες ενισχύονται από τη διαλυτοποίηση των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου και του οξειδίου του σιδήρου και της μετέπειτα οξειδωσίας των ιόντων Fe^{2+} στο οξειδωτικό περιβάλλον που επικρατεί σε συνέχεια του σταδίου προεπεξεργασίας. Αναφορικά με τη μορφή $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite), ο σχηματισμός της οποίας δεν παρατηρείται σε κανένα σύστημα επεξεργασίας, αυτό αποδίδεται στις όχι αρκετά τιμές pH που επικρατούν.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Ιπτάμενη Τέφρα. Η δέσμευση θεικών ιόντων πραγματοποιείται κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης οδηγώντας σε προϊόντα θεικού ασβεστίου. Η σημαντική ελάττωση του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας στα στερεά αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι η ενυδάτωση του και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου αποτελούν την κύρια πηγή ιόντων ασβεστίου για τον σχηματισμό των προϊόντων καταβύθισης. Οι μορφές θεικού ασβεστίου που παρατηρούνται είναι κυρίως CaSO_4 (Anhydrite) και $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), ενώ παρατηρείται και η μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) σε πολύ μικρότερο βαθμό. Παρατηρείται επίσης περιορισμένη παρουσία εττρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), δεδομένων και των ευνοϊκών συνθηκών υψηλού pH που επικρατούν στα συστήματα επεξεργασίας. Καινούργιο εύρημα αναφορικά με τα προϊόντα δέσμευσης θεικών ιόντων αποτελεί η συμμετοχή του νατρίου, όπως αυτή εκφράζεται από τη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite). Η παρουσία νατρίου στο απόβλητο αποδίδεται στη χρήση κυανιούχου νατρίου κατά τις διεργασίες επεξεργασίας ορυκτών αντίστοιχων εκείνων των μεταλλείων προέλευσης του εξεταζόμενου δείγματος αποβλήτου. Επιπλέον, σαφής είναι και η παρουσία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite), αποτέλεσμα της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου, νατρίου, καθώς και ανθρακικών ιόντων που είτε προϋπήρχαν στο αρχικό απόβλητο ή προέκυψαν κατά το στάδιο προεπεξεργασίας με την οξείδωση κυανιούχων ιόντων. Το γεγονός ότι η παρουσία της

μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) είναι σχετικά περιορισμένη αποτελεί ένδειξη της επίδρασης αντισταθμιστικού παράγοντα του θερμικού αποτελέσματος που συνδέεται με την ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και η διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Δεδομένου ότι στα συγκεκριμένα συστήματα δεν τίθεται ενδεχόμενο σχηματισμού θεικού σιδήρου (III), η ενδόθερμη αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου παίζει αυτό το ρόλο.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Σκωρία Χαλυβουργίας. Σε σχέση με το αρχικό υλικό, παρατηρείται σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας ελαφρά μειωμένη παρουσία των ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Larnite) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ – Mayenite), του αρχικά διαθέσιμου ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite). Αν και η παρουσία οξειδίου σιδήρου παρουσιάζεται σχεδόν αμετάβλητη στο στερεό υπόλειμμα του συστήματος με την μικρότερη ποσότητα σκωρίας, εμφανίζεται μειωμένη αυξανόμενης της ποσότητας του μέσου επεξεργασίας, όπως και οι υπόλοιπες ασβεστούχες φάσεις. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με την παρουσία θεικών αλάτων του ασβεστίου επιβεβαιώνουν τη δέσμευση θεικών ιόντων με μηχανισμό καταβύθισης ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου καθώς και των ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργλικών φάσεων και τη μετέπειτα διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Όπως και στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, η μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) εμφανίζεται επικρατέστερη, ενώ πολύ μικρή είναι η παρουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite), υποδηλώνοντας την αντιστάθμιση του θερμικού αποτελέσματος των εξώθερμων ενυδατώσεων οξειδίου του ασβεστίου και ασβεστούχων φάσεων της σκωρίας και τη διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Η παρουσία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite) ανιχνεύεται και στα συστήματα σκωρίας, αποκαλύπτοντας την κατανάλωση ιόντων ασβεστίου, οδηγώντας σε γενικά περιορισμένη δέσμευση θεικών ιόντων στο σύστημα με την μικρότερη ποσότητα υλικού. Η σχετικά αυξημένη τιμή pH που επιτυγχάνεται στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας φαίνεται να επιτρέπει τη σημαντική δέσμευση θεικών ιόντων και τις ιδιαίτερα ικανοποιητικές τελικές συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν, παρά την κατανάλωση ιόντων ασβεστίου σε μηχανισμούς δέσμευσης ανθρακικών. Η ενδόθερμη αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου φαίνεται να ανατρέπει σε κάποιο βαθμό και εδώ τις θερμοκρασιακές συνθήκες που τείνουν να επιβληθούν στο σύστημα επεξεργασίας, ευνοώντας τον σχηματισμό της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum). Όπως και στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, δέσμευση θεικών πραγματοποιείται σε μικρό βαθμό και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite), λόγω της παρουσίας νατρίου που αποτελεί ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου αποβλήτου.

Σε συνέχεια των ευρημάτων των συστημάτων επεξεργασίας ανόργανων αποβλήτων, αποτυπώνεται στον ΠΙΝΑΚΑ VII.77 και στον ΠΙΝΑΚΑ VII.78 η τάση εξέλιξης των μηχανισμών δέσμευσης θεικών ιόντων, όπου επιβεβαιώνεται ότι τα προϊόντα των μηχανισμών καταβύθισης εξαρτώνται από την αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων στο απόβλητο, την ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας που χρησιμοποιείται, την πιθανή παρουσία κατιόντων που μπορούν να συμμετέχουν σε μηχανισμούς δέσμευσης θεικών ιόντων και την πιθανή παρουσία ανιόντων πέρα από τα θειικά που μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.77: ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ vs. SO_4^{2-} /pH - ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ & ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	MFF1/33.5	MFF1/16.5	MCA1/540	BFF1/33.5	BFF1/16.5	BCA1/83	PFF1/33.5	PFF1/16.5	BCA1/68
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (g/L)	2,405			15,648			19,058		
ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ H_2O_2	√			√			√		
pH	12,46	12,58	11,29	6,32	10,43	8,63	4,36	10,01	8,23
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	√	√	√		√	√			√
CaSO_4	√	√	√	√	√		√	√	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	√	√		√	√		√	√	
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	√	√						√	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$				√	√		√	√	
CaCO_3	√	√	√						

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.78: ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ vs. SO_4^{2-} /pH - ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ & ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	MSF1/33.5	MSF1/16.5	MCA1/540	BSF1/33.5	BSF1/16.5	BCA1/83	PSF1/33.5	PSF1/16.5	PCA1/68
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (g/L)	2,405			15,648			19,058		
ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ H_2O_2	√			√			√		
pH	7,40	8,45	11,29	6,48	9,33	8,63	3,08	8,00	8,23
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	√	√	√	√	√	√			√
CaSO_4			√						
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	√	√			√		√	√	
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$									
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$				√	√		√	√	
CaCO_3	√	√	√			√			√

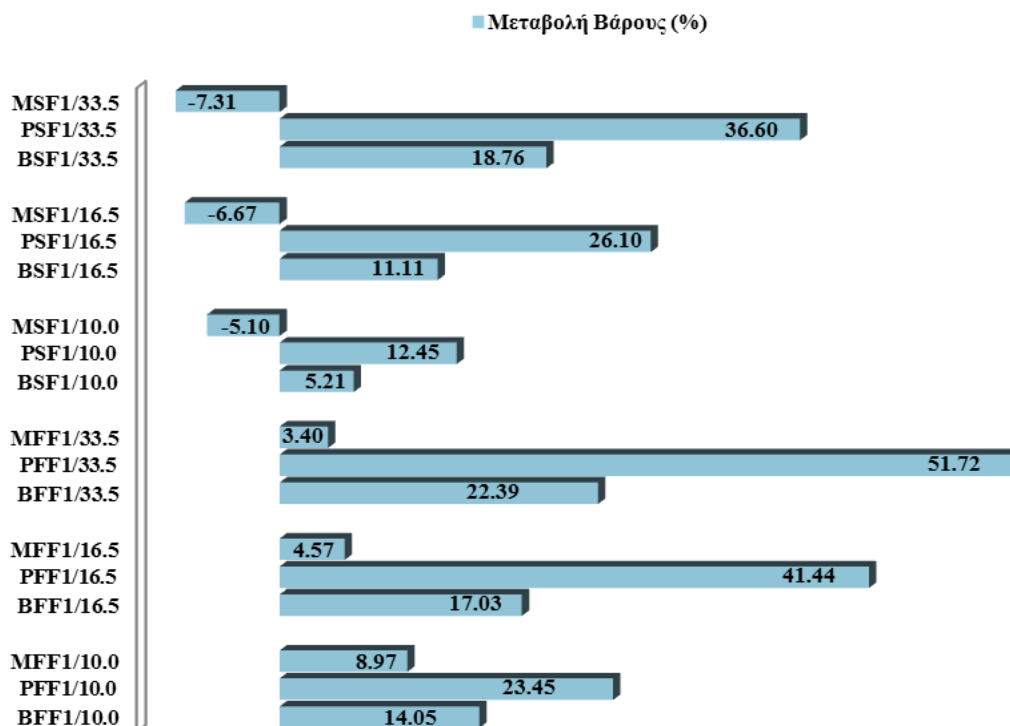
VII.3.1.4 Μεταβολή Βάρους

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές βάρους, κατά την επεξεργασία των τριών διαθέσιμων ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας, μεταξύ του στερεού υπολείμματος κάθε συστήματος επεξεργασίας και του αρχικού μέσου επεξεργασίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VII.29.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος. Σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας, παρατηρείται αύξηση βάρους των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας, γεγονός που αποδίδεται στη συνεισφορά των κύριων προϊόντων καταβύθισης ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite, CaSO_4 – Anhydrite, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum). Όμως, αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας η αύξηση βάρους παρουσιάζει φθίνουσα εξέλιξη. Αυτό αποδίδεται στις αυξημένες διαλυτοποιήσεις φάσεων των δύο υλικών κατά την ανάμειξή τους με το απόβλητο έναντι των καταβυθίσεων που λαμβάνουν χώρα.

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών. Οι αυξημένες διαλυτοποιήσεις φάσεων των δύο υλικών αυξανόμενης της αρχικής ποσότητάς τους αποτελεί και σε αυτά τα συστήματα τον κύριο λόγο για τον οποίο οι αυξήσεις βάρους εμφανίζουν φθίνουσα πορεία αντίστοιχα. Αν και στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες μέσου επεξεργασίας παρατηρείται εττρινγκίτης $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ και ο σχηματισμός γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) επικρατεί συντριπτικά έναντι της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) των συστημάτων μικρότερων αρχικών ποσοτήτων, η έκταση των διαλυτοποιήσεων φάσεων της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας που λαμβάνουν χώρα καθορίζουν την παρατηρούμενη τάση στη μεταβολή βάρους των στερεών υπολειμμάτων. Οι μεγάλες μεταβολές βάρους οφείλονται στις μεγάλες απομειώσεις συγκέντρωσης των θεικών ιόντων κατά την επεξεργασία του αρχικά πιο επιβαρυσμένου αποβλήτου και στο σχηματισμό των κύριων προϊόντων δέσμευσης ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$).

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών. Η αύξηση βάρους των στερεών υπολειμμάτων έναντι της ιπτάμενης τέφρας που παρατηρείται στα συγκεκριμένα συστήματα επεξεργασίας παρουσιάζει αύξουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού. Η περιορισμένη ενυδάτωση οξειδίου του ασβεστίου και διαλυτοποίηση άλλων συστατικών των δύο υλικών καθώς και ο χαμηλός βαθμός δέσμευσης θεικών ιόντων που παρατηρήθηκε σε συνδυασμό με την αυξημένη παρουσία γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), εττρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), καθώς και ασβεστούχων προϊόντων καταβύθισης άλλων ανιόντων (CO_3^{2-}) φαίνεται να συνεισφέρουν στις ελάχιστες μεγαλύτερες αυξήσεις βάρους. Σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας με σκωρία, παρατηρείται μείωση του βάρους του στερεού υπολείμματος σε σχέση με την αρχική ποσότητα του υλικού. Γίνεται αντιληπτό ότι λαμβάνει χώρα μικρής έκτασης σχηματισμός προϊόντων ασβεστίου σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις φάσεων της σκωρίας.



ΣΧΗΜΑ VII.29: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

VII.3.1.5 Εκπλυσιμότητα

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις θεικών ιόντων κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας που πραγματοποιήθηκαν, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg), στα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας των τριών διαθέσιμων ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον ΠΙΝΑΚΑ VII.79.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος. Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας μέσω επεξεργασίας και των θεικών ιόντων που δεσμεύθηκαν παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων έκπλυσης θεικών ιόντων. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SO_4^{2-} παρατηρούνται στα υγρά υπολείμματα των συστημάτων στα οποία η πιο ευδιάλυτη μορφή παραγόμενου θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) αποτελεί το κύριο προϊόν του μηχανισμού καταβύθισης. Τα ποσοστά έκπλυσης SO_4^{2-} των συστημάτων επεξεργασίας με σκωρία παρουσιάζονται συγκριτικά μικρότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Αυτό αποδίδεται στην αυξημένη συγκριτικά συμμετοχή της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ στα τελευταία. Μικρή συνεισφορά στις συγκεντρώσεις έκπλυσης ενδέχεται να έχουν μηχανισμοί ρόφησης που μπορεί να εκδηλώθηκαν κατά τις επεξεργασίες. Σε συνέχεια των αποτελεσμάτων συγκέντρωσης SO_4^{2-} των δοκιμών εκπλυσιμότητας, τα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και του συστήματος με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων, σε περίπτωση απόρριψής τους, ενώ χώροι υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη διάθεση των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων με τις μεγαλύτερες ποσότητες σκωρίας.

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών. Παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων έκπλυσης θεικών ιόντων αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας μέσου επεξεργασίας και των δεσμευμένων θεικών ιόντων. Τα μικρότερα ποσοστά έκπλυσης SO_4^{2-} παρατηρούνται στα συστήματα επεξεργασίας με σκωρία και οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SO_4^{2-} στα υγρά υπολείμματα των συστημάτων όπου η μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) αποτέλεσε το κύριο προϊόν του μηχανισμού καταβύθισης. Η μικρή παρουσία της συγκεκριμένης μορφής στα στερεά υπολείμματα της επεξεργασίας του συγκεκριμένου αποβλήτου αποτελεί την κύρια αίτια εμφάνισης μικρών ποσοστών έκπλυσης. Αναφορικά με τη διάθεση των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας, μόνο χώροι υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων θα μπορούσαν να δεχτούν εκείνα των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας, ενώ αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η διάθεση των στερεών υπολειμμάτων όλων των συστημάτων σκωρίας θα ήταν εφικτή σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών. Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων παρατηρούνται στα υγρά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας, δεδομένων και των εξίσου χαμηλών απομειώσεων που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία του αποβλήτου εξορυκτικών διεργασιών. Τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων σκωρίας παρουσιάζουν μικρότερες συγκεντρώσεις έκπλυσης σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Στα συστήματα σκωρίας με τις μικρότερες ποσότητες υλικού, οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} που μετρήθηκαν είναι μεγαλύτερες εκείνων που δεσμεύτηκαν κατά την επεξεργασία του αποβλήτου, γεγονός που αποδίδεται στην εκπλυσιμότητα του ίδιου του υλικού, πέρα από την απελευθέρωση δεσμευμένων θεικών ιόντων. Τα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και των συστημάτων επεξεργασίας σκωρίας με τις μικρότερες ποσότητες υλικού θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Το στερεό υπόλειμμα του συστήματος με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας θα μπορούσε υπό προϋποθέσεις να γίνει αποδεκτό, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων.

**ΠΙΝΑΚΑΣ VII.79: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ**

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)		
	pH	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ	ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960			
Σκωρία	11,60	7.240			
BFF1/10.0	11,33	21.660			
BFF1/16.5	11,25	23.230			
BFF1/33.5	9,08	29.630			
BSF1/10.0	10,48	18.440			
BSF1/16.5	10,39	19.780			
BSF1/33.5	10,18	28.250			
PFF1/10.0	10,95	21.270			
PFF1/16.5	9,51	21.560			
PFF1/33.5	7,33	22.160			
PSF1/10.0	10,63	18.770			
PSF1/16.5	10,15	19.370			
PSF1/33.5	7,43	19.760			
MFF1/10.0	11,95	12.140			
MFF1/16.5	11,92	12.310			
MFF1/33.5	11,91	12.500			
MSF1/10.0	11,34	4.660			
MSF1/16.5	11,20	9.250			
MSF1/33.5	11,18	9.400			

<p align="center">SO₄²⁻ : 1.000 mg/kg ή 6.000 mg/kg</p> <p align="center">(Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θετικές ενόσεις)</p> <p align="center">pH: -</p>	<p align="center">SO₄²⁻ : 20.000 mg/kg</p> <p align="center">pH: -</p>	<p align="center">SO₄²⁻ : 50.000 mg/kg</p> <p align="center">pH: -</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------

VII.3.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

VII.3.2.1 Δέσμευση SO_4^{2-} - Μεταβολή pH

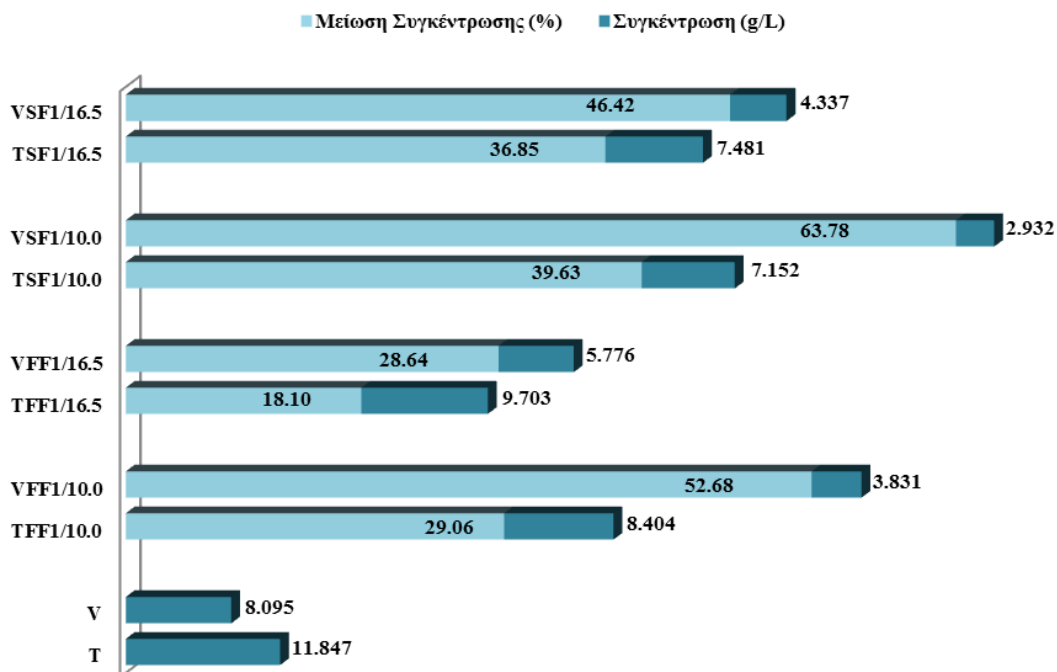
Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των θεικών ιόντων και των τιμών pH που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία των δύο διαθέσιμων οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VII.30 και στο ΣΧΗΜΑ VII.31.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Ιπτάμενη Τέφρα. Σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας παρατηρούνται σημαντικές απομειώσεις (>80%) της συγκέντρωσης SO_4^{2-} , αυξανόμενες κατά την αύξηση του ποσότητας του χρησιμοποιούμενου μέσου επεξεργασίας σε τιμές pH μεγαλύτερες του 11. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} των συστημάτων επεξεργασίας, οι οποίες είναι μικρότερες σε σχέση με το σύστημα επεξεργασίας με υδράσβεστο, αναπόφευκτα υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσής υγρών αποβλήτων.

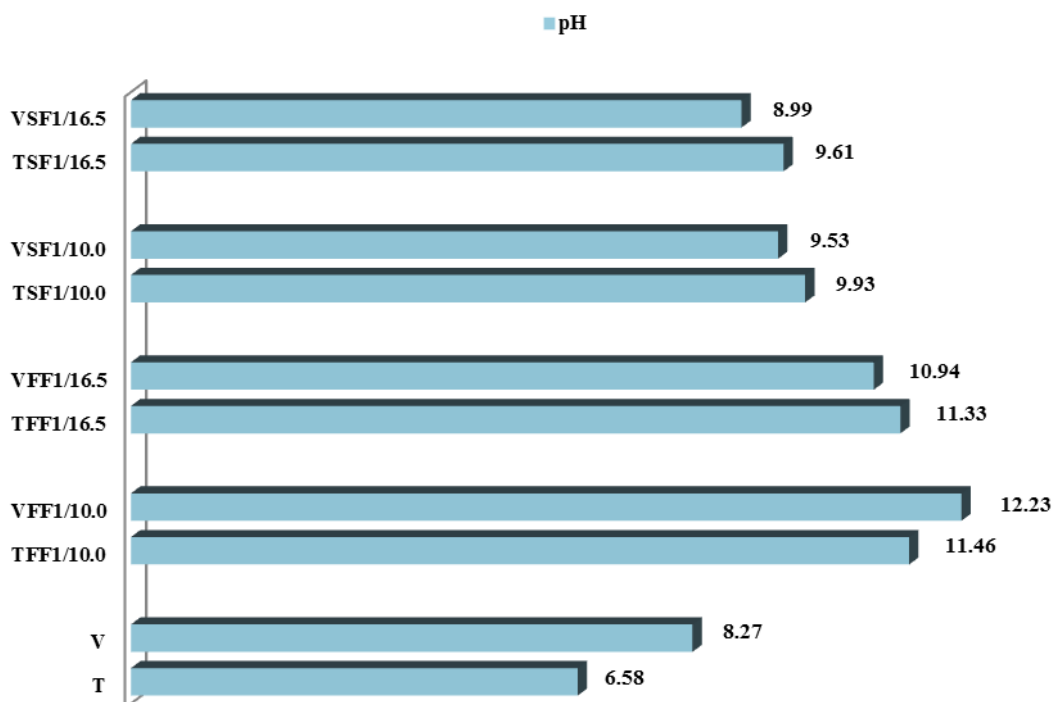
Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Σκωρία Χαλυβουργίας. Η επιτυγχάνομενη δέσμευση θεικών ιόντων παραμένει σε χαμηλά επίπεδα (<40%), αλλά ήταν συγκριτικά μεγαλύτερη σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα της ιπτάμενης τέφρας, σε χαμηλότερες τιμές pH (pH<10). Η λιγότερο απότομη αύξηση του pH αυξανόμενης της ποσότητας του υλικού και η διατήρησή του σε όχι ισχυρά αλκαλικές τιμές φαίνεται έτσι να ευνοεί μεγαλύτερες απομειώσεις θεικών ιόντων. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} , αν και παραμένουν σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με το σύστημα υδράσβεστου που εξετάστηκε, υπερβαίνουν σημαντικά και για τα δύο συστήματα τις οριακές τιμές διάθεσής υγρών αποβλήτων.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Ιπτάμενη Τέφρα. Παρατηρούνται χαμηλές σχετικά απομειώσεις (<55%) της συγκέντρωσης θεικών ιόντων και για τα δύο συστήματα επεξεργασίας του αλκαλικού αυτού αποβλήτου. Σημείο διαφοροποίησης των συστημάτων του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης αποτελεί το γεγονός ότι η αύξηση του pH είναι σχετικά μικρή και λιγότερο απότομη, αν και η αρχική τιμή pH του αποβλήτου ήταν πιο υψηλή. Το συγκεκριμένο εύρημα, σύμφωνα με το οποίο μεγαλύτερη απομείωση της συγκέντρωσης θεικών επιτυγχάνεται σε μικρότερες μεταβολές των τιμών pH στην αλκαλική περιοχή κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας, φαίνεται να δημιουργεί ένα συγκεκριμένο πλαίσιο συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας. Αυξανόμενης της ποσότητας του μέσου επεξεργασίας επιτυγχάνεται σχεδόν διπλάσια απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων, το οποίο και σημαντική αύξηση της τιμής του pH. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου που εξετάστηκε, αλλά υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσής υγρών αποβλήτων.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Σκωρία Χαλυβουργίας. Χαμηλές απομειώσεις (>65%) της συγκέντρωσης θεικών ιόντων παρατηρούνται και στα συστήματα σκωρίας, υψηλότερες όμως των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας. Αυξανόμενης της ποσότητας του μέσου επεξεργασίας παρατηρείται μικρή αύξηση της τιμής του pH πάνω από την τιμή 9, με σημαντική αύξηση της απομείωσης της συγκέντρωσης SO_4^{2-} . Η συγκεκριμένη τιμή pH φαίνεται να αποτελεί σημείο καμπής, πάνω από το οποίο επιτυγχάνονται οι μέγιστες δυνατές απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων. Όπως και στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με το σύστημα της υδράσβεστου που εξετάστηκε, αλλά υπερβαίνουν τις οριακές τιμές διάθεσής υγρών αποβλήτων.



ΣΧΗΜΑ VII.30: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΔΕΣΜΕΥΣΗ SO_4^{2-}



ΣΧΗΜΑ VII.31: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ pH

VII.3.2.2 Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των κυριότερων βαρέων μετάλλων που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία των δύο διαθέσιμων οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον ΠΙΝΑΚΑ VII.80.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Ιπτάμενη Τέφρα. Παρατηρούνται σημαντικές απομειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα συστήματα επεξεργασίας ενός αποβλήτου με μικρή αρχική σχετική επιβάρυνση. Οι ισχυρά αλκαλικές επικρατούσες τιμές pH ευνοούν την αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου υλικού σε σχέση με τη δέσμευση μεταλλοκατιόντων.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Σκωρία Χαλυβουργίας. Παρόμοια τάση με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζουν οι απομειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, γεγονός που αποδίδεται και στις ευνοϊκές τιμές pH και στα δύο συστήματα επεξεργασίας. Οι τελικές συγκεντρώσεις τους είναι εμφανίζονται μικρότερες σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Ιπτάμενη Τέφρα. Οι απομειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που παρατηρήθηκαν ήταν σχετικά περιορισμένες, ακόμα και στο σύστημα επεξεργασίας με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, όπου η τιμή pH είναι πιο αλκαλική (pH>12). Γίνεται αντιληπτό ότι η φύση του σχετικά επιβαρυνμένου σε βαρέα μέταλλα αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης δεν επιτρέπει την επαρκή εκδήλωση των τυπικών μηχανισμών δέσμευσης μεταλλοκατιόντων που έχουν παρατηρηθεί κατά τη χρήση του συγκεκριμένου μέσου επεξεργασίας. Ως αποτέλεσμα, οι τελικές κάποιων βαρέων μετάλλων (Fe, Pb) ενδέχεται να θέτουν θέμα διάθεσης του υγρού υπολείμματος των συστημάτων επεξεργασίας σε συγκεκριμένου τύπου αποδέκτες.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Σκωρία Χαλυβουργίας. Αν και οι επιτυγχανόμενες απομειώσεις της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων είναι σχετικά μεγαλύτερες των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας, δεν οδηγούν σε ικανοποιητικές τελικές συγκεντρώσεις, παρά το γεγονός ότι οι τιμές pH βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με εκείνες των συστημάτων επεξεργασίας ανόργανων αποβλήτων, όπου οι απομειώσεις ήταν σημαντικές. Και στην περίπτωση της χρήσης σκωρίας χαλυβουργίας, οι γνωστοί μηχανισμοί δέσμευσης μεταλλοκατιόντων δεν φαίνεται να πραγματοποιούνται σε μεγάλη έκταση οδηγώντας σε τελικές συγκεντρώσεις κάποιων μετάλλων (Fe, Pb) μη κατάλληλες για τελική διάθεση σε συγκεκριμένου τύπου αποδέκτες.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.80: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ - ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΚΑΤΙΟΝΤΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	6,58	0,58	0,42	0,18	2,25	0,53	0,17	0,07	0,16
TFF1/10.0	11,46	0,33	0,29	0,09	0,25	0,19	0,11	0,04	0,09
TFF1/16.5	11,33	0,45	0,37	0,12	0,46	0,37	0,13	0,06	0,14
TSF1/10.0	9,93	0,29	0,21	0,09	0,17	0,13	0,08	0,04	0,08
TSF1/16.5	9,61	0,35	0,29	0,11	0,26	0,20	0,10	0,06	0,12

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	8,27	1,94	0,47	0,45	3,50	19,00	0,10	3,50	0,71
VFF1/10.0	12,23	1,12	0,92	0,27	0,53	4,00	0,06	0,68	0,18
VFF1/16.5	10,94	1,43	1,03	0,36	0,71	10,80	0,08	0,83	0,25
VSF1/10.0	9,53	0,84	0,24	0,21	0,46	7,00	0,04	0,42	0,21
VSF1/16.5	8,99	0,96	0,34	0,32	0,69	10,00	0,06	1,39	0,42

VII.3.2.3 Ορυκτολογική Σύσταση – Μηχανισμοί Δέσμευσης SO_4^{2-}

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τους μηχανισμούς δέσμευσης θεικών ιόντων που προκύπτουν.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Ιπτάμενη Τέφρα. Η περιορισμένη δέσμευση θεικών ιόντων μέσω μηχανισμού καταβύθισης οδηγώντας σε προϊόντα θεικού ασβεστίου επιβεβαιώνεται από τις μορφές που παρατηρούνται (CaSO_4 - Anhydrite, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ - Bassanite) κατά την ορυκτολογική σύσταση του στερεού υπολείμματος που εξετάστηκε. Στο σύστημα επεξεργασίας με την μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας παρατηρείται μικρή μείωση του οξειδίου του ασβεστίου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την τελική τιμή pH. Επιπλέον, η υψηλή αρχική συγκέντρωση ιόντων νατρίου στο συγκεκριμένο απόβλητο (χρήση μείγματος υδράσβεστου και θειούχου νατρίου κατά την παραγωγική διαδικασία), η οποία αποδεδειγμένα δρα παρεμποδιστικά στο σχηματισμού θεικών αλάτων ασβεστίου, συνεισφέρει στις μειωμένες απομειώσεις θεικών ιόντων. Τέλος, η αυξημένη εμφάνιση φάσεων ανθρακικών ιόντων και ασβεστίου (CaCO_3 - Calcite, Aragonite, Na_2CO_3 - Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ - Shortite), ως αποτέλεσμα των ανθρακικών ιόντων στο αρχικό απόβλητο (μεγάλες ποσότητες νερού που χρησιμοποιούνται στο στάδιο του ασβεστώματος δερμάτων), συμβάλλει στη μικρότερη διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου στα συστήματα επεξεργασίας. Σχετικά με τα προϊόντα δέσμευσης θεικών ιόντων, οι μορφές θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και CaSO_4 (Anhydrite) είναι αυτές που επικρατούν. Έτσι, στο συγκεκριμένο σύστημα H_2SO_4 - H_2O , το θερμικό αποτέλεσμα που συνδέεται με την ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και τη διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου αντισταθμίζεται σε κάποιο βαθμό, κυρίως από την ενδόθερμη αντίδραση σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου. Η παρουσία ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) αποδίδεται στη μεγάλη διαθεσιμότητα SO_4^{2-} και τις υψηλές τιμές pH που επικρατούν.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Σκωρία Χαλυβουργίας. Η παρουσία προϊόντων θεικού ασβεστίου (κυρίως $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ - Bassanite) στην ορυκτολογική σύσταση του στερεού υπολείμματος που εξετάστηκε επιβεβαιώνει τη δέσμευση θεικών ιόντων μέσω μηχανισμού καταβύθισης. Η μικρή μείωση των ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 - Larnite) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - Mayenite), καθώς και του διαθέσιμου ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ - Brownmillerite) αποδεικνύει την περιορισμένη ενυδάτωσή τους και τη μετέπειτα διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Όπως και στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, ανιχνεύονται φάσεις ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 - Calcite, Na_2CO_3 - Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ -

Shortite), ως αποτέλεσμα διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου, νατρίου και ανθρακικών ιόντων που προϋπήρχαν στο απόβλητο ή προέκυψαν κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας, συμβάλλοντας στην κατανάλωση ιόντων ασβεστίου εις βάρος της δέσμευσης SO_4^{2-} . Σε σχέση με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, φαίνεται ότι η αλκαλική τιμή που επιβάλλεται επιτρέπει τη δημιουργία συνθηκών όπου η κατανάλωση ιόντων ασβεστίου σε μηχανισμούς δέσμευσης ανθρακικών δεν είναι εκτεταμένη, αποφέροντας μικρές μεν αλλά αυξημένες απομειώσεις θεικών ιόντων. Συμβολή στην περιορισμένη δέσμευση SO_4^{2-} έχει και η αυξημένη συγκέντρωση νατρίου στο αρχικό απόβλητο που αποδεδειγμένα δρα παρεμποδιστικά στο σχηματισμό θεικών αλάτων ασβεστίου. Ομοίως με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, η ενδόθερμη αντίδραση καταβύθισης ανθρακικού ασβεστίου συνεισφέρει στην επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) έναντι της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, ανατρέποντας το θερμικό αποτέλεσμα της εξώθερμης ενυδάτωσης οξειδίου του ασβεστίου και των ασβεστούχων. Δεν παρατηρείται παρουσία ετρινγκίτη, κυρίως λόγω της τιμής pH που οριακά προσεγγίζει τις ευνοϊκές συνθήκες σχηματισμού του ($\text{pH} > 9,5$).

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Ιπτάμενη Τέφρα. Μικρή διαφοροποίηση σε σχέση με το αρχικό υλικό παρατηρείται για το οξείδιο του ασβεστίου. Οι μορφές $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), CaSO_4 (Anhydrite) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite) αποτελούν τα προϊόντα δέσμευσης θεικών ιόντων. Οι σχετικά υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις ανθρακικών ιόντων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου αποβλήτου, φαίνεται να καθορίζουν την σχετικά περιορισμένη αποτελεσματικότητα της ιπτάμενης τέφρας στη δέσμευση SO_4^{2-} , μέσω της αυξημένης παρουσίας ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 – Calcite) και φάσεων νατρίου-ασβεστίου-ανθρακικών ($\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite) στο υπό εξέταση στερεό υπόλειμμα. Σε παρόμοιο αποτέλεσμα φαίνεται να οδηγεί και η αρχική υψηλή συγκέντρωση του συγκεκριμένου τύπου αποβλήτου σε κάλιο. Οι υψηλές τιμές pH στα συστήματα επεξεργασίας είναι σε θέση να αυξήσουν την πιθανότητα δέσμευσης θεικών ιόντων μέσω σχηματισμού θεικού καλίου. Οι μορφές $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και CaSO_4 (Anhydrite) επικρατούν κυρίως λόγω του αντισταθμιστικού ρόλου της ενδόθερμης αντίδρασης σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου στο θερμικό αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και της διαλυτοποίησης του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου. Η αυξημένη παρουσία ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) αποδίδεται στις υψηλότερες επικρατούσες τιμές pH έναντι των συστημάτων βυρσοδεμείου.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Σκωρία Χαλυβουργίας. Περιορισμένη είναι η μείωση των ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Larnite) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ – Mayenite), καθώς και του διαθέσιμου οξειδίου του ασβεστίου και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite), με την παρουσία των οξειδίων σιδήρου και μαγνησίου να παραμένει σχεδόν αμετάβλητη σε σχέση με την αρχική σκωρία. Η μικρής έκτασης ενυδάτωση των πρώτων και η μετέπειτα διαλυτοποίηση του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου αποτελούν την κύρια πηγή ιόντων ασβεστίου, τα οποία μέσω μηχανισμών καταβύθισης οδηγούν στο σχηματισμό $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), καθώς και $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite) σε πολύ μικρότερο βαθμό. Κατανάλωση ιόντων ασβεστίου εις βάρος ενδεχόμενης δέσμευσης SO_4^{2-} λαμβάνει χώρα μέσω της δημιουργίας φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite), δεδομένων και των υψηλών συγκεντρώσεων ανθρακικών ιόντων του συγκεκριμένου αποβλήτου. Η ενδόθερμη αντίδραση σχηματισμού του ανθρακικού ασβεστίου συνεισφέρει στην επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) έναντι της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite). Συμβολή στη δέσμευση θεικών ιόντων φαίνεται να έχει και η παρουσία των ιόντων καλίου του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης.

Σε συνέχεια των ευρημάτων των συστημάτων επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων, αποτυπώνεται στον ΠΙΝΑΚΑ VII.81 η τάση εξέλιξης των μηχανισμών δέσμευσης θεικών ιόντων, όπου επιβεβαιώνεται ότι τα προϊόντα των μηχανισμών καταβύθισης εξαρτώνται από την αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων στο απόβλητο, την ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας που χρησιμοποιείται, την πιθανή παρουσία κατιόντων που μπορούν να συμμετέχουν

σε μηχανισμούς δέσμευσης θεικών ιόντων και την πιθανή παρουσία ανιόντων πέρα από τα θειικά που μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.81: ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ VS. SO_4^{2-} /PH - ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	VFF1/10.0	VSF1/10.0	TFF1/10.0	TSF1/10.0
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (g/L)	8,045		11,847	
ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ H_2O_2	√	√	√	√
PH	12,23	9,53	11,46	9,93
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	√	√	√	√
CaSO_4	√		√	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	√	√	√	√
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	√	√	√	
CaCO_3	√	√	√	√
K_2SO_4	√	√		

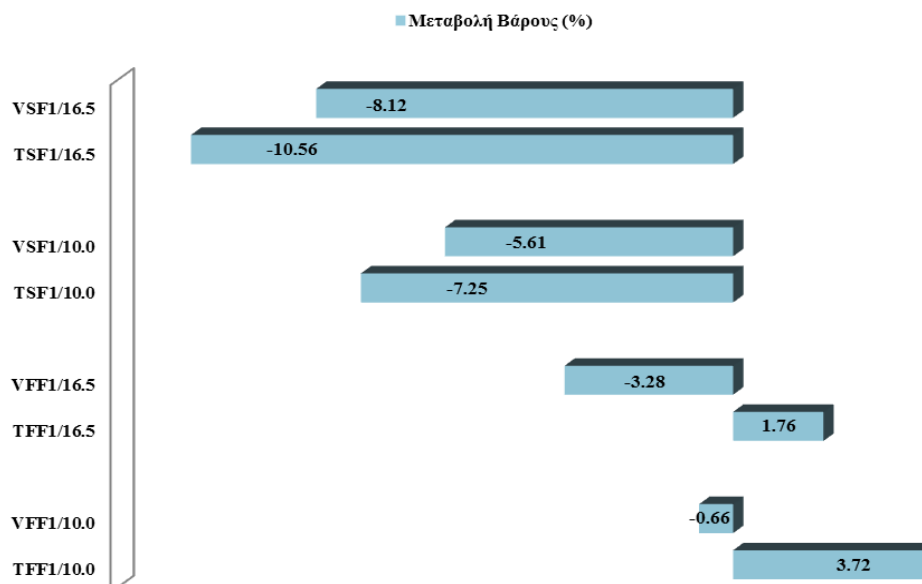
VII.3.2.4 Μεταβολή Βάρους

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές βάρους, κατά την επεξεργασία των δύο διαθέσιμων οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας, μεταξύ του στερεού υπολείμματος κάθε συστήματος επεξεργασίας και του αρχικού μέσου επεξεργασίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VII.32.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας. Στα συστήματα επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας παρατηρείται πολύ περιορισμένη αύξηση βάρους των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας, ως αποτέλεσμα της συνεισφοράς των κύριων προϊόντων καταβύθισης ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite, CaSO_4 – Anhydrite, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum) σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις των συστατικών του υλικού που πραγματοποιούνται. Οι περιορισμένης έκτασης διαλυτοποιήσεις που επιβεβαιώθηκαν και κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων, οδηγούν σε αύξουσα εξέλιξη της συγκεκριμένης παραμέτρου αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας. Μείωση βάρους του στερεού υπολείμματος σε σχέση με το αρχικό υλικό παρατηρείται στα συστήματα επεξεργασίας με σκωρία χαλυβουργίας. Ο σχηματισμός προϊόντων ασβεστίου είναι περιορισμένος σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις φάσεων της σκωρίας, παρά το γεγονός ότι η δέσμευση SO_4^{2-} είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης. Τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας εμφανίζουν μείωση βάρους, ως αποτέλεσμα των διαλυτοποιήσεων των συστατικών των δύο υλικών και τον έτσι κι αλλιώς περιορισμένο σχηματισμό προϊόντων καταβύθισης. Οι αυξημένες απομειώσεις που παρατηρούνται στα συστήματα επεξεργασίας

με σκωρία χαλυβουργίας οδηγούν σε μειώσεις βάρους. Οι μεγαλύτερης έκτασης διαλυτοποιήσεις αυξανόμενου του βάρους του μέσου επεξεργασίας, οδηγούν σε μεγαλύτερες μειώσεις του βάρους των στερεών υπολειμμάτων, όχι όμως ανάλογες της μεταβολής των ποσοτήτων των χρησιμοποιούμενων δύο υλικών, λόγω των συγκριτικά αυξημένων δεσμεύσεων θειικών ιόντων που επιτυγχάνονται.



ΣΧΗΜΑ VII.32: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

VII.3.2.5 Εκπλυσιμότητα

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις θειικών ιόντων κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας που πραγματοποιήθηκαν, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg), στα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας των δύο διαθέσιμων οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον ΠΙΝΑΚΑ VII.82.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας. Παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις έκπλυσης, οι οποίες αποδίδονται στην απελευθέρωση μικρού μέρους των δεσμευμένων κατά την επεξεργασία του αποβλήτου SO_4^{2-} αλλά και στην εκπλυσιμότητα του ίδιου του υλικού, δεδομένου ότι δεν εμφανίζουν σχέση ακριβούς αναλογίας με τις συγκεντρώσεις θειικών ιόντων που δεσμεύονται κατά την επεξεργασία. Οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} επιβεβαιώνουν την κυριαρχία των μηχανισμών καταβύθισης. Η σκωρία χαλυβουργίας εξακολουθεί να παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά εκπλυσιμότητας έναντι της ιπτάμενης τέφρας. Αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας μέσου επεξεργασίας και των θειικών ιόντων που δεσμεύθηκαν παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων έκπλυσης θειικών ιόντων. Τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και του συστήματος επεξεργασίας με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων, ενώ το στερεό υπόλειμμα του συστήματος με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας θα μπορούσε να γίνει αποδεκτό σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας δεν έχουν υψηλές τιμές, αποδεικνύοντας τη μικρότερη συμμετοχή

μηχανισμών ρόφησης που μπορεί να οδηγήσουν σε δέσμευση SO_4^{2-} . Στα συστήματα επεξεργασίας σκωρίας οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} παρουσιάζονται μερικώς αυξημένες, κυρίως λόγω των αυξημένων ποσοστών δέσμευσης θεικών ιόντων κατά την επεξεργασία. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} είναι μικρότερες στα συστήματα σκωρίας. Τα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VII.82) σε περίπτωση απόρριψής τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.82: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)	
	pH	SO_4^{2-} (mg/kg)	ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	1.000 mg/kg ή 6.000 mg/kg (Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θεικές ενώσεις)	20.000 mg/kg
Σκωρία	11,60	7.240		
TFF1/10.0	11,56	15.190		
TFF1/16.5	11,32	17.560		
TSF1/10.0	11,20	4.950		
TSF1/16.5	10,92	7.540		
VFF1/10.0	11,06	15.020		
VFF1/16.5	10,82	19.730		
VSF1/10.0	10,86	12.760		
VSF1/16.5	10,05	14.480		

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**ΔΙΕΘΝΗΣ**

- [1] Agrawal A., Sahu K.K. (2009) An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 171, pp. 61–75
- [2] Ahmed S.B., Tlili M.M., Amor M.B. (2008) Influence of a polyacrylate antiscalant on gypsum nucleation and growth, *Crystal Research and Technology*, Vol. 43, Issue 9, pp. 935-942
- [3] Aubé B., Zinck J., Lime Treatment of Acid Mine Drainage in Canada, Presented and published at “Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation”, December 1-3, 2003
- [4] Azimi G. , Papangelakis V.G., Dutrizac J.E. (2007) Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 260, pp. 300–315
- [5] Back M., Kuehn M., Stanjek H., Peiffer S. (2008) Reactivity of Alkaline Lignite Fly Ashes Towards CO₂ in Water, *Environmental Science & Technology*, Vol. 42, No. 12, pp. 4520–4526
- [6] Bayat B. (2002) Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B95, pp. 251–273
- [7] Bayat B. (2002) Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium (VI) and cadmium (II), *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B95, pp. 275-290
- [8] Cha W., Kim J., Choi H. (2006) ‘Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment’, *Water Research*, Vol. 40, pp. 1034-1042
- [9] Chen J., Kong H., Wu D., Chen X., Zhang D., Sun Z. (2007) Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B139, pp. 293–300
- [10] Chrysochoou M., Dermatas D. (2006) Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 136, pp. 20–33
- [11] Coca M., Peña M., González G. (2005) Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation, *Chemosphere*, Vol. 60, pp. 1408-1415
- [12] De Windt L., Chaurand P., Rose J. (2010) Kinetics of steel slag leaching: Batch tests and modelling, *Waste Management*, Vol. xx, pp. xx-xx
- [13] Dean J.A., Lange's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill 1999, 15th Edition, ISBN: 978-0-07-016384-3, Electronic ISBN: 978-1-59124-113-3, Table 8.6

- [14] Dean J.A. , ‘Lange's Handbook of Chemistry’, McGraw-Hill 1999, 15th Edition, Table 6.3 Enthalpies and Gibbs Energies of Formation, Entropies, and Heat Capacities of the Elements and Inorganic Compounds Online version available at: http://knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=47&VerticalID=0
- [15] Decloux M., Bories A., Lewandowski R., Fargues C., Mersad A., Lameloise M.L., Bonnet F., Dherbecourt B., Osuna L.N. (2002) Interest of electro dialysis to reduce potassium level in vinasses. Preliminary experiments, *Desalination*, Vol. 146, pp. 393–398
- [16] Dermatas D., Chrysochoou M., Moon D.H., Grubb D.G., Wazne M., Christodoulatos C. (2006) Ettringite-Induced Heave in Chromite Ore Processing Residue (COPR) upon Ferrous Sulfate Treatment, *Environmental Science & Technology*, Vol. 40, pp. 5786-5792
- [17] Diener S., Andreas L., Herrmann I., Lagerkvist A., Lidstrøm-Larsson M., Mineral phases in steel industry slags used in a landfill cover construction, Proceedings of 4th Intercontinental Landfill Research Symposium, June 2006, Gällivare, Sweden
- [18] Diener S., Andreas L., Herrmann I., Lagerkvist A., Lidstrøm-Larsson M., Mineral transformations in steel slag used as landfill cover liner material, Proceedings of the 11th International Waste Management and Landfill Symposium, October 2007, Sardinia, Italy
- [19] Dimitrova S.V., Mehanjie D.R. (2000) ‘Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions’, *Water Research*, Vol. 34, No. 6, pp. 1957-1961
- [20] Dimitrova S.V. E. (1996) Metal sorption on blast-furnace slag, *Water Research*, Vol. 30, No. 1, pp. 228-232
- [21] Ksibi M. (2006) Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 119, pp. 161–165
- [22] Korkolis A., Chalarakis E., Moutsatsou A., Chrysakopoulos A., Study of the behaviour of fly ash during the retention of metals from alcoholic beverage distillation residues, Proceedings of R’2000, “Recovery, Recycling, Re – integration”, June 2000, Toronto, Canada
- [23] Luxán M.P., Sotolongo R., Dorrego F., Herrero E. (2000) ‘Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace’, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 517-519
- [24] Ma X., Kaneko T., Tashimo T., Yoshida T., Kato K. (2000) Use of limestone for SO₂ removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed, *Chemical Engineering Science*, Vol. 55, pp. 4643-4652
- [25] Macchi G., Pagano M., Santori M, Tiravan G. (1993) Battery industry wastewater: Pb removal and produced sludge, *Water Research*, Vol. 27, No. 10, pp. 1511-1518
- [26] Mahmoud Wazne M., Moon D.H., Jagupilla S.C., Christodoulatos C., Dermatas D., Chrysochoou M. (2007) Remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate and calcium polysulfide, *Geosciences Journal*, Vol. 11, No. 2, pp. 105–110

- [27] Mike A., Acheampong M.A., Meulepasa P. J.W., Lensa P.N.L. (2010) Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 85, pp. 590–613
- [28] Mikhail R. Sh., Brunauer S., Copeland L. E. (1966) Kinetics of the thermal decomposition of calcium hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 21, pp. 394-404
- [29] Oguz E. (2004) Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B114, pp.131–137
- [30] Peña M., Coca M., González G., Rioja R., García M.T. (2003) Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, *Chemosphere*, Vol. 51, pp. 893-900
- [31] Ricou P., Héquet V., Lecuyer I., Le Cloirec P. ‘Influence of operating conditions on heavy metal cation removal by fly ash in aqueous solutions’, International Ash Utilization Symposium, Centre of Applied Energy Research, University of Kentucky, 1999, <http://www.flyash.info/1999/posters/ricou2.pdf> (September 2010)
- [32] Rouff A. A., Reeder R.J., Fisher N.S. (2005) Electrolyte and pH effects on Pb(II)–calcite sorption processes: the role of the PbCO₃(aq) complex, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 286, pp. 61–67
- [33] Sarla M., Pandit M., Tyagi D.K., Kapoora J.C. (2004) Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B116, pp. 49–56
- [34] Scheibmeier E., Influence of ageing in the assessment of leaching behaviour of electric arc furnace slags, Master’s Thesis, Technische Universität Wien, Fakultät für Bauingenieurwesen, January 2009, Wien
- [35] Şengil İ.A., Kulaç S., Özacar M. (2009) Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.167, pp. 940–946
- [36] Sekerka I., Lechner J.F. (1975) Simultaneous determination of total, non-carbonate and carbonate water hardness by direct potentiometry, *Talanta*, Vol. 22, pp. 459-463
- [37] Singh N.B., Middendorf B. (2007) Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 53, pp. 57-77
- [38] Solberga C., Hansen S. (2001) Dissolution of CaSO₄·1/2H₂O and precipitation of CaSO₄·2H₂O - A kinetic study by synchrotron X-ray powder diffraction, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 641-646
- [39] Srivastava R.K., Jozewicz W., Singer C. (2001) SO₂ Scrubbing Technologies: A Review, *Environmental Progress*, Vol. 20, No. 4, pp. 219-228
- [40] Sudhakar M. Rao¹, G. C. Raju (2010) Comparison of Alkaline Treatment of Lead Contaminated Wastewater Using Lime and Sodium Hydroxide, *Journal of Water Resource and Protection*, Vol. 2, pp. 282-290

- [41] Valeika V., Beleška K., Valeikienė V. (2006) Oxidation of Sulphides in Tannery Wastewater by Use of Manganese (IV) Oxide, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 15, No. 4, pp. 623-629
- [42] Vlyssides A., Moutsatsou A., Mai S., Barampouti E.M. (2003) Lime effect on sulphates and iron removal from wastewater of a sulphuric acid iron pickling process, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 10, pp. 1276-1279
- [43] Xiong J., He Z., Mahmooda Q., Liu D., Yang X., Islam E. (2008) Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, pp. 211-215
- [44] Xu B.A., Giles D.E., Ritchie I.M. (1998) Reactions of lime with carbonate-containing solutions, *Hydrometallurgy*, Vol. 48, pp. 205-224
- [45] Yan J., Moreno L., Neretnieks I. (2000) 'The long-term acid neutralizing capacity of steel slag', *Waste Management*, Vol. 20, pp. 217-223

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- [46] Απόφαση 2003/33/ΕΚ 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 ΙΙ της οδηγίας 1999/31/ΕΚ, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, 16.1.2003, Σελ. L 11/27 - L 11/49
- [47] Κομνίτσας Κ., Ξενίδης Α. (2001) 'Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία - Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων', Τεχνικά Χρονικά, Επιστ. Εκδ. ΤΕΕ, V, Τεύχος 1&2, σελ. 19-36
- [48] Κορκολής Α. 'Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στη δέσμευση μετάλλων από απόβλητα αποστακτηρίου', Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Ι: Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 1998

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII

ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ II - ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

Η σχετικά περιορισμένη αποτελεσματικότητα των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση των αποβλήτων εξορυκτικών διεργασιών και των οργανικών αποβλήτων και η εμφάνιση προϊόντων εκδήλωσης υδραυλικών ιδιοτήτων σε κάποια από αυτά οδήγησαν στη διαμόρφωση μίας μεθοδολογίας στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους». Η στερεοποίηση, η οποία περιλαμβάνει την απουσία των υγρών υπολειμμάτων που κατέστησαν την επεξεργασία με διήθηση για αυτά τα συστήματα μη ικανοποιητική, με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και σκωρίας χαλυβουργίας κρίθηκε αρχικά ως πιθανή εναλλακτική. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συστήματα επεξεργασίας των παραπάνω υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία περιλαμβάνουν το στάδιο προεπεξεργασίας-οξείδωσης και πραγματοποιούνται υπό σταθερές συνθήκες. Ως μοναδική εξεταζόμενη μεταβλητή επιλέχθηκε ξανά η ποσότητα του μέσου επεξεργασίας. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν κυρίως στα τελικά στερεά των συστημάτων επεξεργασίας. Τα ευρήματα και που προκύπτουν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων κρίνονται σημαντικά τόσο ως προς την επιλεξιμότητα της μεθοδολογίας για την αποτελεσματική δέσμευση θειικών ιόντων των αποβλήτων σε σχέση με τη διήθηση, στα πλαίσια του σχεδιασμού της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», όσο και ως προς τη συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας σε συστήματα στερεοποίησης στις συνθήκες που επιβάλλονται από διαφορετικούς τύπους αποβλήτων.

VIII.1 ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ - ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

VIII.1.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΗΘΗΣΗΣ – ΕΦΙΚΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ

VIII.1.1.1 Ευρήματα Συστημάτων Διήθησης

Συγκεκριμένα ευρήματα των συστημάτων επεξεργασίας που εξετάστηκαν για τα διαθέσιμα δείγματα υγρών αποβλήτων με ιπτάμενη τέφρα αποτέλεσαν το έναυσμα εξέτασης μίας μεθοδολογίας, στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», η οποία θα εξακολουθούσε να περιλαμβάνει τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας, προκειμένου να καλυφθούν οι αδυναμίες της αρχικής μεθοδολογίας, ιδιαίτερα για τα λιγότερο αποτελεσματικά συστήματα.

Ιπτάμενη Τέφρα. Η σχεδόν καθολική παρουσία γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) στα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας, καθώς και η παρουσία εττρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) στα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας των λιγότερο όξινων ανόργανων (εξορυκτικές διεργασίες) και οργανικών (βυρσοδεψεία και παραγωγή αλκοόλης) καθίστανται τα σημαντικότερα ευρήματα. Η γύψος έχει αποτελέσει βασικό ενισχυτικό μέσο στερεοποιημένων προϊόντων, με την προσθήκη της να οδηγεί σε σημαντική βελτίωση των αναπτυσσόμενων αντοχών. Ο σχηματισμός εττρινγκίτη κατά την ενυδάτωση στερεών παραπροϊόντων υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο αποτελεί υδραυλική ιδιότητα [18], καθιστώντας σημαντικό το γεγονός ότι αυτή εκδηλώνεται στις υφιστάμενες συνθήκες των συστημάτων με ιπτάμενη τέφρα, όπου παρατηρείται περιορισμένη απομείωση θεικών ιόντων κατά την εξέλιξη της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε.

Σκωρία Χαλυβουργίας. Στα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με σκωρία, η παρουσία γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) είναι επίσης σχεδόν καθολική, ενώ η εμφάνιση ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) περιορίζεται μόνο στο οργανικό απόβλητο με την υψηλότερη αρχική τιμή pH μετά το στάδιο της προεπεξεργασίας. Οι γενικά χαμηλότερες τελικές τιμές pH των συστημάτων σκωρίας σε σχέση με τα αντίστοιχα της ιπτάμενης τέφρας αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα ως προς το σχηματισμό ετρινγκίτη [4,7]. Οι καταγεγραμμένες υδραυλικές ιδιότητες των χαλυβουργικών σκωριών αποδίδονται κυρίως στην παρουσία ασβεστοπυριτικών φάσεων [17], οι οποίες ανιχνεύθηκαν και στο συγκεκριμένο υλικό που χρησιμοποιήθηκε. Η εκδήλωση της συγκεκριμένης ιδιότητας της σκωρίας στις υφιστάμενες συνθήκες των συστημάτων επεξεργασίας ενός εκ των αποβλήτων, όπου παρατηρείται περιορισμένη απομείωση θεικών ιόντων κατά την εξέλιξη της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε, αποτελεί θετική ένδειξη ως προς το ενδεχόμενο εκδήλωσης της και σε συστήματα περισσότερων αποβλήτων κατά την εξέλιξη μίας κατάλληλης μεθοδολογίας.

VIII.1.1.2 Διαμόρφωση Προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους»

Οι ενδείξεις δυνατότητας εκδήλωσης των υδραυλικών ιδιοτήτων των δύο υλικών που χρησιμοποιήθηκαν [10] για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που εξετάστηκαν, ειδικά στην περίπτωση των συστημάτων αποβλήτων με μικρή απομείωση θεικών ιόντων, κρίθηκαν σημαντικές. Η αποδεδειγμένα επιτυχής συμπληρωματική χρήση, ειδικά της ιπτάμενης τέφρας, σε συστήματα Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης αποβλήτων οδήγησαν στο σχεδιασμό μίας μεθοδολογίας Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης [23]. Δεδομένης της απουσίας υγρών υπολειμμάτων κατά την εξέλιξη μίας τέτοιας μεθοδολογίας, σε συνδυασμό με τα ήδη υφιστάμενα πλεονεκτήματα των εξεταζόμενων μέσων επεξεργασίας (χαμηλή τιμή, διαθεσιμότητα, προσροφητικές και υδραυλικές ιδιότητες), η διατύπωση της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» βελτιστοποιείται και συγκεκριμένα:

Η δέσμευση θεικών ιόντων σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα, ανόργανης και οργανικής φύσης, μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση κατάλληλων μέσων χαμηλού κόστους, χωρίς την παραγωγή υγρής εκροής, αλλά μόνο ενός στερεού υπολείμματος κατάλληλου προς διάθεση χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Η μεθοδολογία που εξετάστηκε στα πλαίσια της ανανεωμένης προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» διαμορφώθηκε ως ακολούθως.

VIII.1.1.2.1 Προ-επεξεργασία Αποβλήτων

Το στάδιο προεπεξεργασίας-οξειδωσης χαρακτηρίστηκε ιδιαίτερα σημαντικό στα συστήματα διήθησης. Αρχικά, λόγω της εξασφάλισης απουσίας ιόντων με βάση το θείο πέρα των θεικών, με αφενός χαμηλότερες οριακές τιμές διάθεσης σε σχέση με τα θειικά για κάποιες περιπτώσεις (π.χ. θειούχα ιόντα) και επιπλέον αμφίβολη τη δυνατότητα δέσμευσής τους κατά την επεξεργασία. Επιπρόσθετα, η οξειδωση κατιόντων υψηλής αρχικής συγκέντρωσης που επιτυγχάνεται παράλληλα, έδειξε ότι αρχικά διευκολύνει τη δέσμευσή τους κατά την επεξεργασία, αλλά τελικά συνεισφέρει είτε στη διαμόρφωση των κύριων μηχανισμών δέσμευσης θεικών ιόντων είτε στην ίδια τη δέσμευση θεικών ιόντων.

Τα παραπάνω, σε συνδυασμό με την πιθανότητα παράλληλης απομείωσης της συγκέντρωσης ανεπιθύμητων ρύπων σε κάποια απόβλητα, όπως τα κυανιούχα ιόντα, προς ιόντα που συμβάλλουν στη συμπεριφορά δέσμευσης θεικών ιόντων του μέσου επεξεργασίας, έκριναν επιβεβλημένη την ένταξη του σταδίου προεπεξεργασίας και στα υπό εξέταση συστήματα Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης.

VIII.1.1.2.2 Συστήματα Επεξεργασίας

Στα πλαίσια της μεθοδολογίας της συγκεκριμένης προσέγγισης, δίδονται ακολούθως συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των συστημάτων επεξεργασίας.

Υγρά Απόβλητα. Στόχο αποτέλεσε η διερεύνηση του ενδεχόμενου επίτευξης σημαντικών απομειώσεων των συγκεντρώσεων θειικών ιόντων των υγρών αποβλήτων, για τα οποία τα συστήματα διήθησης δεν οδήγησαν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα (απόβλητο εξορυκτικών διεργασιών, απόβλητο διεργασιών βυρσοδεψίας, απόβλητο παραγωγής αιθανόλης). Η εξέταση της τροποποιημένης μεθοδολογίας πραγματοποιήθηκε ξεκινώντας με το απόβλητο παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, κυρίως για λόγους πρώτης γενικής σύγκρισής της με την αρχική μεθοδολογία στις δεδομένες συνθήκες πολύ υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων θειικών ιόντων. Η ποσότητα του εκάστοτε εξεταζόμενου αποβλήτου επιλέχθηκε να διατηρηθεί σταθερή για όλα τα συστήματα επεξεργασίας και ίση με την ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε και στα συστήματα διήθησης.

Συνθήκες Επεξεργασίας. Η διατήρηση των σταθερών συνθηκών επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν στα συστήματα διήθησης (θερμοκρασία περιβάλλοντος, ταχύτητα και χρόνος) θεωρήθηκε επιβεβλημένη, αφενός για λόγους σύγκρισης και προκειμένου να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα η ενεργειακή επιβάρυνση, στα πλαίσια της εξεταζόμενης προσέγγισης. Σε αντίθεση με τα συστήματα διήθησης, η τροποποιημένη μεθοδολογία δεν περιλαμβάνει διαχωρισμό επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος αλλά παραμονή του μίγματος μετά την ανάδευση μέχρι στερεοποίησης.

Ποσότητα Μέσου Επεξεργασίας. Όπως και στα συστήματα διήθησης η αναλογία Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) και συγκεκριμένα η ποσότητα του μέσου επεξεργασίας, θεωρήθηκε επαρκής κοινή μεταβλητή και για τα συστήματα Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Δεδομένου ότι η εκδήλωση της υδραυλικής ιδιότητας των στερεών μέσων επεξεργασίας παρατηρήθηκε να έχει σχετικά μεγαλύτερη έκταση στα συστήματα διήθησης με τις μεγαλύτερες ποσότητες υλικού και τις μεγαλύτερες επιβαλλόμενες τιμές pH, οι κατ' αναλογία ποσότητες μέσου επεξεργασίας που εξετάστηκαν στα συστήματα Σταθεροποίησης/ Στερεοποίησης ήταν μεγαλύτερες των μέγιστων ποσοτήτων των συστημάτων διήθησης (1:10). Λόγω αυτών των μεγάλων κατ' αναλογία ποσοτήτων μέσου επεξεργασίας, επιλέχθηκε η εξέταση τεσσάρων συστημάτων ανά απόβλητο με μικρές διαδοχικές μεταβολές της αναλογίας Στερεού/Υγρού, προκειμένου να δοθεί η δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων ως προς τη συμπεριφορά των εξεταζόμενων υλικών, αποφεύγοντας τη χρήση εξαιρετικά υψηλών ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας και την επακόλουθη ασυμφωνία με τη βάση διαμόρφωσης της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

VIII.1.1.2.3 Συμπεριφορά Μέσων Επεξεργασίας

Προκειμένου να καθίσταται εφικτή η λεπτομερής εξέταση της συμπεριφοράς των υλικών κατά την εξέλιξη της μεθοδολογίας Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης, η διεξαγωγή των παρακάτω μετρήσεων-προσδιορισμών στο στερεοποιημένο απόβλητο κρίνεται απαραίτητη.

Χρόνος Στερεοποίησης. Καταγραφή του χρόνου μεταξύ της ολοκλήρωσης της ανάδευσης μέσου επεξεργασίας/υγρού αποβλήτου και της τελικής στερεοποίησης (χωρίς την παρουσία υγρής φάσης).

Ορυκτολογική Σύσταση. Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης του παραγόμενου στερεοποιημένου αποβλήτου με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X (XRD D5000 Siemens, Diffrac AT).

Μεταβολή Βάρους. Καταγραφή της μεταβολής βάρους του μέσου επεξεργασίας σε σχέση με το τελικό στερεοποιημένο απόβλητο.

VIII.1.1.2.4 Συμπεριφορά Στερεοποιημένων Αποβλήτων

Δεδομένης της απουσίας υγρού υπολείμματος στη συγκεκριμένη μεθοδολογία επεξεργασίας, η βασική διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των χρησιμοποιούμενων μέσων επεξεργασίας ως προς την απομείωση των ανεπιθύμητων ρύπων από το εκάστοτε υγρό απόβλητο συγκεντρώνεται στην εξέταση της καταλληλότητας διάθεσης του προκύπτοντος στερεού υπολείμματος. Η συμπεριφορά των μέσων επεξεργασίας σε συνέχεια της δέσμευσης θεικών ιόντων μελετάται μέσω μετρήσεων χημικών παραμέτρων σε δοκιμές που περιλαμβάνουν αλληλεπίδρασή τους με υγρή φάση.

Δοκιμές Εκπλυσιμότητας. Η δοκιμή εκπλυσιμότητας αποτελεί την κύρια δοκιμή εξέτασης της καταλληλότητας στερεοποιημένων αποβλήτων, όπως και για το σύνολο των στερεών αποβλήτων, σε σχέση με τη δυνατότητα διάθεσης τους σε χώρους υγειονομικής ταφής, σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/ΕΚ [19,22]. Κατά συνέπεια, εντάσσεται η πραγματοποίηση δοκιμών εκπλυσιμότητας, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 [22], στα στερεά υπολείμματα όλων των συστημάτων επεξεργασίας, οι οποίες συνοδεύονται από μετρήσεις χημικών παραμέτρων (Συγκέντρωση SO_4^{2-} - EN 196.2, Συγκέντρωση Μετάλλων - prEN 13657, Τιμές pH - Hanna Instruments pH 301) στα υγρά έκπλυσης.

Αντοχή σε Θλίψη. Πρόκειται για παράμετρο, η οποία έχει συμπεριληφθεί από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA) ως κριτήριο καταλληλότητας διάθεσης στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής. Σύμφωνα με το σχετικό έγγραφο [11,20], ως ελάχιστη αποδεκτή τιμή αντοχής σε θλίψη για ένα στερεοποιημένο υλικό ορίζονται τα 350 kPa. Στο Ηνωμένο Βασίλειο η αντίστοιχη τιμή ορίζεται στα 700 kPa [11]. Η προετοιμασία των δειγμάτων και η μέτρηση της παραμέτρου πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1.

Μελέτη Κινητικότητας Ιόντων. Προκειμένου να καταστούν όσο το δυνατό πιο σαφείς οι μηχανισμοί δέσμευσης και εκπλυσιμότητας των θεικών ιόντων στα στερεοποιημένα απόβλητα, κρίνεται σκόπιμη η συμπληρωματική εφαρμογή μίας μεθόδου δυναμικής και σε βάθος χρόνου εξέτασης της εξέλιξης των μηχανισμών αυτών. Λόγω της απουσίας προτύπων που αφορούν σε δυναμικές μεθόδους εκπλυσιμότητας στερεοποιημένων αποβλήτων πέραν των ραδιενεργών (ANSI/ANS-16.1-2003) [2,12], διαμορφώθηκε μία μέθοδος εξέτασης παραπλήσια του συγκεκριμένου προτύπου. Η μέθοδος περιελάμβανε εμβάπτιση του στερεοποιημένου αποβλήτου σε λουτρό απιονισμένου νερού συγκεκριμένου όγκου (500 mL), δειγματοληψίες υγρής φάσης ανά επιλεγμένα χρονικά διαστήματα (αριθμό ημερών) και μετρήσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} (EN 196.2), τιμών pH (Hanna Instruments pH 301) και μετάλλων (prEN 13657) στα υγρά δείγματα κάθε δειγματοληψίας.

VIII.2 ΕΞΕΤΑΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ

VIII.2.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

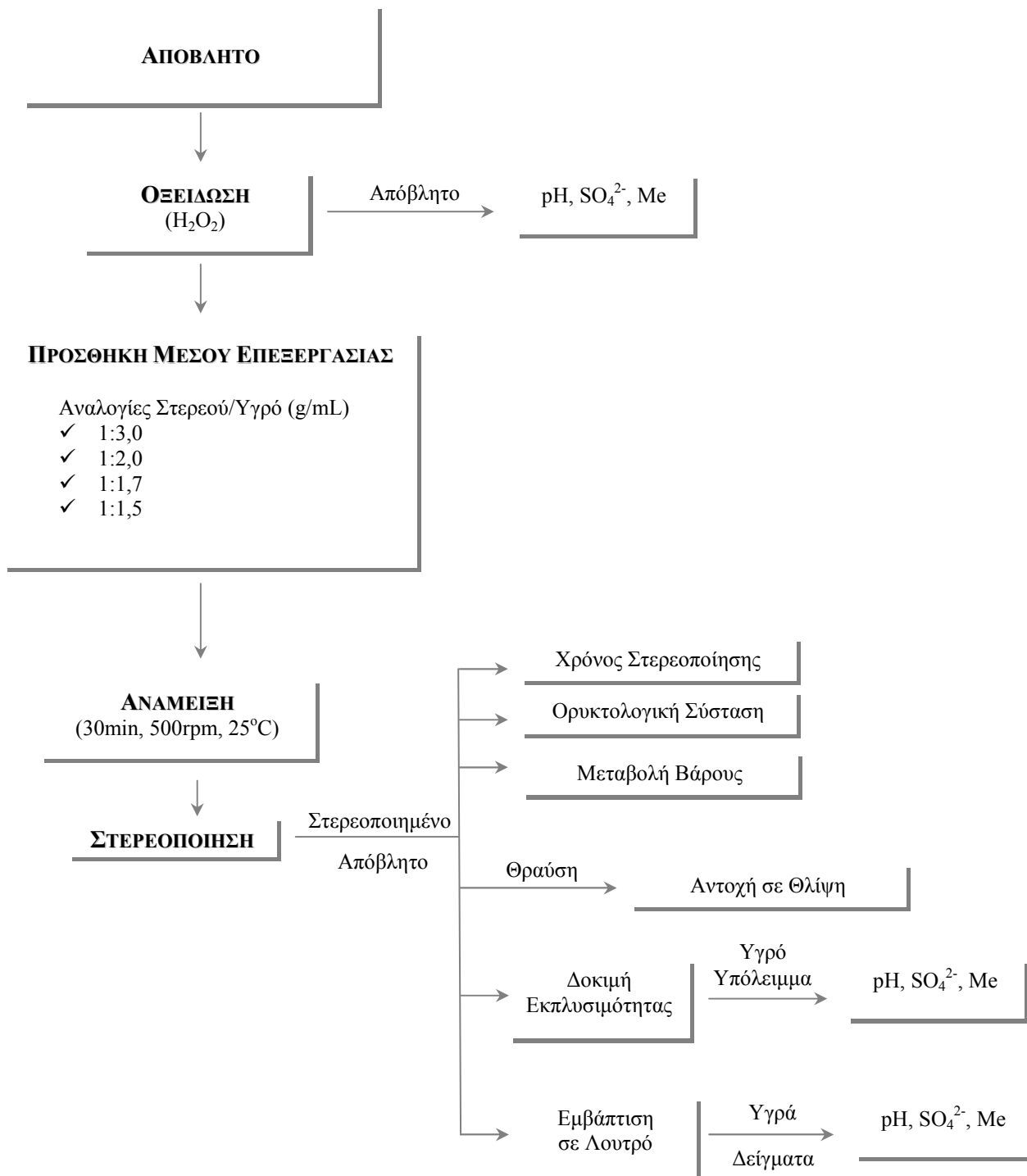
VIII.2.1.1 Απόβλητα Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος

Η αρχική εξέταση της τροποποιημένης μεθοδολογίας στερεοποίησης πραγματοποιήθηκε αρχικά με το απόβλητο παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, κυρίως για λόγους σύγκρισης της αποτελεσματικότητας αυτής με την αρχική μεθοδολογία (βλ. Κεφάλαιο VII), καλύπτοντας το ενδεχόμενο να αποτελεί τη βέλτιστη εναλλακτική επεξεργασίας ανόργανων αποβλήτων πολύ υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους». Υπενθυμίζεται ότι η μεθοδολογία στερεοποίησης επιλέχθηκε γενικά να εξεταστεί ως εναλλακτική για τα απόβλητα για τα οποία οι δεσμεύσεις θεικών ιόντων με την αρχική μεθοδολογία ήταν περιορισμένη, γεγονός που δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση του αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και του αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών.

VIII.2.1.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές της μεθοδολογίας στερεοποίησης του υγρού αποβλήτου παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος πραγματοποιήθηκαν μόνο με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, σύμφωνα με το ΣΧΗΜΑ VIII.1, προκειμένου να διαπιστωθεί αν οι δεδομένες υδραυλικές ιδιότητες του υλικού μπορούν γενικά να

εκδηλωθούν στο συγκεκριμένο περιβάλλον και να οδηγήσουν σε στερεοποίηση και δέσμευση θεικκών ιόντων.



ΣΧΗΜΑ VIII.1: ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

Ικανοποιητικά αποτελέσματα αυτών των δοκιμών επιτρέπουν την περαιτέρω εξέταση τόσο της χρήσης της ιπτάμενης τέφρας όσο και της σκωρίας χαλυβουργίας στους τύπους αποβλήτων που επιλέχθηκαν.

VIII.2.1.1.2 Υγρό Απόβλητο

Χρησιμοποιήθηκε το ίδιο υγρό απόβλητο με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.1.1.2), τα κύρια χαρακτηριστικά του οποίου δίδονται ξανά στον ΠΙΝΑΚΑ VIII.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.1: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ

SO ₄ ²⁻ (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
13,374	1,51	20.128	1,90	6,50	0,80	47,00	455,00	0,14	0,50	23,50

VIII.2.1.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H₂O₂)

Η ένταξη της οξείδωσης ως στάδιο προεπεξεργασίας του συγκεκριμένου υγρού αποβλήτου που ήδη εφαρμόστηκε στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.1.1.3) είχε οδηγήσει στην επιβεβαίωση της ύπαρξης και άλλων ενώσεων θείου στο αρχικό δείγμα του αποβλήτου (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.2).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.2: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO₄²⁻ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - H₂O₂

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H ₂ O ₂)
SO ₄ ²⁻ (g/L)	13,374	15,648

VIII.2.1.1.4 Επεξεργασία – Ιπτάμενη Τέφρα

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθοδολογίας στερεοποίησης για την προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.1) με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας.

VIII.2.1.1.4.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Οι συνθήκες ανάμειξης υγρού αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και στερεού μέσου επεξεργασίας (ιπτάμενη τέφρα) δεν τροποποιήθηκαν (500rpm, 30min, 25°C) σε σχέση με τις πειραματικές δοκιμές των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση. Κατά την ολοκλήρωση των αναμειξεων, το στερεό υπόλειμμα αφήνεται μέχρι στερεοποίησης.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.3: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)			
	1:3	1:2	1:1,7	1:1,5
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	BFS1/3	BFS1/2	BFS1/1.7	BFS1/1.5

Στον Πίνακα VIII.3 παρουσιάζονται τα τέσσερα συστήματα διαφορετικών αναλογιών Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) που εξετάστηκαν (βλ. § VIII.1.1.2.2), καθώς και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (B: Συσσωρευτές (Batteries), F: Ιπταμένη Τέφρα (Fly Ash), S: Στερεοποίηση (Solidification)).

VIII.2.1.1.4.2 Δοκιμές Εκπλυσιμότητας

Δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα στερεοποιημένα δείγματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Μειωμένες σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου (βλ. § VII.2.1.1.5.6) είναι οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} για όλα τα συστήματα στερεοποίησης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.4). Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης μειώνονται αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας υλικού που χρησιμοποιήθηκε. Αναφορικά με τις τιμές pH, εμφανίζονται σημαντικά μειωμένες σε σχέση με τα συστήματα διήθησης και εντός της περιοχής 7-9.

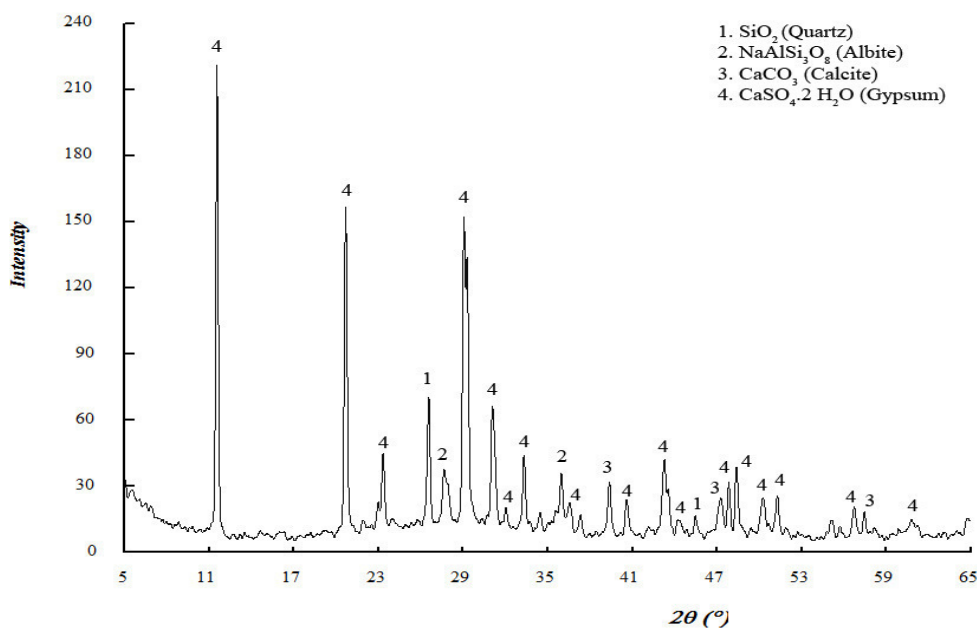
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.4: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)		
	pH	SO_4^{2-} (mg/kg)	ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ	ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	SO_4^{2-} : 1.000 mg/kg	SO_4^{2-} : 20.000 mg/kg pH: -	SO_4^{2-} : 50.000 mg/kg pH: -
BFS1/1.5	8,58	11.150	ή 6.000 mg/kg		
BFS1/1.7	8,46	12.950	(Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θετικές ενώσεις)		
BFS1/2.0	8,20	15.710			
BFS1/3.0	7,88	20.110	pH: -		

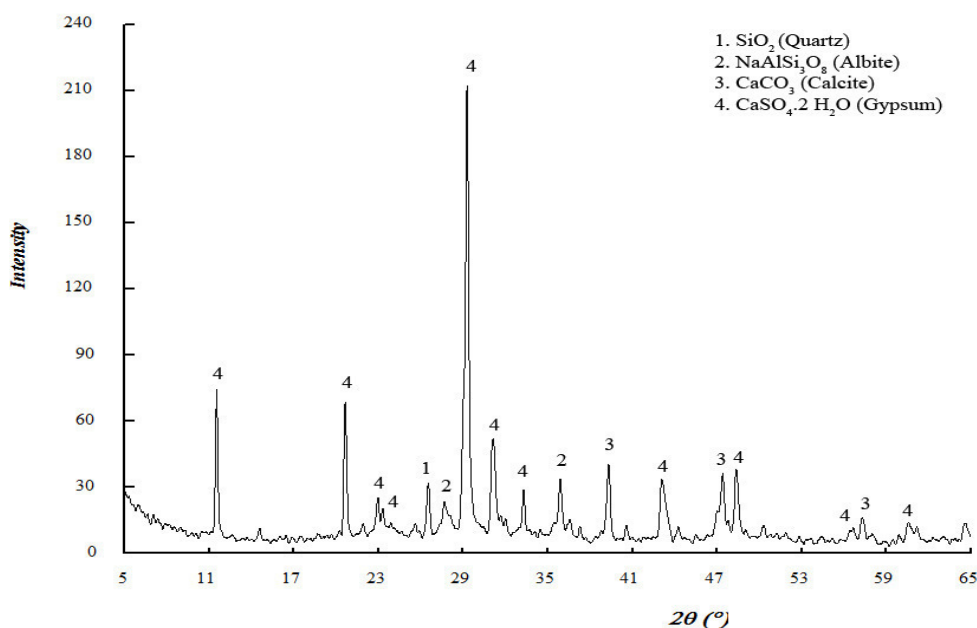
Ως αποτέλεσμα των μικρότερων συγκεντρώσεων έκπλυσης που παρατηρήθηκαν σε σχέση με τα συστήματα διήθησης, τα στερεά υπολείμματα τριών από τα τέσσερα συστημάτων επεξεργασίας του συγκεκριμένου αποβλήτου θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.6), ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , ενώ μόνο η διάθεση του στερεοποιημένου αποβλήτου BFS1/3.0 θα μπορούσε (οριακά) να πραγματοποιηθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων. Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται (prEN 13657) στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) δεν ξεπερνούν τα 0,4 mg/kg, ικανοποιώντας τις απαιτήσεις διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων για όλα τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας [22].

VIII.2.1.1.4.3 Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων στερεοποίησης με χρήση ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περιθλάσης Ακτίνων X.



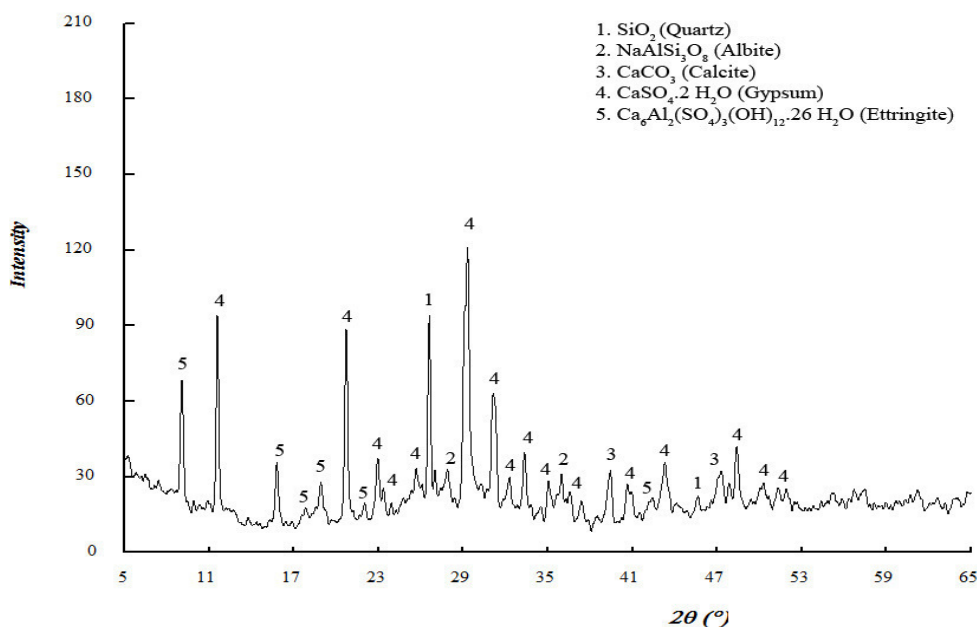
ΣΧΗΜΑ VIII.2: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (BFS1/3.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



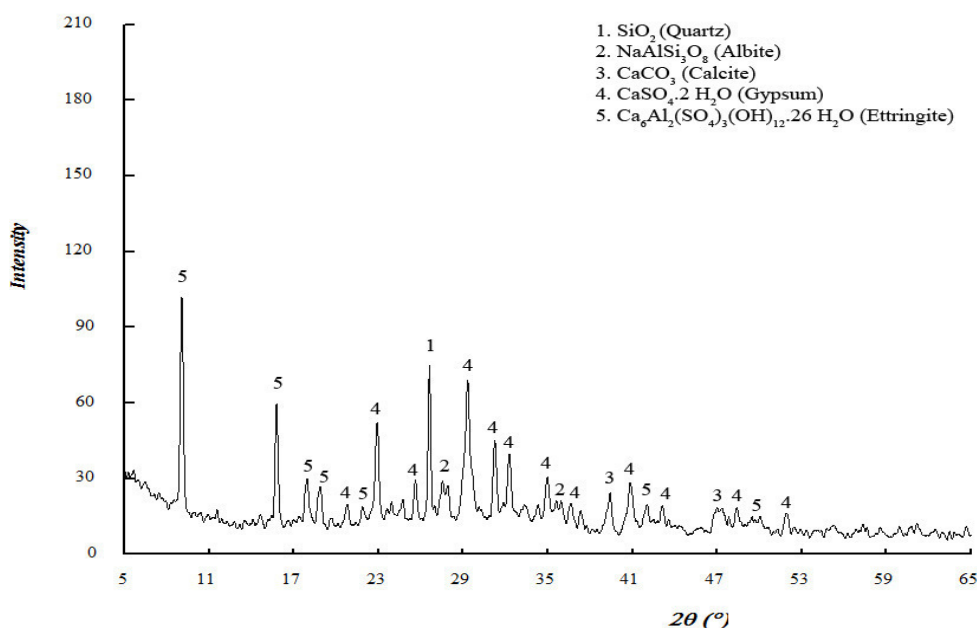
ΣΧΗΜΑ VIII.3: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (BFS1/2.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Αναφορικά με τα συστήματα επεξεργασίας με τις δύο μικρότερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (BFS1/3.0 και BFS1/2.0) παρατηρείται (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.2 και ΣΧΗΜΑ VIII.3) αφενός δέσμευση των θειικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης και σχηματισμού θειικών αλάτων, σε συνέχεια της ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας (απουσία στα στερεοποιημένα δείγματα) και της

διαλυτοποίησης της προκύπτουσας υδράσβεστου, καθώς και κυριαρχία της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum). Οι μικρότερες τιμές pH κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας (ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.6) σε σχέση με τα συστήματα διήθησης (βλ. § VII.2.1.1.5.6) ενδέχεται να οφείλεται σε μικρότερης έκτασης ενυδάτωση ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου που παρέμεινε στα στερεοποιημένα απόβλητα συγκριτικά με τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων διήθησης.



ΣΧΗΜΑ VIII.4: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (BFS1/1.7) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.5: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (BFS1/1.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Σε αντίθεση με τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση του αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, όπου οι ποσότητες ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σημαντικά μικρότερες, η παρουσία των μορφών $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) και CaSO_4 (Anhydrite) απουσιάζουν στα συστήματα στερεοποίησης. Κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων διήθησης (βλ. § VII.2.1.1.5.6), οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SO_4^{2-} είχαν παρατηρηθεί στα υγρά υπολείμματα στα οποία η πιο ευδιάλυτη μορφή θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) αποτέλεσε το κύριο προϊόν του μηχανισμού καταβύθισης των θεικών ιόντων στα αντίστοιχα συστήματα επεξεργασίας [3].

Μικρή συνεισφορά στις συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} του ΠΙΝΑΚΑ VIII.6 ενδέχεται να έχουν μηχανισμοί ρόφησης που μπορεί να εκδηλώθηκαν κατά τις επεξεργασίες [15].

Όπως έχει ήδη αναλυτικά παρουσιαστεί (βλ. § VII.2.1.1.5.4), οι εξώθερμες αντιδράσεις ενυδάτωσης του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και διαλυτοποίησης του προκύπτοντος υδροξειδίου του ασβεστίου, οι οποίες εκδηλώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό στα συστήματα στερεοποίησης, λόγω των αυξημένων αρχικών ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας, θα μπορούσαν να οδηγήσουν τα εξεταζόμενα συστήματα $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ σε θερμοκρασιακές περιοχές όπου η μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) θα κυριαρχούσε [3]. Όμως, η μορφή θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), η πλέον σταθερή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κυριαρχεί. Η ενδόθερμη καταβύθιση θεικού σιδήρου ΙΙΙ φαίνεται να εκδηλώνεται σε μεγαλύτερη έκταση και να ανατρέπει και στην περίπτωση των στερεοποιημένων αποβλήτων τις θερμοκρασιακές συνθήκες στα συστήματα επεξεργασίας, οδηγώντας στην επικράτηση της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum).

Στα συστήματα επεξεργασίας με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (BFS1/1.7 και BFS1/1.5) παρατηρείται (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.4 και ΣΧΗΜΑ VIII.5) σημαντική και αυξητική παρουσία ετρινγκίτη, καθώς και σταδιακά μειούμενη παρουσία της μορφής θεικού ασβεστίου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum).

Ο σχηματισμός ετρινγκίτη, οποίος ενισχύεται αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, φαίνεται να αποτελεί τόσο το κύριο προϊόν δέσμευσης θεικών ιόντων. Επιπρόσθετα η μειωμένη παρουσία της γύψου στο σύστημα με τη μεγαλύτερη παρουσία ετρινγκίτη επιβεβαιώνει το εύρημα που είχε επισημανθεί στα συστήματα διήθησης (βλ. § VII.3.1.3).

VIII.2.1.1.4.4 Χρόνος Στερεοποίησης

Στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας παρατηρείται σημαντικό εύρος χρόνων στερεοποίησης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.5) μεταξύ των συστημάτων με τη μικρότερη (BFS1/3.0) και τη μεγαλύτερη (BFS1/1.5) ποσότητα υλικού. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αν και η ποσότητα ιπτάμενης τέφρας στο δεύτερο είναι διπλάσια αυτής στο σύστημα BFS1/3.0, ο χρόνος στερεοποίησης δεν ακολουθεί αυτή την αναλογία αλλά είναι πενταπλάσιος.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.5: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΗΜΕΡΕΣ)
BFS1/1.5	3
BFS1/1.7	5
BFS1/2.0	9
BFS1/3.0	15

Ο σχηματισμός εττριγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (BFS1/1.7 και BFS1/1.5), ο οποίος ενισχύεται αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, φαίνεται να αποτελεί την αιτία των αντίστοιχα μειούμενων χρόνων στερεοποίησης που παρατηρήθηκαν στα συγκεκριμένα συστήματα [14].

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA), ένας εύλογος χρόνος στερεοποίησης αποβλήτου θα αναμενόταν να κυμαίνεται μεταξύ μερικών ωρών και επτά ημερών, ανάλογα με το είδος του αποβλήτου υπό επεξεργασία [20]. Κατά συνέπεια, οι χρόνοι στερεοποίησης που παρατηρούνται στα συστήματα με τις μικρότερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (BFS1/3.0 και BFS1/2.0) κρίνονται μάλλον μεγάλοι. Σε συνέχεια της συνολικής αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας του κάθε συστήματος επεξεργασίας, θα εκτιμηθεί επίσης το αν η χρήση σημαντικής ποσότητας υλικού (π.χ. BFS1/1.7, BFS1/1.5) εξυπηρετεί την προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» σε σχέση με τους ικανοποιητικούς χρόνους στερεοποίησης που παρατηρούνται.

VIII.2.1.1.4.5 Μεταβολή Βάρους

Η αύξηση του βάρους των τελικών στερεών των συστημάτων στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει φθίνουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού (ΠΙΝΑΚΑ VIII.6).

Αυτό αποδίδεται στις αυξημένες διαλυτοποιήσεις φάσεων της ιπτάμενης τέφρας κατά την ανάμειξή της με το υγρό απόβλητο συσσωρευτών μολύβδου έναντι των καταβυθίσεων που λαμβάνουν χώρα, γεγονός που παρατηρήθηκε και στα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.1.1.5.5). Επιπρόσθετα, η αύξηση βάρους σε απόλυτες τιμές δεν διαφέρει σημαντικά στα συστήματα επεξεργασίας με τις δύο μικρότερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (BFS1/3.0 και BFS1/2.0), ενώ παρουσιάζει σταδιακή αύξηση στα συστήματα επεξεργασίας με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (BFS1/1.7 και BFS1/1.5).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.6: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ (%)
BFS1/1.5	94,13
BFS1/1.7	97,51
BFS1/2.0	104,26
BFS1/3.0	152,27

Επιβεβαιώνονται έτσι τα ευρήματα της εξέτασης της ορυκτολογικής σύστασης των προκύπτοντων στερεών των συστημάτων στερεοποίησης, όπου σχηματισμός εττριγκίτη παρατηρείται μόνο στα συστήματα BFS1/1.7 και BFS1/1.5, η παρουσία του οποίου προσδίδει σχετικά μεγαλύτερη αύξηση βάρους σε απόλυτες τιμές, όχι όμως σε αναλογία με την αύξηση της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας. Στα συστήματα BFS1/3.0 και BFS1/2.0, όπου η παρουσία της μορφής $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) δεν παρουσιάζει διαφοροποιήσεις, δεν παρατηρούνται σημαντικές αυξήσεις βάρους σε απόλυτες τιμές αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας. Τα παραπάνω οδηγούν στην φθίνουσα εικόνα των μεταβολών βάρους που δίδεται στον ΠΙΝΑΚΑ VIII.5.

VIII.2.1.1.4.6 Αντοχή Θλίψης

Οι μετρήσεις αντοχής σε θλίψη που πραγματοποιήθηκαν οδήγησαν σε τιμές μεγαλύτερες του 1 MPa για όλα τα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης, ενώ παρουσιάζουν αύξουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας της ιπτάμενης τέφρας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.7).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.7: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ – ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ (MPa)
BFS1/1.5	1,65
BFS1/1.7	1,55
BFS1/2.0	1,40
BFS1/3.0	1,20

Οι τιμές αυτές ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης των στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους ταφής, όπως αυτές υπαγορεύονται σε σχετικούς αμερικάνικους και βρετανικούς κανονισμούς [11,20].

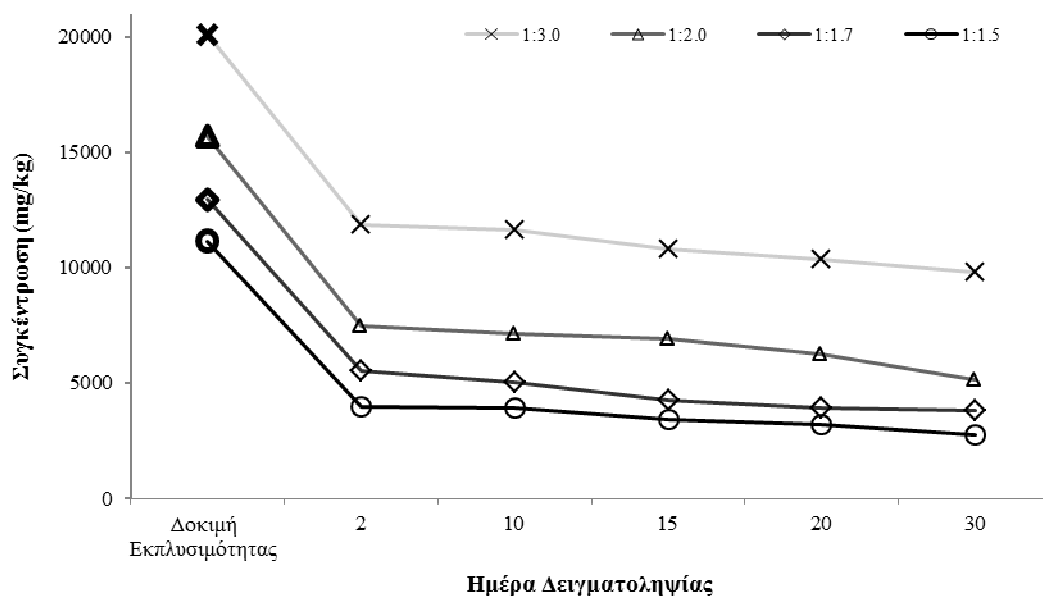
Οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στα συστήματα με τις δύο μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας, όπου παρατηρείται και η μεγαλύτερη παρουσία εττρινγκίτη (βλ. § VIII.2.1.1.4.3), για τον οποίο έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί την κύρια αιτία σημαντικών αντοχών στερεοποιημένων αποβλήτων [8,11]. Συνεισφορά στις αντοχές τέτοιων στερεών έχει και η παρουσία γύψου [11], η οποία κυριαρχεί στα συστήματα με τις μικρότερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας.

VIII.2.1.1.4.7 Μελέτη Κινητικότητας Ιόντων

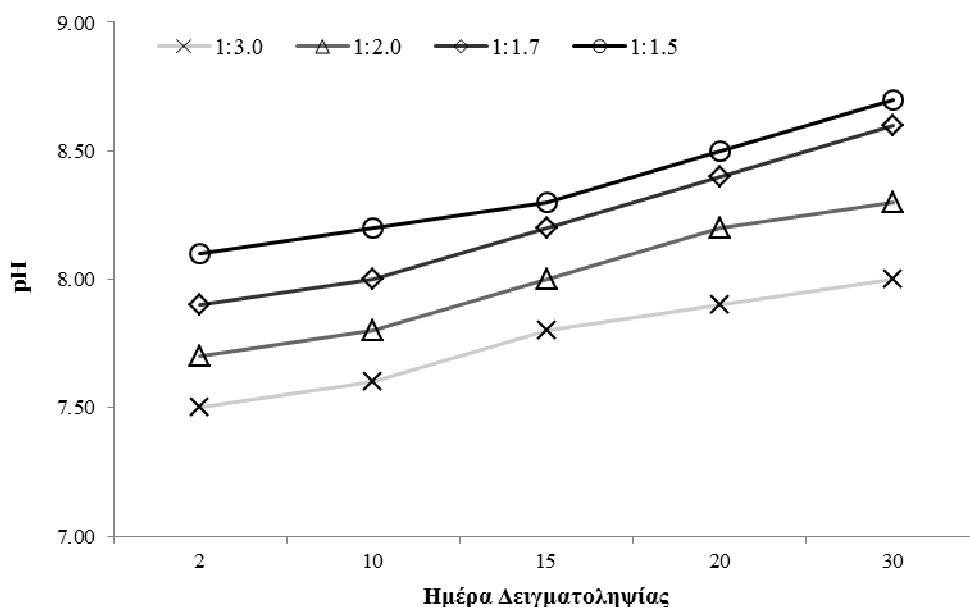
Η δυναμική και σε βάθος χρόνου εξέταση της εξέλιξης των μηχανισμών συγκράτησης και εκπλυσιμότητας των θεικών ιόντων πραγματοποιήθηκε σε όλα τα στερεοποιημένα απόβλητα με εμφάπτισή τους σε λουτρά απιονισμένου νερού και μετρήσεις SO_4^{2-} (EN 196.2), τιμών pH (Hanna Instruments pH 301) και μετάλλων (prEN 13657) σε υγρά δείγματα πέντε δειγματοληψιών. Οι δειγματοληψίες επιλέχθηκε να λάβουν χώρα 2, 10, 15, 20 και 30 ημέρες μετά τις εμφαπτίσεις.

Σε συνέχεια του προσδιορισμού της συγκέντρωσης θεικών ιόντων και της τιμής pH στα δείγματα, δύο είναι οι πρώτες κύριες τάσεις που παρατηρούνται. Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.6), όπως και κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας, αυτές εμφανίζονται μειωμένες αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιήθηκε για τη στερεοποίηση. Επιπλέον, για κάθε στερεοποιημένο απόβλητο, παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων SO_4^{2-} με την πάροδο του χρόνου, με τις τιμές των συγκεντρώσεων θεικών ιόντων να είναι σταθερά σημαντικά χαμηλότερες της συγκέντρωσης εκπλυσιμότητας. Υποδηλώνεται έτσι ότι μόνο οι συνθήκες ισχυρής καταπόνησης του στερεοποιημένου υλικού μπορούν να οδηγήσουν στις μέγιστες συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας.

Αντίστροφη είναι η τάση που παρατηρείται με τις τιμές pH (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.7). Αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, οι τιμές pH εμφανίζονται αυξημένες, ενώ, για κάθε στερεοποιημένο απόβλητο, παρατηρείται αύξηση με την πάροδο του χρόνου. Αντίστοιχα με τις δοκιμές εκπλυσιμότητας, σε όλα τα στερεοποιημένα απόβλητα εμφανίζονται εντός της περιοχής 7-9.



ΣΧΗΜΑ VIII.6: ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ SO_4^{2-}



ΣΧΗΜΑ VIII.7: ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΕΞΕΛΙΞΗ ΡΗ

Δεδομένου ότι και τα τέσσερα συστήματα στερεοποίησης που εξετάστηκαν αφορούν το ίδιο απόβλητο και επομένως την ίδια αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων, οι τάσεις που αναγνωρίστηκαν στα παραπάνω ευρήματα οδηγούν στη διαμόρφωση κάποιων συμπερασμάτων σε σχέση με τους μηχανισμούς δέσμευσης και εκπλυσιμότητάς τους. Η εμφάνιση SO_4^{2-} στην υγρή φάση αποτελεί ένδειξη μηχανισμών ρόφησης θεικών ιόντων που ενδέχεται να εκδηλώθηκαν κατά τις επεξεργασίες [15].

Σύμφωνα με τα ευρήματα τόσο των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση όσο και των συστημάτων στερεοποίησης, η μείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} που παρατηρείται αυξανόμενης της χρησιμοποιούμενης ποσότητας ιπτάμενης τέφρας αποδίδεται κυρίως στο

σταδιακά μικρότερης έκτασης σχηματισμό της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite), λόγω της ενισχυμένης παρουσίας των πιο δυσδιάλυτων μορφών $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite) [3], σύμφωνα και με τα ευρήματα της ορυκτολογικής σύστασης των στερεοποιημένων αποβλήτων (βλ. § VIII.2.1.1.4.3).

Οι περαιτέρω μειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} που παρατηρούνται σε όλα τα στερεοποιημένα με την πάροδο του χρόνου, δεδομένου ότι η διαδικασία δεν περιελάμβανε αντικατάσταση του μέσου εμβάπτισης, αποτελούν ένδειξη συνεχιζόμενης εκδήλωσης μηχανισμών δέσμευσης, οι οποίοι οδηγούν σε περισσότερο δυσδιάλυτες μορφές θεικών προϊόντων.

Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται (prEN 13657) στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) είναι ιδιαίτερα χαμηλές στα υγρά δείγματα, αφού δεν ξεπερνούν τα 0,5 mg/kg, με την πλειοψηφία των μετρήσεων να βρίσκεται στα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου (0,1 mg/kg), για όλα τα συστήματα στερεοποίησης και όλες τις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν.

VIII.2.2 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ/ΧΑΜΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

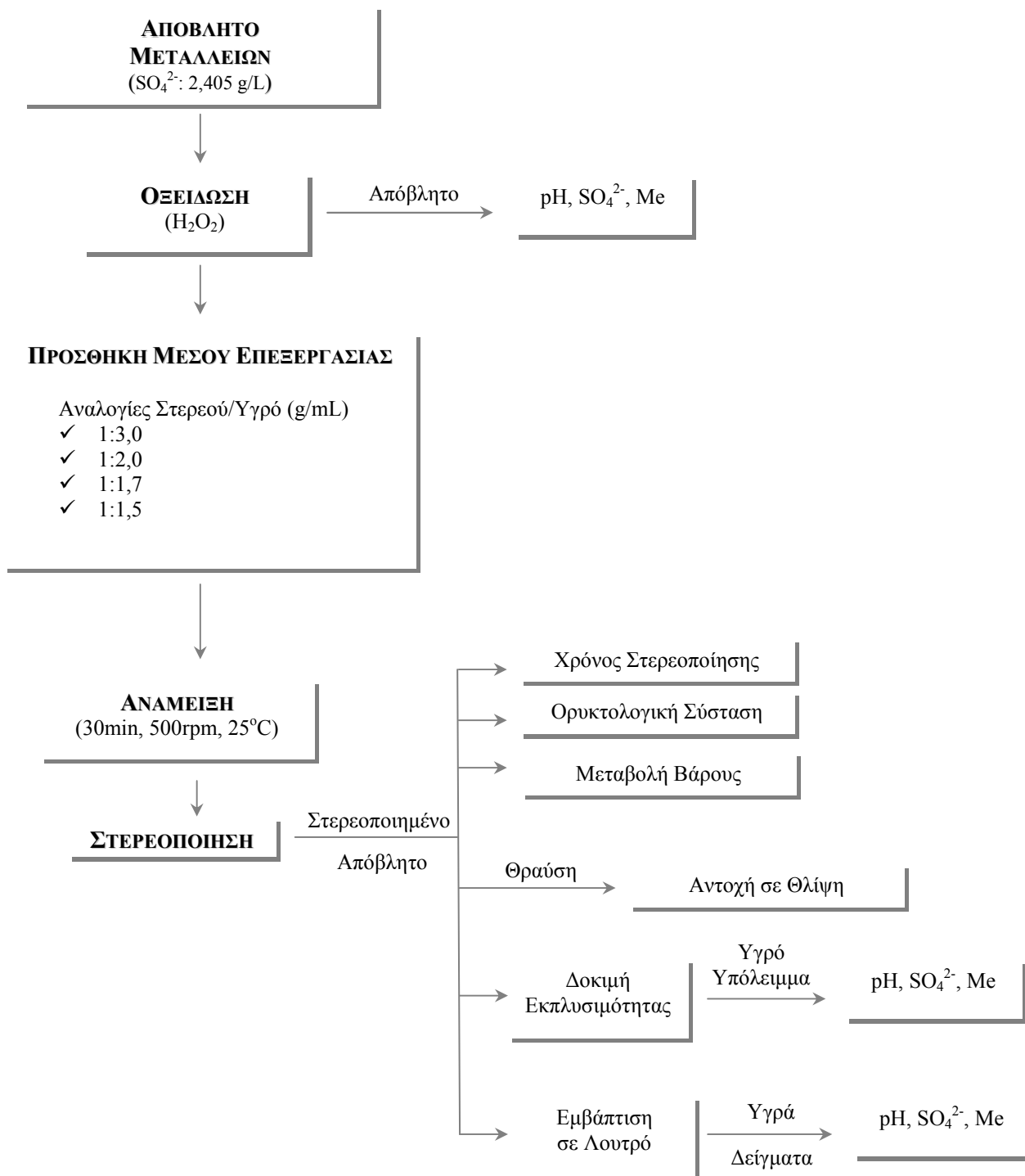
VIII.2.2.1 Απόβλητα Εξορυκτικών Διεργασιών

Τα αποτελέσματα της εξέτασης της μεθοδολογίας στερεοποίησης στο απόβλητο παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος έδειξαν ότι η εκδήλωση των υδραυλικών ιδιοτήτων της ιπτάμενης τέφρας είναι εφικτή στις ιδιαίτερες συνθήκες που διαμορφώνει η παρουσία του συγκεκριμένου όξινου αποβλήτου οδηγώντας στην επίτευξη στερεοποίησης χωρίς τη χρήση άλλων μέσων. Επιπλέον, η μέθοδος οδήγησε σε τελικά στερεά προϊόντα, τα χαρακτηριστικά των οποίων επιτρέπουν τη διάθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής τουλάχιστον μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» και σε συνέχεια των παραπάνω θετικών ευρημάτων, κρίθηκε επιβεβλημένη η εξέταση της μεθοδολογίας στερεοποίησης στα απόβλητα για τα οποία οι δεσμεύσεις θεικών ιόντων στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση ήταν περιορισμένη, με πρώτο το υγρό απόβλητο μεταλλείων. Εκτός από την ιπτάμενη τέφρα, οι υδραυλικές ιδιότητες της οποίας αποδείχθηκε ότι μπορούν να εκδηλωθούν, η εξέταση συστημάτων στερεοποίησης επεκτείνεται και στη χρήση χαλυβουργικής σκωρίας, ενός υλικού με επίσης καταγεγραμμένες υδραυλικές ιδιότητες [17].

VIII.2.2.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές της μεθοδολογίας στερεοποίησης που πραγματοποιήθηκαν (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.8) ήταν σε αντιστοιχία με την επεξεργασία των αποβλήτων συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, προκειμένου να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα των δύο χρησιμοποιούμενων υλικών ελλητικής προέλευσης (Ιπτάμενη Τέφρα από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Σκωρία Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου) μέσω του βαθμού εκδήλωσης των υδραυλικών ιδιοτήτων τους κατά την επεξεργασία και ενός λιγότερο επιβαρυσμένου αποβλήτου, για το οποίο τα αποτελέσματα στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση δεν ήταν ικανοποιητικά (βλ. § VII.2.2.1.5.2).



ΣΧΗΜΑ VIII.8: ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΠΙΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.8: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

SO ₄ ²⁻ (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
1,991	3,25	2.533	0,49	9,25	<0,01	67,50	14,25	0,05	50,00	1,19

VIII.2.1.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H_2O_2)

Αναφορικά με την εφαρμογή του σταδίου προεπεξεργασίας για το απόβλητο μεταλλείων, η αύξηση της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.9) είχε οδηγήσει, κατά την εξέταση των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.2.1.3), στην επιβεβαίωση της ύπαρξης και άλλων ενώσεων θείου στο αρχικό δείγμα αποβλήτου.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.9: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - H_2O_2

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H_2O_2)
SO_4^{2-} (g/L)	1,991	2,405

VIII.2.2.1.4 Επεξεργασία – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας

Ακολουθούν οι πειραματικές δοκιμές στο απόβλητο μεταλλείων και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στη συνέχεια, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθοδολογίας στερεοποίησης για την προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. Σχήμα VIII.9) με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας. Επισημαίνεται ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας εξετάστηκε σε ξεχωριστά πανομοιότυπα συστήματα.

VIII.2.2.1.4.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Οι συνθήκες ανάμειξης υγρού αποβλήτου μεταλλείων και στερεού μέσου επεξεργασίας (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία) δεν τροποποιήθηκαν (500rpm, 30min, 25°C) σε σχέση με τις πειραματικές δοκιμές των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση. Κατά την ολοκλήρωση των αναμειξεων, το στερεό υπόλειμμα αφήνεται μέχρι στερεοποίησης.

Στον Πίνακα VIII.10 παρουσιάζονται τα τέσσερα συστήματα διαφορετικών αναλογιών Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) που εξετάστηκαν (βλ. § VIII.1.1.2.2), καθώς και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (M: Μεταλλεία (Mining), F: Ιπταμένη Τέφρα (Fly Ash), S: Σκωρία (Slag), S: Στερεοποίηση (Solidification)).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.10: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ & ΣΚΩΡΙΑΣ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)			
	1:3	1:2	1:1,7	1:1,5
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	MFS1/3	MFS1/2	MFS1/1.7	MFS1/1.5
ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ	MSS1/3	MSS1/2	MSS1/1.7	MSS1/1.5

VIII.2.2.1.4.2 Δοκιμές Εκπλυσιμότητας

Δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα στερεοποιημένα δείγματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Μειωμένες σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου (βλ. § VII.2.2.1.5.6) είναι οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} για όλα τα συστήματα στερεοποίησης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.11).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.11: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)		
	pH	SO_4^{2-} (mg/kg)	ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ	ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	SO_4^{2-} : 1.000 mg/kg ή 6.000 mg/kg (Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θεϊκές ενώσεις) pH: -	SO_4^{2-} : 20.000 mg/kg pH: -	SO_4^{2-} : 50.000 mg/kg pH: -
Σκωρία	11,60	7.240			
MFS1/1.5	8,31	7.690			
MFS1/1.7	8,18	9.200			
MFS1/2.0	8,15	11.070			
MFS1/3.0	8,03	12.980			
MSS1/1.5	8,30	5.060			
MSS1/1.7	8,28	5.380			
MSS1/2.0	8,23	6.130			
MSS1/3.0	8,21	6.360			

Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης μειώνονται αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας υλικού που χρησιμοποιήθηκε. Οι τιμές pH εμφανίζονται σημαντικά μειωμένες σε σχέση με τα συστήματα διήθησης του ίδιου αποβλήτου (βλ. § VII.2.2.1.5.6) και εντός της περιοχής 8-9.

Οι μικρότερες συγκεντρώσεις έκπλυσης που παρατηρήθηκαν στα στερεοποιημένα δείγματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα σε σχέση με τα συστήματα διήθησης του ίδιου αποβλήτου δε διαφοροποιούν τις δυνατότητες διάθεσής τους. Σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/ΕΚ, θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.11), ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} . Στη στερεοποίηση με χρήση σκωρίας, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι αναφορικά με τα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες αρχικού υλικού η διάθεση θα ήταν εφικτή, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων υπό προϋποθέσεις. Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται (prEN 13657) στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) δεν ξεπερνούν τα 0,4 mg/kg, ικανοποιώντας τις απαιτήσεις διάθεσης στους παραπάνω χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων για όλα τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας [22].

VIII.2.2.1.4.3 Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων στερεοποίησης με χρήση ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X.

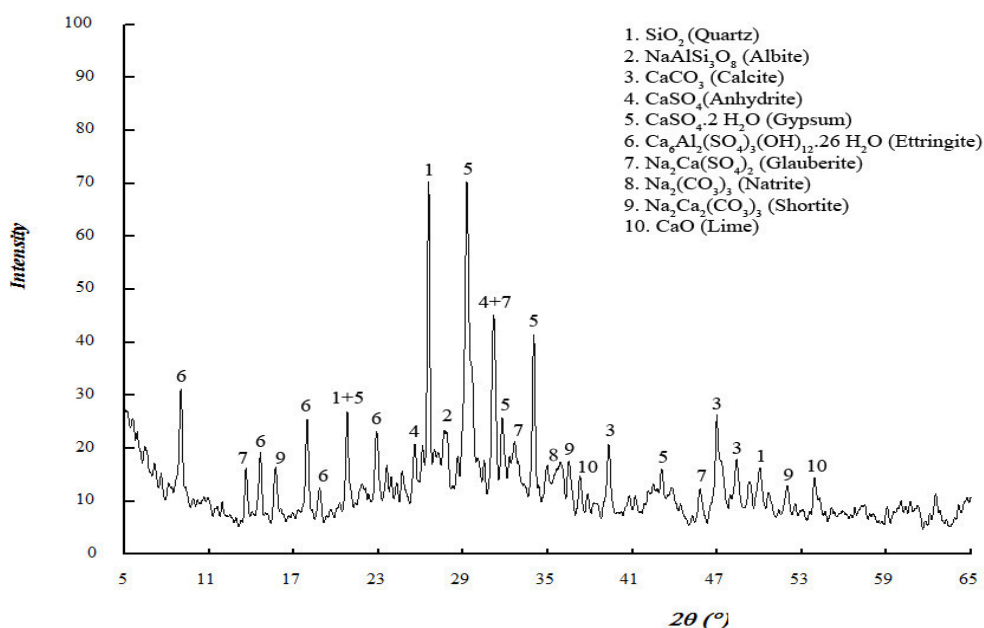
Ιπτάμενη Τέφρα. Σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας παρατηρείται (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.9, ΣΧΗΜΑ VIII.10, ΣΧΗΜΑ VIII.11 και ΣΧΗΜΑ VIII.12) απουσία του αρχικού οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας και δέσμευση θεϊκών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης και σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου.

Σε αντίθεση με τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας του αποβλήτου μεταλλείων με διήθηση (βλ. § VII.2.2.1.5.4), δύο είναι οι κυρίαρχες μορφές σε συνέχεια της δέσμευσης των θεικών ιόντων, η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο εττριγκίτης ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας η παρουσία του δεύτερου σταδιακά ενισχύεται, επιβεβαιώνοντας την ακολουθία αυτή που έχει ήδη παρατηρηθεί σε συστήματα στερεοποίησης και επεξεργασίας με διήθηση.

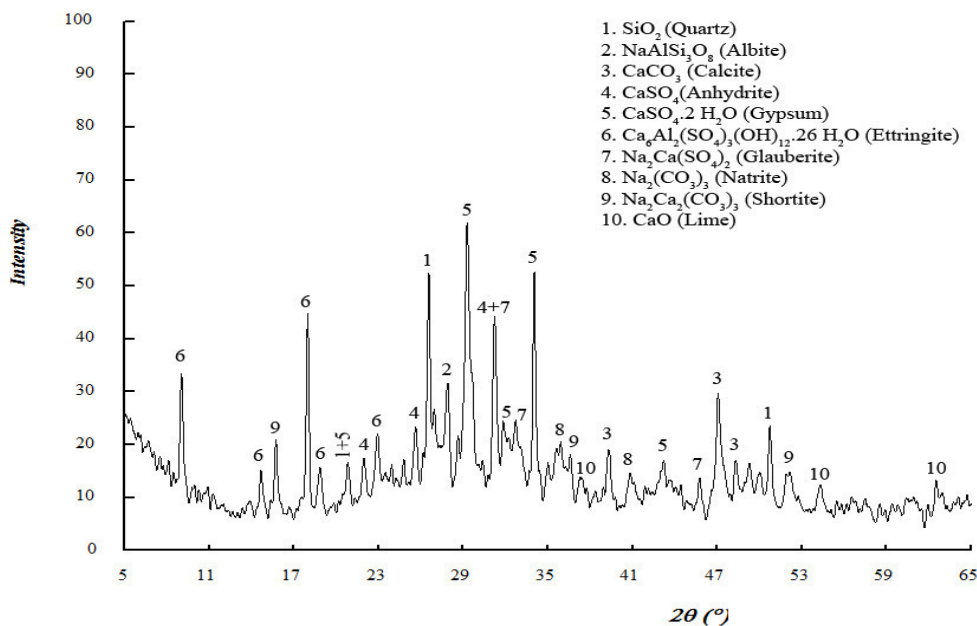
Έτσι, οι μικρές συγκεντρώσεις έκπλυσης θεικών ιόντων που παρατηρούνται για το απόβλητο μεταλλείων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.13) αποδίδονται τόσο στη σχετικά μικρή αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων αλλά και στην ενισχυμένη παρουσία εττριγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - Ettringite), η οποία παρατηρήθηκε σταδιακά αυξανόμενη στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας. Μικρή συνεισφορά στις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} του ΠΙΝΑΚΑ VIII.13 ενδέχεται να έχουν μηχανισμοί ρόφησης που μπορεί να εκδηλώθηκαν κατά τις επεξεργασίες [15].

Οι λιγότερο όξινες αρχικές τιμές pH του αποβλήτου μεταλλείων επιτρέπουν την επιβολή αρκετά αλκαλικών τελικών συνθηκών, λόγω της παρουσίας της ιπτάμενης τέφρας, οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό εττριγκίτη [4,7]. Συγκριτικά με τα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου μεταλλείων με διήθηση (βλ. § VII.2.2.1.5.4), η εντονότερη παρουσία εττριγκίτη αποδίδεται στις σημαντικά μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας των συστημάτων στερεοποίησης.

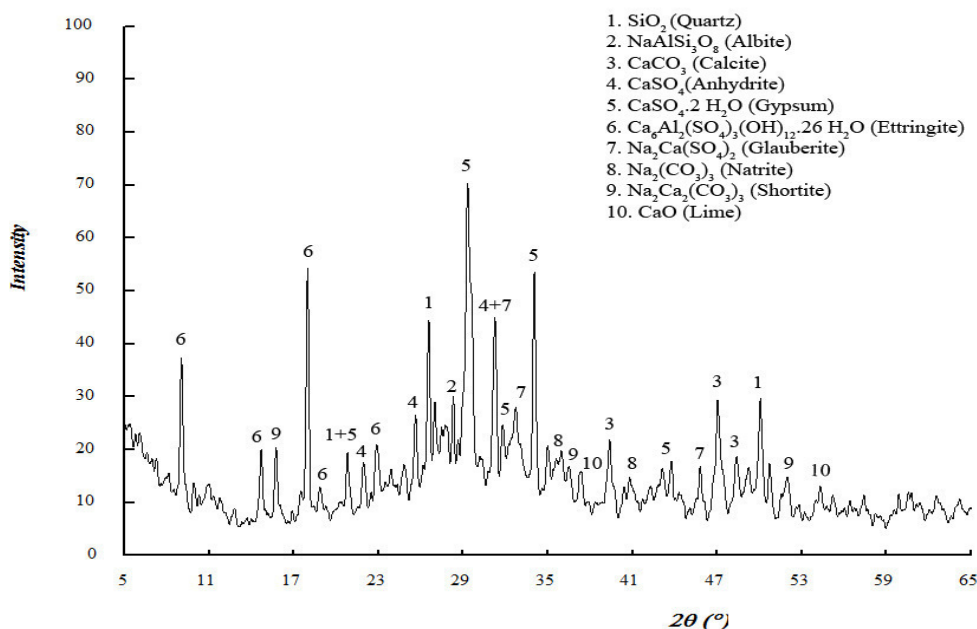
Και στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου μεταλλείων, η ενδόθερμη καταβύθιση θεικού σιδήρου ΙΙ φαίνεται να εκδηλώνεται σε μεγαλύτερη έκταση, οδηγώντας στην απουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) και στην επικράτηση των μορφών $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite).



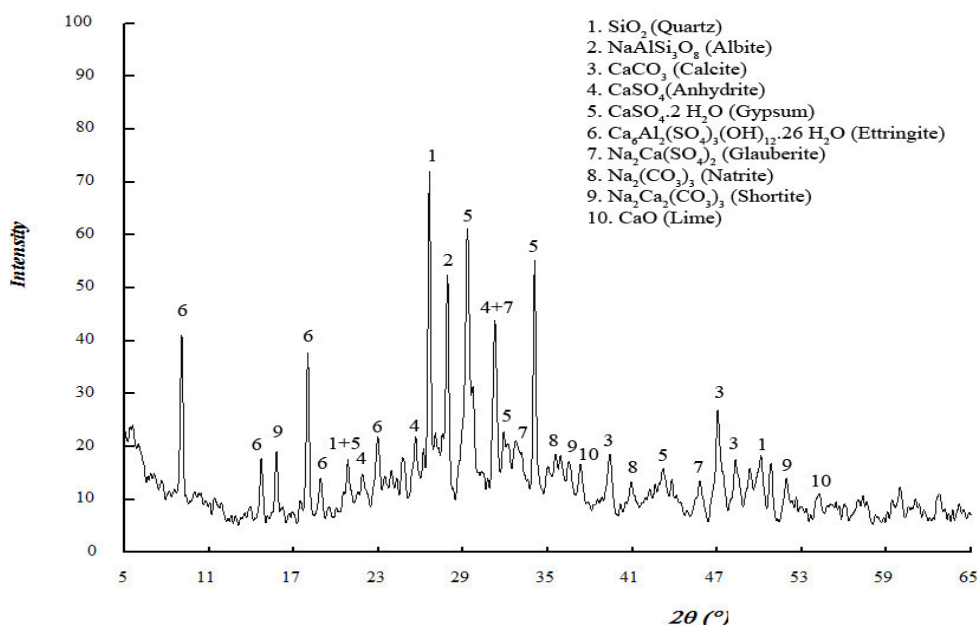
ΣΧΗΜΑ VIII.9: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (MFS1/3.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.10: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (MFS1/2.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.11: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (MFS1/1.7) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.12: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (MFS1/1.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Όπως και κατά την επεξεργασία του αποβλήτου μεταλλείων με διήθηση, η δέσμευση θεικών ιόντων πραγματοποιείται και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite), ως αποτέλεσμα της παρουσίας νατρίου λόγω της χρήσης κυανιούχου νατρίου κατά τις διεργασίες επεξεργασίας ορυκτών αντίστοιχων εκείνων των μεταλλείων προέλευσης του εξεταζόμενου δείγματος αποβλήτου [13]. Ομοίως παρατηρείται και η παρουσία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite), ως αποτέλεσμα δέσμευσης ανθρακικών ιόντων που προϋπήρχαν στα πρωτογενή υγρά απόβλητα μεταλλείων ή προέκυψαν στο στάδιο της προεπεξεργασίας κατά την οξειδωση κυανιούχων ιόντων που μπορεί να περιέχονταν σε αυτό [13,16].

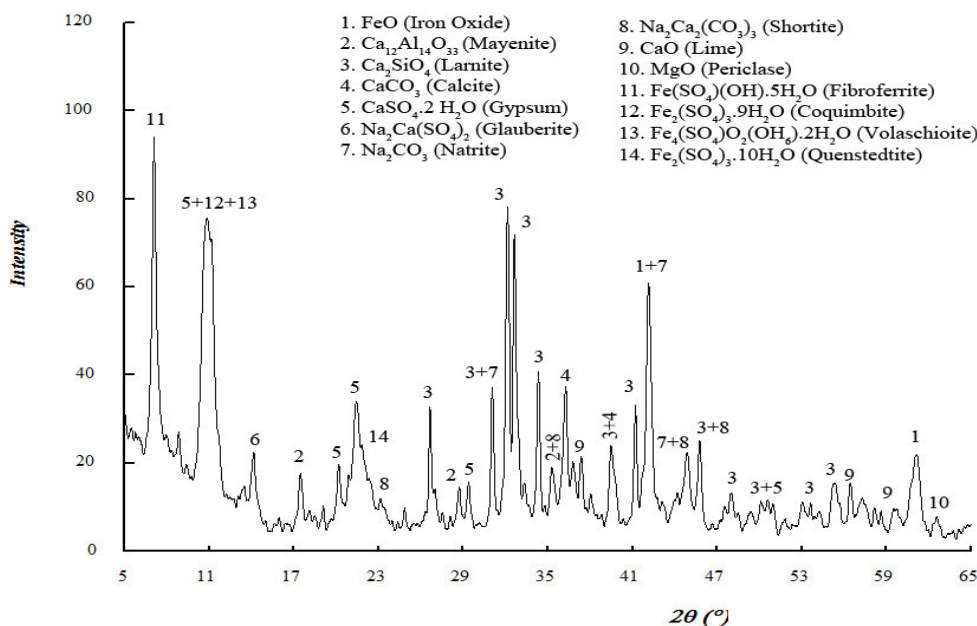
Σκωρία Χαλυβουργίας. Σε όλα τα συστήματα σκωρίας παρατηρείται (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.13, ΣΧΗΜΑ VIII.14, ΣΧΗΜΑ VIII.15 και ΣΧΗΜΑ VIII.16) δέσμευση θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης, όπως και στα συστήματα στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα, με τη γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Gypsum) να αποτελεί κοινή μορφή ασβεστίου. Αντίθετα με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας του αποβλήτου με διήθηση (βλ. § VII.2.2.1.5.4), οι νέες μορφές που ανιχνεύονται σε σχέση με τη δέσμευση θεικών ιόντων είναι οι ενυδατωμένες φάσεις τρισθενούς σιδήρου, όπως $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fibroferrite), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Coquimbite), $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volaschioite) και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Quenstedtite). Στις παραπάνω μορφές αποδίδονται και οι σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις έκπλυσης που παρατηρούνται σε σχέση με τα συστήματα διήθησης του ίδιου αποβλήτου (βλ. § VII.2.2.1.5.6), δεδομένου ότι και η σημαντική παρουσία των ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου φαίνεται να μη συνεισφέρει σε εκπλυσιμότητα θεικών ιόντων.

Η παρουσία των ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Larnite) και ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - Mayenite), του αρχικά διαθέσιμου ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite), καθώς και των οξειδίων σιδήρου (FeO – Iron Oxide) του αρχικού υλικού είναι σχετικά μειωμένη.

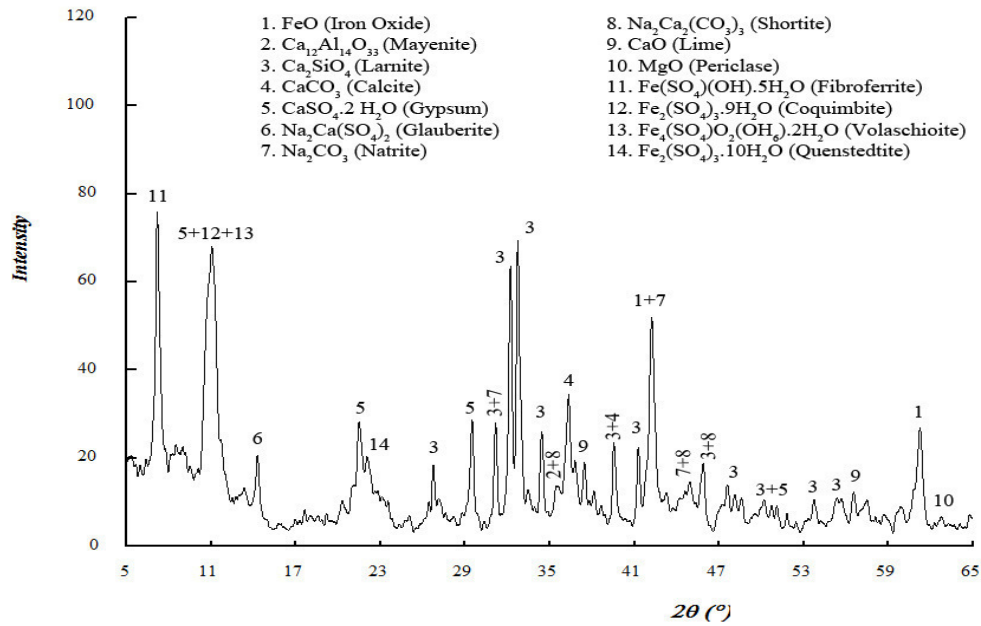
Επιπλέον, η σαφής μείωση της παρουσίας του αρχικού οξειδίου σιδήρου (FeO – Iron Oxide) της σκωρίας λόγω διαλυτοποίησης κατά την επεξεργασία, σε συνδυασμό με το στάδιο προεπεξεργασίας (οξειδωση), αποτελούν ικανές προϋποθέσεις για την εμφάνιση των φάσεων τρισθενούς σιδήρου.

Σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα διήθησης, η μεγαλύτερη αρχική ποσότητα σκωρίας στα συστήματα στερεοποίησης και η συνεπαγόμενη αυξημένη παρουσία αρχικού οξειδίου σιδήρου καθιστούν εφικτό το σχηματισμό των ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου, η συνεισφορά των οποίων στη δέσμευση θεικών ιόντων παρουσιάζεται σημαντική. Επίσης, αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας σκωρίας, η παρουσία της γύψου εμφανίζεται σταδιακά αυξανόμενη, καθιστώντας ισχυρότερη την επιτυγχάνομενη στερεοποίηση, με τις ενυδατωμένες φάσεις τρισθενούς σιδήρου να παρατηρούνται συγκριτικά μειωμένες.

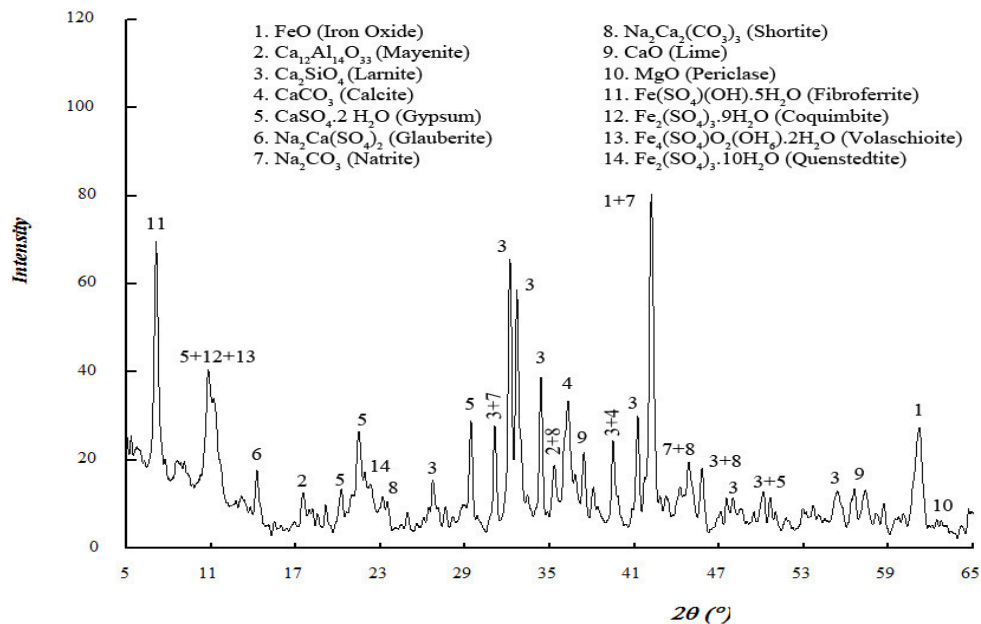
Και στην περίπτωση των συστημάτων στερεοποίησης σκωρίας, η παρουσία νατρίου, λόγω της χρήσης κυανιούχου νατρίου κατά τις διεργασίες επεξεργασίας ορυκτών αντίστοιχων εκείνων των μεταλλείων προέλευσης του εξεταζόμενου δείγματος αποβλήτου, ευνοεί τη δέσμευση θεικών ιόντων και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θειικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite) [13]. Παρουσία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite) ανιχνεύεται και στα συστήματα σκωρίας, ως αποτέλεσμα δέσμευσης ανθρακικών ιόντων που προϋπήρχαν στα πρωτογενή υγρά απόβλητα μεταλλείων ή προέκυψαν στο στάδιο της προεπεξεργασίας κατά την οξείδωση κυανιούχων ιόντων που μπορεί να περιέχονταν σε αυτό [13,16].



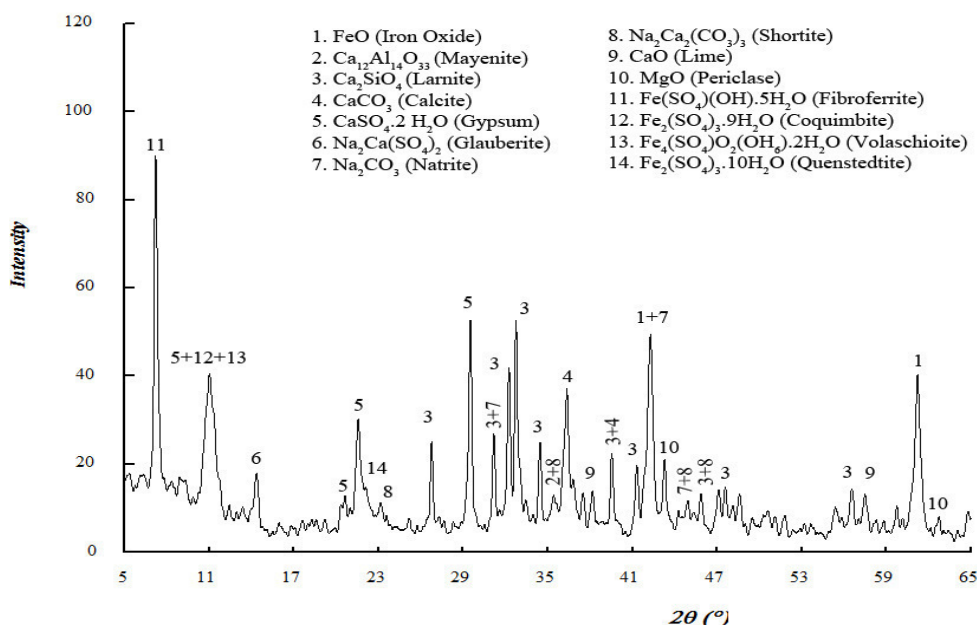
ΣΧΗΜΑ VIII.13: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (MSS1/3.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.14: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (MSS1/2.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.15: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (MSS1/1.7) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.16: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (MSS1/1.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

VIII.2.2.1.4.4 Χρόνος Στερεοποίησης

Στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου μεταλλείων δεν παρατηρείται σημαντικό εύρος χρόνων στερεοποίησης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.12), το οποίο δεν ξεπερνά τις δύο ημέρες, μεταξύ των συστημάτων με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη ποσότητα τόσο ιπτάμενης τέφρας (MFS1/3.0 και MFS1/1.5) όσο και σκωρίας χαλυβουργίας (MSS1/3.0 και MSS1/1.5). Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας του υλικού παρατηρείται μείωση του χρόνου στερεοποίησης.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.12: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΗΜΕΡΕΣ)	ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΗΜΕΡΕΣ)
MFS1/1.5	15	MSS1/1.5	15
MFS1/1.7	16	MSS1/1.7	15
MFS1/2.0	17	MSS1/2.0	16
MFS1/3.0	17	MSS1/3.0	17

Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης δεν ήταν σημαντικές μεταξύ των συστημάτων στερεοποίησης του ίδιου υλικού (βλ. § VIII.2.2.1.4.3), γεγονός στο οποίο αποδίδονται και οι αντίστοιχα μικρές διαφορές μεταξύ των χρόνων στερεοποίησης που παρατηρήθηκαν. Η αυξανόμενη παρουσία ετρινγκίτη στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και γύψου στα συστήματα σκωρίας ενισχύουν την επιτυγχανόμενη στερεοποίηση οδηγώντας στους συγκριτικά χαμηλότερους χρόνους,

αυξανομένης της αρχικής ποσότητας υλικού. Οι χρόνοι που παρατηρούνται είναι σχετικά μεγάλοι, λόγω των μικρών αρχικών συγκεντρώσεων θειικών ιόντων, οι οποίες οδηγούν και σε μικρότερης έκτασης σχηματισμό των καταγεγραμμένων προϊόντων στερεοποίησης.

Οι χρόνοι στερεοποίησης είναι υπερδιπλάσιοι των προτεινόμενων χρόνων που υπαγορεύονται από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA), οι οποίοι δεν ξεπερνούν τις επτά ημέρες [20]. Σε συνέχεια της συνολικής αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας του κάθε συστήματος επεξεργασίας, θα εκτιμηθεί επίσης το αν οι παραπάνω χρόνοι αποτελούν απαγορευτική παράμετρο στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

VIII.2.2.1.4.5 Μεταβολή Βάρους

Αντίστοιχα με τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.2.1.5.5), η αύξηση βάρους των τελικών στερεών των συστημάτων στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει αύξουσα πορεία αυξανομένης της αρχικής ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.13).

Αναφορικά με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, οι συνολικά μικρές μεταβολές βάρους αποδίδονται στην περιορισμένη ενυδάτωση οξειδίου του ασβεστίου (ανίχνευσή του κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης) όσο και στις σχετικά χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων του αποβλήτου μεταλλείων, οι οποίες οδηγούν σε περιορισμένη εμφάνιση προϊόντων δέσμευσής τους. Στη σταδιακά αυξανόμενη εμφάνιση εττρινγκίτη που παρατηρήθηκε στα συστήματα μεγαλύτερης αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας αποδίδονται οι ελάχιστες αυξημένες τιμές μεταβολής βάρους.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.13: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ (%)	ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ (%)
MFS1/1.5	11,42	MSS1/1.5	9,22
MFS1/1.7	10,32	MSS1/1.7	8,47
MFS1/2.0	7,58	MSS1/2.0	7,83
MFS1/3.0	3,75	MSS1/3.0	7,20

Στα συστήματα στερεοποίησης με σκωρία παρατηρείται διαφοροποίηση σε σχέση με τα στερεά υπολείμματα των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση, στα οποία είχε παρατηρηθεί μείωση του βάρους του στερεού υπολείμματος σε σχέση με την αρχική ποσότητα του υλικού. Η αύξηση βάρους στα συστήματα στερεοποίησης αποδίδεται κυρίως στην παρουσία των ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου ($\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - Fibroferrite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Coquimbite, $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Volaschioite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - Quenstedtite), οι οποίες απουσιάζουν από τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση. Επιπλέον, η αυξανόμενη παρουσία της γύψου αυξανομένης της αρχικής ποσότητας σκωρίας συνεισφέρει στην αύξουσα πορεία των μεταβολών βάρους του ΠΙΝΑΚΑ VIII.13.

VIII.2.2.1.4.6 Αντοχή Θλίψης

Οι μετρήσεις αντοχής σε θλίψη που πραγματοποιήθηκαν οδήγησαν σε τιμές μεγαλύτερες του 1 MPa για όλα τα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης, εκτός των συστημάτων με τις μικρότερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας, ενώ παρουσιάζουν αύξουσα πορεία αυξανομένης της αρχικής ποσότητας υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.14).

**ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.14: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ -
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ – ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ**

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ (MPa)	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ (MPa)
MFS1/1.5	1,40	MSS1/1.5	1,60
MFS1/1.7	1,30	MSS1/1.7	1,40
MFS1/2.0	1,10	MSS1/2.0	1,30
MFS1/3.0	0,80	MSS1/3.0	0,90

Στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, οι τιμές για το απόβλητο μεταλλείων αποδίδονται στην παρουσία γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum) και εττρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - Ettringite). Η παρουσία αυτών των προϊόντων δέσμευσης θεικών ιόντων αποδεικνύεται ότι καθιστά ισχυρότερη την επιτυγχανόμενη στερεοποίηση [11]. Οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας, όπου παρατηρείται και η μεγαλύτερη παρουσία εττρινγκίτη (βλ. § VIII.2.1.1.4.3), για τον οποίο έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί την κύρια αιτία σημαντικών αντοχών στερεοποιημένων αποβλήτων [8,11].

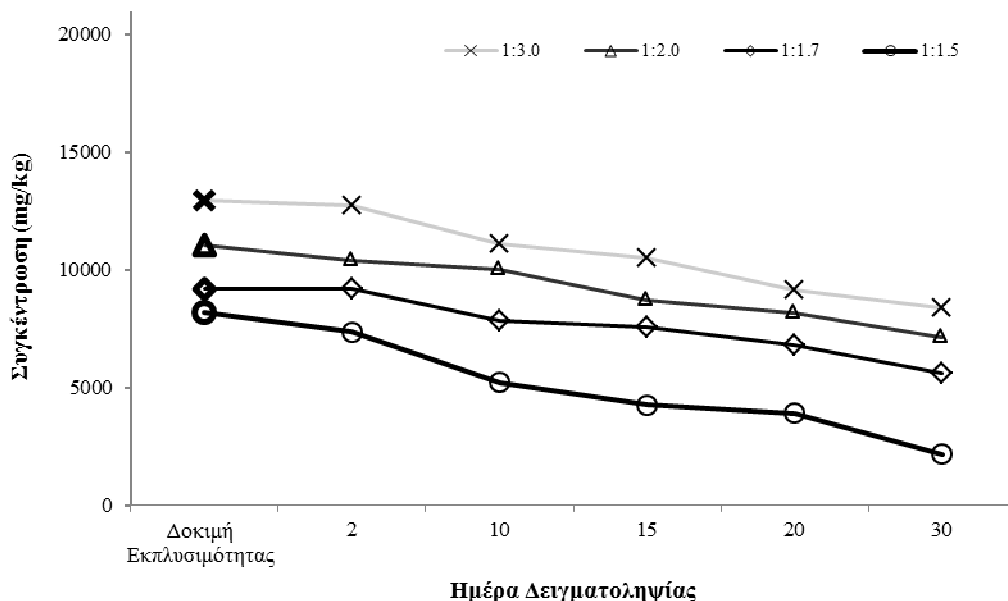
Στα συστήματα στερεοποίησης σκωρίας, παρατηρούνται αυξημένες τιμές σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Δεδομένου ότι η παρουσία γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum) κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης ήταν μειωμένη στα συστήματα σκωρίας, σε συνδυασμό με την απουσία εττρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - Ettringite), διαφαίνεται ότι η παρουσία των ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου ($\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - Fibroferrite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Coquimbite, $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Volaschioite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - Quenstedtite) συνεισφέρει στις συγκριτικά υψηλότερες τιμές αντοχής σε θλίψη. Οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες σκωρίας, όπου παρατηρείται και η μεγαλύτερη παρουσία τους και συγκεκριμένα της φάσης $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fibroferrite).

Οι τιμές όλων των συστημάτων στερεοποίησης ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης των στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους ταφής, όπως αυτές υπαγορεύονται σε σχετικούς αμερικάνικους και βρετανικούς κανονισμούς [11,20].

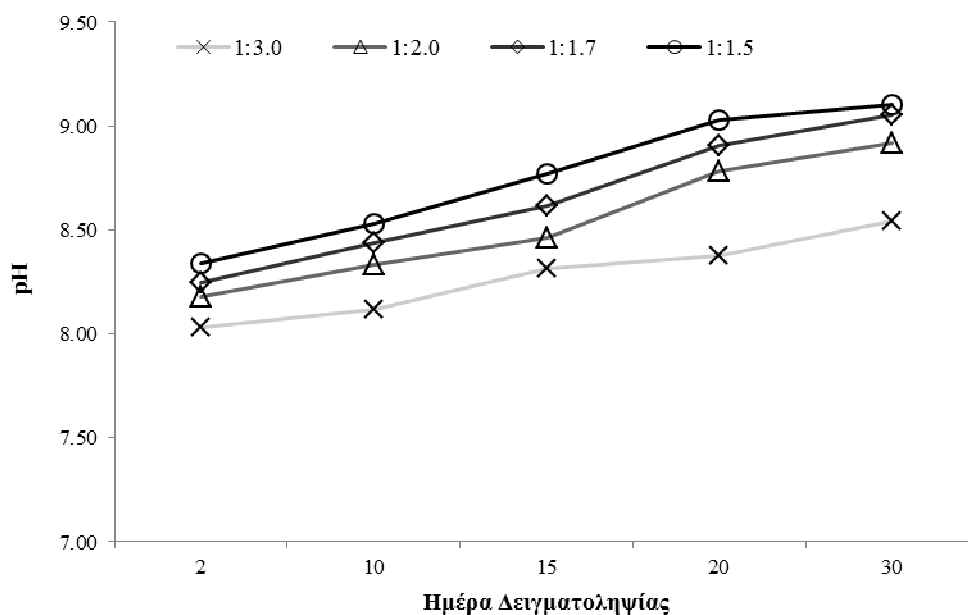
VIII.2.2.1.4.7 Μελέτη Κινητικότητας Ιόντων

Αν και οι χρόνοι στερεοποίησης των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας ήταν αρκετά μεγάλοι (βλ. § VIII.2.2.1.4.4), οι μικρές μεταβολές βάρους (βλ. § VIII.2.2.1.4.5) και οι ικανοποιητικές τιμές αντοχών σε θλίψη (βλ. § VIII.2.2.1.4.6) θεωρήθηκαν ως ικανές προϋποθέσεις για την περαιτέρω εξέταση της εξέλιξης των μηχανισμών συγκράτησης και εκπλυσιμότητας των θεικών ιόντων, σε σχέση με την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της μεθοδολογίας για το συγκεκριμένο απόβλητο στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

Η εξέλιξη των μηχανισμών συγκράτησης και εκπλυσιμότητας των θεικών ιόντων εξετάστηκε σε όλα τα συστήματα στερεοποίησης ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας με εμφάνισή τους σε λουτρά απιονισμένου νερού και μετρήσεις SO_4^{2-} (EN 196.2), τιμών pH (Hanna Instruments pH 301) και μετάλλων (prEN 13657) σε υγρά δείγματα πέντε δειγματοληψιών. Οι δειγματοληψίες επιλέχθηκε να λάβουν χώρα 2, 10, 15, 20 και 30 ημέρες μετά τις εμφάνισεις.



ΣΧΗΜΑ VIII.17: ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ SO₄²⁻



ΣΧΗΜΑ VIII.18: ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ - ΕΞΕΛΙΞΗ ΡΗ

Ιπτάμενη Τέφρα. Οι συγκεντρώσεις SO₄²⁻ (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.17) παρουσιάζονται μειωμένες αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, γεγονός που παρατηρήθηκε και κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας του αποβλήτου μεταλλείων (βλ. § VIII.2.2.1.4.2). Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων SO₄²⁻ με την πάροδο του χρόνου, με τις τιμές των συγκεντρώσεων θεικών ιόντων να είναι χαμηλότερες της συγκέντρωσης εκπλυσιμότητας. Υποδηλώνεται έτσι ότι οι ήπιες συνθήκες καταπόνησης των στερεοποιημένων υλικών είναι αρκετές για την εμφάνιση συγκεντρώσεων SO₄²⁻ κοντά στις

συγκεντρώσεις των δοκιμών εκπλυσιμότητας, με τις συνθήκες ισχυρής καταπόνησης των δοκιμών εκπλυσιμότητας να μην οδηγούν σε σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων αυτών.

Οι τιμές pH εμφανίζονται αυξημένες αυξανομένης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.18), ενώ αυξάνονται περαιτέρω με την πάροδο του χρόνου εντός της περιοχής 7-9 για τα περισσότερα συστήματα στερεοποίησης. Εξαιρέση αποτελούν τα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (MFS1/1.5 και MFS1/1.7), για τα οποία παρατηρούνται τιμές pH οριακά μεγαλύτερες του 9 μετά την 20^η ημέρα παραμονής στα λουτρά.

Η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} που παρατηρείται αυξανομένης της χρησιμοποιούμενης ποσότητας ιπτάμενης τέφρας αποδίδεται κυρίως στη σταδιακή ενίσχυση της παρουσίας του ετρινγκίτη $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, σύμφωνα και με τα ευρήματα της ορυκτολογικής σύστασης των στερεοποιημένων αποβλήτων (βλ. § VIII.2.2.1.4.3). Ένδειξη συνεχιζόμενης εκδήλωσης μηχανισμών δέσμευσης προς σχηματισμό δυσδιάλυτων μορφών θεικών προϊόντων αποτελούν οι περαιτέρω μειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} με την πάροδο του χρόνου σε όλα τα στερεοποιημένα δείγματα.

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται (prEN 13657) στην παρούσα διατριβή (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) είναι στα υγρά δείγματα ιδιαίτερα χαμηλές (<0,4 mg/kg), με τις περισσότερες μετρήσεις να βρίσκονται στα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου (0,1 mg/kg), για όλα τα συστήματα στερεοποίησης και όλες τις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν.

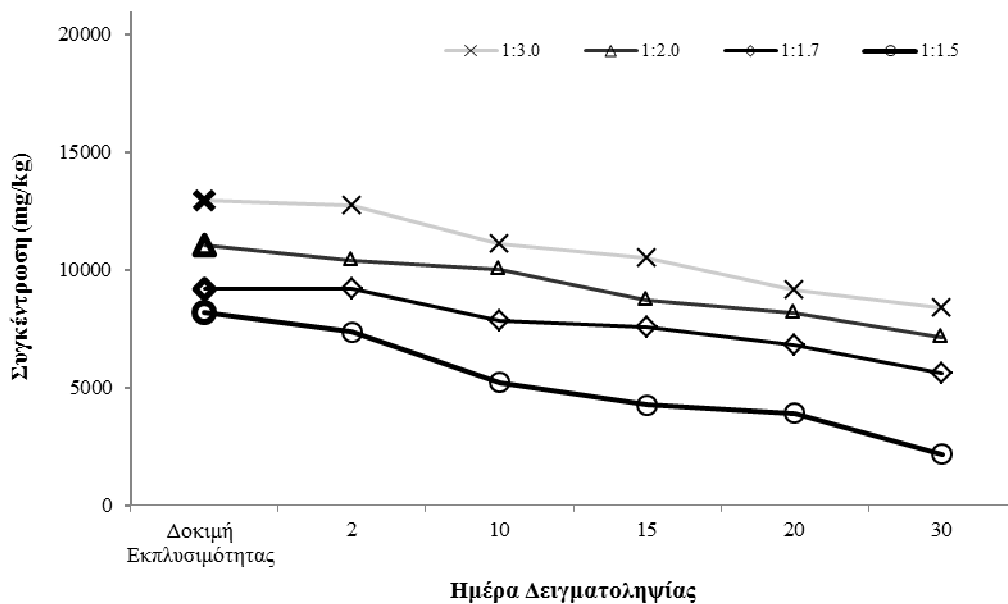
Σκωρία Χαλβουργίας. Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.19), παρουσιάζονται μειωμένες αυξανομένης της αρχικής ποσότητας σκωρίας και σημαντικά μικρότερες των αντίστοιχων συγκεντρώσεων των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας, όπως και κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας του αποβλήτου μεταλλείων (βλ. § VIII.2.2.1.4.2). Παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων SO_4^{2-} ανά στερεοποιημένο δείγμα με την πάροδο του χρόνου, με τιμές αρκετά μικρότερες των αντίστοιχων συγκεντρώσεων εκπλυσιμότητας, ειδικά στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες υλικού. Υποδηλώνεται έτσι ότι στα συστήματα αυτά απαιτούνται έντονες συνθήκες καταπόνησης των στερεοποιημένων υλικών για την εμφάνιση των συγκεντρώσεων SO_4^{2-} που μετρήθηκαν κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας.

Οι τιμές pH εμφανίζονται αυξημένες αυξανομένης της αρχικής ποσότητας σκωρίας (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.20), ενώ αυξάνονται περαιτέρω με την πάροδο του χρόνου εντός της περιοχής 7-9 σε όλα τα συστήματα στερεοποίησης.

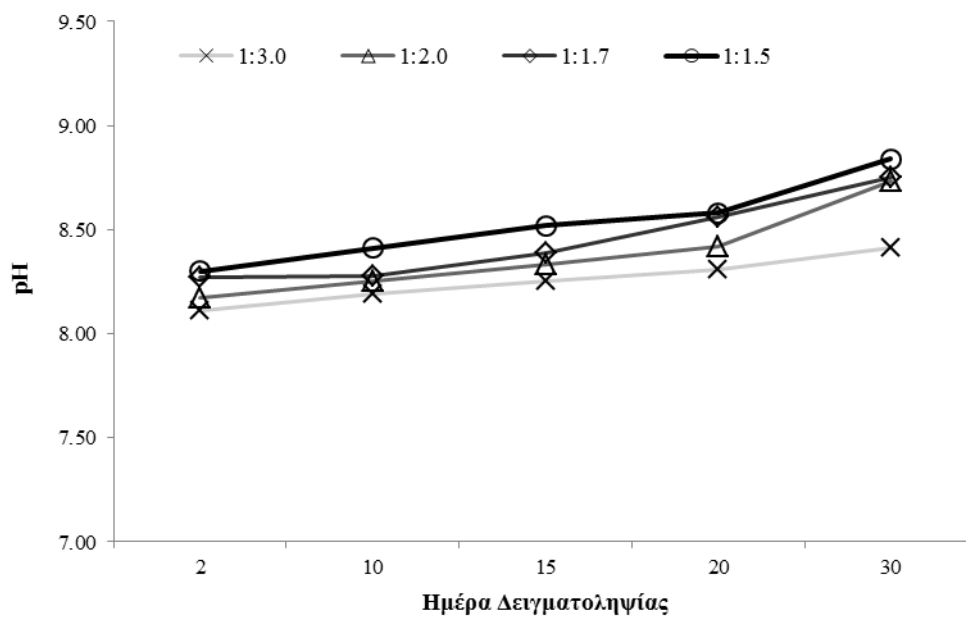
Σε περαιτέρω διαλυτοποιήσεις των ασβεστοπυριτικών (Ca_2SiO_4 – Larnite) και ασβεσταργιλικών ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ – Mayenite) φάσεων, του διαθέσιμου ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου και των φάσεων ασβεστίου-σιδήρου-αργιλίου ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite), καθώς και του οξειδίου σιδήρου (FeO – Iron Oxide) που ανιχνεύονται κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεοποιημένων δειγμάτων (βλ. § VIII.2.2.1.4.3) μπορεί να αποδοθεί η συνεχιζόμενη εκδήλωση μηχανισμών δέσμευσης θεικών ιόντων με την πάροδο του χρόνου σε όλα τα στερεοποιημένα δείγματα.

Οι μηχανισμοί αυτοί πιθανότατα οδηγούν στο σχηματισμό δυσδιάλυτων προϊόντων όπως η γύψος ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Gypsum) και οι ενυδατωμένες φάσεις τρισθενούς σιδήρου ($\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Fibroferrite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Coquimbite, $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH}_6)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Volaschioite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – Quenstedtite), τα οποία δεν επιτρέπουν την απελευθέρωση θεικών ιόντων.

Όπως και στα συστήματα στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται (prEN 13657) στην παρούσα διατριβή (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) είναι στα υγρά δείγματα ιδιαίτερα χαμηλές (<0,5 mg/kg), με τις περισσότερες μετρήσεις να βρίσκεται στα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου (0,1 mg/kg), για όλα τα συστήματα στερεοποίησης και όλες τις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν.



ΣΧΗΜΑ VIII.19: ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ - ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ SO_4^{2-}



ΣΧΗΜΑ VIII.20: ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΣΚΩΡΙΑ - ΕΞΕΛΙΞΗ pH

VIII.2.3 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

VIII.2.3.1 Απόβλητα Διεργασιών Βυρσοδεψίας

Το δεύτερο απόβλητο για το οποίο παρατηρήθηκαν περιορισμένες δεσμεύσεις θεικών ιόντων στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση ήταν το οργανικό απόβλητο διεργασιών βυρσοδεψίας (βλ. § VII.2.3.1.5.2). Στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», εξετάστηκε η μεθοδολογία στερεοποίησης με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας και χαλυβουργικής σκωρίας.

VIII.2.3.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές της μεθοδολογίας στερεοποίησης του υγρού αποβλήτου βυρσοδεψείου πραγματοποιήθηκαν με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου, σύμφωνα με το ΣΧΗΜΑ VIII.21, προκειμένου να διαπιστωθεί αν οι δεδομένες υδραυλικές ιδιότητες του υλικού μπορούν γενικά να εκδηλωθούν στο συγκεκριμένο περιβάλλον και να οδηγήσουν σε στερεοποίηση και δέσμευση θεικών ιόντων.

VIII.2.3.1.2 Υγρό Απόβλητο

Το απόβλητο ω που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ίδιο με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.3.1.2), τα κύρια χαρακτηριστικά του οποίου δίδονται ξανά στον ΠΙΝΑΚΑ VIII.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.15: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ

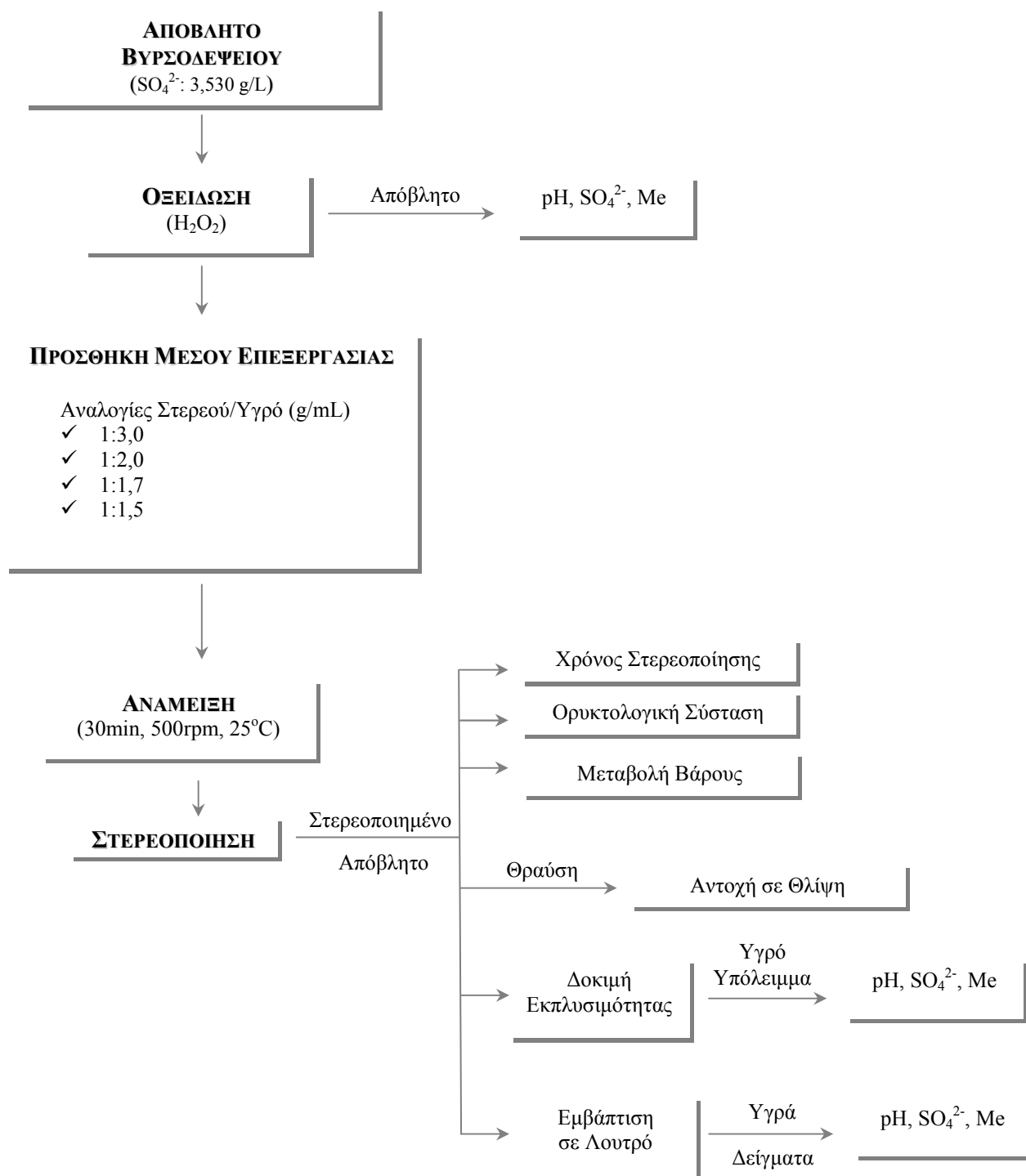
SO_4^{2-} (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
3,530	12,21	52.270	0,58	0,42	0,18	2,25	0,53	0,17	0,07	0,16

VIII.2.3.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H_2O_2)

Η εφαρμογή του σταδίου προεπεξεργασίας για το απόβλητο διεργασιών βυρσοδεψίας, κατά την εξέταση των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.3.1.3), είχε οδηγήσει και στην επιβεβαίωση της ύπαρξης στο αρχικό δείγμα και άλλων ενώσεων θείου (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.16).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.16: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - H_2O_2

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H_2O_2)
SO_4^{2-} (g/L)	3,530	11,847



ΣΧΗΜΑ VIII.21: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

VIII.2.3.1.4 Επεξεργασία – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν απόβλητο βυρσοδεψείου και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθοδολογίας στερεοποίησης για την προσέγγιση «Χρήση

Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.19) με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας σε ξεχωριστά πανομοιότυπα συστήματα.

VIII.2.3.1.4.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Σε σχέση με τις πειραματικές δοκιμές των άλλων αποβλήτων, οι συνθήκες ανάμειξης υγρού αποβλήτου βυρσοδεψείου και στερεού μέσου επεξεργασίας (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία) δεν τροποποιήθηκαν (500gpm, 30min, 25°C). Κατά την ολοκλήρωση των αναμειξεων, το στερεό υπόλειμμα αφήνεται μέχρι στερεοποίησης.

Στον Πίνακα VIII.17 παρουσιάζονται τα τέσσερα συστήματα διαφορετικών αναλογιών Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) που εξετάστηκαν (βλ. § VIII.1.1.2.2), καθώς και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (T: Βυρσοδεψείο (Tanneries), F: Ιπταμένη Τέφρα (Fly Ash), S: Σκωρία (Slag), S: Στερεοποίηση (Solidification)).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.17: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ & ΣΚΩΡΙΑΣ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)			
	1:3	1:2	1:1,7	1:1.5
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	TFS1/3	TFS1/2	TFS1/1.7	TFS1/1.5
ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ	TSS1/3	TSS1/2	TSS1/1.7	TSS1/1.5

VIII.2.3.1.4.2 Δοκιμές Εκπλυσιμότητας

Δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα στερεοποιημένα δείγματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Αναφορικά με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} των συστημάτων στερεοποίησης με τις τρεις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.18) είναι μειωμένες σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου (βλ. § VII.2.3.1.5.6). Στα συστήματα σκωρίας με τις δύο μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες υλικού (TSS1/1.7 και TSS1/1.5), οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} που μετρήθηκαν κυμάνθηκαν στα επίπεδα των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση.

Σημειώνεται ότι στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση η δέσμευση θεικών ιόντων πριν τη διεξαγωγή της δοκιμής εκπλυσιμότητας δεν ξεπέρασε το 30% για τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και το 40% για τα συστήματα σκωρίας (βλ. § VII.2.3.1.5.2). Καθίσταται έτσι σαφές ότι η στερεοποίηση αποτελεί μεθοδολογία κατά την οποία επιτυγχάνεται ενισχυμένη δέσμευση και συγκράτηση θεικών ιόντων, χωρίς να συνοδεύεται από την παραγωγή επιπρόσθετων εκροών.

Αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας ή σκωρίας, οι συγκεντρώσεις έκπλυσης μειώνονται, ενώ οι τιμές pH αυξάνονται και παραμένουν σε επίπεδα αντίστοιχα των δοκιμών εκπλυσιμότητας των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων διήθησης (βλ. § VII.2.3.1.5.6). Η χρήση σκωρίας οδηγεί σε μικρότερες συγκεντρώσεις έκπλυσης, οι οποίες συνοδεύονται από μικρότερες τιμές pH.

Σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/ΕΚ, τα στερεοποιημένα απόβλητα θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.18), ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} , με εξαίρεση τα συστήματα με τις μικρότερες ποσότητες υλικού (FSS1/3.0 και TSS1/3.0). Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται (prEN 13657) στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) ικανοποιούν τις απαιτήσεις της Απόφασης 2003/33/ΕΚ σχετικά με τη διάθεση στους παραπάνω χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων [22].

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.18: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)		
	PH	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ	ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	SO ₄ ²⁻ : 1.000 mg/kg ή 6.000 mg/kg (Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θειικές ενώσεις) PH: -	SO ₄ ²⁻ : 20.000 mg/kg PH: -	SO ₄ ²⁻ : 50.000 mg/kg PH: -
Σκωρία	11,60	7.240			
TFS1/1.5	11,95	9.330			
TFS1/1.7	11,90	11.270			
TFS1/2.0	11,84	14.620			
TFS1/3.0	11,72	23.390			
TSS1/1.5	10,46	6.290			
TSS1/1.7	10,41	8.230			
TSS1/2.0	9,72	10.560			
TSS1/3.0	9,52	21.540			

VIII.2.3.1.4.3 Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

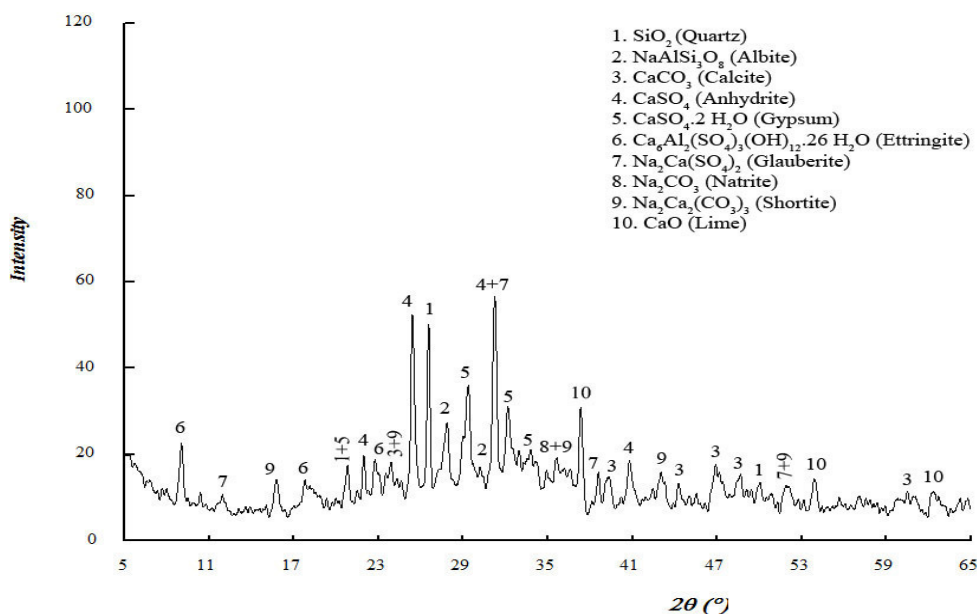
Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων στερεοποίησης με χρήση ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περιθλάσης Ακτίνων X και περιορίστηκε στα συστήματα με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα υλικού (TFS1/3.0 και TFS1/1.5, TSS1/3.0 και TSS1/1.5). Η επιλογή αυτή οφείλεται αφενός στο ότι οι εναλλακτικές διάθεσης των ενδιάμεσων συστημάτων που προκύπτουν κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας δε διαφέρουν σε σχέση με το σύστημα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα υλικού αλλά και στο γεγονός ότι τα ευρήματα στα ενδιάμεσα συστήματα στερεοποίησης των ανόργανων αποβλήτων που εξετάστηκαν οδήγησαν αποκλειστικά σε επιβεβαίωση της αυξητικής εκδήλωσης μηχανισμών δέσμευσης θειικών ιόντων.

Ιπτάμενη Τέφρα. Δέσμευση θειικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης και σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου παρατηρείται και στα δύο συστήματα στερεοποίησης (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.22 και ΣΧΗΜΑ VIII.23).

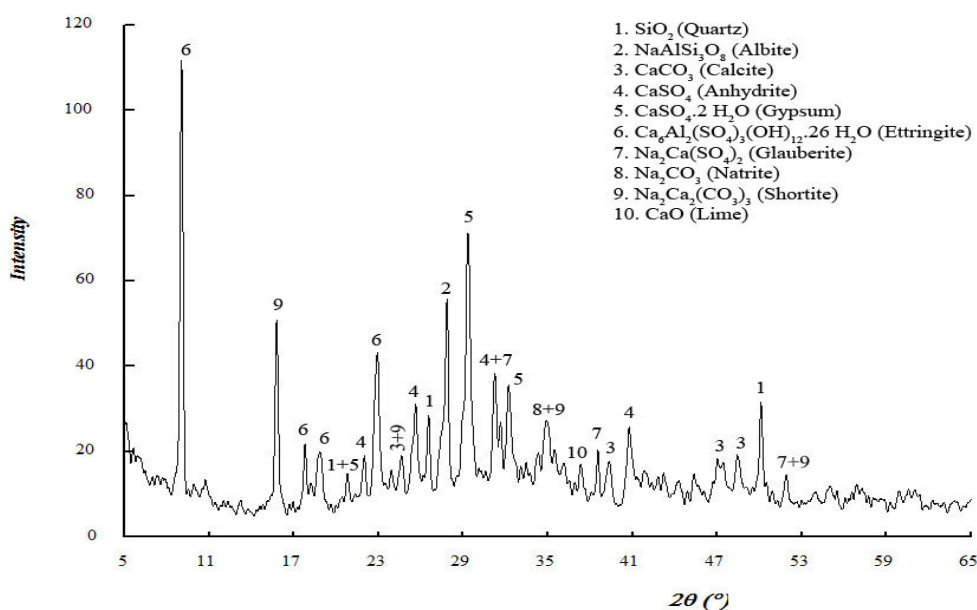
Οι μορφές θειικού ασβεστίου που ανιχνεύονται είναι CaSO₄ (Anhydrite), CaSO₄·2H₂O (Gypsum), και (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O (Ettringite). Στο σύστημα στερεοποίησης με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, ο ανυδρίτης αποτελεί την κυρίαρχη μορφή και παρουσιάζεται αυξημένος σε σχέση με το αρχικό υλικό, γεγονός που δεν παρατηρήθηκε στα συστήματα στερεοποίησης των ανόργανων αποβλήτων (βλ. § VIII.2.1.1.4.3 και § VIII.2.2.1.4.3). Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας η παρουσία του ελαττώνεται, ενώ ενισχύεται σημαντικά ο σχηματισμός γύψου (CaSO₄·2H₂O) και ετρινγκίτη (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O, με τον ετρινγκίτη να κυριαρχεί. Σε αυτή τη μετάβαση αποδίδονται οι σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις έκπλυσης θειικών ιόντων που παρατηρούνται μεταξύ των δύο συστημάτων στερεοποίησης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.18).

Στις αρχικά αυξημένες συγκεντρώσεις έκπλυσης SO₄²⁻ (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.18) συνεισφέρει και η σημαντική αρχική συγκέντρωση ιόντων νατρίου στο συγκεκριμένο απόβλητο, η παρουσία των οποίων έχει αποδειχθεί ότι δρα παρεμποδιστικά στο σχηματισμό θειικών αλάτων ασβεστίου σε υδατικά συστήματα [1].

Ως αποτέλεσμα, στο σύστημα με τη μικρότερη αρχική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας τα θειικά ιόντα ενδέχεται να εγκλωβίζονται και να συγκρατούνται σε μεγαλύτερο βαθμό μέσω άλλων μηχανισμών που ευνοούν αυξημένη εκπλυσιμότητα, όπως οι μηχανισμοί ρόφησης [15]. Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας και της συνεπαγόμενης διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου, η εκδήλωση αυτή φαίνεται να αποδυναμώνεται οδηγώντας σε μείωση της εκπλυσιμότητας θεικών ιόντων.



ΣΧΗΜΑ VIII.22: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (TFS1/3.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.23: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (TFS1/1.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Όπως και κατά την επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψείου με διήθηση, η διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου και νατρίου στο αρχικό απόβλητο (χρήση μείγματος υδράσβεστου και θειούχου νατρίου κατά την παραγωγική διαδικασία) και κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας (αυξημένη διαλυτοποίηση υδροξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας) ευνοούν δέσμευση θειικών ιόντων και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θειικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite). Η επιπρόσθετη παρουσία ανθρακικών ιόντων στο αρχικό απόβλητο (σκληρότητα νερών κατά το στάδιο του ασβεστώματος δερμάτων, βλ. § Π.2.1.3) ευνοεί και στα συστήματα στερεοποίησης το σχηματισμό φάσεων νατρίου-ανθρακικών και νατρίου-ασβεστίου- ανθρακικών (Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite).

Σκωρία Χαλυβουργίας. Όπως και στα συστήματα στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα, η δέσμευση θειικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης επιβεβαιώνεται και για τα δύο συστήματα στερεοποίησης με χρήση σκωρίας (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.24 και ΣΧΗΜΑ VIII.25).

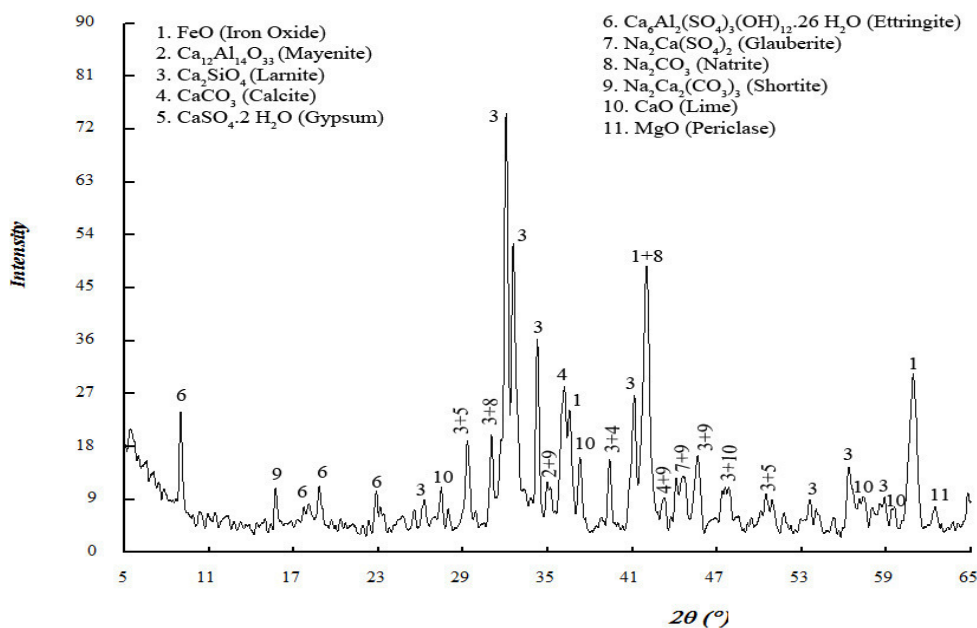
Οι μορφές που ανιχνεύονται σε σχέση με τη δέσμευση θειικών ιόντων είναι η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο ετρινγκίτης ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), η παρουσία των οποίων ενισχύεται αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας σκωρίας. Ο τελευταίος αποτελεί σημείο διαφοροποίησης σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση, όπως και η απουσία της μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) στα συστήματα στερεοποίησης.

Η παρουσία των ασβεσταργλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ – Mayenite, $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite) του αρχικού υλικού είναι σημαντικά μειωμένη και συνδέεται άμεσα με το σχηματισμό κυρίως ετρινγκίτη. Μικρότερη μείωση παρατηρείται για τις ασβεστοπυριτικές φάσεις (Ca_2SiO_4 – Larnite) και το οξειδίο του ασβεστίου, η οποία είναι πιο σημαντική στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας, όπου και παρατηρείται αυξημένη παρουσία γύψου.

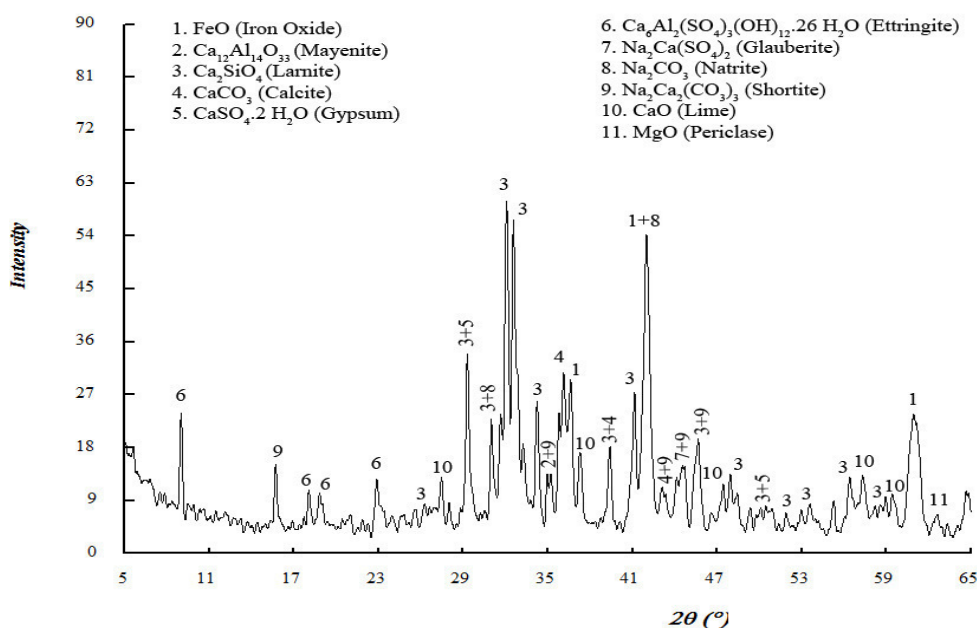
Η παρουσία οξειδίων σιδήρου (FeO – Iron Oxide) και μαγνησίου (MgO – Periclase) παρατηρείται σχεδόν αμετάβλητη σε σχέση με το αρχικό υλικό, γεγονός που συνδέεται με την απουσία των ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου, η εμφάνιση των οποίων φαίνεται να μην ευνοείται σε συνθήκες αυξημένου pH. Η απουσία των τελευταίων σε συνδυασμό με τη λιγότερο έντονη παρουσία γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum) και ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) στο σύστημα στερεοποίησης με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας φαίνεται να ευνοούν τον εγκλωβισμό και τη συγκράτηση θειικών ιόντων και μέσω άλλων μηχανισμών που ευνοούν αυξημένη εκπλυσιμότητα, όπως οι μηχανισμοί ρόφησης [21].

Φάσεις ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite) ανιχνεύονται και κατά τη στερεοποίηση του αποβλήτου βυρσοδεψείου με σκωρία, ως αποτέλεσμα αφενός διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου, νατρίου (χρήση μείγματος υδράσβεστου και θειούχου νατρίου κατά την παραγωγική διαδικασία) και ανθρακικών ιόντων που προϋπήρχαν στο απόβλητο ή προέκυψαν κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό συνδέεται με την κατανάλωση ιόντων ασβεστίου εις βάρος της δέσμευσης SO_4^{2-} , ειδικά στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας. Στο ίδιο αποτέλεσμα, ειδικά για το σύστημα TSS1/1.5, φαίνεται να οδηγεί η σημαντική αρχική συγκέντρωση ιόντων νατρίου και η παρεμπόδιση σχηματισμού θειικών αλάτων ασβεστίου που μπορεί να προκληθεί [1].

Σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψείου με διήθηση, η μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) απουσιάζει πιθανότατα ως αποτέλεσμα αντιστάθμισης του θερμικού αποτελέσματος των εξώθερμων ενυδατώσεων οξειδίου του ασβεστίου και ασβεστούχων φάσεων της σκωρίας.



ΣΧΗΜΑ VIII.24: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΦΕΙΟΥ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (TSS1/3.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.25: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΦΕΙΟΥ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (TSS1/1.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

VIII.2.3.1.4.4 Χρόνος Στερεοποίησης

Το εύρος χρόνων στερεοποίησης για τα συστήματα του αποβλήτου βυρσοδεφείου δεν ξεπερνά τις τρεις ημέρες (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.19) μεταξύ των συστημάτων με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη ποσότητα τόσο ιπτάμενης τέφρας (TFS1/3.0 και TFS1/1.5) όσο και

σκωρίας χαλυβουργίας (TSS1/3.0 και TSS1/1.5). Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας του υλικού παρατηρείται μείωση του χρόνου στερεοποίησης.

Στην πιο έντονη παρουσία προϊόντων δέσμευσης θεικών ιόντων ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - Ettringite) όσο αυξάνεται η αρχική ποσότητα του μέσου επεξεργασίας (βλ. § VIII.2.3.1.5.3) αποδίδονται τόσο οι συγκριτικά μικρότεροι χρόνοι στερεοποίησης αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας του υλικού όσο και οι μικρές διαφορές μεταξύ τους. Η παρουσία εττρινγκίτη, η οποία για τα συστήματα με την μικρότερη ποσότητα υλικού είναι πιο έντονη κατά τη χρήση ιπτάμενης τέφρας (TFS1/3.0) και για τα συστήματα με τη μεγαλύτερη ποσότητα υλικού κατά τη χρήση σκωρίας (TSS1/1.5), φαίνεται να οδηγεί στους αντίστοιχα χαμηλότερους χρόνους στερεοποίησης.

Οι σχετικά μεγάλοι χρόνοι αποδίδονται σε δύο βασικές παραμέτρους. Αρχικά, η μικρότερη αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων του αποβλήτου βυρσοδεψείου επιτρέπουν αντίστοιχα μικρότερης έκτασης σχηματισμό προϊόντων στερεοποίησης. Επιπλέον, οι παρεμποδίσσεις δέσμευσης θεικών ιόντων που προκαλούνται κυρίως από την αυξημένη παρουσία νατρίου στο απόβλητο βυρσοδεψείου, καθώς και η δέσμευση θεικών ιόντων μέσω μηχανισμών καταβύθισης σε επιπρόσθετες φάσεις ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ - Glauberite), δεν επιτρέπουν την κυρίαρχη παρουσία των $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite) που συνδέεται με μικρότερους χρόνους στερεοποίησης.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.19: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΗΜΕΡΕΣ)	ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΗΜΕΡΕΣ)
TFS1/1.5	13	TSS1/1.5	14
TFS1/1.7	14	TSS1/1.7	14
TFS1/2.0	15	TSS1/2.0	16
TFS1/3.0	15	TSS1/3.0	17

Οι χρόνοι στερεοποίησης είναι διπλάσιοι των προτεινόμενων χρόνων που υπαγορεύονται από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA), οι οποίοι δεν ξεπερνούν τις επτά ημέρες [20]. Σε συνέχεια της συνολικής αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας του κάθε συστήματος επεξεργασίας, θα εκτιμηθεί επίσης το αν οι παραπάνω χρόνοι αποτελούν απαγορευτική παράμετρο στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

VIII.2.3.1.4.5 Μεταβολή Βάρους

Στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου βυρσοδεψείου με ιπτάμενη τέφρα παρατηρείται σημαντική αύξηση του βάρους των τελικών στερεών, η οποία παρουσιάζει αύξουσα πορεία όσο μεγαλώνει η αρχική ποσότητα του χρησιμοποιούμενου υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.20), κυρίως λόγω της σταδιακά πιο έντονης εμφάνισης γύψου και εττρινγκίτη. Οι τιμές είναι πολύ μεγαλύτερες των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.3.1.5.5), σε συνέχεια της εντονότερης παρουσίας των $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite).

Στα συστήματα στερεοποίησης με σκωρία χαλυβουργίας παρατηρείται μείωση βάρους σε σχέση με την αρχική ποσότητα του υλικού, όπως παρατηρήθηκε και στα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψείου με διήθηση, ένδειξη μικρής έκτασης σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις φάσεων της σκωρίας. Η

σταδιακή μείωση της ελάττωσης βάρους αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας σκωρίας αποδίδεται στην αυξημένη παρουσία των και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite) και $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.20: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ (%)	ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ (%)
TFS1/1.5	45,82	TSS1/1.5	-0,84
TFS1/1.7	42,78	TSS1/1.7	-1,06
TFS1/2.0	37,66	TSS1/2.0	-3,34
TFS1/3.0	31,70	TSS1/3.0	-4,38

VIII.2.3.1.4.6 Αντοχή Θλίψης

Οι μετρήσεις αντοχής σε θλίψη που πραγματοποιήθηκαν οδήγησαν σε τιμές μεγαλύτερες του 1 MPa μόνο για τα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες αρχικού υλικού. Στα συστήματα στερεοποίησης και των δύο υλικών οι μετρήσεις παρουσιάζουν αύξουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.21).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.21: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ – ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ (MPa)	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ (MPa)
TFS1/1.5	1,50	TSS1/1.5	0,30
TFS1/1.7	1,40	TSS1/1.7	0,25
TFS1/2.0	0,90	TSS1/2.0	0,20
TFS1/3.0	0,70	TSS1/3.0	0,20

Η παρουσία γύψου και ετρινγκίτη στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου βυρσοδεψείου με τις μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (βλ. § VIII.2.3.1.4.3) αποδεικνύεται ότι καθιστά ισχυρότερη την επιτυγχανόμενη στερεοποίηση [8,11].

Στα συστήματα στερεοποίησης σκωρίας, παρατηρούνται χαμηλές τιμές. Η απουσία των ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στις αντοχές των τελικών στερεών. Αναφορικά με τις μικρές αυξήσεις των τιμών, αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του υλικού, αυτές αποδίδονται στις συγκριτικά όχι σημαντικές διαφοροποιήσεις, ως προς την παρουσία γύψου και ετρινγκίτη, κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεοποιημένων αποβλήτων.

Οι τιμές των συστημάτων στερεοποίησης μόνο με ιπτάμενη τέφρα ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης των στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους ταφής, όπως αυτές υπαγορεύονται σε σχετικούς αμερικάνικους και βρετανικούς κανονισμούς [11,20]. Ως προς το συγκεκριμένο τρόπο διάθεσης/εκμετάλλευσης δεν απαιτείται περαιτέρω ενίσχυση των αντοχών με χρήση τσιμέντου, η οποία έχει αποδειχθεί ότι κατά τη στερεοποίηση ιλύων

βυρσοδευείου μαζί με ιπτάμενη τέφρα μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά μεγαλύτερες τιμές [9].

VIII.2.3.1.4.7 Μελέτη Κινητικότητας Ιόντων

Οι αρκετά μεγάλοι χρόνοι στερεοποίησης για τα συστήματα και των δύο υλικών (βλ. § VIII.2.3.1.4.4) σε συνδυασμό με τη σημαντική αύξηση βάρους των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας (βλ. § VIII.2.3.1.4.5) και τις χαμηλές τιμές αντοχών σε θλίψη των συστημάτων σκωρίας (βλ. § VIII.2.3.1.4.6) κρίθηκαν απαγορευτικές σε σχέση με την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της μεθοδολογίας για το συγκεκριμένο απόβλητο στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

Ως αποτέλεσμα, δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω εξέταση της εξέλιξης των μηχανισμών συγκράτησης και εκπλυσιμότητας των θεικών ιόντων για τα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου βυρσοδευείου.

VIII.2.4 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

VIII.2.4.1 Απόβλητα Παραγωγής Αιθανόλης

Το τρίτο απόβλητο για το οποίο παρατηρήθηκαν περιορισμένες δεσμεύσεις θεικών ιόντων στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση ήταν το οργανικό απόβλητο παραγωγής αιθανόλης (βλ. § VII.2.4.1.5.2). Στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», εξετάστηκε η μεθοδολογία στερεοποίησης με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας και χαλυβουργικής σκωρίας.

VIII.2.4.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

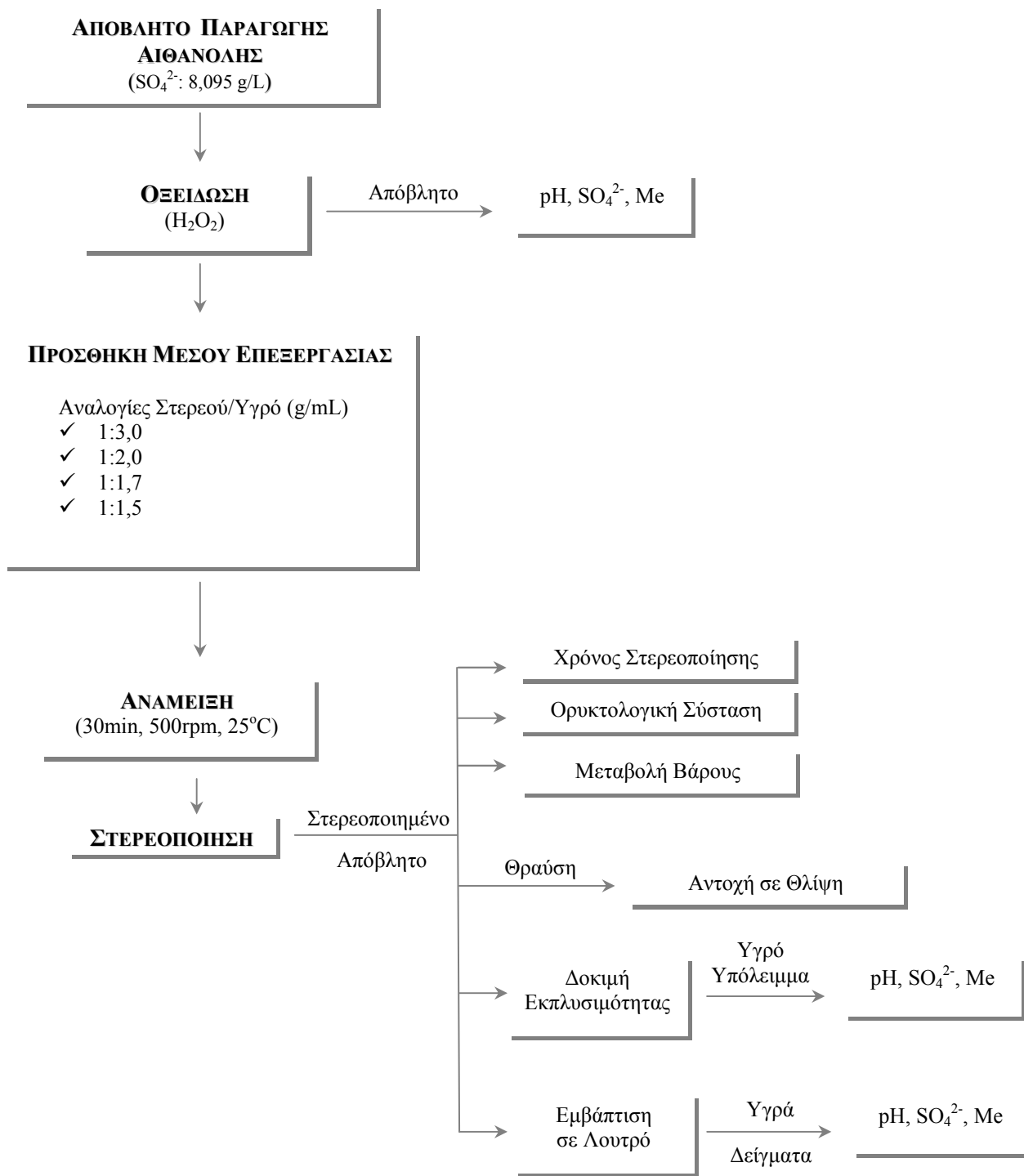
Οι πειραματικές δοκιμές της μεθοδολογίας στερεοποίησης του υγρού αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης πραγματοποιήθηκαν με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Σκωρίας Κλιβάνου Ηλεκτρικού Τόξου, σύμφωνα με το ΣΧΗΜΑ VIII.26, προκειμένου να διαπιστωθεί αν οι δεδομένες υδραυλικές ιδιότητες του υλικού μπορούν γενικά να εκδηλωθούν στο συγκεκριμένο περιβάλλον και να οδηγήσουν σε στερεοποίηση και δέσμευση θεικών ιόντων.

VIII.2.4.1.2 Υγρό Απόβλητο

Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ίδιο με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.4.1.2), τα κύρια χαρακτηριστικά του οποίου δίδονται ξανά στον ΠΙΝΑΚΑ VIII.22.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.22: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

SO_4^{2-} (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
8,095	4,30	94.250	1,94	0,47	0,45	3,50	19,00	0,10	3,50	0,71



ΣΧΗΜΑ VIII.26: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΠΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

VIII.2.4.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H₂O₂)

Η εφαρμογή του σταδίου προεπεξεργασίας για το απόβλητο διεργασιών παραγωγής αιθανόλης είχε οδηγήσει, κατά την εξέταση των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.4.1.3), σε επιβεβαίωση της απουσίας άλλων ενώσεων θείου στο αρχικό δείγμα αποβλήτου (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.23).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.23: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - H_2O_2

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H_2O_2)
SO_4^{2-} (g/L)	8,095	8,095

VIII.2.4.1.4 Επεξεργασία – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν απόβλητο παραγωγής αιθανόλης και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθοδολογίας στερεοποίησης για την προσέγγιση «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.24) με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας σε ξεχωριστά πανομοιότυπα συστήματα.

VII.2.4.1.4.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Οι συνθήκες ανάμειξης υγρού αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης και στερεού μέσου επεξεργασίας (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία) δεν τροποποιήθηκαν (500rpm, 30min, 25°C) σε σχέση με τις πειραματικές δοκιμές των άλλων αποβλήτων. Κατά την ολοκλήρωση των αναμειξεων, το στερεό υπόλειμμα αφήνεται μέχρι στερεοποίησης.

Στον Πίνακα VIII.24 παρουσιάζονται τα τέσσερα συστήματα διαφορετικών αναλογιών Στερεού/Υγρού (Μέσο Επεξεργασίας / Υγρό Απόβλητο, g/mL) που εξετάστηκαν (βλ. § VIII.1.1.2.2), καθώς και οι κωδικοποιημένες ονομασίες που χρησιμοποιήθηκαν (V: Βινάσσα (Vinasse), F: Ιπταμένη Τέφρα (Fly Ash), S: Σκωρία (Slag), S: Στερεοποίηση (Solidification)).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.24: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ & ΣΚΩΡΙΑΣ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΥΓΡΟΥ (G/ML)			
	1:3	1:2	1:1,7	1:1.5
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	VFS1/3	VFS1/2	VFS1/1.7	VFS1/1.5
ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ	VSS1/3	VSS1/2	VSS1/1.7	VSS1/1.5

VIII.2.4.1.4.2 Δοκιμές Εκπλυσιμότητας

Δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα στερεοποιημένα δείγματα των συστημάτων επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 (L/S = 10 l/kg) και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υγρά υπολείμματα αφορούσαν τη συγκέντρωση SO_4^{2-} (EN 196.2) και τις τιμές pH (Hanna Instruments, pH 301).

Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} όλων των συστημάτων στερεοποίησης (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.25) με ιπτάμενη τέφρα είναι μειωμένες σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου (βλ. § VII.2.4.1.5.6), ενώ μόνο στο σύστημα σκωρίας με τη μικρότερη αρχική ποσότητα υλικού (VSS1/3.0) η συγκέντρωση SO_4^{2-} μετρήθηκε οριακά μεγαλύτερη του αντίστοιχου συστήματος επεξεργασίας με διήθηση.

**ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.25: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ -
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ**

ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ	L/S = 10 l/kg		ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΑΦΗΣ (2003/33/ΕΚ)		
	pH	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	ΑΔΡΑΝΗ	ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ	ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ
Ιπτάμενη Τέφρα	12,39	11.960	SO ₄ ²⁻ : 1.000 mg/kg ή 6.000 mg/kg (Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις οριακές τιμές μόνο για τις θεϊκές ενώσεις) pH: -	SO ₄ ²⁻ : 20.000 mg/kg pH: -	SO ₄ ²⁻ : 50.000 mg/kg pH: -
Σκωρία	11,60	7.240			
VFS1/1.5	12.16	4.380			
VFS1/1.7	12.06	5.880			
VFS1/2.0	11.99	9.150			
VFS1/3.0	11.83	16.140			
VSS1/1.5	9.83	4.080			
VSS1/1.7	9.59	5.280			
VSS1/2.0	8.98	7.010			
VSS1/3.0	8.72	14.800			

Στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση η δέσμευση θεϊκών ιόντων πριν τη διεξαγωγή της δοκιμής εκπλυσιμότητας δεν ξεπέρασε το 53% για τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και το 64% για τα συστήματα σκωρίας (βλ. § VII.2.4.1.5.2). Επιβεβαιώνεται έτσι και για το απόβλητο παραγωγής αιθανόλης ότι η στερεοποίηση αποτελεί μεθοδολογία κατά την οποία επιτυγχάνεται ενισχυμένη δέσμευση και συγκράτηση θεϊκών ιόντων, χωρίς να συνοδεύεται από την παραγωγή επιπρόσθετων εκροών.

Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας ή σκωρίας, οι συγκεντρώσεις έκπλυσης μειώνονται. Οι τιμές pH αυξάνονται και είναι ισχυρά αλκαλικές και μεγαλύτερες των δοκιμών εκπλυσιμότητας των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων διήθησης με ιπτάμενη τέφρα (βλ. § VII.2.4.1.5.6). Η χρήση σκωρίας οδηγεί σε μικρότερες συγκεντρώσεις έκπλυσης, οι οποίες συνοδεύονται και από σημαντικά μικρότερες τιμές pH.

Σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/ΕΚ, τα στερεοποιημένα απόβλητα των συστημάτων με τις δύο μικρότερες ποσότητες αρχικού υλικού (VFS1/3.0, VSS1/3.0 και VFS1/2.0, VSS1/2.0) θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.25), ως προς τη συγκέντρωση SO₄²⁻. Για τα συστήματα με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες αρχικού υλικού (VFS1/1.7, VSS1/1.5 και VFS1/1.7, VSS1/1.5), οι συγκεντρώσεις SO₄²⁻ επιτρέπουν τη διάθεση των τελικών στερεών σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται (prEN 13657) στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) ικανοποιούν τις απαιτήσεις της Απόφασης 2003/33/ΕΚ σχετικά με τη διάθεση στους παραπάνω χώρους υγειονομικής αποβλήτων [22].

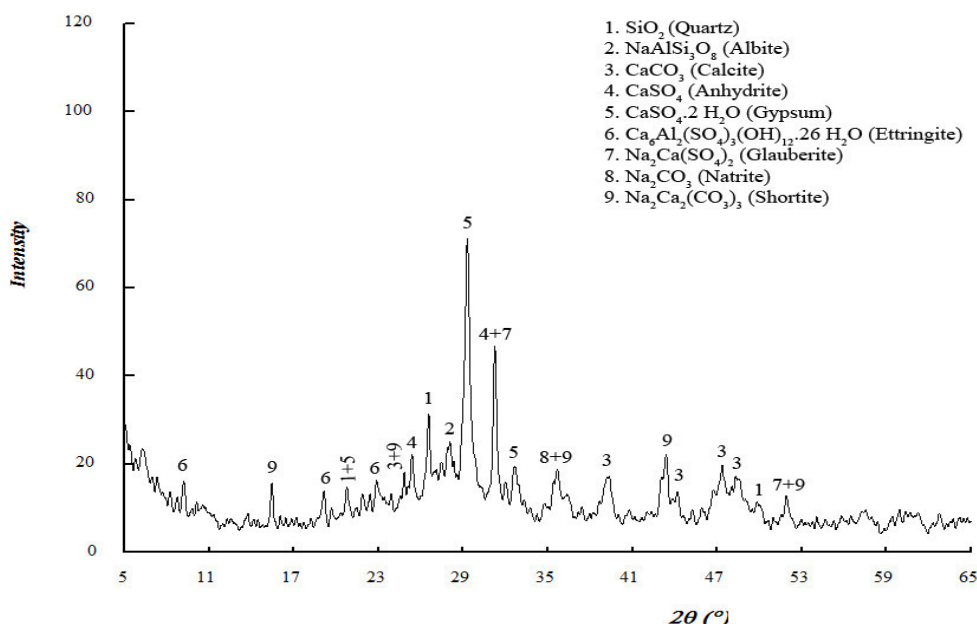
VIII.2.4.1.4.3 Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων στερεοποίησης με χρήση ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας περιορίστηκε στα συστήματα με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα υλικού (VFS1/3.0 και VFS1/1.5, VSS1/3.0 και VSS1/1.5), δεδομένου ότι καλύπτουν τις εναλλακτικές διάθεσης των ενδιάμεσων συστημάτων και σε συνέχεια των ευρημάτων στα ενδιάμεσα συστήματα στερεοποίησης των ανόργανων αποβλήτων που οδήγησαν αποκλειστικά σε επιβεβαίωση της αυξητικής εκδήλωσης μηχανισμών δέσμευσης θεϊκών ιόντων. Η εξέταση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ.

Ιπτάμενη Τέφρα Η απουσία του αρχικού οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας στα στερεοποιημένα δείγματα (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.27 και ΣΧΗΜΑ VIII.28) επιβεβαιώνει την ενυδάτωσή του και τη διαλυτοποίηση της προκύπτουσας υδράσβεστου, ως πηγή ασβεστίου.

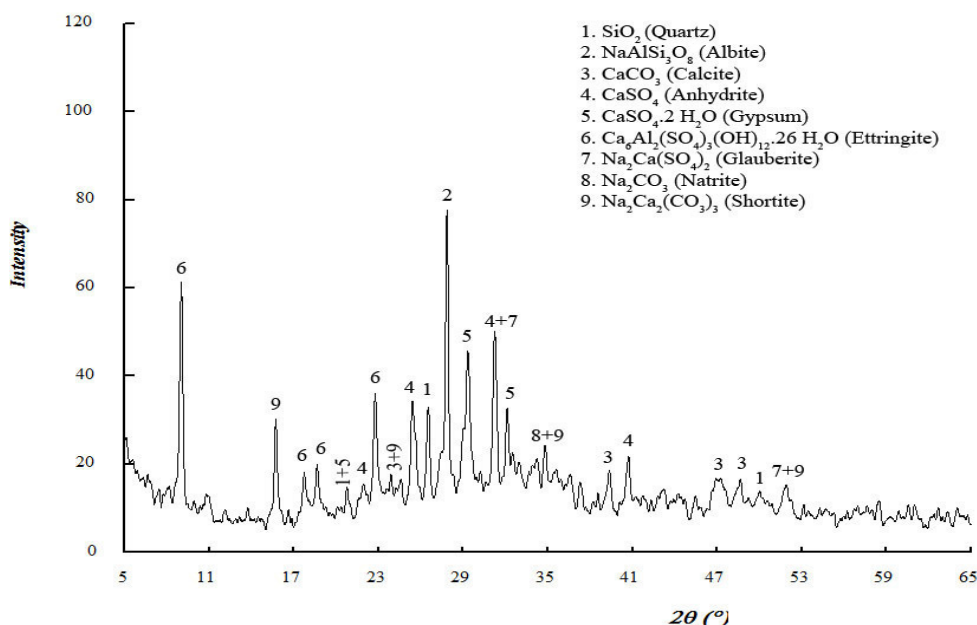
Η δέσμευση θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης και σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum και $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - Ettringite) παρατηρείται και στα δύο συστήματα στερεοποίησης. Η γύψος αποτελεί την κυρίαρχη μορφή στο σύστημα στερεοποίησης με την μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας. Η παρουσία της ελαττώνεται και ο σχηματισμός εττριγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) ενισχύεται σημαντικά, αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας.

Οι αρχικά αυξημένες συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.25) αποδίδονται και στην υψηλή αρχική συγκέντρωση ιόντων καλίου στο συγκεκριμένο απόβλητο. Η αύξηση της τιμής του pH που προκαλεί η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας κατά την επεξεργασία ενέχει την πιθανότητα δέσμευσης θεικών ιόντων μέσω σχηματισμού θεικού καλίου και μερικής έκπλυσής τους κατά τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν.



ΣΧΗΜΑ VIII.27: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (VFS1/3.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Η διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου και νατρίου στο αρχικό απόβλητο ευνοούν σε μικρό βαθμό τη δέσμευση θεικών ιόντων και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite). Η επιπρόσθετη παρουσία ανθρακικών ιόντων στο αρχικό απόβλητο [5,6], ενός ιδιαίτερου χαρακτηριστικού του συγκεκριμένου αποβλήτου, ευνοεί και στα συστήματα στερεοποίησης το σχηματισμό φάσεων νατρίου-ανθρακικών και νατρίου-ασβεστίου- ανθρακικών (Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite).



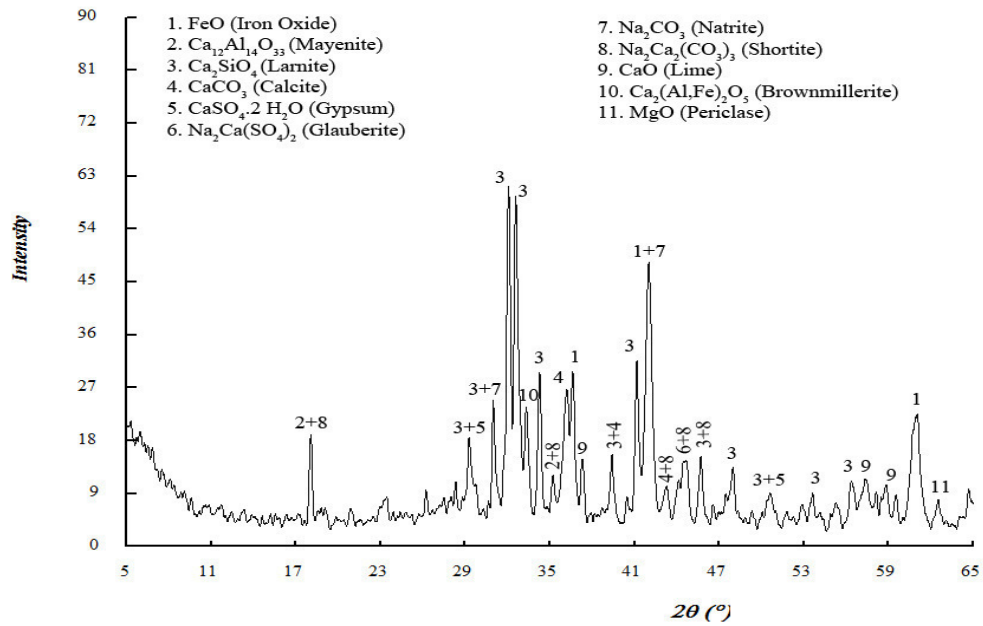
ΣΧΗΜΑ VIII.28: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (VFS1/1.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Σκωρία Χαλυβουργίας. Η δέσμευση θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης επιβεβαιώνεται και για τα δύο συστήματα στερεοποίησης με χρήση σκωρίας (βλ. ΣΧΗΜΑ VIII.29 και ΣΧΗΜΑ VIII.30). Οι μορφές που ανιχνεύονται σε σχέση με τη δέσμευση θεικών ιόντων είναι η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum), η οποία ανιχνεύεται και στα δύο συστήματα και ο ετρινγκίτης ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας (VSS1/1.5).

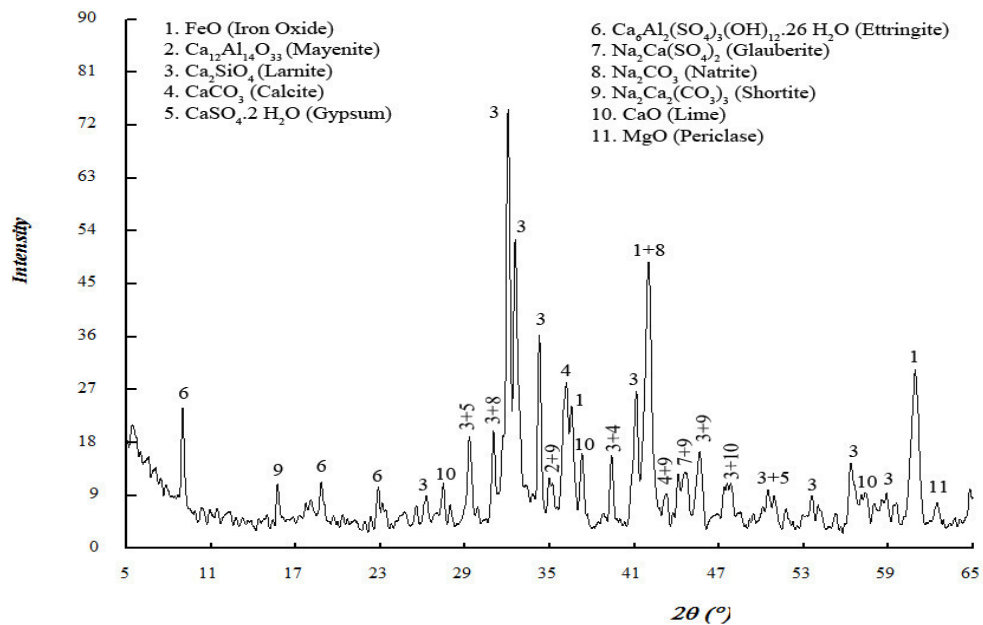
Η παρουσία των ασβεσταργιλικών φάσεων ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ – Mayenite, $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$ – Brownmillerite) του αρχικού υλικού είναι σημαντικά μειωμένη μόνο στο σύστημα στερεοποίησης VSS1/1.5, στο οποίο και ανιχνεύεται σχηματισμός ετρινγκίτη. Λιγότερο έντονη σε σχέση με το αρχικό υλικό είναι η παρουσία ασβεστοπυριτικών φάσεων (Ca_2SiO_4 – Larnite) και οξειδίου του ασβεστίου ειδικά στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας.

Σχεδόν αμετάβλητη παραμένει η παρουσία οξειδίων σιδήρου (FeO – Iron Oxide) και μαγνησίου (MgO – Periclase) σε σχέση με το αρχικό υλικό, ενώ δεν ανιχνεύονται ενυδατωμένες φάσεις τρισθενούς σιδήρου, η παρουσία των οποίων επιβεβαιώνεται ότι δεν ευνοείται στις συνθήκες αυξημένου pH που επικρατούν στα συστήματα παραγωγής αιθανόλης.

Η παρουσία ανθρακικών ιόντων στο αρχικό απόβλητο και διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite) και στα συστήματα σκωρίας [5,6].



ΣΧΗΜΑ VIII.29: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (VSS1/3.0) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ VIII.30: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ (VSS1/1.5) – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

VIII.2.4.1.4.4 Χρόνος Στερεοποίησης

Το εύρος χρόνων στερεοποίησης για τα συστήματα του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης δεν ξεπερνά τις τέσσερις ημέρες (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.26) μεταξύ των συστημάτων με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη ποσότητα τόσο ιπτάμενης τέφρας (VFS1/3.0 και VFS1/1.5) όσο και σκωρίας χαλυβουργίας (VSS1/3.0 και VSS1/1.5). Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας του υλικού παρατηρείται μείωση του χρόνου στερεοποίησης.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.26: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ - ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΗΜΕΡΕΣ)	ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΗΜΕΡΕΣ)
VFS1/1.5	16	VSS1/1.5	17
VFS1/1.7	16	VSS1/1.7	18
VFS1/2.0	18	VSS1/2.0	20
VFS1/3.0	19	VSS1/3.0	21

Η σταδιακή αύξηση της παρουσίας των προϊόντων δέσμευσης θεικών ιόντων (βλ. § VIII.2.4.1.4.3), της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και κυρίως του ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας οδηγούν στους συγκριτικά μικρότερους χρόνους στερεοποίησης και στις μεταξύ τους διαφορές. Κατά τη χρήση ιπτάμενης τέφρας, η παρουσία ετρινγκίτη που είναι πιο έντονη σε σχέση με τα συστήματα σκωρίας συνοδεύεται από αντίστοιχα χαμηλότερους χρόνους στερεοποίησης. Στους μεγάλους χρόνους στερεοποίησης ενδέχεται να συμβάλλει και η πιθανότητα δέσμευσης θεικών ιόντων μέσω σχηματισμού θεικού καλίου, λόγω της σημαντικής παρουσίας καλίου στο αρχικό απόβλητο [6].

Οι χρόνοι στερεοποίησης είναι υπερδιπλάσιοι των προτεινόμενων χρόνων που υπαγορεύονται από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA), οι οποίοι δεν ξεπερνούν τις επτά ημέρες [20]. Σε συνέχεια της συνολικής αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας του κάθε συστήματος επεξεργασίας, θα εκτιμηθεί επίσης το αν οι παραπάνω χρόνοι αποτελούν απαγορευτική παράμετρο στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

VIII.2.4.1.4.5 Μεταβολή Βάρους

Αύξηση του βάρους των τελικών στερεών παρατηρείται στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με ιπτάμενη τέφρα και παρουσιάζει αύξουσα πορεία όσο μεγαλώνει η αρχική ποσότητα του χρησιμοποιούμενου υλικού (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.27). Οι τιμές είναι πολύ μεγαλύτερες των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.4.1.5.5), σε συνέχεια της πολύ πιο έντονης παρουσίας των $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite).

Αναφορικά με τα συστήματα στερεοποίησης με σκωρία χαλυβουργίας, παρατηρείται μείωση βάρους σε σχέση με την αρχική ποσότητα του υλικού, γεγονός που αποτελεί ένδειξη μικρής έκτασης σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις φάσεων της σκωρίας. Η σταδιακή μείωση της ελάττωσης βάρους αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας σκωρίας συνδέεται κυρίως με την αυξημένη παρουσία του ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), όπως παρατηρήθηκε κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης (βλ. § VIII.2.4.1.4.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.27: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ (%)	ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ (%)
VFS1/1.5	22,20	VSS1/1.5	-1,58
VFS1/1.7	14,56	VSS1/1.7	-1,77
VFS1/2.0	10,17	VSS1/2.0	-2,04
VFS1/3.0	4,47	VSS1/3.0	-2,61

VIII.2.4.1.4.6 Αντοχή Θλίψης

Οι μετρήσεις αντοχής σε θλίψη οδήγησαν σε τιμές μεγαλύτερες του 1 MPa μόνο για τα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες αρχικού υλικού. Οι μετρήσεις παρουσιάζουν αύξουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας τόσο ιπτάμενης τέφρας όσο και σκωρίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ VIII.28).

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.28: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ – ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ (MPa)	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ (MPa)
VFS1/1.5	1,40	VSS1/1.5	0,20
VFS1/1.7	1,20	VSS1/1.7	0,15
VFS1/2.0	0,80	VSS1/2.0	0,10
VFS1/3.0	0,70	VSS1/3.0	0,10

Η πιο έντονη παρουσία ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) και γύψου ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) τους στα συστήματα στερεοποίησης με τις μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας, για τα οποία παρατηρούνται οι μεγαλύτερες τιμές αντοχών, αποδεικνύεται ότι καθιστά ισχυρότερη την επιτυγχανόμενη στερεοποίηση [8,11].

Αντίστοιχα, στην ακόμα λιγότερο έντονη παρουσία ετρινγκίτη και γύψου αποδίδονται οι χαμηλές τιμές αντοχών στα συστήματα στερεοποίησης σκωρίας. Οι μικρές αυξήσεις των τιμών αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του υλικού αποδίδονται στις συγκριτικά όχι σημαντικές διαφοροποιήσεις, ως προς την παρουσία γύψου και ετρινγκίτη, κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεοποιημένων αποβλήτων.

Οι τιμές των συστημάτων στερεοποίησης μόνο με ιπτάμενη τέφρα ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης των στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους ταφής, όπως αυτές υπαγορεύονται σε σχετικούς αμερικάνικους και βρετανικούς κανονισμούς [11,20].

VIII.2.4.1.4.7 Μελέτη Κινητικότητας Ιόντων

Αν και κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας οι συγκεντρώσεις έκπλυσης θεικών ιόντων ήταν ικανοποιητικές, ειδικά για τα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας, οι μεγάλοι χρόνοι στερεοποίησης (βλ. § VIII.2.4.1.4.4), σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές αντοχών σε θλίψη των συστημάτων σκωρίας (βλ. § VIII.2.4.1.4.6) κρίθηκαν αρχικά προβληματικές σε σχέση με την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της μεθοδολογίας για το συγκεκριμένο απόβλητο στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

Ως αποτέλεσμα, δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω εξέταση της εξέλιξης των μηχανισμών συγκράτησης και εκπλυσιμότητας των θεικών ιόντων για τα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης, χωρίς όμως αυτό να καθιστά τη συγκεκριμένη μέθοδο απαγορευτική σε περίπτωση αδυναμίας επίτευξης ικανοποιητικών αποτελεσμάτων από άλλες μεθοδολογίες.

VIII.3 ΣΥΝΟΨΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

VIII.3.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

VIII.3.1.1 Δοκιμές Εκπλυσιμότητας

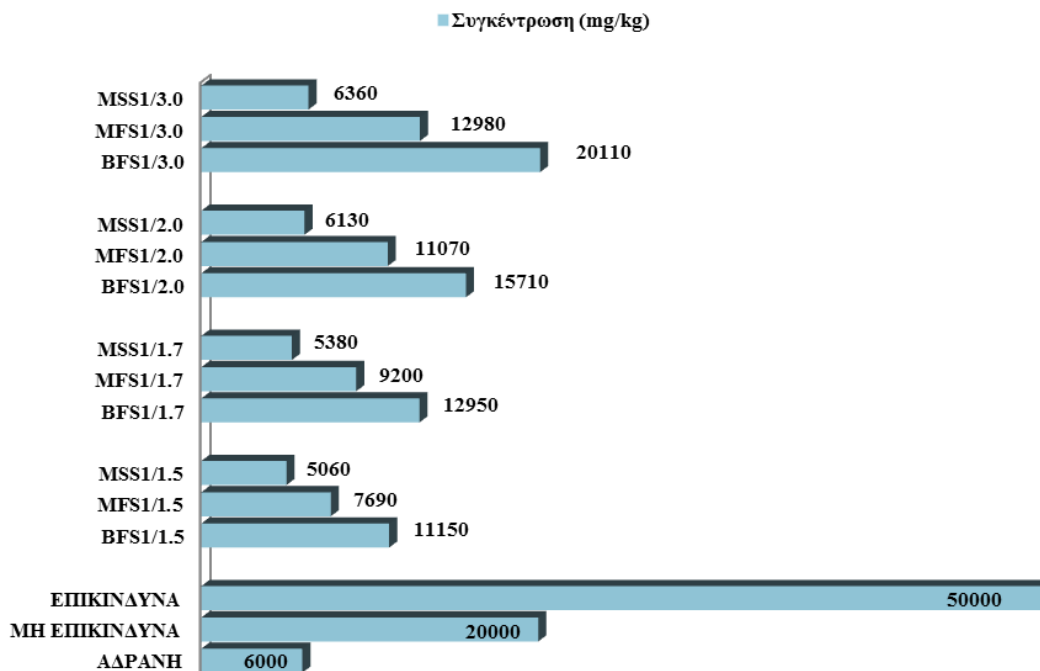
Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που παρατηρήθηκαν κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας που πραγματοποιήθηκαν στα στερεοποιημένα δείγματα των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VII.31 και στο ΣΧΗΜΑ VII.32.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Ιπτάμενη Τέφρα. Σε όλα τα συστήματα στερεοποίησης, οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} είναι μικρότερες σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου. Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, οι συγκεντρώσεις μειώνονται. Οι τιμές pH όλων των συστημάτων στερεοποίησης βρίσκονται εντός της περιοχής 7-9, σημαντικά μειωμένες σε σχέση με τα συστήματα διήθησης. Ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} και των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu), τα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων, εκτός από το σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας που ικανοποιεί την απαίτηση των SO_4^{2-} μόνο για χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων.

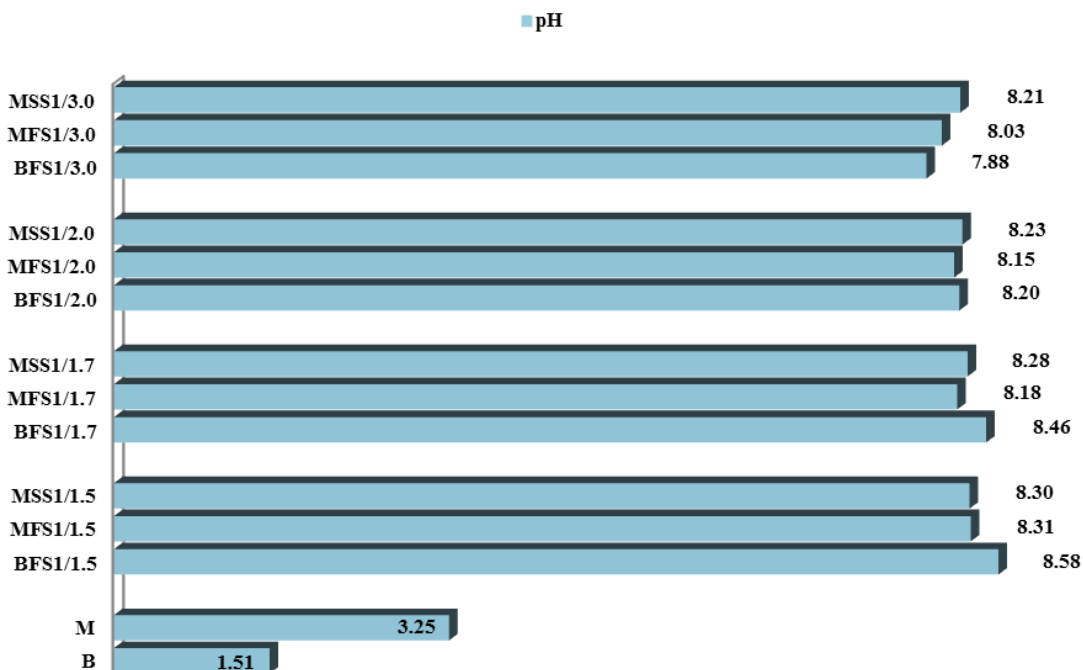
Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Ιπτάμενη Τέφρα. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} είναι μειωμένες για όλα τα συστήματα στερεοποίησης σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου. Ομοίως, οι συγκεντρώσεις μειώνονται αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, σε συνθήκες pH εντός της περιοχής 8-9 σε αντίθεση με τα συστήματα διήθησης του ίδιου αποβλήτου. Σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/ΕΚ, μόνο χώροι υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων θα μπορούσαν να δεχθούν τα τελικά στερεά όλων των συστημάτων επεξεργασίας, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} και των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu).

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Σκωρία Χαλυβουργίας. Μειωμένες σε σχέση τόσο με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου όσο και με τα αντίστοιχα συστήματα στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα είναι οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} για όλα τα συστήματα στερεοποίησης με σκωρία. Εμφανίζονται μειωμένες αυξανόμενη της αρχικής σκωρίας, με τις τιμές pH να βρίσκονται εντός της περιοχής 8-9. Η διάθεση των τελικών

στερεών των συστημάτων με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες σκωρίας θα ήταν εφικτή σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} και των βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu). Τα συστήματα με τις δύο μικρότερες ποσότητες σκωρίας εμπίπτουν οριακά στη διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.



ΣΧΗΜΑ VIII.31: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑ / SO_4^{2-}



ΣΧΗΜΑ VIII.32: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ – ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑ / pH

VIII.3.1.2 Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα της ορυκτολογικής σύστασης των τελικών στερεών των συστημάτων στερεοποίησης με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τους μηχανισμούς δέσμησης και συγκράτησης θεικών ιόντων που προκύπτουν.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Ιπτάμενη Τέφρα. Στα συστήματα με τις δύο μικρότερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (BFS1/3.0 και BFS1/2.0) παρατηρείται δέσμηση των θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης και σχηματισμού γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Στα συστήματα στερεοποίησης απουσιάζουν οι μορφές $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) και CaSO_4 (Anhydrite) κυρίως ως αποτέλεσμα της ενδόθερμης καταβύθισης θεικού του σιδήρου ΙΙΙ του αποβλήτου, η οποία όπως έχει ήδη αναφερθεί διαμορφώνει θερμοκρασιακές συνθήκες στα συστήματα επεξεργασίας που ευνοούν την επικράτηση της πιο δυσδιάλυτης μορφής $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και στις τελικά μικρότερες συγκεντρώσεις έκπλυσης θεικών ιόντων. Σημαντική και αυξητική παρουσία ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), συνοδευόμενη από σταδιακά μειούμενη παρουσία της γύψου ανιχνεύεται στα συστήματα επεξεργασίας με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (BFS1/1.7 και BFS1/1.5). Μικρή συνεισφορά στις συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} ενδέχεται να έχουν μηχανισμοί ρόφησης που μπορεί να εκδηλώθηκαν κατά τις επεξεργασίες.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Ιπτάμενη Τέφρα. Δέσμηση θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου και σχηματισμός προϊόντων ασβεστίου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης παρατηρείται σε όλα τα συστήματα στερεοποίησης, ως αποτέλεσμα της απουσίας του αρχικού οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας. Σε όλα τα συστήματα κυριαρχούν η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο ετρινγκίτης ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), με την παρουσία του ετρινγκίτη να ενισχύεται σταδιακά αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας. Μικρή συνεισφορά στις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} ενδέχεται να έχουν μηχανισμοί ρόφησης που μπορεί να εκδηλώθηκαν κατά τις επεξεργασίες. Οι υψηλότερες αρχικές τιμές pH του αποβλήτου μεταλλείων οδηγούν σε αρκετά αλκαλικές τελικές συνθήκες, λόγω της παρουσίας της ιπτάμενης τέφρας, ευνοώντας και το σχηματισμό ετρινγκίτη. Οι σημαντικά μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με τα συστήματα διήθησης επιτρέπουν μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ιόντων ασβεστίου και αργιλίου και τελικά εντονότερη παρουσία ετρινγκίτη. Δέσμηση θεικών ιόντων πραγματοποιείται και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite), ως αποτέλεσμα και της παρουσίας νατρίου στο αρχικό απόβλητο (χρήση κυανιούχου νατρίου κατά τις διεργασίες επεξεργασίας ορυκτών), ενώ ανιχνεύεται και παρουσία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite), ως αποτέλεσμα δέσμησης ανθρακικών είτε του αποβλήτου ή των ανθρακικών ιόντων που προκύπτουν κατά την οξείδωση κυανιούχων ιόντων του αποβλήτου στο στάδιο της προεπεξεργασίας.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Σκωρία Χαλυβουργίας. Στα συστήματα στερεοποίησης σκωρίας παρατηρείται δέσμηση θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης, με τη γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Gypsum) να αποτελεί κοινή μορφή θεικού ασβεστίου με τα συστήματα στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα. Ενυδάτωση τόσο του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου όσο και των ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργιλικών φάσεων της σκωρίας λαμβάνει χώρα σε μικρή έκταση. Η δέσμηση θεικών ιόντων πραγματοποιείται και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στο σχηματισμό ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου ($\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - Fibroferrite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Coquimbite, $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Volaschioite και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - Quenstedtite), οι οποίες συνδέονται και με τις σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις έκπλυσης θεικών ιόντων. Η εμφάνιση των φάσεων τρισθενούς σιδήρου συνδέεται με τη μείωση της παρουσίας του αρχικού οξειδίου του σιδήρου της σκωρίας σε συνδυασμό με το στάδιο προεπεξεργασίας

(οξειδωση). Στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση, η μικρότερη αρχική ποσότητα σκωρίας και η συνεπαγόμενη μειωμένη παρουσία αρχικού οξειδίου σιδήρου. Η παρουσία νατρίου ευνοεί τη δέσμευση θεικών ιόντων και μέσω μηχανισμών που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite), ενώ συνεισφέρει και στην παρουσία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite), σε συνδυασμό με τα ανθρακικά ιόντα του αποβλήτου και εκείνων που προκύπτουν κατά την οξειδωση κυανιούχων ιόντων στο στάδιο της προεπεξεργασίας.

Σε συνέχεια των ευρημάτων των συστημάτων στερεοποίησης ανόργανων αποβλήτων, αποτυπώνεται στον ΠΙΝΑΚΑ VIII.29 η τάση εξέλιξης των μηχανισμών δέσμευσης και δέσμευσης θεικών ιόντων, όπου επιβεβαιώνεται ότι τα προϊόντα των μηχανισμών καταβύθισης εξαρτώνται αφενός από την αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων και τις συνθήκες pH στο απόβλητο, την ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας που χρησιμοποιείται, την πιθανή παρουσία κατιόντων που μπορούν να συμμετέχουν σε μηχανισμούς δέσμευσης θεικών ιόντων και την πιθανή παρουσία ανιόντων πέρα από τα θεικά που μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.29: ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ VS. SO_4^{2-} /pH - ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ (ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ) - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ	MSSI/3.0	MSSI/2.0	MSSI/1.7	MSSI/1.5	MFSI/3.0	MFSI/2.0	MFSI/1.7	MFSI/1.5	BFSI/3.0	BFSI/2.0	BFSI/1.7	BFSI/1.5
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (g/L)	2,405				2,405				15,648			
ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ H_2O_2	√				√				√			
pH (ΑΠΟΒΛΗΤΟ)	3,25				3,25				1,51			
CaSO_4					√	√	√	√				
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$					√	√	√	√			√	√
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$					√	√	√	√	√	√	√	√
$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	√	√	√	√								
CaCO_3	√	√	√	√	√	√	√	√				

VIII.3.1.3 Χρόνος Στερεοποίησης

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τους χρόνους για τη στερεοποίηση των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VIII.33.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Ιπτάμενη Τέφρα. Σημαντικές μειώσεις στους χρόνους στερεοποίησης παρατηρούνται στα συστήματα που εξετάστηκαν αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, ενώ δεν ακολουθούν τη σχέση αναλογίας των αντίστοιχων ποσοτήτων υλικού. Οι μειωμένοι χρόνοι στα δύο συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας συνδέονται με το σχηματισμό ετρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), ο οποίος παρατηρήθηκε μόνο στα συστήματα αυτά. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA), οι χρόνοι στερεοποίησης των δύο αυτών συστημάτων ικανοποιούν τις σχετικές αποδεκτές οριακές τιμές.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας. Οι χρόνοι στερεοποίησης στα συστήματα του αποβλήτου μεταλλείων είναι αυξημένοι, ενώ το εύρος μεταξύ των συστημάτων με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη ποσότητα υλικού δεν ξεπερνά τις δύο ημέρες. Η τελευταία παρατήρηση που αφορά και τα συστήματα σκωρίας συνδέεται με τις μικρές ορυκτολογικές διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας και των δύο υλικών. Οι συγκριτικά μικρότεροι χρόνοι στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες υλικού αποδίδονται στην αυξανόμενη παρουσία ετρινγκίτη στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και γύψου στα συστήματα σκωρίας. Οι γενικά μεγάλοι χρόνοι αποδίδονται στις όχι υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων του αποβλήτου μεταλλείων και στο, κατά συνέπεια, μικρότερης έκτασης σχηματισμό των προϊόντων στερεοποίησης. Οι χρόνοι στερεοποίησης είναι υπερδιπλάσιοι των χρόνων που προτείνονται από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA).



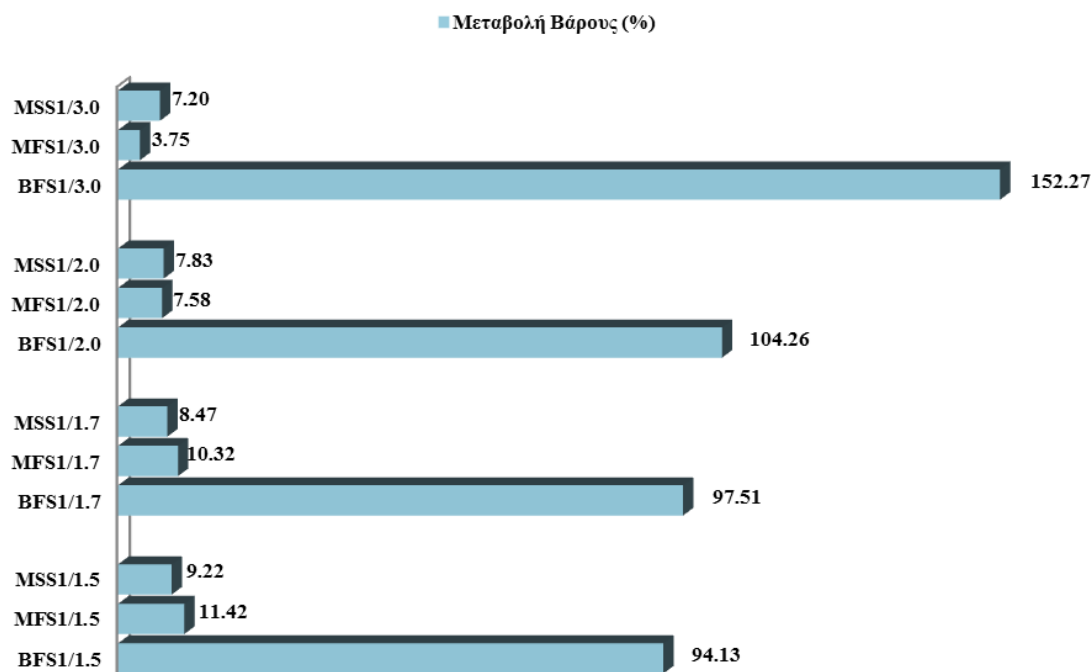
ΣΧΗΜΑ VIII.33: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΧΡΟΝΟΙ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ

VIII.3.1.4 Μεταβολή Βάρους

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές βάρους, κατά την επεξεργασία των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας, μεταξύ του τελικού στερεού κάθε συστήματος επεξεργασίας και του αρχικού μέσου επεξεργασίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VIII.34.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Ιπτάμενη Τέφρα. Αύξηση βάρους παρατηρείται σε όλα τα συστήματα στερεοποίησης ιπτάμενης τέφρας. Η αύξηση του βάρους των τελικών στερεών εμφανίζει φθίνουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού. Όπως και στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση, αυτό αποδίδεται στις αυξημένες διαλυτοποιήσεις φάσεων της ιπτάμενης τέφρας κατά την ανάμειξή της με το απόβλητο έναντι των καταβυθίσεων που λαμβάνουν χώρα. Οι μεγαλύτερες αυξήσεις βάρους παρατηρούνται στα συστήματα στερεοποίησης με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας, στα τελικά στερεά των οποίων παρατηρήθηκε σχηματισμός ετρινγκίτη, πέρα από την παρουσία γύψου.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας. Αυξήσεις βάρους παρατηρούνται και στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου μεταλλείων. Οι μικρότερες τιμές αποδίδονται στην περιορισμένη ενυδάτωση οξειδίου του ασβεστίου που διαπιστώθηκε κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των τελικών στερεών και στην περιορισμένη εμφάνιση προϊόντων δέσμευσης θεικών ιόντων, λόγω των μικρότερων αρχικών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων του αποβλήτου μεταλλείων. Η σταδιακά αυξανόμενη εμφάνιση ετρινγκίτη στα συστήματα μεγαλύτερης αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας αποτελεί την αιτία των συγκριτικά αυξημένων μεταβολών βάρους. Στα συστήματα στερεοποίησης με σκωρία παρατηρείται αύξηση βάρους λόγω αφενός της αυξανόμενης παρουσίας γύψου, αλλά κυρίως της παρουσίας των ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου, οι οποίες απουσιάζουν από τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση, είχε παρατηρηθεί μείωση του βάρους των στερεών υπολειμμάτων σε σχέση με την αρχική ποσότητα του υλικού.



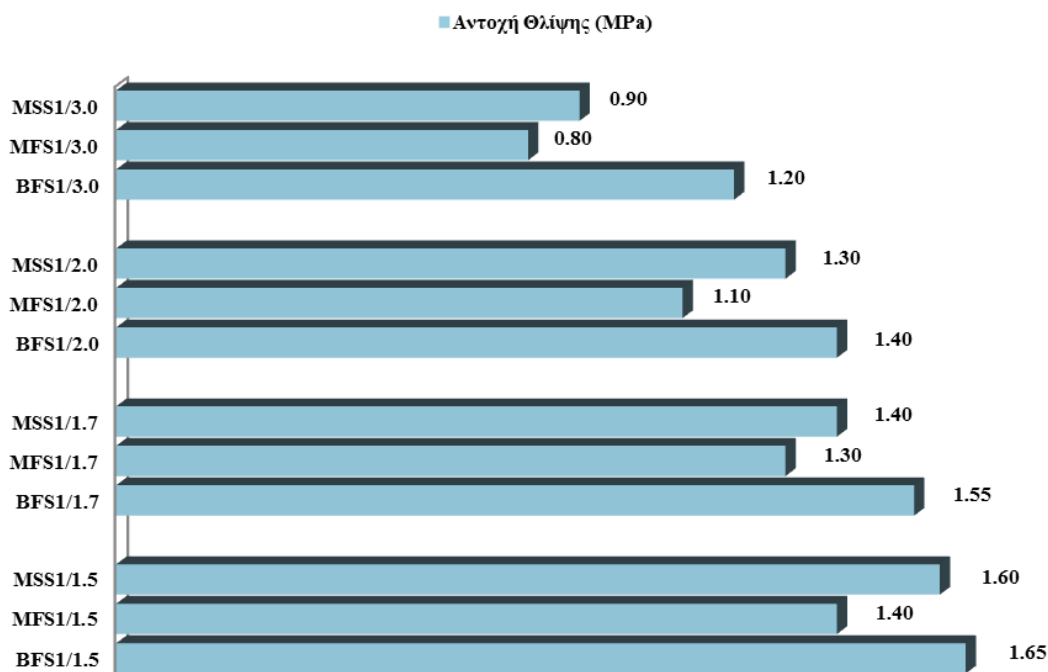
ΣΧΗΜΑ VIII.34: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

VIII.3.1.5 Αντοχή Θλίψης

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μετρήσεις αντοχών σε θλίψη κατά την επεξεργασία των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VIII.35.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Ιπτάμενη Τέφρα. Για όλα τα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης, οι μετρήσεις αντοχής σε θλίψη οδήγησαν σε τιμές μεγαλύτερες του 1 MPa, ικανοποιώντας τις απαιτήσεις διάθεσης των στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους ταφής, σύμφωνα με αμερικάνικους και βρετανικούς κανονισμούς, με αύξουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας της ιπτάμενης τέφρας. Η παρουσία ετρινγκίτη, πέραν της γύψου, στα συστήματα με τις δύο μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας συνδέεται με τις μεγαλύτερες τιμές αντοχών. Οι τιμές όλων των συστημάτων στερεοποίησης ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης των στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους ταφής, σύμφωνα με σχετικούς αμερικάνικους και βρετανικούς κανονισμούς.

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας. Τιμές αντοχών μεγαλύτερες του 1 MPa παρατηρήθηκαν και στα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης του αποβλήτου μεταλλείων, εκτός των συστημάτων με τις μικρότερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας. Η πιο ενισχυμένη παρουσία ετρινγκίτη συνδέεται με τις μεγαλύτερες τιμές αντοχών στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας. Αυξημένες τιμές σε σχέση με τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας παρατηρούνται στα αντίστοιχα συστήματα στερεοποίησης σκωρίας, με τις μεγαλύτερες τιμές στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες υλικού, όπου είναι πιο έντονη η παρουσία ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου. Για όλα τα συστήματα στερεοποίησης, οι τιμές ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους ταφής, όπως αυτές υπαγορεύονται σε σχετικούς διεθνείς κανονισμούς.



ΣΧΗΜΑ VIII.35: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ

VIII.3.1.6 Μελέτη Κινητικότητας Ιόντων

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τη δυναμική και σε βάθος χρόνου εξέλιξη των μηχανισμών συγκράτησης και εκπλυσιμότητας των θεικών ιόντων σε συνέχεια της στερεοποίησης των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Η εξέταση πραγματοποιήθηκε σε λουτρά απιονισμένου νερού ανά στερεοποιημένο δείγμα με μετρήσεις SO_4^{2-} , τιμών pH και μετάλλων σε υγρά δείγματα πέντε δειγματοληπιών (2, 10, 15, 20 και 30 ημέρες) μετά τις εμβαπτίσεις.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Ιπτάμενη Τέφρα. Μειωμένες είναι οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας. Οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} στα λουτρά αποτελούν ένδειξη μηχανισμών ρόφησης θεικών ιόντων που ενδέχεται να εκδηλώθηκαν κατά τις επεξεργασίες. Οι μειώσεις αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας αποδίδονται κυρίως στην επικράτηση των πιο δυσδιάλυτων μορφών $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite). Τα επίπεδα τιμών, τα οποία είναι σημαντικά χαμηλότερα των συγκεντρώσεων εκπλυσιμότητας, υποδηλώνουν ότι οι μέγιστες δυνατές συγκεντρώσεις απελευθερώνονται μόνο σε συνθήκες ισχυρής καταπόνησης των στερεοποιημένων υλικών, αντίστοιχων των δοκιμών εκπλυσιμότητας. Οι συγκεντρώσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) δεν ξεπερνούν τα 0,5 mg/kg, με την πλειοψηφία των μετρήσεων να βρίσκεται στα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου (0,1 mg/kg).

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Ιπτάμενη Τέφρα. Οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} είναι μειωμένες αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, λόγω της σταδιακής ενίσχυσης της παρουσίας του ετρινγκίτη ενώ μειώνονται σε όλα τα συστήματα με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που αποτελεί ένδειξη συνεχιζόμενης εκδήλωσης μηχανισμών δέσμευσης προς σχηματισμό δυσδιάλυτων μορφών θεικών προϊόντων. Οι τιμές των συγκεντρώσεων SO_4^{2-} δεν είναι σημαντικά χαμηλότερες της συγκέντρωσης εκπλυσιμότητας, υποδηλώνοντας ότι οι ήπιες συνθήκες καταπόνησης των στερεοποιημένων υλικών είναι αρκετές για την εμφάνιση συγκεντρώσεων SO_4^{2-} κοντά στις συγκεντρώσεις των δοκιμών εκπλυσιμότητας. Αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας οι τιμές pH εμφανίζονται αυξημένες και με την πάροδο του χρόνου αυξάνονται περαιτέρω εντός του εύρους 7-9 για τα περισσότερα συστήματα στερεοποίησης. Οι τιμές pH αποδίδονται στην ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου που ανιχνεύθηκε στα στερεοποιημένα δείγματα. Οι συγκεντρώσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) είναι ιδιαίτερα χαμηλές (<0,4 mg/kg).

Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών – Σκωρία Χαλυβουργίας. Οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} παρουσιάζονται μειωμένες αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας σκωρίας και παρουσιάζονται σημαντικά μικρότερες των αντίστοιχων συγκεντρώσεων των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας. Η εμφάνισή τους στα λουτρά αποτελεί ένδειξη εκδήλωσης μηχανισμών ρόφησης θεικών ιόντων που ενδέχεται να εκδηλώθηκαν κατά τις επεξεργασίες. Και στα συστήματα σκωρίας παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων SO_4^{2-} ανά στερεοποιημένο δείγμα με την πάροδο του χρόνου, ως αποτέλεσμα περαιτέρω διαλυτοποιήσεων ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργιλικών φάσεων, του διαθέσιμου ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου, καθώς και του οξειδίου σιδήρου και σχηματισμού δυσδιάλυτων προϊόντων όπως η γύψος και οι ενυδατωμένες φάσεις τρισθενούς σιδήρου. Οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} ανά στερεοποιημένο δείγμα είναι αρκετά μικρότερες των αντίστοιχων συγκεντρώσεων εκπλυσιμότητας. Οι συγκεντρώσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) δεν ξεπερνούν τα 0,5 mg/kg, με την πλειοψηφία των μετρήσεων να βρίσκεται στα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου (0,1 mg/kg).

VIII.3.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

VIII.3.2.1 Δοκιμές Εκπλυσιμότητας

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις θεικών ιόντων και τις τιμές pH που παρατηρήθηκαν κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας που πραγματοποιήθηκαν στα στερεοποιημένα δείγματα των δύο οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VII.36 και στο ΣΧΗΜΑ VII.37.

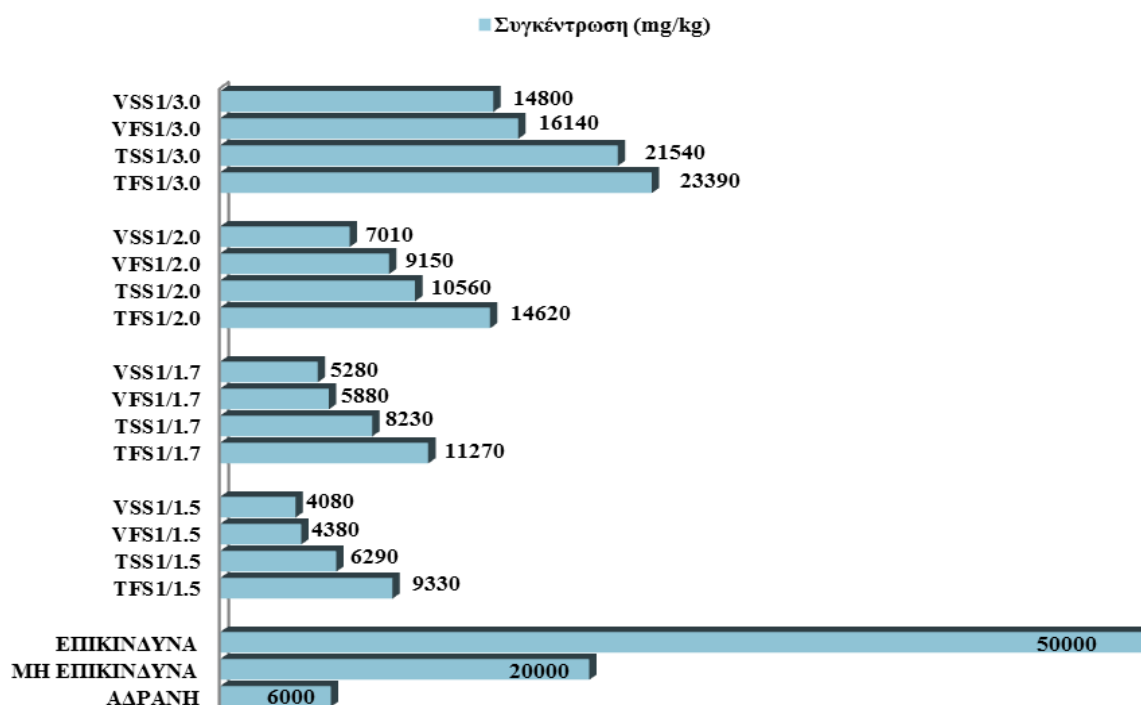
Απόβλητο Βυρσοδεψείου – Ιπτάμενη Τέφρα. Στα συστήματα στερεοποίησης με τις τρεις μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας, οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} είναι μικρότερες σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου, όπου η δέσμευση θεικών ιόντων πριν τη διεξαγωγή της δοκιμής εκπλυσιμότητας δεν ξεπέρασε το 30%. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι με τη στερεοποίηση επιτυγχάνεται ενισχυμένη δέσμευση και συγκράτηση θεικών ιόντων, χωρίς επιπλέον την παραγωγή εκροών. Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, οι συγκεντρώσεις μειώνονται. Οι τιμές pH όλων των συστημάτων στερεοποίησης βρίσκονται εντός της περιοχής 11-12, σε επίπεδα αντίστοιχα των συστημάτων διήθησης. Ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} τα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης με τις τρεις μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Αναφορικά με το σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, η διάθεση του τελικού στερεού θα ήταν εφικτή μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) δεν επηρεάζουν τις παραπάνω εναλλακτικές διάθεσης.

Απόβλητο Βυρσοδεψείου – Σκωρία Χαλυβουργίας. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} στα συστήματα στερεοποίησης με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες σκωρίας κυμάνθηκαν στα επίπεδα των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου, όπου η δέσμευση θεικών ιόντων πριν τη διεξαγωγή της δοκιμής εκπλυσιμότητας δεν ξεπέρασε το 40%, επιβεβαιώνοντας την πιο ικανοποιητική αποτελεσματικότητα της στερεοποίησης ως προς τη δέσμευση και συγκράτηση θεικών ιόντων. Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας σκωρίας, οι συγκεντρώσεις μειώνονται και παραμένουν σε επίπεδα χαμηλότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα ιπτάμενης τέφρας. Οι τιμές pH όλων των συστημάτων στερεοποίησης βρίσκονται εντός της περιοχής 9-11, σε επίπεδα μικρότερα των συστημάτων διήθησης. Τα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης με τις τρεις μεγαλύτερες ποσότητες σκωρίας θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων, ως προς τη συγκέντρωση SO_4^{2-} . Για το σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας, η διάθεση του τελικού στερεού θα ήταν εφικτή μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) δεν επηρεάζουν τις παραπάνω εναλλακτικές διάθεσης.

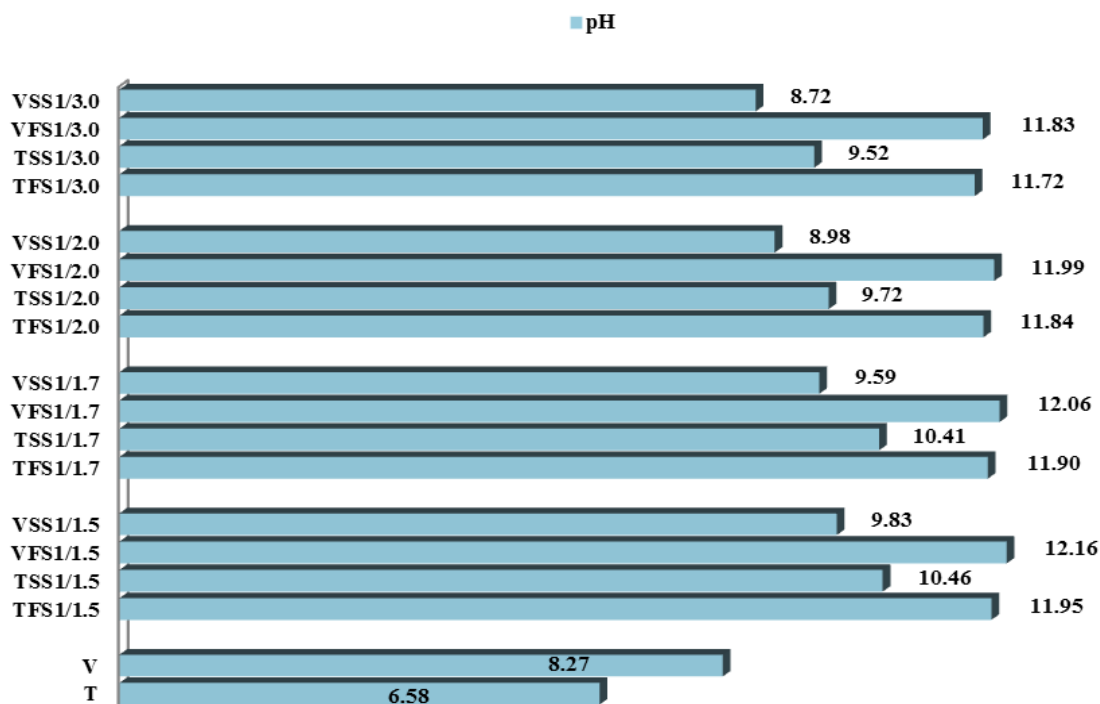
Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Ιπτάμενη Τέφρα. Για όλα τα συστήματα στερεοποίησης, οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} είναι μειωμένες σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου αποβλήτου, όπου η δέσμευση θεικών ιόντων πριν τη διεξαγωγή της δοκιμής εκπλυσιμότητας δεν ξεπέρασε το 53%. Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, οι συγκεντρώσεις έκπλυσης μειώνονται. Οι τιμές pH αυξάνονται και είναι ισχυρά αλκαλικές, σε επίπεδα αντίστοιχα των συστημάτων διήθησης. Τα στερεοποιημένα απόβλητα των συστημάτων με τις δύο μικρότερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας θα μπορούσαν να γίνουν αποδεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων

αποβλήτων, ως προς τις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu). Αναφορικά με τις ίδιες παραμέτρους, για τα συστήματα με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας, η διάθεση των τελικών στερεών είναι εφικτή σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Σκωρία Χαλυβουργίας. Οι συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} στα συστήματα στερεοποίησης με τις τρεις μεγαλύτερες ποσότητες σκωρίας είναι μειωμένες σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση του ίδιου, ενώ για το σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας η συγκέντρωση SO_4^{2-} κυμάνθηκε στα επίπεδα του αντίστοιχου συστήματος επεξεργασίας με διήθηση. Στα συστήματα διήθησης, η δέσμευση θεικών ιόντων πριν τη διεξαγωγή της δοκιμής εκπλυσιμότητας δεν ξεπέρασε το 64%, επιβεβαιώνοντας την αυξημένη αποτελεσματικότητα της στερεοποίησης ως προς τη δέσμευση και συγκράτηση θεικών ιόντων. Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας σκωρίας, οι συγκεντρώσεις μειώνονται, με τις τιμές pH όλων των συστημάτων στερεοποίησης να βρίσκονται εντός της περιοχής 8-10, σε επίπεδα μικρότερα των συστημάτων διήθησης. Χώροι υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων θα μπορούσαν να δεχθούν τα στερεοποιημένα απόβλητα των συστημάτων με τις δύο μικρότερες ποσότητες σκωρίας, ως προς τις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και των κυριότερων βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu). Η διάθεση των τελικών στερεών θα ήταν αντίστοιχα εφικτή σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων για τα συστήματα με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες σκωρίας.



ΣΧΗΜΑ VIII.36: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑ / SO_4^{2-}



ΣΧΗΜΑ VIII.37: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑ / ΡΗ

VIII.3.2.2 Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα της ορυκτολογικής σύστασης των τελικών στερεών των συστημάτων στερεοποίησης των δύο οργανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τους μηχανισμούς δέσμευσης και συγκράτησης θεικών ιόντων που προκύπτουν.

Απόβλητο Βυρσοδεψείου – Ιπτάμενη Τέφρα. Στα δύο συστήματα που εξετάστηκαν παρατηρείται δέσμευση των θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης και σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου. Παρατηρείται σταδιακή μείωση της παρουσίας του αρχικού οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας, επιβεβαιώνοντας τη συμμετοχή του μέσω ενυδατώσεων και διαλυτοποιήσεων ως πηγές ασβεστίου. Οι μορφές δέσμευσης SO_4^{2-} που κυριαρχούν είναι CaSO_4 (Anhydrite), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), και $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite), με τις δύο τελευταίες και τον ετtringίτη σε μεγαλύτερο βαθμό, να ενισχύονται αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας, οδηγώντας σε σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} . Στο σύστημα με τη μικρότερη αρχική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, η σημαντική αρχική συγκέντρωση ιόντων νατρίου στο απόβλητο βυρσοδεψείου (χρήση μείγματος υδράσβεστου ή ανθρακικού ασβεστίου και θειούχου νατρίου κατά την παραγωγική διαδικασία) φαίνεται να δρα περισσότερο παρεμποδιστικά στο σχηματισμό θεικών αλάτων ασβεστίου, επιτρέποντας σε μεγαλύτερο βαθμό τον εγκλωβισμό και τη συγκράτηση SO_4^{2-} μέσω άλλων μηχανισμών που ευνοούν αυξημένη εκπλυσιμότητα, όπως οι μηχανισμοί ρόφησης. Η παρουσία νατρίου συνδέεται και με την εκδήλωση μηχανισμών δέσμευσης SO_4^{2-} που οδηγούν στη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite). Σε συνδυασμό και με την παρουσία ανθρακικών ιόντων στο αρχικό απόβλητο (χρήση ανθρακικού ασβεστίου και σκληρότητα νερών κατά το στάδιο του ασβεστώματος δερμάτων) ευνοείται επιπλέον ο

σχηματισμός φάσεων νατρίου-ανθρακικών και νατρίου-ασβεστίου- ανθρακικών (Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite).

Απόβλητο Βυρσοδεψείου – Σκωρία Χαλυβουργίας. Και στα δύο συστήματα σκωρίας που εξετάστηκαν παρατηρείται δέσμευση θεικών ιόντων κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης και σχηματισμό των μορφών $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) και $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite), οι οποίες συνδέονται με τη μειωμένη παρουσία οξειδίου του ασβεστίου και ασβεστοπυριτικών φάσεων της σκωρίας, καθώς και με τη σημαντικά μειωμένη παρουσία ασβεσταργιλικών φάσεων. Η παρουσία γύψου και εττρινγκίτη ενισχύεται αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας σκωρίας, ενώ εττρινγκίτης δεν είχε παρατηρηθεί στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση. Στα συστήματα του αποβλήτου βυρσοδεψείου δεν ανιχνεύεται τόσο η μορφή $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite), όπως στα συστήματα διήθησης, όσο και οι ενυδατωμένες φάσεις τρισθενούς, σε συνέχεια και της σχεδόν αμετάβλητης παρουσίας οξειδίων σιδήρου σε σχέση με το αρχικό υλικό. Η εμφάνιση ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου φαίνεται να μην ευνοείται στις συνθήκες συγκριτικά αυξημένου pH των συστημάτων βυρσοδεψείου. Η απουσία τους φαίνεται να συνεισφέρει στον εγκλωβισμό και στη συγκράτηση θεικών ιόντων και μέσω άλλων μηχανισμών που ευνοούν αυξημένη εκπλυσιμότητα, όπως οι μηχανισμοί ρόφησης. Η διαθεσιμότητα στο απόβλητο ανθρακικών ιόντων και ιόντων ασβεστίου και νατρίου (χρήση μείγματος υδράσβεστου και θείουχου νατρίου κατά την παραγωγική διαδικασία), η οποία ενισχύεται στην πορεία της επεξεργασίας για δύο πρώτα, συνδέονται με τις φάσεις ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (CaCO_3 – Calcite, Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite) που ανιχνεύονται. Η παρεμπόδιση δέσμευσης SO_4^{2-} συνδέεται εν μέρει με την παραπάνω κατανάλωση ιόντων ασβεστίου.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Ιπτάμενη Τέφρα. Δέσμευση θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης και σχηματισμός προϊόντων ασβεστίου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης παρατηρείται και στα δύο συστήματα στερεοποίησης, ως αποτέλεσμα της απουσίας του αρχικού οξειδίου του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας στα στερεοποιημένα δείγματα. Οι μορφές $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum), και $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O})$ (Ettringite) παρατηρούνται και στα δύο συστήματα, με τη γύψο ανυδρίτη να κυριαρχεί σε αυτό με τη μικρότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και τον εττρινγκίτη να ενισχύονται σημαντικά αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας σε βάρος της γύψου. Στην κυρίαρχη παρουσία του εττρινγκίτη στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας αποδίδονται οι σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις έκπλυσης θεικών ιόντων. Η υψηλή αρχική συγκέντρωση ιόντων καλίου στο απόβλητο παραγωγής αιθανόλης ενδέχεται να ευνοεί την πιθανότητα δέσμευσης θεικών ιόντων μέσω σχηματισμού θεικού καλίου στις συνθήκες αυξημένου pH που προκαλεί η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας και τις αρχικά αυξημένες συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} . Στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, η αυξημένη διαθεσιμότητα φαίνεται να αποδυναμώνει την παραπάνω παρεμβολή των ιόντων καλίου. Θεικά ιόντα δεσμεύονται σε φάσεις ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite), λόγω της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου και νατρίου στο αρχικό απόβλητο. Ομοίως, η παρουσία ανθρακικών ιόντων στο αρχικό απόβλητο ευνοεί το σχηματισμό φάσεων νατρίου-ανθρακικών και νατρίου-ασβεστίου- ανθρακικών (Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite).

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Σκωρία Χαλυβουργίας. Στα συστήματα στερεοποίησης σκωρίας παρατηρείται δέσμευση θεικών ιόντων του υγρού αποβλήτου κυρίως μέσω μηχανισμού καταβύθισης, με τη γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και τον εττρινγκίτη ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) να αποτελούν κοινές μορφές ασβεστίου με τα συστήματα στερεοποίησης με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας αντίστοιχα. Σε συνδυασμό με τη σχετικά μικρή παρουσία γύψου και την απουσία εττρινγκίτη στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα σκωρίας, ο εγκλωβισμός και η συγκράτηση θεικών ιόντων και μέσω άλλων μηχανισμών που ευνοούν αυξημένη εκπλυσιμότητα, όπως οι μηχανισμοί ρόφησης, φαίνεται να ευνοούνται. Μικρής έκτασης ενυδάτωση τόσο του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου όσο και των ασβεστοπυριτικών λαμβάνει χώρα, ενώ

σημαντικά μειωμένες είναι οι ασβεσταργλικές φάσεις στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας, όπου ανιχνεύεται σχηματισμός εττριγκίτη. Όπως και στα συστήματα στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα, η παρουσία νατρίου στο απόβλητο ευνοεί τη δέσμευσηθεικών ιόντων και τη δημιουργία φάσεων ασβεστίου-νατρίου-θεικών ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ – Glauberite), καθώς και φάσεων ασβεστίου-νατρίου-ανθρακικών (Na_2CO_3 – Natrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – Shortite), λόγω της παρουσίας ανθρακικών ιόντων τόσο στο απόβλητο όσο και σε συνέχεις της οξειδωσης κυανιούχων ιόντων του αποβλήτου στο στάδιο της προεπεξεργασίας.

Σε συνέχεια των ευρημάτων των συστημάτων στερεοποίησης οργανικών αποβλήτων, αποτυπώνεται στον ΠΙΝΑΚΑ VIII.30 η τάση εξέλιξης των μηχανισμών δέσμευσης και δέσμευσηςθεικών ιόντων, όπου επιβεβαιώνεται ότι τα προϊόντα των μηχανισμών καταβύθισης εξαρτώνται αφενός από την αρχική συγκέντρωσηθεικών ιόντων και τις συνθήκες pH στο απόβλητο, την ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας που χρησιμοποιείται, την πιθανή παρουσία κατιόντων που μπορούν να συμμετέχουν σε μηχανισμούς δέσμευσηςθεικών ιόντων και την πιθανή παρουσία ανιόντων πέρα από ταθεικά που μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.30: ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ VS. SO_4^{2-} /PH - ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ (ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ) - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ	TFS1/3.0	TFS1/1.5	TSS1/3.0	TSS1/1.5	VFS1/3.0	VFS1/1.5	VSS1/3.0	VSS1/1.5
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (g/L)	11,847				8,095			
ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ H_2O_2	√				√			
PH (ΑΠΟΒΛΗΤΟ)	12,21				4,30			
CaSO_4	√							
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	√	√	√	√	√	√	√	√
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	√	√	√	√	√	√		√
CaCO_3	√	√	√	√	√	√	√	√
K_2SO_4					√	√	√	√

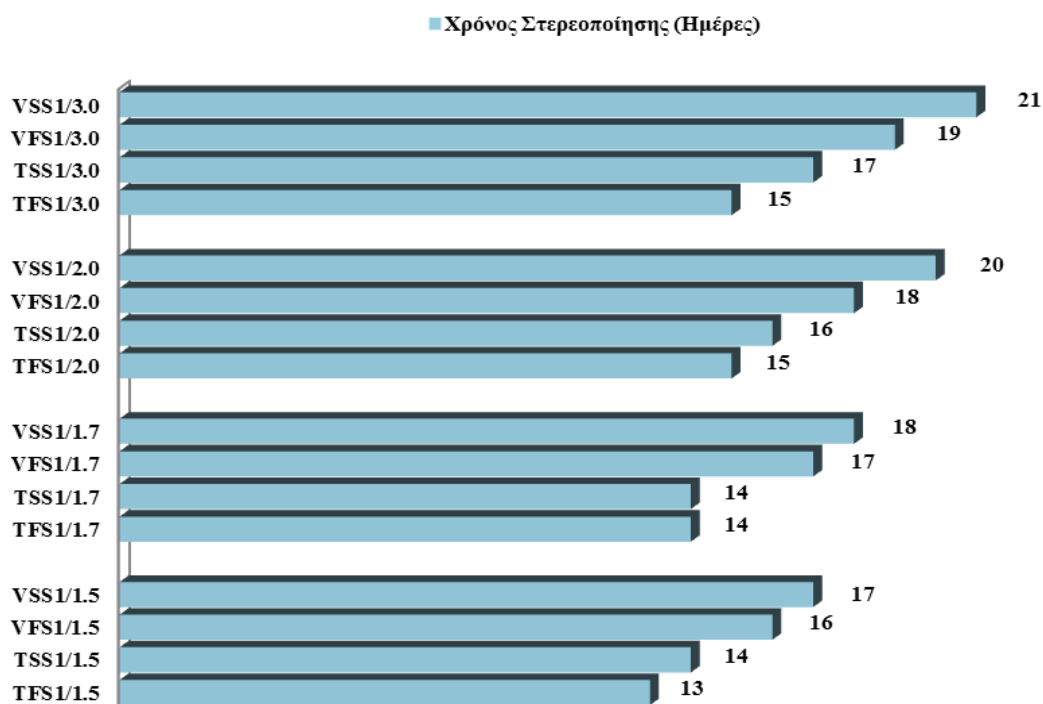
VIII.3.2.3 Χρόνος Στερεοποίησης

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τους χρόνους για τη στερεοποίηση των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VIII.38.

Απόβλητο Βυρσοδεψείου – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας. Μεταξύ των συστημάτων με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας χαλυβουργίας, όπου οι ορυκτολογικές διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν αφορούν μόνο την συγκριτική αύξηση της παρουσίας των προϊόντων δέσμευσηςθεικών ιόντων με

ασβέστιο, το εύρος χρόνων στερεοποίησης δεν ξεπερνά τις τρεις ημέρες. Αυξανόμενη της αρχικής ποσότητας του υλικού παρατηρείται μείωση του χρόνου στερεοποίησης. Η πιο έντονη παρουσία γύψου και ιδιαίτερα ετρινγκίτη στο σύστημα με τη μεγαλύτερη ποσότητα υλικού συνδέεται με τους με μικρότερους χρόνους στερεοποίησης. Οι χρόνοι στερεοποίησης είναι διπλάσιοι των προτεινόμενων χρόνων που υπαγορεύονται από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA).

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας. Οι χρόνοι στερεοποίησης στα συστήματα του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης είναι μεγαλύτεροι, κυρίως λόγω της μικρότερης αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης SO_4^{2-} και του συνεπακόλουθου μικρότερης έκτασης σχηματισμού προϊόντων στερεοποίησης, στον οποίο συνεισφέρει και η σημαντική παρουσία καλίου στο αρχικό απόβλητο που αυξάνει την πιθανότητα δέσμευσης θεικών ιόντων μέσω σχηματισμού θειικού καλίου. Το εύρος μεταξύ των συστημάτων με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη ποσότητα υλικού δεν ξεπερνά τις τέσσερις ημέρες. Οι μικρότεροι χρόνοι στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες υλικού αποδίδονται στη σταδιακά αυξανόμενη παρουσία κυρίως ετρινγκίτη, η οποία είναι πιο έντονη στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και συνοδεύεται από μικρότερους χρόνους στερεοποίησης σε σχέση με τα συστήματα σκωρίας. Οι χρόνοι στερεοποίησης είναι υπερδιπλάσιοι των προτεινόμενων χρόνων που υπαγορεύονται από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA), οι οποίοι δεν ξεπερνούν τις επτά ημέρες.



ΣΧΗΜΑ VIII.38: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΧΡΟΝΟΙ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ

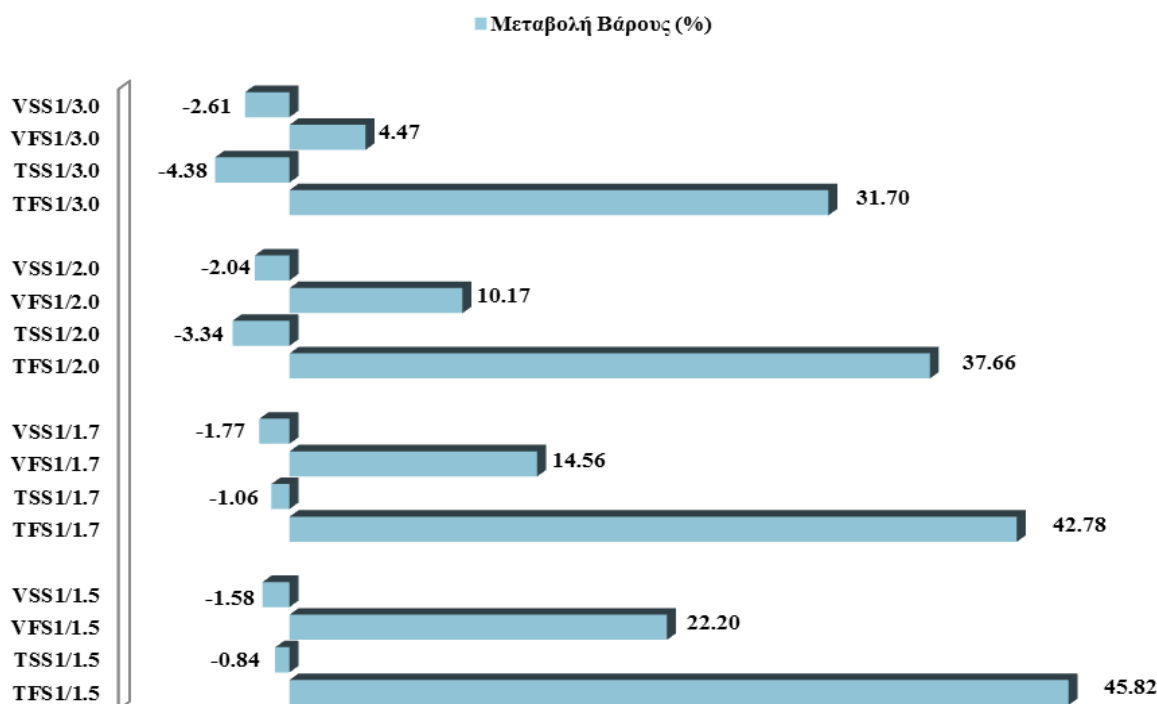
VIII.3.2.4 Μεταβολή Βάρους

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές βάρους, κατά την επεξεργασία των δύο οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας,

μεταξύ του τελικού στερεού κάθε συστήματος επεξεργασίας και του αρχικού μέσου επεξεργασίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VIII.39.

Απόβλητο Βυρσοδεψείου – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας. Σε όλα τα συστήματα στερεοποίησης ιπτάμενης τέφρας παρατηρείται αύξηση βάρους των τελικών στερεών, με τις τιμές να εμφανίζουν αύξουσα πορεία αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού, λόγω της σταδιακά αυξανόμενης παρουσίας γύψου και εττρινγκίτη. Η παρουσία των δύο προϊόντων δέσμευσης SO_4^{2-} είναι πιο έντονη σε σχέση με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση οδηγώντας σε γενικά μεγαλύτερες αυξήσεις βάρους. Αντίθετα, στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου βυρσοδεψείου με σκωρία χαλυβουργίας παρατηρείται μείωση βάρους σε σχέση με την αρχική ποσότητα του υλικού, όπως παρατηρήθηκε και στα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση. ένδειξη μικρής έκτασης σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις φάσεων της σκωρίας. Αυξανόμενης της αρχικής ποσότητας σκωρίας η ελάττωση βάρους μειώνεται σταδιακά ως αποτέλεσμα της αυξανόμενης παρουσίας γύψου και εττρινγκίτη.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας. Αυξήσεις βάρους παρατηρούνται και στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης με ιπτάμενη τέφρα. Οι μικρότερες τιμές αποδίδονται στη λιγότερο έντονη αυξανόμενη εμφάνιση γύψου και εττρινγκίτη. Συγκριτικά με τα συστήματα επεξεργασίας με διήθηση οι τιμές είναι πολύ μεγαλύτερες. Οι συγκριτικά αυξημένες μεταβολές βάρους στα συστήματα μεγαλύτερης αρχικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας αποδίδονται στη σταδιακά αυξανόμενη παρουσία εττρινγκίτη. Μείωση βάρους παρατηρείται στα συστήματα στερεοποίησης με σκωρία, με τις οριακά μικρότερες ελαττώσεις βάρους, ένδειξη μικρής έκτασης σχηματισμού προϊόντων ασβεστίου σε σχέση με τις διαλυτοποιήσεις φάσεων της σκωρίας.



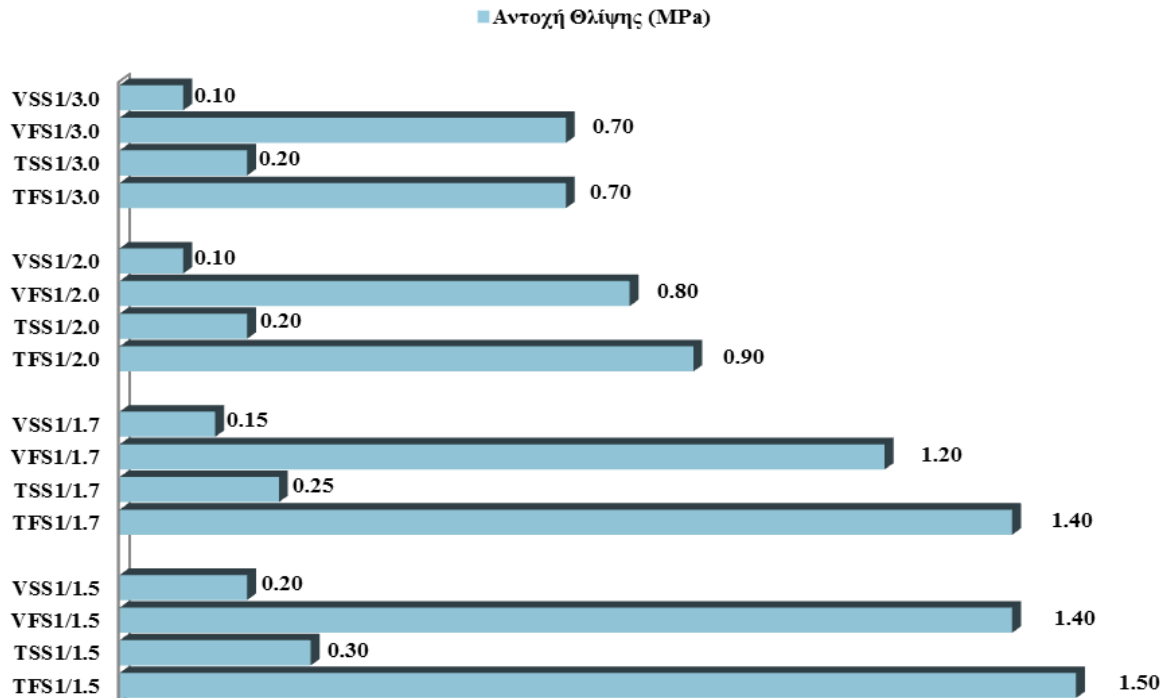
ΣΧΗΜΑ VIII.39: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ

VIII.3.2.5 Αντοχή Θλίψης

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μετρήσεις αντοχών σε θλίψη κατά την επεξεργασία των δύο οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση της ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και της σκωρίας χαλυβουργίας. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ VIII.40.

Απόβλητο Βυρσοδεψείου – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας. Μόνο στα συστήματα με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας παρατηρήθηκαν τιμές μεγαλύτερες του 1 MPa. Οι παρεμποδίσεις σχηματισμού προϊόντων δέσμευσης SO_4^{2-} που εκδηλώνονται κατά τη στερεοποίηση του αποβλήτου βυρσοδεψείου συνδέονται με τις μικρότερες αντοχές. Σημαντικά μειωμένες είναι οι τιμές στα συστήματα στερεοποίησης σκωρίας. Η απουσία ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου βυρσοδεψείου φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στις αντοχές των τελικών στερεών. Σύμφωνα με σχετικούς διεθνείς κανονισμούς, μόνο οι τιμές των συστημάτων στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης των στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους ταφής.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Ιπτάμενη Τέφρα & Σκωρία Χαλυβουργίας. Τιμές αντοχής σε θλίψη μεγαλύτερες του 1 MPa παρατηρούνται μόνο για τα τελικά στερεά των συστημάτων στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα με τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες αρχικού υλικού. Η έντονη παρουσία ετρινγκίτη και γύψου στα συστήματα στερεοποίησης με τις μεγαλύτερες ποσότητες υλικού συνδέονται με τις μεγαλύτερες τιμές αντοχών. Στα συστήματα σκωρίας, η περιορισμένη παρουσία τους συνοδεύεται από τις μικρές αντοχές των τελικών στερεών. Μόνο οι τιμές των συστημάτων στερεοποίησης με ιπτάμενη τέφρα ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης των στερεοποιημένων αποβλήτων σε χώρους ταφής, σύμφωνα με σχετικούς αμερικάνικους και βρετανικούς κανονισμούς.



ΣΧΗΜΑ VIII.40: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ & ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ – ΑΝΤΟΧΗ ΘΛΙΨΗΣ

VIII.3.2.6 Μελέτη Κινητικότητας Ιόντων

Η εξέταση της εξέλιξης των μηχανισμών συγκράτησης και εκπλυσιμότητας των θεικών ιόντων για τα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου βυρσοδεψείου και του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης δεν πραγματοποιήθηκαν. Αιτία ήταν οι τιμές κάποιων παραμέτρων τόσο στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας όσο και στα συστήματα σκωρίας που κρίθηκαν απαγορευτικές σε σχέση με την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της συγκεκριμένης μεθοδολογίας στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».

Συγκεκριμένα, στα συστήματα στερεοποίησης του αποβλήτου βυρσοδεψείου με ιπτάμενη τέφρα οι χρόνοι στερεοποίησης θεωρήθηκαν αρκετά μεγάλοι (>13 ημέρες), ενώ σημαντική ήταν η αύξηση βάρους των τελικών στερεών (>30 %). Στα συστήματα σκωρίας, οι χρόνοι στερεοποίησης ήταν ακόμη μεγαλύτεροι (>14 ημέρες) και οι τιμές αντοχών σε θλίψη διατηρήθηκαν σε χαμηλά επίπεδα (< 0,30 MPa). Αναφορικά με το απόβλητο παραγωγής αιθανόλης, οι χρόνοι στερεοποίησης στα συστήματα τόσο ιπτάμενης τέφρας (>16 ημέρες) όσο και σκωρίας (>17 ημέρες) ήταν οι μεγαλύτεροι μεταξύ όλων των αποβλήτων που εξετάστηκαν. Ειδικά για τα συστήματα σκωρίας, οι τιμές αντοχών σε θλίψη ήταν ιδιαίτερα μικρές (< 0,20 MPa).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ

- [1] Ahmed S.B., Tlili M.M., Amor M.B. (2008) Influence of a polyacrylate antiscalant on gypsum nucleation and growth, *Crystal Research and Technology*, Vol. 43, Issue 9, pp. 935-942
- [2] American Nuclear Society, ANSI/ANS-16.1-2003;R2008 (R=Reaffirmed): Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure, Revision of ANSI/ANS-16.1-1986, Item ID: 240249
- [3] Azimi G. , Papangelakis V.G., Dutrizac J.E. (2007) Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 260, pp. 300–315
- [4] Chrysochoou M., Dermatas D. (2006) Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 136, pp. 20–33
- [5] Coca M., Peña M., González G. (2005) Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation, *Chemosphere*, Vol. 60, pp. 1408-1415
- [6] Decloux M., Bories A., Lewandowski R., Fargues C., Mersad A., Lameloise M.L., Bonnet F., Dherbecourt B., Osuna L.N. (2002) Interest of electrodialysis to reduce potassium level in vinasses. Preliminary experiments, *Desalination*, Vol. 146, pp. 393–398
- [7] Dermatas D., Chrysochoou M., Moon D.H., Grubb D.G., Wazne M., Christodoulatos C. (2006) Ettringite-Induced Heave in Chromite Ore Processing Residue (COPR) upon Ferrous Sulfate Treatment, *Environmental Science & Technology*, Vol. 40, pp. 5786-5792
- [8] Dermatas D., Xiaoguang M. (2003) Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, *Engineering Geology*, Vol. 70, pp. 377-394
- [9] Filibeli A., Buyukkamaci N., Senol H. (2000) Solidification of tannery wastes, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 29, pp. 251–261
- [10] Glasser F.P. (1997) Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 52, pp. 151–170
- [11] Malviya R., Chaudhary R. (2006) Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B137, pp. 267–276
- [12] Mattigod SV, Westsik JH Jr., Chung CW, Lindberg MJ, Parker KE, ‘Waste acceptance testing of secondary waste forms: Cast Stone, Ceramicrete and DuraLith’, Pacific Northwest National Laboratory, Prepared for the U.S. Department of Energy, August 2011, PNNL-20632

- [13] Mike A., Acheampong M.A., Meulepasa P. J.W., Lensa P.N.L. (2010) Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 85, pp. 590–613
- [14] Papayianni I., Anastasiou E.K., An investigation of the behavior of raw calcareous fly ash in mortar mixtures, World Coal Ash Conference, May 4-7, 2009, Lexington, KY, USA
- [15] Rouff A. A., Reeder R.J., Fisher N.S. (2005) Electrolyte and pH effects on Pb(II)–calcite sorption processes: the role of the $PbCO_3(aq)$ complex, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 286, pp. 61–67
- [16] Sarla M., Pandit M., Tyagi D.K., Kapoora J.C. (2004) Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B116, pp. 49–56
- [17] Shi C. (2004) Steel Slag—Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. May/June, pp. 230-236
- [18] Solem-Tischmack J.K, McCarthy G.J., Docktor B., Eylands K.E., Thompson J.S., Hassett D.J. (1995), High-calcium coal combustion by-products: Engineering properties, ettringite formation and potential application in solidification and stabilization of selenium and boron, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 3, pp. 658-670
- [19] Sustainable Landfill Foundation, «Industrial process for hazardous waste stabilisation and solidification - Position Paper», Stabilisation of hazardous waste Working Group, <http://www.sustainablelandfillfoundation.eu/>
- [20] U.S. Environmental Protection Agency, «Prohibition on the Placement of Bulk Liquid Hazardous Waste in Landfills -Statutory Interpretive Guidance», OSWER Policy Directive #9487.00-2A, EPA/530-SW-86-016, June 11, 1986
- [21] Xiong J., He Z., Mahmooda Q., Liu D., Yang X., Islam E. (2008) Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, pp. 211–215

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- [22] 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 ΙΙ της οδηγίας 1999/31/ΕΚ, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, 16.01.2003
- [23] Σαββίδης Χ., «Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση βαρέων μετάλλων σε στερεά βιομηχανικά απόβλητα», Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 1999

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ

ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΜΟ ΠΡΟΪΟΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα αποτελέσματα των πρώτων πειραματικών δοκιμών οδήγησαν στην επιλογή της συνδυαστικής χρήσης $\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$ για την εξέταση συστημάτων επεξεργασίας διαφορετικών τύπων αποβλήτων με αρχικές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων αρκετά υψηλότερες σε σχέση με τα σχετικά νομοθετικά όρια διάθεσης, έτσι ώστε να ικανοποιείται επαρκώς η προσέγγιση «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας». Επιπλέον, προέκυψε η δυνατότητα βελτιστοποίησης της μεθόδου με την προσθήκη ενός επιπρόσθετου αντίστοιχου κύκλου επεξεργασίας νέας ποσότητας αποβλήτου, όπου το υγρό υπόλειμμα της αρχικής επεξεργασίας αντικαθιστά τη χρήση νέου διαλύματος NaOH . Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αρχικά τα στάδια της μεθοδολογίας όπως αυτά διαμορφώθηκαν τελικά. Τα συστήματα επεξεργασίας των δύο ανόργανων και των δύο οργανικών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που επιλέχθηκαν περιλαμβάνουν, όπου αυτό κρίνεται σκόπιμο, το στάδιο προεπεξεργασίας-οξειδωσης και πραγματοποιούνται υπό σταθερές συνθήκες. Ως μοναδική εξεταζόμενη μεταβλητή επιλέχθηκε η ποσότητα του προστιθέμενου NaOH , ενώ οι αναλογίες Στερεού (NaOH)/Στοιχειομετρία SO_4^{2-} που επιλέγονται είναι αντίστοιχες με τις πρώτες πειραματικές δοκιμές. Μετρήσεις πραγματοποιούνται τόσο στα υγρά όσο και στα στερεά υπολείμματα όλων των σταδίων των συστημάτων επεξεργασίας. Τα ευρήματα κρίνονται σημαντικά ως προς την αποτελεσματικότητα των μέσων επεξεργασίας στη δέσμευση θειικών ιόντων από διαφορετικούς τύπους αποβλήτων με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και ικανοποιούν τη σκοπιμότητα του σχεδιασμού της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» για τα περισσότερα από τα εξεταζόμενα απόβλητα.

ΙΧ.1 ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΧ.1.1 ΑΠΟΒΛΗΤΑ – ΜΕΣΑ & ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΧ.1.1.1 Απόβλητα

Τα ανόργανα απόβλητα παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών και τα οργανικά απόβλητα, διεργασιών βυρσοδεψίας και παραγωγής αιθανόλης, τα οποία εμφανίζουν σημαντικά μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων, αποτελούν το αντικείμενο εξέτασης του παρόντος κεφαλαίου. Ειδικά για το απόβλητο παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκε στις αρχικές δοκιμές της προσέγγισης (βλ. § VI.1.2.2), από τις οποίες προέκυψαν τα πρώτα συμπεράσματα της προσέγγισης και η τελική διαμόρφωση της εξεταζόμενης μεθοδολογίας, οι σχετικές μετρήσεις και ευρήματα παρατίθενται μαζί με το επίσης υψηλού φορτίου ανόργανο απόβλητο κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών.

ΙΧ.1.1.2 Μέσα Επεξεργασίας

Τα αποτελέσματα των πρώτων πειραματικών δοκιμών της συνδυαστικής χρήσης NaOH-Ba(OH)₂ (βλ. § VI.1.2.2) στο απόβλητο παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος οδήγησαν στην αναγνώριση τόσο της χρησιμότητας του πρώτου σταδίου επεξεργασίας (NaOH), δεδομένης της ικανοποιητικής απομείωσης της συγκέντρωσης μετάλλων χωρίς σημαντικές απομειώσεις θεικών ιόντων όσο και της αποτελεσματικότητας του δεύτερου

σταδίου ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), σε συνέχεια της σημαντικής απομείωσης της συγκέντρωσης θεικών ιόντων και του σχηματισμού ενός εν δυνάμει εκμεταλλεύσιμου προϊόντος. Ως αποτέλεσμα, τα δύο μέσα επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκαν σε αντίστοιχα συστήματα επεξεργασίας και για τα υπόλοιπα επιβαρυνόμενα απόβλητα, η εξέταση των οποίων παρουσιάζεται στο παρόν κεφάλαιο.

ΙΧ.1.1.3 Στάδια Επεξεργασίας

Η προεπεξεργασία με τη χρήση υπεροξειδίου υδρογόνου και η εξασφάλιση της μέγιστης δυνατής αρχικής διαθεσιμότητας ιόντων θείου στα υγρά απόβλητα με τη μορφή θεικών ιόντων, όπως αποδείχθηκε στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», εφαρμόζεται σε όλα τα συστήματα των αποβλήτων που εξετάζονται, προκειμένου να ευνοείται η δυνατότητα παραγωγής των μεγαλύτερων δυνατών ποσοτήτων τελικού προϊόντος.

Οι συνθήκες επεξεργασίας των αρχικών πειραματικών δοκιμών διατηρήθηκαν σταθερές (500rpm, 30min, 25°C), με τη διήθηση να αποτελεί τη μέθοδο διαχωρισμού επεξεργασμένου υγρού και στερεού υπολείμματος. Η αναλογία της ποσότητας NaOH σε σχέση με τη στοιχειομετρική ως προς τη συγκέντρωση θεικών ιόντων του κάθε υγρού αποβλήτου αποτέλεσε επίσης την κύρια μεταβλητή. Και για τα υπόλοιπα απόβλητα, εξετάστηκαν οι τρεις αναλογίες των αρχικών πειραματικών δοκιμών ((Χρησιμοποιούμενη Ποσότητα)/(Στοιχειομετρία) = 0,7, 1,0 και 1,5). Η χρήση μόνο στοιχειομετρικής ποσότητας $\text{Ba}(\text{OH})_2$ για κάθε απόβλητο εφαρμόστηκε έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα εμφάνισης μη αντιδρώντος υδροξειδίου του βαρίου στο τελικό στερεό προϊόν.

Η διαθεσιμότητα σημαντικών συγκεντρώσεων νατρίου και υδροξυλιόντων στο υγρό υπόλειμμα των συστημάτων επεξεργασίας των πρώτων πειραματικών δοκιμών (βλ. § VI.1.2.2.2) οδήγησε στην εξέταση ενός επιπρόσθετου αντίστοιχου κύκλου επεξεργασίας, κατά τον οποίο το συγκεκριμένο υπόλειμμα αντικαθιστά τη χρήση NaOH σε ένα σύστημα επεξεργασίας νέας ποσότητας κάθε αποβλήτου. Η ενδεχόμενη εξοικονόμηση μέσου επεξεργασίας που μπορεί να επιτευχθεί με αυτό τον τρόπο κρίνεται σημαντική.

Προκειμένου ο νέος κύκλος επεξεργασίας να αφορά σε συνολικούς όγκους υγρής φάσης κοινούς με τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας κρίθηκε επιθυμητή η χρήση αντίστοιχου όγκου με το διάλυμα NaOH που χρησιμοποιείται αρχικά. Αυτό θα μπορούσε να εξασφαλιστεί είτε με λήψη της συγκεκριμένης απαιτούμενης ποσότητας από το υγρό υπόλειμμα του πρώτου κύκλου επεξεργασίας ή με συμπύκνωση του υγρού υπολείμματος στον επιθυμητό όγκο. Με τον πρώτο τρόπο θα ελαττωνόταν σημαντικά η τελικά διαθέσιμη ποσότητα NaOH οδηγώντας σε μη επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος αυτού του σταδίου, το οποίο σχετίζεται με τη μέγιστη δυνατή διατήρηση θεικών ιόντων εν διαλύσει πριν την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Για αυτό το λόγο, επιλέχθηκε η συμπύκνωση του υγρού υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, η επιπλέον ενεργειακή επιβάρυνση της οποίας θεωρήθηκε ότι μπορεί να αντισταθμιστεί από την αυξημένη παραγωγή τελικού στερεού προϊόντος.

IX.2 ΕΞΕΤΑΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ

IX.2.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

IX.2.1.1 Απόβλητα Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών

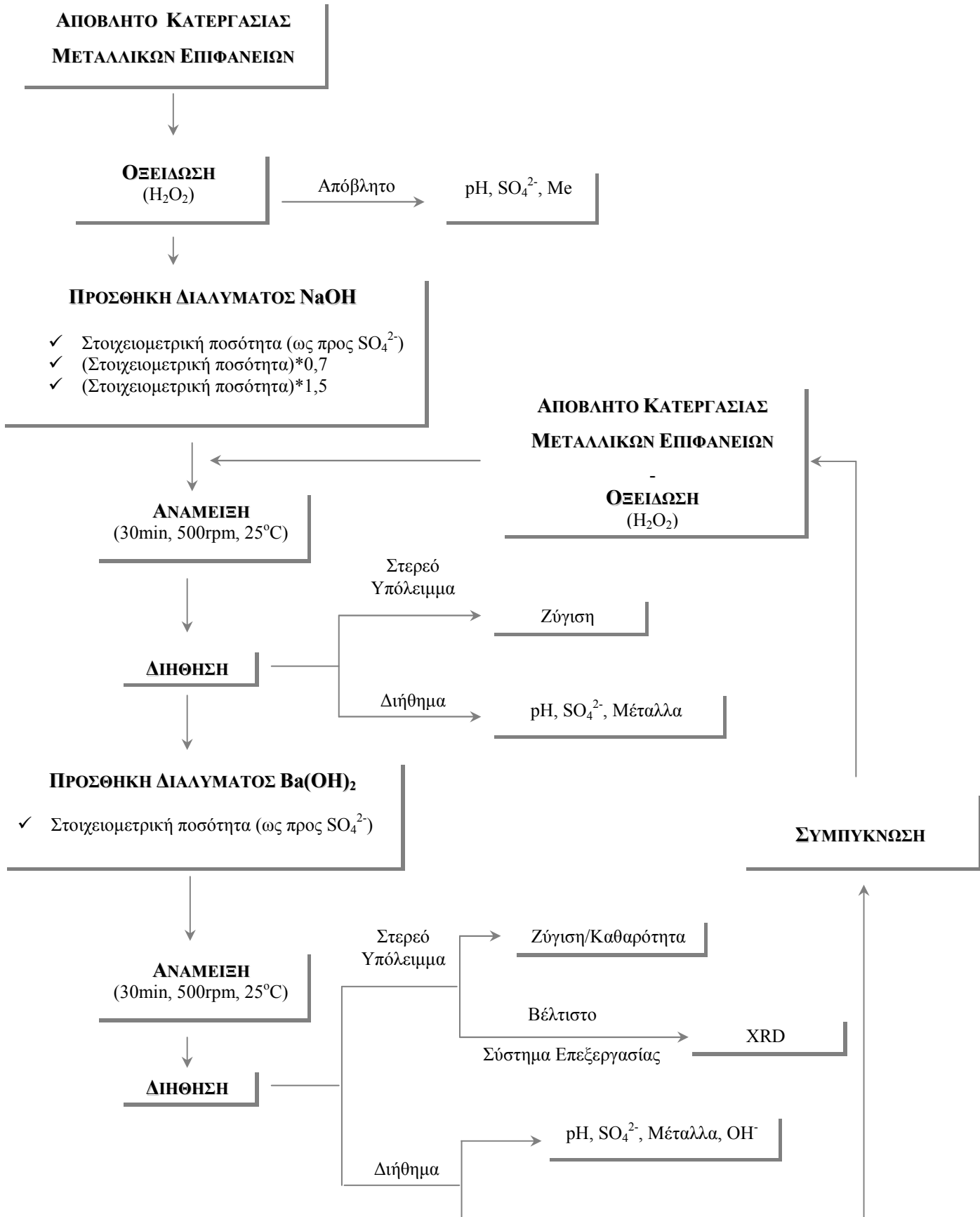
Σε συνέχεια των πρώτων πειραματικών δοκιμών για το απόβλητο παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (βλ. § VI.1.2.2), κρίθηκε επιβεβλημένη η εξέταση αντίστοιχων συστημάτων επεξεργασίας και για το δεύτερο όξινο ανόργανο απόβλητο που ήταν διαθέσιμο στην παρούσα διδακτορική διατριβή, του αποβλήτου διεργασιών απομάκρυνσης οξειδίων (απογύμνωσης) από μεταλλικές επιφάνειες με χρήση διαλύματος θεικού οξέος (Pickling). Αιτία αποτέλεσε η αυξημένη αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων, η οποία θα μπορούσε να οδηγήσει σε σημαντικές ποσότητες τελικού προϊόντος, ικανοποιώντας σε μεγαλύτερο βαθμό το πλαίσιο της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».

IX.2.1.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν (βλ. ΣΧΗΜΑ IX.1) ήταν σε πλήρη αντιστοιχία με την επεξεργασία του αποβλήτου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, προκειμένου να καταστεί εφικτή η παράλληλη μελέτη των ευρημάτων και για τα δύο απόβλητα και να γίνει περισσότερο κατανοητή η συμπεριφορά της μεθοδολογίας σε συνθήκες διαφορετικών αλλά πάντα υψηλών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων.

IX.2.1.1.2 Υγρό Απόβλητο

Χρησιμοποιήθηκε το ίδιο υγρό απόβλητο μονάδας παραγωγής σιδηρούχων μεταλλικών προϊόντων όπως και στα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία (βλ. § VII.2.1.2.2), τα κύρια χαρακτηριστικά του οποίου δίδονται ξανά στον ΠΙΝΑΚΑ IX.1.



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.1: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ – ΧΡΗΣΗ NaOH-Ba(OH)₂

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.1: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING

SO ₄ ²⁻ (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Na (mg/L)
18,450	1,48	24.250	2,30	0,18	1,81	1,14	3280,00	0,08	51,00	0,14	1200,00

ΙΧ.2.1.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H₂O₂)

Το στάδιο προεπεξεργασίας που εφαρμόστηκε στα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία (βλ. § VII.2.1.2.3) είχε οδηγήσει στην επιβεβαίωση της ύπαρξης και άλλων ενώσεων θείου (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.2) στο δείγμα του συγκεκριμένου αποβλήτου [1].

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.2: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO₄²⁻ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - H₂O₂

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H ₂ O ₂)
SO ₄ ²⁻ (g/L)	18,450	19,058

ΙΧ.2.1.1.4 Επεξεργασία – Σύστημα NaOH – Ba(OH)₂

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθόδου επεξεργασίας για την προσέγγιση «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».

ΙΧ.2.1.1.4.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Στον Πίνακα ΙΧ.3 παρουσιάζονται τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν, τα οποία αφορούν σε τρεις διαφορετικές αναλογίες NaOH σε σχέση με τη στοιχειομετρία (SO₄²⁻ αποβλήτου), καθώς και οι κωδικοποιημένες ονομασίες των δειγμάτων που προέκυψαν από κάθε κύκλο επεξεργασίας (P: Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών (Pickling), NA: Υδροξείδιο Νατρίου (NaOH), BA: Υδροξείδιο Βαρίου (Ba(OH)₂), N: Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας, A: Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.3: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING - NaOH-Ba(OH)₂

		ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ / ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ		
ΠΡΩΤΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	NaOH	0,7	1,0	1,5
	ΚΩΔΙΚΟΣ	PNAN0.7/1	PNAN1.0/1	PNAN1.5/1
	Ba(OH) ₂	1,0	1,0	1,0
	ΚΩΔΙΚΟΣ	PBAN0.7/1	PBAN1.0/1	PBAN1.5/1
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟΥ ΥΓΡΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ (ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ)	NaOH	-	-	-
	ΚΩΔΙΚΟΣ	PNAA0.7/1	PNAA1.0/1	PNAA1.5/1
	Ba(OH) ₂	1,0	1,0	1,0
	ΚΩΔΙΚΟΣ	PBAA0.7/1	PBAA1.0/1	PBAA1.5/1

IX.2.1.1.4.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO_4^{2-} / pH

Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θειικών ιόντων (EN 196.2) και pH (Hanna Instruments, pH 301) μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας ($\text{NaOH} - \text{Ba}(\text{OH})_2$) για τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.4. Παράλληλα δίδονται ξανά τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μετρήσεων για τα συστήματα του αποβλήτου συσσωρευτών που πραγματοποιήθηκαν κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές (βλ. § VI.1.2.2.2.1).

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.4: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ
($\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH**

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-} (%)		pH	ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-} (%)		pH
		ΜΕΡΙΚΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ				ΜΕΡΙΚΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ	
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	19,058	-	-	1,48	ΑΠΟΒΛΗΤΟ	15,648	-	-	1,51
PNAN0.7/1	9,859	-	-	8,11	BNAN0.7/1	8,037	-	-	9,64
PNAN1.0/1	11,535	-	-	10,14	BNAN1.0/1	10,161	-	-	12,43
PNAN1.5/1	12,034	-	-	12,62	BNAN1.5/1	10,383	-	-	12,90
PBAN0.7/1	1,924	80,48	89,90	12,76	BBAN0.7/1	1,631	79,71	89,57	12,75
PBAN1.0/1	2,376	79,40	87,53	12,91	BBAN1.0/1	2,104	79,29	86,55	12,83
PBAN1.5/1	2,767	77,01	85,48	13,04	BBAN1.5/1	2,691	74,08	82,80	13,01

Η συγκέντρωση SO_4^{2-} των συστημάτων επεξεργασίας αναμένεται να ανέρχεται σε 12,705 g/L πριν την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.5). Όπως και στα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου συσσωρευτών, παρατηρείται απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} και μάλιστα αντίστοιχου βαθμού (22%) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα NaOH (PNAN0.7/1). Αυξανόμενη της ποσότητας NaOH επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διαθεσιμότητα SO_4^{2-} πριν την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$, η οποία πλησιάζει σημαντικά τη θεωρητικά αναμενόμενη συγκέντρωση μόνο στο σύστημα PNAN1.5/1.

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.5: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ
($\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$) - ΠΡΟΣΘΗΚΗ NaOH – ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ SO_4^{2-}**

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)		ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-} (%)
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΗ	
PNAN0.7/1	9,859	12,705	22,40
PNAN1.0/1	11,535		9,21
PNAN1.5/1	12,034		5,28
BNAN0.7/1	8,037	10,432	22,96
BNAN1.0/1	10,161		2,60
BNAN1.5/1	10,383		0,47

Ο πολύ όξινος χαρακτήρας του πιο επιβαρυσμένου αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών αναιρείται άμεσα με την προσθήκη NaOH, με τα συστήματα επεξεργασίας να εμφανίζουν σταδιακά ισχυρά αλκαλικές τιμές (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.4).

Η προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂ οδηγεί σε σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων στα τρία συστήματα, υποδηλώνοντας την εκτεταμένη απομείωση της συγκέντρωσης SO₄²⁻ που παρέμειναν σε διάλυση μετά την προσθήκη NaOH. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO₄²⁻ τείνουν προς τις σχετικές οριακές τιμές που υπαγορεύονται από τη νομοθεσία (βλ. § 1.3.1 & § 1.3.2) στα συστήματα μικρότερης προσθήκης NaOH. Η απομείωση της συγκέντρωσης SO₄²⁻ που επιτυγχάνεται με την προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂ από το πρώτο στάδιο στο δεύτερο βρίσκεται στα επίπεδα του 77-81% και δεν διαφέρει σημαντικά από τις αντίστοιχες τιμές στα συστήματα του αποβλήτου συσσωρευτών. Αντίστοιχα ποσοστά για τη συνολική απομείωση σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων του αποβλήτου παρατηρούνται και για τα δύο απόβλητα.

Η αναμενόμενη περαιτέρω αύξηση του pH με την προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂ παρατηρείται σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας.

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θεικών ιόντων (EN 196.2) και pH (Hanna Instruments, pH 301), μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας για τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.6. Παράλληλα δίδονται τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μετρήσεων στα συστήματα του αποβλήτου συσσωρευτών, δεδομένου ότι ο δεύτερος κύκλος επεξεργασίας δεν είχε συμπεριληφθεί στις πρώτες πειραματικές δοκιμές.

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.6: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ
(NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ / ΤΙΜΕΣ PH**

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)	ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (%)		PH	ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)	ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (%)		PH
		ΜΕΡΙΚΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ				ΜΕΡΙΚΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ	
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	19,058	-	-	1,48	ΑΠΟΒΛΗΤΟ	15,648	-	-	1,51
PNAΑ0.7/1	8,213	-	-	2,97	BNAA0.7/1	10,647	-	-	2,84
PNAΑ1.0/1	6,487	-	-	3,26	BNAA1.0/1	10,408	-	-	3,50
PNAΑ1.5/1	5,393	-	-	9,22	BNAA1.5/1	8,615	-	-	11,63
PBAΑ0.7/1	1,403	82,92	92,64	12,69	BBAA0.7/1	1,415	86,71	90,96	12,26
PBAΑ1.0/1	1,714	73,56	91,01	12,76	BBAA1.0/1	1,970	81,07	87,41	12,68
PBAΑ1.5/1	2,689	50,14	85,89	12,83	BBAA1.5/1	2,336	72,88	85,07	12,80

Η αναμενόμενη συγκέντρωση θεικών ιόντων, σε συνέχεια της προσθήκης του συμπυκνωμένου υγρού υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας διαφοροποιείται σε κάθε σύστημα (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.7), λόγω των διαφορετικών συγκεντρώσεων SO₄²⁻ στα αντίστοιχα υπολείμματα που υφίστανται συμπύκνωση πριν τη χρησιμοποίησή τους.

Στα συστήματα επεξεργασίας του αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών παρατηρείται σημαντική απομείωση της συγκέντρωσης SO₄²⁻, η οποία είναι μεγαλύτερη από 40% στο σύστημα με τη χρήση της μικρότερης αρχικά ποσότητας NaOH (PNAΑ0.7/1) και υπερβαίνει το 65% στο σύστημα PNAΑ1.5/1. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO₄²⁻ κατά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.4) επιβεβαιώνουν τη μεγαλύτερη διαθεσιμότητά τους στο σύστημα PBAΑ1.5/1. Η αυξημένη παρουσία τους οδηγεί αναπόφευκτα σε αντίστοιχα αυξημένη απομείωση της συγκέντρωσης SO₄²⁻, πιθανότατα λόγω της παρουσίας ιόντων βαρίου των υπολειμμάτων του πρώτου κύκλου, κατά την χρησιμοποίηση του υγρού υπολείμματος (PNAΑ1.5/1) έναντι των άλλων δύο συστημάτων

(PNAA1.0/1, PNAA0.7/1). Επιπρόσθετα, η επάρκεια των ιόντων νατρίου για τη διατήρηση των θεικών ιόντων τόσο της νέας ποσότητας αποβλήτου όσο και του υγρού υπολείμματος που προστίθεται αναμένεται μικρότερη σε σχέση με την ενδεχόμενη χρήση νέου διαλύματος NaOH. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να ευνοήσει τη δέσμευση SO_4^{2-} και με τη μορφή θεικών αλάτων των μετάλλων που τροφοδοτούνται στο σύστημα με τη νέα ποσότητα αποβλήτου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.7: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ - ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-}

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)		ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-} (%)
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΗ	
PNAA0.7/1	8,213	14,629	43,86
PNAA1.0/1	6,487	15,081	56,99
PNAA1.5/1	5,393	15,472	65,14
BNAA0.7/1	10,647	11,656	8,65
BNAA1.0/1	10,408	12,010	13,34
BNAA1.5/1	8,615	12,450	30,80

Σε αντίθεση με τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας, ο λιγότερο αλκαλικός χαρακτήρας του υγρού υπολείμματος που χρησιμοποιείται στο δεύτερο κύκλο επεξεργασίας, σε σχέση με την περίπτωση ενός διαλύματος NaOH (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.6) δεν επιτρέπει την εμφάνιση αλκαλικών τιμών pH στα συστήματα επεξεργασίας, εκτός από τα συστήματα PNAA1.5/1 και BNAA1.5/1. Οι σημαντικές απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} κατά την προσθήκη του υγρού υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας διαμορφώνουν στη συνέχεια συνθήκες σημαντικής περίσσειας Ba(OH)₂, η ποσότητα του οποίου καθορίζεται από τη στοιχειομετρία σε σχέση με τα SO_4^{2-} του αποβλήτου.

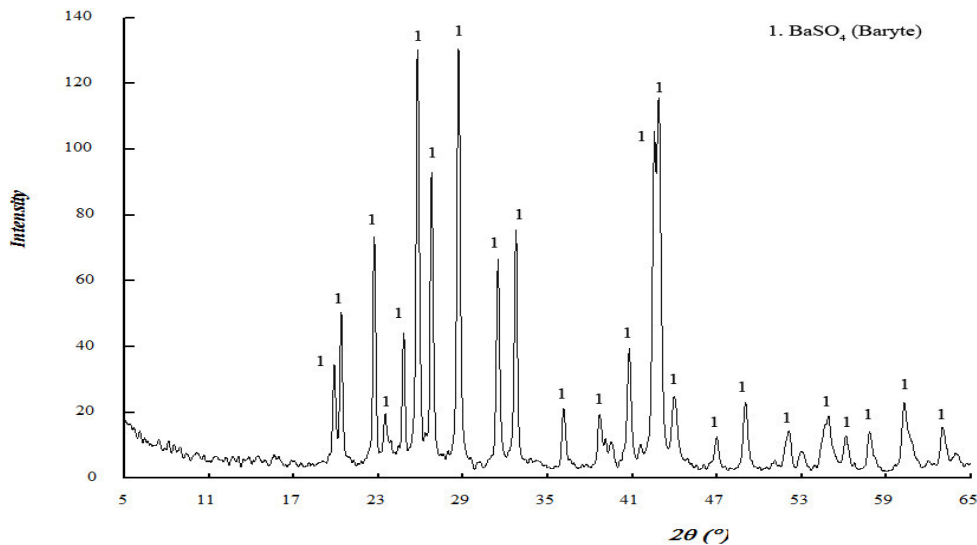
Η απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} που επιτυγχάνεται στα συστήματα του αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών με την προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂ μόλις που ξεπερνά το 50% στο σύστημα PBAA1.5/1 και πλησιάζει το 74% στο σύστημα PBAA0.7/1 και το 83% στο σύστημα PBAA1.5/1 (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.7). Στο απόβλητο συσσωρευτών οι αντίστοιχες τιμές είναι 73% (BBAA1.5/1), 81% (BBAA0.7/1) και 87% (BBAA1.5/1).

Οι τελικές τιμές pH είναι μικρότερες σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, σε συνέχεια των μικρότερων τιμών που επιτεύχθηκαν κατά την προσθήκη του υγρού υπολείμματος συγκριτικά με την προσθήκη NaOH του πρώτου κύκλου επεξεργασίας.

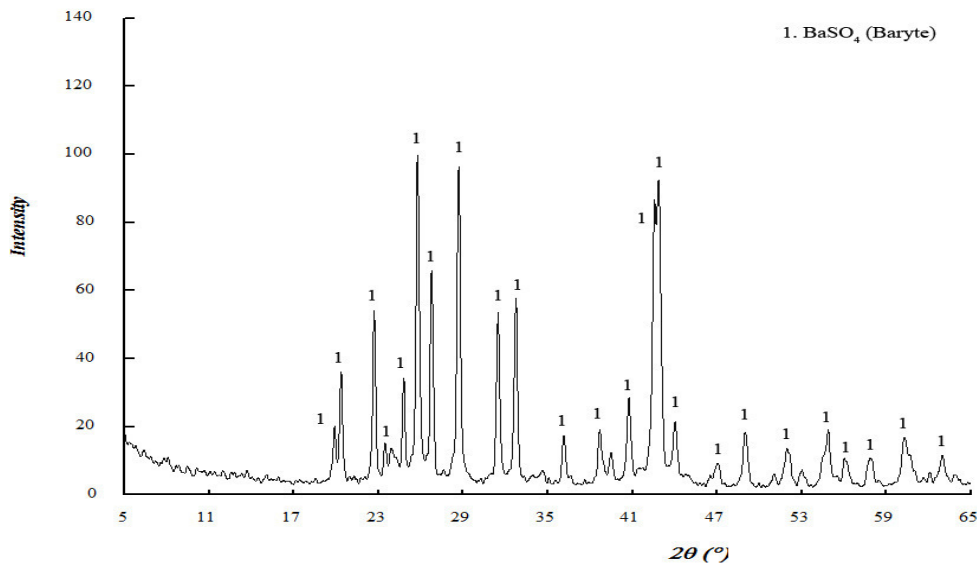
ΙΧ.2.1.1.4.3 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων που παράγονται στα δύο στάδια των δύο κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών και του αποβλήτου συσσωρευτών περιορίστηκε σε εκείνο το σύστημα επεξεργασίας στην εξέλιξη του οποίου επιτεύχθηκαν οι μικρότερες και νομοθετικά επιτρεπτές τελικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων κατά τους δύο κύκλους επεξεργασίας. Και για τα δύο απόβλητα το σύστημα με την μικρότερη χρησιμοποιούμενη ποσότητα προστιθέμενου NaOH ικανοποίησε την παραπάνω συνθήκη. Δεδομένου ότι ο δεύτερος κύκλος επεξεργασίας για τα συγκεκριμένα συστήματα συνδέθηκε με την πιθανότητα εμφάνισης αυξημένων προσμίξεων

βαρέων μετάλλων στα τελικά στερεά, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ο βαθμός αποτύπωσης αυτού του ενδεχόμενου στα διαγράμματα ορυκτολογικής σύστασης.



ΣΧΗΜΑ IX.2: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING (NaOH-Ba(OH)_2)-
ΡΒΑΝ0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ IX.3: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH-Ba(OH)_2)-
ΒΒΑΝ0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

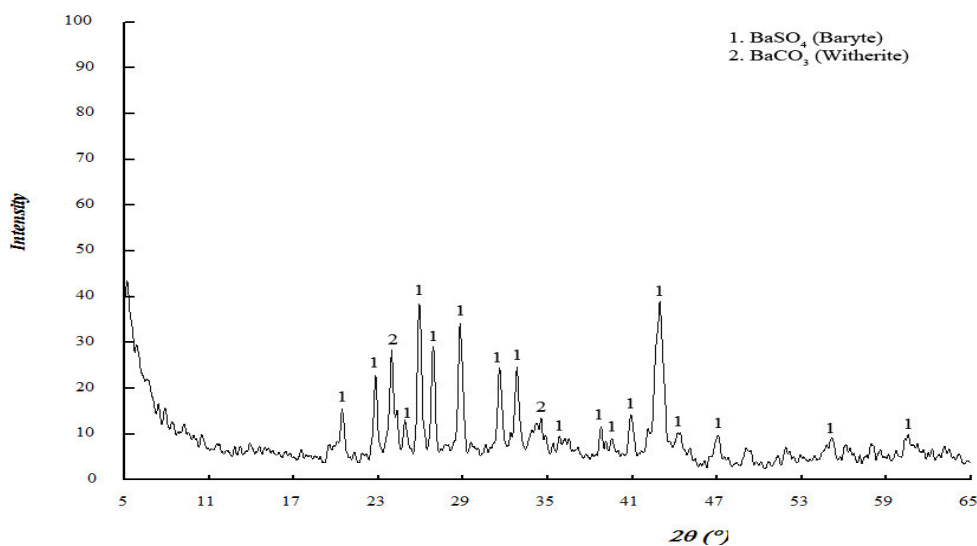
Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων του σταδίου της προσθήκης του NaOH (ΡΝΑΝ0.7/1 και ΒΝΑΝ0.7/1) δεν ήταν εφικτή λόγω της πολύ μικρής ποσότητας στερεού υπολείμματος που παράχθηκε, η οποία δεν ήταν αρκετή για τη διεξαγωγή της. Η εξέταση ήταν εφικτή για τα στερεά υπολείμματα του δεύτερου σταδίου (βλ. ΣΧΗΜΑ IX.2 και ΣΧΗΜΑ IX.3), μετά την προσθήκη του Ba(OH)_2 (ΡΒΑΝ0.7/1 και ΒΒΑΝ0.7/1) και πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ. Και για τα δύο απόβλητα, παρατηρείται δέσμευση SO_4^{2-} μέσω μηχανισμού καταβύθισης με αποκλειστική εμφάνιση θειικού βαρίου (BaSO_4 - Baryte).

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολειμματος. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων του πρώτου σταδίου (PNAA0.7/1 και BNAA0.7/1) ήταν εφικτή και πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.4 και ΣΧΗΜΑ ΙΧ.5).

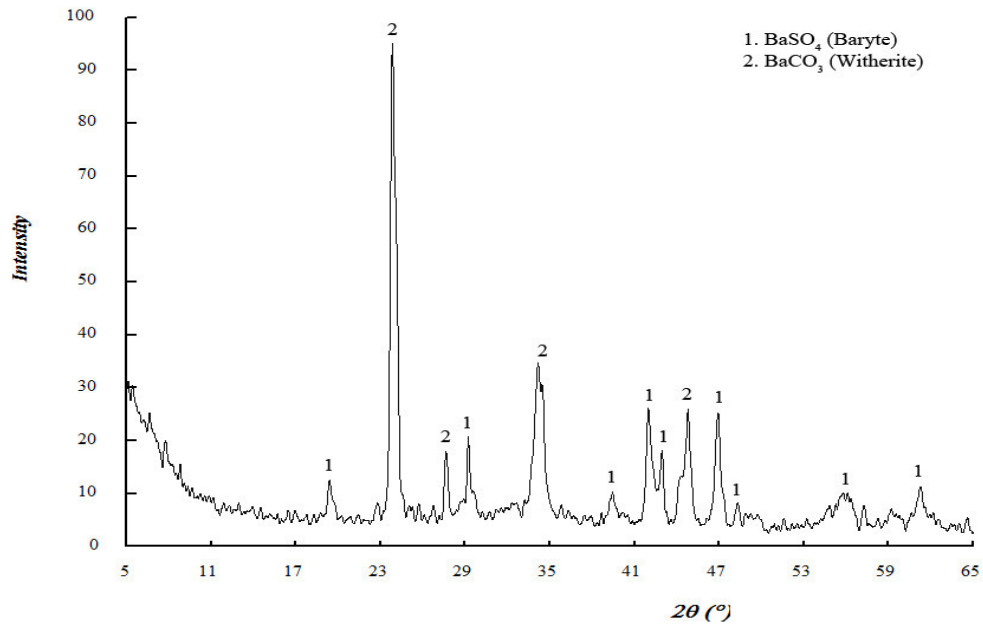
Η παρουσία ιόντων βαρίου που δεν συμμετείχαν στο σχηματισμό θειικού βαρίου κατά τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας οδηγούν στις απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} που παρατηρήθηκαν. Επιπρόσθετα, παρατηρείται δέσμευση ανθρακικών ιόντων και σχηματισμός ανθρακικού βαρίου (BaCO_3 - Witherite) και στα δύο απόβλητα, πιο έντονα στο σύστημα επεξεργασίας του αποβλήτου συσσωρευτών (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.5). Η παρουσία ανθρακικών ιόντων στα δύο απόβλητα μπορεί να αποδοθεί κυρίως στη χρήση νερού τόσο κατά το πλύσιμο των συσσωρευτών που λαμβάνει χώρα μετά την ολοκλήρωση του σταδίου της φόρτισης (βλ. § Π.1.1.3.5) όσο και, σε μικρότερο βαθμό, κατά τον υδατικό καθαρισμό (βλ. § Π.1.2.4.1) που αποτελεί στάδιο προκατεργασίας μεταλλικών επιφανειών. Η παρουσία των ανθρακικών ιόντων στα δύο απόβλητα και των ιόντων βαρίου ευνοεί το σχηματισμό του δυσδιάλυτου BaCO_3 ($K_{sp}=2,58 \cdot 10^{-9}$), πιθανότατα αποτρέποντας την ανεπιθύμητη εμφάνιση προσμίξεων BaCO_3 στο τελικό στερεό προϊόν του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας [3].

Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων του δεύτερου σταδίου (PBAA0.7/1 και BBAA0.7/1) με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ, δεν οδηγεί σε σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με το αντίστοιχο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας ως προς τους μηχανισμούς δέσμευσης των SO_4^{2-} (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.6 και ΣΧΗΜΑ ΙΧ.7).

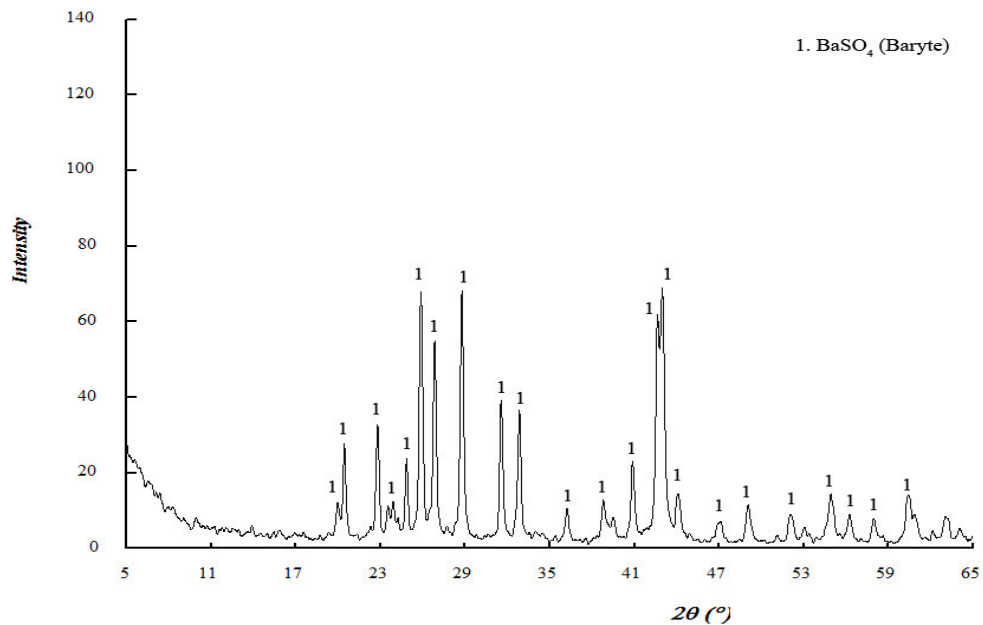
Παρατηρείται αποκλειστική εμφάνιση θειικού βαρίου (BaSO_4 - Baryte). Η απομάκρυνση ανθρακικών ιόντων που παρατηρήθηκε στο πρώτο στάδιο φαίνεται να λειτουργεί ευεργετικά στο δεύτερο στάδιο, δεδομένης της απουσίας BaCO_3 (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.6 και ΣΧΗΜΑ ΙΧ.7), υποδηλώνοντας την ελαχιστοποίηση ανεπιθύμητων προσμίξεων στο τελικό στερεό της επεξεργασίας.



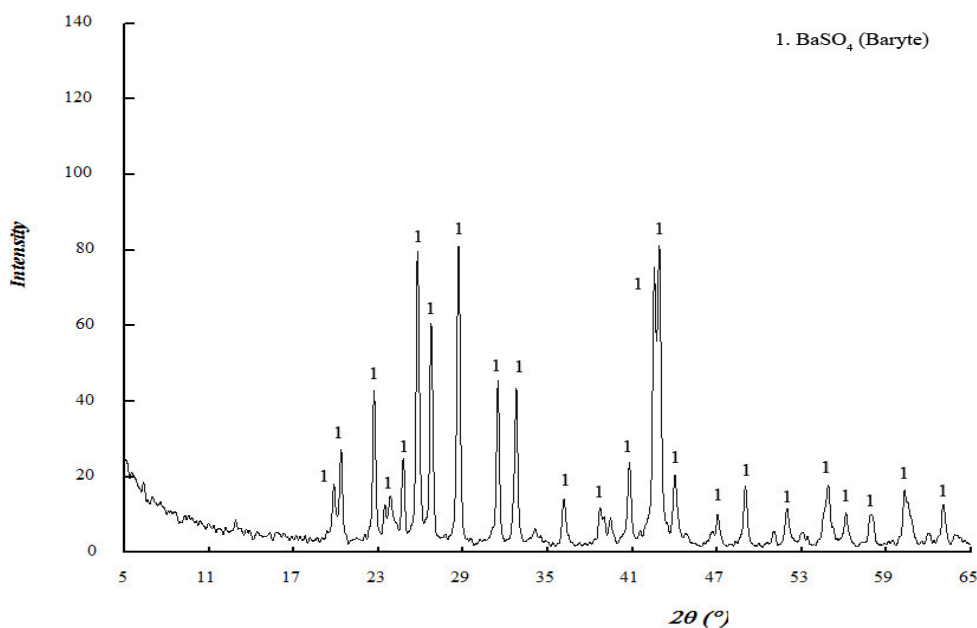
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.4: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING (NaOH-Ba(OH)_2) - PNAA0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.5: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΒΝΑΑ0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.6: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ PICKLING (NaOH-Ba(OH)₂) - ΡΒΑΑ0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.7: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΒΒΑΑ0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

ΙΧ.2.1.1.4.4 Υγρό Υπόλειμμα - Na⁺

Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας - Na⁺. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιόντων νατρίου (prEN 13657) μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας για τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.8, μαζί με τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μετρήσεων για τα συστήματα του αποβλήτου συσσωρευτών που πραγματοποιήθηκαν κατά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές (βλ. § VI.1.2.2.2.1 και § VI.1.2.2.2.2). Παράλληλα δίδεται και η συγκέντρωση ιόντων νατρίου που απαιτείται στο προς συμπύκνωση υπόλειμμα για τη διατήρηση σε διάλυση των θεικών ιόντων του νέου δείγματος αποβλήτου στο δεύτερο κύκλο επεξεργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.8: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na⁺

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na ⁺ (mg/L)	
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ
PBAN0.7/1	1267	2282
PBAN1.0/1	1633	
PBAN1.5/1	1733	
BBAN0.7/1	1740	1875
BBAN1.0/1	1760	
BBAN1.5/1	1840	

Οι συγκεντρώσεις στα συστήματα των δύο αποβλήτων με τη μεγαλύτερη προσθήκη NaOH (PBAN1.5/1 και BBAN1.5/1) δεν απέχουν σημαντικά από τις αντίστοιχες απαιτούμενες συγκεντρώσεις για τη διεξαγωγή του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας. Για τα συστήματα PBAN0.7/1 και BBAN0.7/1, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν, αν και μικρότερες, δεν κρίνονται απαγορευτικές ως προς την περαιτέρω εξέτασή τους.

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπόλειμματος - Na⁺. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιόντων νατρίου (prEN 13657) μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας (Συμπυκνωμένο Υγρό Υπόλειμμα - Ba(OH)₂) για τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.9, μαζί με τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μετρήσεων για τα συστήματα του αποβλήτου συσσωρευτών που πραγματοποιήθηκαν και τα οποία δεν είχαν συμπεριληφθεί στις πρώτες πειραματικές δοκιμές. Παράλληλα δίδεται και η συγκέντρωση ιόντων νατρίου που απαιτείται στο προς συμπύκνωση υπόλειμμα για τη διατήρηση σε διάλυση των θεικών ιόντων ενός νέου δείγματος αποβλήτου σε ενδεχόμενο τρίτο κύκλο επεξεργασίας.

Κατά την ολοκλήρωση του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας στα συστήματα και των δύο ανόργανων αποβλήτων, οι συγκεντρώσεις νατρίου είναι μειωμένες σε σχέση με τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας. Επιπλέον, απέχουν σημαντικά από τις αντίστοιχες απαιτούμενες συγκεντρώσεις για τη διεξαγωγή ενός τρίτου κύκλου επεξεργασίας, καθιστώντας ενδεχόμενη διεξαγωγή του μη αποτελεσματική.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.9: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na⁺

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na ⁺ (mg/L)	
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ
PBAA0.7/1	890	2282
PBAA1.0/1	967	
PBAA1.5/1	977	
BBAA0.7/1	960	1875
BBAA1.0/1	960	
BBAA1.5/1	970	

ΙΧ.2.1.1.4.5 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας. Οι αλκαλικές τιμές pH που παρατηρούνται κατά την αρχική προσθήκη του διαλύματος NaOH αποδεικνύεται ότι ευνοούν την καταβύθιση των περιεχόμενων στο απόβλητο μετάλλων με τη μορφή υδροξειδίων, οδηγώντας σε πολύ μεγάλες απομειώσεις των συγκεντρώσεών τους (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.10). Ακόμα και στην περίπτωση του πολύ υψηλής αρχικής συγκέντρωσης σιδήρου, η απομείωση που επιτυγχάνεται υπερβαίνει το 99%.

Η προσθήκη του Ba(OH)₂ και η επιβολή ακόμα πιο αλκαλικών συνθηκών συνοδεύεται από περαιτέρω μείωση των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων μετάλλων. Οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μετάλλων βρίσκονται εντός των σχετικών νομοθετικών ορίων διάθεσης υγρών αποβλήτων. Λόγω της αποτελεσματικότητας του πρώτου σταδίου (NaOH), οι μικρές απομειώσεις στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων αποτρέπουν το ενδεχόμενο ανεπιθύμητων προσμίξεων στο τελικό στερεό προϊόν, σε συμφωνία με τον αρχικό σχεδιασμό των συστημάτων επεξεργασίας.

Οι συγκεντρώσεις υδροξυλιόντων (Φαινολοφθαλείνη, HCl 0,1N) στο προς συμπύκνωση υπολείμμα κρίνονται επαρκείς (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.10) για τη διεξαγωγή του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.10: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	OH ⁻ (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ PICKLING	1,48	2,30	0,18	1,81	1,14	3280,00	0,08	51,00	0,14	-
PNAN0.7/1	8,11	0,15	0,04	0,17	0,10	7,00	0,03	2,00	0,03	-
PNAN1.0/1	10,14	0,12	0,01	0,18	0,06	1,69	0,02	0,62	0,04	-
PNAN1.5/1	12,62	0,15	0,04	0,21	0,08	1,04	0,04	0,03	0,05	-
PBAN0.7/1	12,76	0,07	0,01	0,02	0,04	0,17	0,02	0,02	0,02	1292
PBAN1.0/1	12,91	0,07	0,02	0,03	0,06	0,23	0,01	0,01	0,03	1530
PBAN1.5/1	13,04	0,11	0,02	0,05	0,06	0,32	0,02	0,01	0,03	2156
ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ	1,51	1,90	6,50	0,80	47,00	455,00	0,14	0,50	23,50	-
BNAN0.7/1	9,64	0,10	0,08	0,11	0,03	0,15	0,05	0,02	0,03	-
BNAN1.0/1	12,43	0,11	0,10	0,17	0,06	1,33	0,02	0,05	0,13	-
BNAN1.5/1	12,90	0,11	0,43	0,23	1,21	0,85	0,02	0,08	0,21	-
BBAN0.7/1	12,75	0,03	0,08	0,01	0,07	0,07	0,01	0,01	0,02	1286
BBAN1.0/1	12,83	0,04	0,13	0,01	0,23	0,07	0,01	0,01	0,05	1496
BBAN1.5/1	13,01	0,04	0,24	0,06	0,95	0,11	0,01	0,01	0,05	2040

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος. Οι σημαντικά χαμηλότερες τιμές pH και συγκεκριμένα οι όξινες τιμές που παρατηρούνται κατά την προσθήκη των συμπυκνωμένων υπολειμμάτων του πρώτου κύκλου επεξεργασίας για τα συστήματα PNAA0.7/1, PNAA1.0/1, BNAA0.7/1 και BNAA1.0/1 δυσχεραίνουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων με τις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις στα δύο απόβλητα (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.11). Η εξέλιξη αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει σημείο προβληματισμού για τα συγκεκριμένα συστήματα επεξεργασίας σχετικά με την καθαρότητα του τελικού προϊόντος, δεδομένης της δέσμευσής των μετάλλων μετά την προσθήκη του Ba(OH)₂ και παρουσίας τους στο τελικό στερεό, στις αλκαλικές συνθήκες που αναμένεται να επικρατήσουν.

Πράγματι, η προσθήκη του Ba(OH)₂ και η επιβολή αλκαλικών συνθηκών συνοδεύεται από σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων του πρώτου σταδίου για τα εξεταζόμενα μέταλλα. Αν και τίθεται υπό αμφισβήτηση η καθαρότητα του προκύπτοντος στερεού υπολείμματος για τα συστήματα με τις αυξημένες συγκεντρώσεις μετάλλων κατά το προηγούμενο στάδιο, οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μετάλλων βρίσκονται εντός των σχετικών νομοθετικών ορίων διάθεσης υγρών αποβλήτων και είναι ιδιαίτερα χαμηλές.

Οι συγκεντρώσεις υδροξυλιόντων (Φαινολοφθαλείνη, HCl 0,1N) είναι (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.11) σημαντικά μειωμένες σε σχέση με το αντίστοιχο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.10). Το γεγονός αυτό θα οδηγούσε σε ακόμη μικρότερης έκτασης, ενδεχομένως απαγορευτικές, δεσμεύσεις βαρέων μετάλλων κατά το πρώτο στάδιο ενός επιπλέον (τρίτου) κύκλου επεξεργασίας (χρησιμοποίηση υγρού υπολείμματος) και περαιτέρω σε ανεπιθύμητες προσμειξίες στο στερεό προϊόν μετά την επακόλουθη προσθήκη Ba(OH)₂.

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.11: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ
(NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	OH ⁻ (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ PICKLING	1,48	2,30	0,18	1,81	1,14	3280,00	0,08	51,00	0,14	-
PNA0.7/1	2,97	1,37	0,09	1,44	1,08	708,00	0,08	28,00	0,09	-
PNA1.0/1	3,26	1,35	0,07	1,21	0,96	165,00	0,07	37,00	0,05	-
PNA1.5/1	9,22	0,13	0,03	0,37	0,05	0,19	0,01	0,03	0,01	-
PBA0.7/1	12,76	0,13	0,03	0,06	0,06	2,80	0,04	0,02	0,01	612
PBA1.0/1	12,69	0,08	0,01	0,02	0,04	0,34	0,02	0,02	0,01	850
PBA1.5/1	12,83	0,01	0,01	0,01	0,04	0,13	0,01	0,02	0,01	1156
ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ	1,51	1,90	6,50	0,80	47,00	455,00	0,14	0,50	23,50	-
BNA0.7/1	2,84	1,34	0,21	0,71	22,80	91,30	0,09	0,48	0,27	-
BNA1.0/1	3,50	0,81	0,17	0,20	3,80	32,00	0,08	0,27	0,21	-
BNA1.5/1	11,63	0,04	0,08	0,13	0,66	0,62	0,02	0,02	0,15	-
BBA0.7/1	12,26	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	612
BBA1.0/1	12,68	0,02	0,04	0,01	0,06	0,09	0,02	0,04	0,03	714
BBA1.5/1	12,80	0,03	0,07	0,01	0,12	0,13	0,02	0,04	0,11	1224

ΙΧ.2.1.1.4.6 Στερεό Υπόλειμμα – Βάρος/Καθαρότητα

Το βάρος του τελικού στερεού του δεύτερου σταδίου (μετά την προσθήκη του Ba(OH)₂) και των δύο κύκλων επεξεργασίας έναντι της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας, στη βάση της υπόθεσης ολοκληρωτικής απομείωσης των αρχικών συγκεντρώσεων SO₄²⁻ και αποκλειστικής καταβύθισης BaSO₄, αποτέλεσε παράμετρο ελέγχου της απόδοσης όλων των συστημάτων που εξετάστηκαν για τα δύο ανόργανα απόβλητα, στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας». Στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.12 δίδονται τα βάρη των τελικών στερεών και τα ποσοστά τους έναντι των θεωρητικά αναμενόμενων τιμών.

Κατά τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας, τα βάρη των τελικών στερεών σε όλα τα συστήματα του αρχικά πιο επιβαρυνμένου αποβλήτου κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών είναι μεγαλύτερα των αντίστοιχων του αποβλήτου συσσωρευτών. Συγκριτικά όμως με τη θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα θεικού βαρίου, τα ποσοστά που επιτυγχάνονται είναι οριακά μικρότερα, κυρίως λόγω των αντίστοιχων απομειώσεων της συγκέντρωσης SO₄²⁻ που παρατηρήθηκαν μετά την προσθήκη του NaOH (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.5). Επιπλέον, αυξανόμενης της ποσότητας NaOH που προστίθεται στα συστήματα επεξεργασίας σε συνδυασμό με τις μικρότερες απομειώσεις SO₄²⁻ που επιτυγχάνονται αντίστοιχα στο στάδιο αυτό, η απόδοση των συστημάτων ως προς το παραγόμενο θεικό βάριο επίσης αυξάνεται.

Οι σημαντικά μεγαλύτερες απομειώσεις της συγκέντρωσης SO₄²⁻ στο πρώτο στάδιο (χρησιμοποίηση υγρού υπολείμματος) του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.7) και η συνεπαγόμενη μικρότερη διαθεσιμότητα SO₄²⁻ πριν την προσθήκη του Ba(OH)₂ συνοδεύεται από σημαντικά μειωμένα ποσοστά τελικού στερεού προϊόντος σε σχέση με το θεωρητικά αναμενόμενο θεικό βάριο.

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.12: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ
(NaOH-Ba(OH)₂) - ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ**

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ		ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ		ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ	
	(g)	(%)*		(g)	(%)*		(g)	(%)*
PBAN0.7/1	2,655	57,40	PBAA0.7/1	2,894	52,05	PBAN0.7/1+ PBAA0.7/1	5,549	54,48
PBAN1.0/1	3,038	65,68	PBAA1.0/1	2,487	43,04	PBAN1.0/1+ PBAA1.0/1	5,525	53,10
PBAN1.5/1	3,046	65,85	PBAA1.5/1	2,389	40,03	PBAN1.5/1+ PBAA1.5/1	5,435	51,30
BBAN0.7/1	2,445	64,38	BBAA0.7/1	2,827	61,59	BBAN0.7/1+ BBAA0.7/1	5,272	62,85
BBAN1.0/1	2,547	67,06	BBAA1.0/1	2,684	55,69	BBAN1.0/1+ BBAA1.0/1	5,231	60,70
BBAN1.5/1	2,676	70,47	BBAA1.5/1	2,532	49,61	BBAN1.5/1+ BBAA1.5/1	5,208	58,51

* Ποσοστό έναντι θεωρητικά αναμενόμενης τιμής

Σε συνέχεια των παραπάνω ευρημάτων, στα συστήματα επεξεργασίας με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα NaOH (PBAN1.5/1 και BBAN1.5/1) παρατηρείται η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος, στην περίπτωση διεξαγωγής μόνο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας. Η πραγματοποίηση δεύτερου κύκλου επεξεργασίας οδηγεί στα ακριβώς αντίστροφα αποτελέσματα.

Η καθαρότητα των τελικών στερεών των δύο κύκλων επεξεργασίας προσδιορίστηκε με διαλυτοποίησή τους (ASTM D 3682–92) και μέτρηση θεικών ιόντων (EN 196.2) και ιόντων βαρίου (prEN 13657). Οι τιμές είναι πολύ υψηλές (98,90-99,00) για όλα τα συστήματα επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.13), ικανοποιώντας το σκοπό της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.13: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ PICKLING/ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ
(NaOH-Ba(OH)₂) - ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ**

ΔΕΙΓΜΑ	ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ (%)	ΔΕΙΓΜΑ	ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ (%)
PBAN0.7/1	98,95	PBAA0.7/1	98,90
PBAN1.0/1	98,97	PBAA1.0/1	98,92
PBAN1.5/1	98,99	PBAA1.5/1	98,95
BBAN0.7/1	98,96	BBAA0.7/1	98,93
BBAN1.0/1	98,98	BBAA1.0/1	98,94
BBAN1.5/1	99,00	BBAA1.5/1	98,96

IX.2.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO_4^{2-}

IX.2.2.1 Απόβλητα Διεργασιών Βυρσοδεψίας

Η εξέταση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας του διαθέσιμου οργανικού βιομηχανικού αποβλήτου μέσης συγκέντρωσης θεικών ιόντων στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», κρίθηκε επιβεβλημένη. Αυτό αποδίδεται στα μη ικανοποιητικά αποτελέσματα των μεθόδων επεξεργασίας της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» που εξετάστηκαν και συγκεκριμένα στις υψηλές τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} κατά την ολοκλήρωση των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.3.1.5.2) και στους αρκετά μεγάλους χρόνους στερεοποίησης, καθώς και στη σημαντική αύξηση βάρους και τις χαμηλές τιμές αντοχών σε θλίψη που παρατηρήθηκαν στα συστήματα στερεοποίησης (βλ. § VIII.2.3.1.4).

IX.2.2.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

Οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν (βλ. ΣΧΗΜΑ IX.8) με το απόβλητο βυρσοδεψείου ήταν σε πλήρη αντιστοιχία με την επεξεργασία των ανόργανων αποβλήτων που προηγήθηκαν, προκειμένου να καταστεί εφικτή η παράλληλη μελέτη των ευρημάτων σε συστήματα ανόργανων και οργανικών αποβλήτων και να γίνει περισσότερο κατανοητή η συμπεριφορά της μεθοδολογίας σε οργανικό περιβάλλον.

IX.2.2.1.2 Υγρό Απόβλητο

Χρησιμοποιήθηκε το ίδιο υγρό απόβλητο από το στάδιο του ασβεστερού όπως και στα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία (βλ. § VII.2.3.1.2), τα κύρια χαρακτηριστικά του οποίου δίδονται ξανά στον ΠΙΝΑΚΑ IX.14.

ΠΙΝΑΚΑΣ IX.14: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ

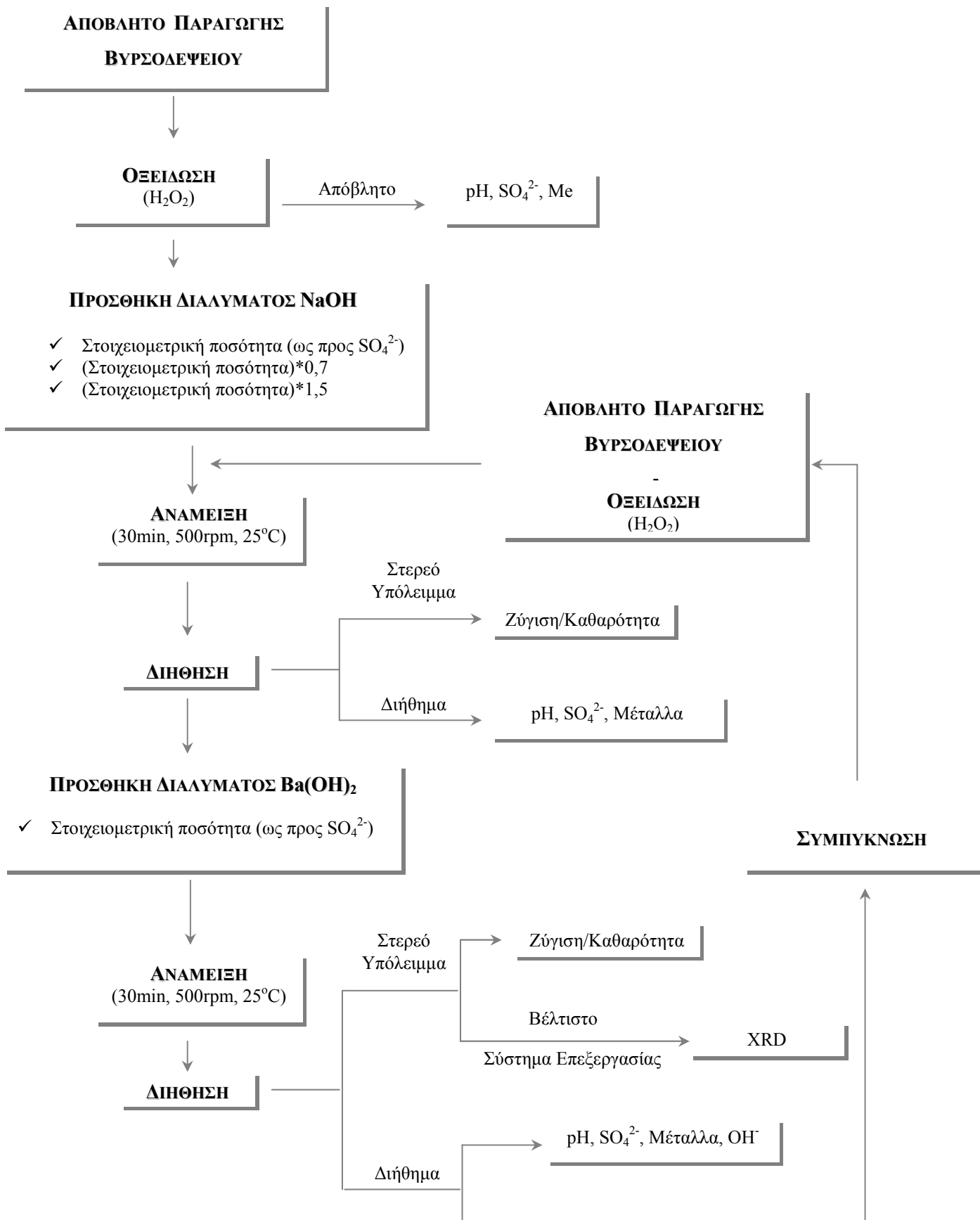
SO_4^{2-} (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
3,530	12,21	52.270	0,58	0,42	0,18	2,25	0,53	0,17	0,07	0,16

IX.2.2.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H_2O_2)

Το στάδιο προεπεξεργασίας του υγρού αποβλήτου βυρσοδεψείου που εφαρμόστηκε στα συστήματα επεξεργασίας της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. § VII.2.3.1.3) είχε οδηγήσει στην επιβεβαίωση της ύπαρξης και άλλων ενώσεων θείου στο απόβλητο (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IX.15). Η αύξηση στη συγκέντρωση των θεικών ιόντων συνοδεύτηκε και από μείωση του αρχικού pH (12,21) σε τελική τιμή 6,58.

ΠΙΝΑΚΑΣ IX.15: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - H_2O_2

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H_2O_2)
SO_4^{2-} (g/L)	3,530	11,847



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.8: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ – ΧΡΗΣΗ NaOH-Ba(OH)₂

IX.2.2.1.4 Επεξεργασία – Σύστημα NaOH – Ba(OH)₂

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο απόβλητο βυρσοδεψείου και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθόδου επεξεργασίας για την προσέγγιση «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» (βλ. ΣΧΗΜΑ IX.8).

IX.2.2.1.4.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Στον Πίνακα IX.16 παρουσιάζονται τα τρία συστήματα διαφορετικών αναλογιών NaOH σε σχέση με τη στοιχειομετρία (SO₄²⁻ αποβλήτου) που εξετάστηκαν, καθώς και οι κωδικοποιημένες ονομασίες των δειγμάτων που προέκυψαν από κάθε κύκλο επεξεργασίας (T: Βυρσοδεψείο (Tanneries), NA: Υδροξείδιο Νατρίου (NaOH), BA: Υδροξείδιο Βαρίου (Ba(OH)₂), N: Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας, A: Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος).

ΠΙΝΑΚΑΣ IX.16: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ - ΧΡΗΣΗ NaOH-Ba(OH)₂

		ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ / ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ		
ΠΡΩΤΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	NaOH	0,7	1,0	1,5
	ΚΩΔΙΚΟΣ	TNAN0.7/1	TNAN1.0/1	TNAN1.5/1
	Ba(OH) ₂	1,0	1,0	1,0
	ΚΩΔΙΚΟΣ	TBAN0.7/1	TBAN1.0/1	TBAN1.5/1
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟΥ ΥΓΡΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ (ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ)	NaOH	-	-	-
	ΚΩΔΙΚΟΣ	TNAA0.7/1	TNAA1.0/1	TNAA1.5/1
	Ba(OH) ₂	1,0	1,0	1,0
	ΚΩΔΙΚΟΣ	TBAA0.7/1	TBAA1/0/1	TBAA1.5/1

IX.2.2.1.4.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO₄²⁻ / pH

Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θεικών ιόντων (EN 196.2) και pH (Hanna Instruments, pH 301) μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (NaOH – Ba(OH)₂) για τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ IX.17.

Η συγκέντρωση θεικών ιόντων των συστημάτων επεξεργασίας αναμένεται να ανέρχεται σε 7,898 g/L πριν την προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂ (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IX.18). Παρατηρείται απομείωση της συγκέντρωσης SO₄²⁻ και μάλιστα αντίστοιχου βαθμού (22%) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα NaOH (TNAN0.7/1). Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο απόβλητο βυρσοδεψείου είναι μικρές, καθιστώντας τη σύνδεση των απωλειών SO₄²⁻ με μηχανισμούς σχηματισμού θεικών αλάτων μετάλλων περιορισμένη. Όμως, οι αυξημένες συγκεντρώσεις ασβεστίου που αναμένονται στο απόβλητο βυρσοδεψείου, λόγω της χρήσης υδράσβεστου (μαζί με θειούχο νάτριο) κατά την παραγωγική διαδικασία (βλ. § Π.2.1.3) μπορούν να δημιουργήσουν κατάλληλες συνθήκες καταβύθισης θεικού ασβεστίου (K_{sp}=4,93*10⁻⁵) [3]. Όσο αυξάνεται η προστιθέμενη ποσότητα NaOH επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διαθεσιμότητα SO₄²⁻ πριν την προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂, η οποία πλησιάζει ομοίως τη θεωρητικά αναμενόμενη συγκέντρωση μόνο στο σύστημα TNAN1.5/1.

Η τιμή pH μετά το στάδιο προεπεξεργασίας μεταπίπτει σε ισχυρά αλκαλικές τιμές με την προσθήκη NaOH σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.17).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.17: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)	ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (%)		pH
		ΜΕΡΙΚΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ	
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	11,847	-	-	6,58
TNAN0.7/1	6,129	-	-	11,79
TNAN1.0/1	7,659	-	-	12,51
TNAN1.5/1	7,890	-	-	12,83
TBAN0.7/1	1,473	75,97	87,57	12,30
TBAN1.0/1	1,954	74,49	83,51	12,57
TBAN1.5/1	2,182	72,34	81,58	13,00

Η προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂ οδηγεί σε εκτεταμένη απομείωση της συγκέντρωσης των SO₄²⁻ που παρέμειναν σε διάλυση μετά την προσθήκη NaOH, όπως αυτό υποδηλώνεται από τις σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων στα τρία συστήματα. Η απομείωση της συγκέντρωσης SO₄²⁻ που επιτυγχάνεται με την προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂ από το πρώτο στάδιο στο δεύτερο είναι 72-76%, με τη συνολική απομείωση σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων του αποβλήτου να ανέρχεται σε 81-88%. Με την προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂ παρατηρείται η αναμενόμενη περαιτέρω αύξηση του pH σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.18: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂) - NaOH - ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO₄²⁻

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)		ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (%)
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΗ	
TNAN0.7/1	6,129	7,898	22,40
TNAN1.0/1	7,659		3,02
TNAN1.5/1	7,890		0,10

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος. Οι μετρήσεις θεικών ιόντων (EN 196.2) και pH (Hanna Instruments, pH 301) που πραγματοποιήθηκαν μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας για τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.19.

Οι διαφορετικές συγκεντρώσεις SO₄²⁻ στα υπολείμματα του πρώτου κύκλου επεξεργασίας που υφίστανται συμπύκνωση πριν τη χρησιμοποίησή τους οδηγούν σε διαφοροποιήσεις της αναμενόμενης συγκέντρωσης θεικών ιόντων μετά την προσθήκη των συμπυκνωμένων υπολειμμάτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.20).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.19: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO₄²⁻ / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)	ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (%)		pH
		ΜΕΡΙΚΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ	
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	11,847	-	-	6,58
TNAA0.7/1	8,799	-	-	13,03
TNAA1.0/1	8,650	-	-	13,11
TNAA1.5/1	8,103	-	-	13,13
TBAA0.7/1	1,310	85,11	88,94	13,30
TBAA1.0/1	1,339	84,52	88,70	13,42
TBAA1.5/1	1,840	77,29	84,47	13,54

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.20: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟ ΥΓΡΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ - ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO₄²⁻

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (g/L)		ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO ₄ ²⁻ (%)
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΗ	
TNAA0.7/1	8,799	9,371	6,10
TNAA1.0/1	8,650	9,852	12,20
TNAA1.5/1	8,103	10,080	19,61

Στο σύστημα με τη χρήση της μικρότερης αρχικά ποσότητας NaOH (TNAA0.7/1) μόλις υπερβαίνει το 6%, ενώ πλησιάζει το 20% στο σύστημα TNAA1.5/1. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO₄²⁻ κατά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.19) επιβεβαιώνουν την αυξημένη παρουσία SO₄²⁻ στο σύστημα TBAN1.5/1, η οποία οδηγεί αναπόφευκτα σε αντίστοιχα αυξημένη δέσμευση SO₄²⁻, πιθανότατα λόγω της παρουσίας ιόντων βαρίου των υπολειμμάτων του πρώτου κύκλου, κατά την χρησιμοποίηση του υγρού υπολείμματος (TNAA1.5/1) έναντι των άλλων δύο συστημάτων (TNAA1.0/1, TNAA0.7/1). Η αναμενόμενη μικρότερη επάρκεια ιόντων νατρίου για τη διατήρηση των θεικών ιόντων τόσο της νέας ποσότητας αποβλήτου όσο και του υγρού υπολείμματος που προστίθεται, σε σχέση με την ενδεχόμενη χρήση νέου διαλύματος NaOH, θα μπορούσε να ευνοήσει τη δέσμευση SO₄²⁻ με τη μορφή θεικών αλάτων των μετάλλων που τροφοδοτούνται στο σύστημα με τη νέα ποσότητα αποβλήτου.

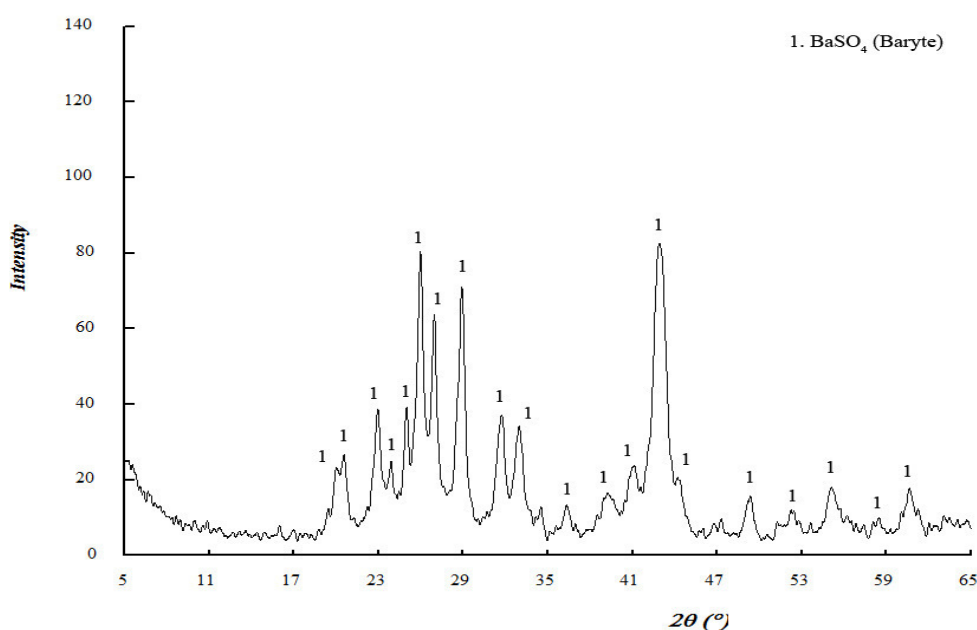
Οι σχετικά περιορισμένες απομειώσεις της συγκέντρωσης SO₄²⁻ κατά την προσθήκη του υγρού υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας δεν φαίνεται να διαμορφώνουν στη συνέχεια συνθήκες σημαντικής περίσσειας Ba(OH)₂. Η απομείωση της συγκέντρωσης SO₄²⁻ που επιτυγχάνεται με την προσθήκη του διαλύματος Ba(OH)₂ ξεπερνά το 77% στο σύστημα TBAA1.5/1 και το 85% στο σύστημα TBAA0.7/1 (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.19).

ΙΧ.2.2.1.4.3 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων που παράγονται στα δύο στάδια των δύο κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψείου περιορίστηκε

στο σύστημα επεξεργασίας όπου επιτεύχθηκαν οι μικρότερες και νομοθετικά επιτρεπτές τελικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων. Η παραπάνω συνθήκη ικανοποιήθηκε ξανά από το σύστημα με τη μικρότερη χρησιμοποιούμενη ποσότητα προστιθέμενου NaOH (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.17 & ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.19).

Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης του στερεού υπολείμματος του σταδίου της προσθήκης του NaOH (TNAN0.7/1) δεν ήταν εφικτή λόγω της πολύ μικρής ποσότητας στερεού που παράχθηκε, η οποία δεν ήταν αρκετή για τη διεξαγωγή της. Η εξέταση ήταν εφικτή για το στερεό υπόλειμμα του δεύτερου σταδίου (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.9), μετά την προσθήκη του Ba(OH)_2 (TBAN0.7/1) και πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ.



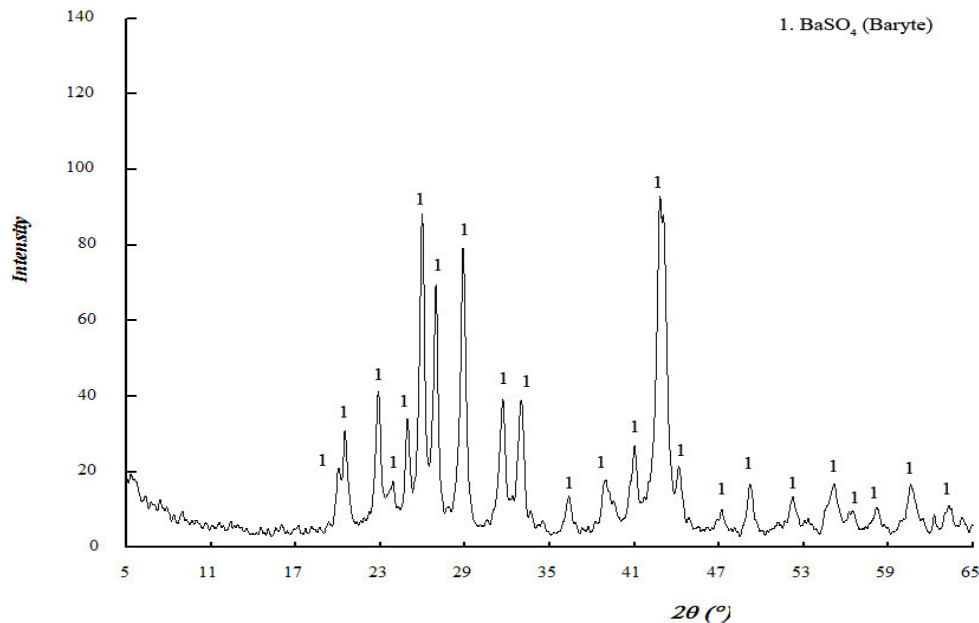
ΣΧΗΜΑ ΙΧ.9: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂)-TBAN0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Η αποκλειστική εμφάνιση θεικού βαρίου (BaSO_4 - Baryte) επιβεβαιώνει και για το απόβλητο βυρσοδεψείου τη δέσμευση SO_4^{2-} μέσω μηχανισμού καταβύθισης.

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης του στερεού υπολείμματος του πρώτου σταδίου (TNAN0.7/1) δεν ήταν εφικτή λόγω της πολύ μικρής ποσότητας στερεού που παράχθηκε.

Η μικρή απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} κατά την προσθήκη των συμπυκνωμένων υπολειμμάτων του πρώτου κύκλου επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψείου μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα δέσμευσης από ιόντα βαρίου, τα οποία δεν συμμετείχαν σε αντίστοιχους μηχανισμούς καταβύθισης κατά τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας, προς το σχηματισμό θεικού βαρίου (BaSO_4 - Baryte). Οι μεγάλες ποσότητες νερού στο στάδιο του ασβεστερού (βλ. § Π.2.1.3) μπορούν να συνδεθούν με την παρουσία ανθρακικών ιόντων και την καταβύθιση του δυσδιάλυτου ανθρακικού βαρίου ($K_{sp}=2,58 \cdot 10^{-9}$) [3].

Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης του στερεού υπολείμματος των συστημάτων του δεύτερου σταδίου (TBAA0.7/1) με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ, δεν οδηγεί σε σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με το αντίστοιχο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας ως προς τους μηχανισμούς δέσμευσης των SO_4^{2-} (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.10).



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.10: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΤΒΑΑ0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Παρατηρείται εκ νέου δέσμευση SO₄²⁻ μέσω μηχανισμού καταβύθισης με αποκλειστική εμφάνιση θεικού βαρίου (BaSO₄ - Baryte).

ΙΧ.2.2.1.4.4 Υγρό Υπόλειμμα - Na⁺

Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας - Na⁺. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιόντων νατρίου (prEN 13657) μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας για τα τρία συστήματα δίδονται στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.21. Παράλληλα δίδεται και η συγκέντρωση ιόντων νατρίου που απαιτείται στο προς συμπύκνωση υπόλειμμα για τη διατήρηση σε διάλυση των θεικών ιόντων του νέου δείγματος αποβλήτου στο δεύτερο κύκλο επεξεργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.21: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na⁺

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na ⁺ (mg/L)	
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	5520	-
ΤΒΑΝ0.7/1	2300	1892
ΤΒΑΝ1.0/1	2400	
ΤΒΑΝ1.5/1	2600	

Με δεδομένη την αρχική συγκέντρωση νατρίου στο απόβλητο και την προσθήκη NaOH, οι τελικές συγκεντρώσεις υποδηλώνουν απομείωση της συγκέντρωσης Na^+ σε όλα συστήματα επεξεργασίας. Η παρουσία οργανικών (καρβοξυλικών) οξέων έχει παρατηρηθεί κατά την εφαρμογή μεθόδων οξείδωσης σε απόβλητα βυρσοδεψείου [4]. Η αλληλεπίδρασή τους με ισχυρές βάσεις (π.χ. NaOH και $\text{Ba}(\text{OH})_2$) δεν μπορεί να αποκλειστεί στο εξεταζόμενο σύστημα επεξεργασίας. Ειδικά για την περίπτωση του βαρίου, έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία Ba^{2+} και SO_4^{2-} σε αντίστοιχο οργανικό περιβάλλον ευνοεί την καταβύθιση θεικού βαρίου έναντι του σχηματισμού οργανικών αλάτων βαρίου [7].

Με βάση τα παραπάνω, η απομείωση της συγκέντρωσης Na^+ κατά το πρώτο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (προσθήκη NaOH) μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση Na^+ με οργανικές ρίζες που προέκυψαν από το στάδιο της προεπεξεργασίας (οξείδωση). Κατά την προσθήκη $\text{Ba}(\text{OH})_2$, η συμμετοχή Ba^{2+} στη δέσμευση SO_4^{2-} ευνοείται σε σχέση με την αλληλεπίδρασή τους με οργανικές ρίζες που ενδεχομένως εξακολουθούν να είναι διαθέσιμες από το πρώτο στάδιο. Το γεγονός αυτό ευνοεί περαιτέρω δέσμευση Na^+ και το σχηματισμό οργανικών αλάτων νατρίου, οδηγώντας στη συνέχιση της απομείωσης της συγκέντρωσης Na^+ κατά το δεύτερο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας.

Οι συγκεντρώσεις σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας είναι μεγαλύτερες της απαιτούμενης συγκέντρωσης για τη διεξαγωγή του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας.

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος - Na^+ . Στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.22 δίδονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιόντων νατρίου (prEN 13657) μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας (Συμπυκνωμένο Υγρό Υπόλειμμα - $\text{Ba}(\text{OH})_2$) για τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν, μαζί με τη συγκέντρωση ιόντων νατρίου που απαιτείται στο προς συμπύκνωση υπόλειμμα για τη διατήρηση σε διάλυση των θεικών ιόντων ενός νέου δείγματος αποβλήτου σε ενδεχόμενο τρίτο κύκλο επεξεργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.22: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH - $\text{Ba}(\text{OH})_2$) - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na^+

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na^+ (mg/L)	
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	5520	-
ΤΒΑΑ0.7/1	3350	1892
ΤΒΑΑ1.0/1	3370	
ΤΒΑΑ1.5/1	3400	

Οι απομειώσεις παρουσιάζονται μικρότερες εκείνων που παρατηρήθηκαν στο αντίστοιχο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.21). Κατά την προσθήκη του συμπυκνωμένου υπολείμματος, η περιορισμένη δέσμευση SO_4^{2-} συνδέεται με περιορισμένη συμμετοχή Ba^{2+} . Η αυξημένη διαθεσιμότητά τους φαίνεται να ευνοεί τόσο τη δέσμευση ανθρακικών ιόντων προς το σχηματισμό ανθρακικού βαρίου όσο το σχηματισμό οργανικών αλάτων βαρίου. Ως αποτέλεσμα η συμμετοχή του νατρίου σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις περιορίζεται.

Η διαθεσιμότητα Na^+ κατά την ολοκλήρωση του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας αποβλήτου είναι σημαντικά αυξημένη σε σχέση με το αντίστοιχο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.21). Το γεγονός αυτό θα μπορούσε ενδεχομένως να επιτρέπει τη διατήρηση θεικών ιόντων σε διάλυση κατά το πρώτο στάδιο ενός επιπλέον (τρίτου) κύκλου επεξεργασίας (χρησιμοποίηση υγρού υπολείμματος).

IX.2.2.1.4.5 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας. Οι ισχυρά αλκαλικές τιμές pH που παρατηρούνται κατά την αρχική προσθήκη του διαλύματος NaOH ευνοούν καταβύθιση των περιεχόμενων στο απόβλητο μετάλλων με τη μορφή υδροξειδίων (ΠΙΝΑΚΑΣ IX.23).

Η προσθήκη του Ba(OH)₂ και η επιβολή ακόμα πιο αλκαλικών συνθηκών συνοδεύεται από περαιτέρω συγκρατημένη μείωση των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων μετάλλων. Οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μετάλλων παραμένουν εντός των σχετικών νομοθετικών ορίων διάθεσης υγρών αποβλήτων. Οι μικρές περαιτέρω απομειώσεις στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων ελαχιστοποιούν το ενδεχόμενο ανεπιθύμητων προσμίξεων στο τελικό στερεό προϊόν, σε συμφωνία με τον αρχικό σχεδιασμό των συστημάτων επεξεργασίας.

Οι συγκεντρώσεις υδροξυλιόντων (Φαινολοφθαλεΐνη, HCl 0,1N) στο προς συμπύκνωση υπόλειμμα κρίνονται επαρκείς για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων κατά το διεξαγωγή του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας.

**ΠΙΝΑΚΑΣ IX.23: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂)-
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	OH ⁻ (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ	6,58	0,58	0,42	0,18	2,25	0,53	0,17	0,07	0,16	-
TNAN0.7/1	11,79	0,37	0,08	0,07	0,62	0,17	0,07	0,03	0,11	-
TNAN1.0/1	12,51	0,45	0,10	0,10	0,84	0,27	0,09	0,04	0,12	-
TNAN1.5/1	12,83	0,47	0,13	0,16	1,04	0,29	0,11	0,06	0,13	-
TBAN0.7/1	12,30	0,21	0,05	0,01	0,32	0,10	0,04	0,01	0,05	595
TBAN1.0/1	12,57	0,22	0,06	0,07	0,64	0,11	0,05	0,02	0,07	785
TBAN1.5/1	13,00	0,23	0,10	0,09	0,89	0,17	0,07	0,02	0,08	945

**ΠΙΝΑΚΑΣ IX.24: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂)-
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	OH ⁻ (mg/L)
ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ	6,58	0,58	0,42	0,18	2,25	0,53	0,17	0,07	0,16	-
TNAA0.7/1	13,03	0,39	0,11	0,09	0,82	0,29	0,10	0,03	0,15	-
TNAA1.0/1	13,11	0,42	0,12	0,10	0,87	0,44	0,11	0,07	0,16	-
TNAA1.5/1	13,13	0,52	0,18	0,19	1,29	0,58	0,14	0,07	0,20	-
TBAA0.7/1	13,30	0,21	0,08	0,05	0,49	0,14	0,05	0,01	0,08	535
TBAA1.0/1	13,42	0,23	0,09	0,09	0,52	0,18	0,06	0,03	0,08	680
TBAA1.5/1	13,54	0,32	0,14	0,11	0,55	0,21	0,09	0,04	0,10	725

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος. Οι ισχυρότατα αλκαλικές συνθήκες που επικρατούν οδηγούν σε περιορισμένη μείωση των συγκεντρώσεων για τα

εξεταζόμενα μέταλλα (ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.24). Οι τελικές συγκεντρώσεις τους βρίσκονται εντός των σχετικών νομοθετικών ορίων διάθεσης υγρών αποβλήτων και είναι χαμηλές.

Οι συγκεντρώσεις υδροξυλίωντων (Φαινολοφθαλεΐνη, HCl 0,1N) δεν διαφοροποιούνται σημαντικά (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.24) σε σχέση με το αντίστοιχο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.13). Το γεγονός αυτό θα επέτρεπε τη δέσμευση των όξι υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων του αποβλήτου κατά το πρώτο στάδιο ενός επιπλέον (τρίτου) κύκλου επεξεργασίας (χρησιμοποίηση υγρού υπολείμματος).

ΙΧ.2.2.1.4.6 Στερεό Υπόλειμμα – Βάρος/Καθαρότητα

Στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» και αντίστοιχα με τα συστήματα επεξεργασίας των ανόργανων αποβλήτων, ως παράμετρος ελέγχου της απόδοσης όλων των συστημάτων που εξετάστηκαν για το απόβλητο βυρσοδεψείου επιλέχθηκε το βάρος του τελικού στερεού του δεύτερου σταδίου (μετά την προσθήκη του Ba(OH)₂) και των δύο κύκλων επεξεργασίας έναντι της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας, στη βάση της υπόθεσης ολοκληρωτικής απομείωσης των αρχικών συγκεντρώσεων SO₄²⁻ και αποκλειστικής καταβύθισης BaSO₄. Στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.25 δίδονται τα βάρη των τελικών στερεών ως ποσοστά έναντι των θεωρητικά αναμενόμενων τιμών.

Και για το απόβλητο βυρσοδεψείου, δεν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μετρήσεων βάρους για το πρώτο στάδιο των δύο κύκλων επεξεργασίας έναντι των θεωρητικά αναμενόμενων τιμών στη βάση της υπόθεσης ολοκληρωτικής καταβύθισης του συνόλου των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων στα απόβλητα με τη μορφή υδροξειδίων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.25: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ		ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ		ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ	
	(g)	(%)*		(g)	(%)*		(g)	(%)*
TBAN0.7/1	2,212	76,93	TBAA0.7/1	2,384	66,40	TBAN0.7/1+ TBAA0.7/1	4,596	71,08
TBAN1.0/1	2,252	78,32	TBAA1.0/1	2,278	59,58	TBAN1.0/1+ TBAA1.0/1	4,530	67,62
TBAN1.5/1	2,290	79,65	TBAA1.5/1	2,161	54,93	TBAN1.5/1+ TBAA1.5/1	4,451	65,37

* Ποσοστό έναντι θεωρητικά αναμενόμενης τιμής

Η απόδοση των συστημάτων ως προς το παραγόμενο θειικό βάριο αυξάνεται, αυξανόμενη της ποσότητας NaOH που προστίθεται σε συνδυασμό με τις μικρότερες απομειώσεις SO₄²⁻ που αντίστοιχα επιτυγχάνονται. Οι απομειώσεις της συγκέντρωσης SO₄²⁻ στο πρώτο στάδιο (χρησιμοποίηση υγρού υπολείμματος) του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.20) λόγω της παρουσίας των ιόντων βαρίου και η συνεπαγόμενη μειωμένη διαθεσιμότητα SO₄²⁻ πριν την προσθήκη του Ba(OH)₂ συνοδεύεται από μειωμένες παραγόμενες ποσότητες θειικού βαρίου.

Στο σύστημα επεξεργασίας με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα NaOH (TBAN1.5/1) παρατηρείται η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος, στην περίπτωση διεξαγωγής μόνο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας. Κατά την πραγματοποίηση και δεύτερου κύκλου επεξεργασίας, η συνολικά μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος παρατηρείται στο σύστημα επεξεργασίας με τη μικρότερη αρχική ποσότητα NaOH (TBAN0.7/1).

Η καθαρότητα των τελικών στερεών των δύο κύκλων επεξεργασίας προσδιορίστηκε με διαλυτοποίησή τους (ASTM D 3682-92) και μέτρηση θειικών ιόντων (EN 196.2) και ιόντων βαρίου (prEN 13657). Οι τιμές είναι ξανά πολύ υψηλές (98,95-99,00) για όλα τα

συστήματα επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.26), ικανοποιώντας εκ νέου το σκοπό της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.26: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΥΣΕΙΟΥ (NaOH-Ba(OH)₂) - ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ

ΔΕΙΓΜΑ	ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ (%)	ΔΕΙΓΜΑ	ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ (%)
TBAN0.7/1	99,00	TBAA0.7/1	98,97
TBAN1.0/1	98,98	TBAA1.0/1	98,95
TBAN1.5/1	98,95	TBAA1.5/1	98,94

ΙΧ.2.3 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΥΨΗΛΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ SO₄²⁻

ΙΧ.2.3.1 Απόβλητα Παραγωγής Αιθανόλης

Τα μη ικανοποιητικά αποτελέσματα των μεθόδων επεξεργασίας της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» που εξετάστηκαν οδήγησαν στην εξέταση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας του διαθέσιμου οργανικού βιομηχανικού αποβλήτου υψηλής συγκέντρωσης θεικών ιόντων στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας». Συγκεκριμένα, υψηλές τελικές συγκεντρώσεις SO₄²⁻ παρατηρήθηκαν κατά την ολοκλήρωση των συστημάτων επεξεργασίας με διήθηση (βλ. § VII.2.4.1.5.2), ενώ αρκετά μεγάλοι χρόνους στερεοποίησης και σχετικά χαμηλές τιμές αντοχών σε θλίψη παρατηρήθηκαν στα συστήματα στερεοποίησης (βλ. § VIII.2.4.1.4).

ΙΧ.2.3.1.1 Μέθοδος – Συστήματα Επεξεργασίας

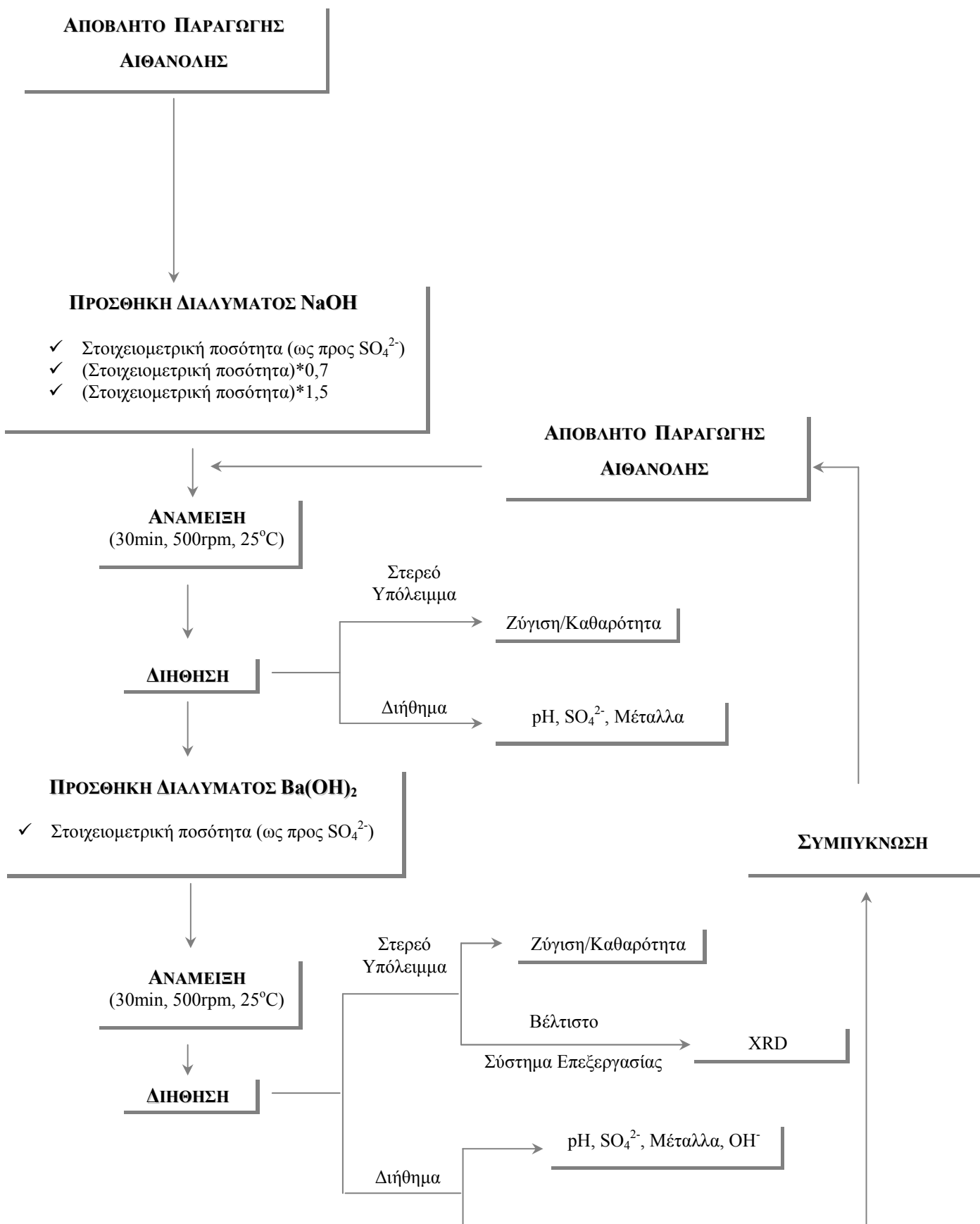
Οι πειραματικές δοκιμές (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.11) με το απόβλητο παραγωγής αιθανόλης διαφοροποιήθηκαν, σε σχέση με την επεξεργασία των αποβλήτων που προηγήθηκαν, ως προς το στάδιο της προεπεξεργασίας. Στόχο αποτέλεσε η βελτιστοποίηση της μεθόδου στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», σε συνέχεια των ευρημάτων της επεξεργασίας στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», αλλά και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του.

ΙΧ.2.3.1.2 Υγρό Απόβλητο

Χρησιμοποιήθηκε το ίδιο υγρό απόβλητο όπως και στα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα και σκωρία (βλ. § VII.2.4.1.2), τα κύρια χαρακτηριστικά του οποίου δίδονται ξανά στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.27.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.27: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

SO ₄ ²⁻ (g/L)	pH	TDS (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
8,095	4,30	94.250	1,94	0,47	0,45	3,50	19,00	0,10	3,50	0,71



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.11: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ – ΧΡΗΣΗ NaOH-Ba(OH)₂

IX.2.3.1.3 Προεπεξεργασία – Οξείδωση (H_2O_2)

Το στάδιο προεπεξεργασίας του υγρού αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης που εφαρμόστηκε στα συστήματα επεξεργασίας της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» (βλ. § VII.2.3.1.3) είχε οδηγήσει στην επιβεβαίωση της απουσίας άλλων ιόντων με βάση το θείο πέρα από τα SO_4^{2-} , ως αποτέλεσμα της χρήσης θειικού οξέος και θειικού αμμωνίου κατά την παραγωγική διαδικασία (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IX.28).

ΠΙΝΑΚΑΣ IX.28: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - H_2O_2

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (H_2O_2)
SO_4^{2-} (g/L)	8,095	8,095

Δεδομένης και της μικρής σχετικά συγκέντρωσης σιδήρου στο αρχικό απόβλητο (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IX.27), η εξασφάλιση της παρουσίας ιόντων Fe (III) μετά την εφαρμογή του σταδίου προεπεξεργασίας δεν κρίνεται ιδιαίτερα κρίσιμη σε σχέση με τη μικρή αναμενόμενη επίδραση τους στην εκδήλωση μηχανισμών δέσμευσης SO_4^{2-} . Το στάδιο προεπεξεργασίας θα μπορούσε ενδεχομένως να συνεισφέρει μόνο στη μερική ελάττωση του οργανικού φορτίου του συγκεκριμένου αποβλήτου [2].

IX.2.3.1.4 Επεξεργασία – Σύστημα $NaOH - Ba(OH)_2$

Ακολούθως παρατίθενται οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο απόβλητο παραγωγής αιθανόλης και τα αποτελέσματα των προσδιορισμών που ακολούθησαν, σύμφωνα με το σχεδιασμό της μεθόδου επεξεργασίας για την προσέγγιση «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» (βλ. ΣΧΗΜΑ IX.11).

IX.2.3.1.4.1 Συστήματα Επεξεργασίας

Στον ΠΙΝΑΚΑ IX.29 παρουσιάζονται τα τρία συστήματα διαφορετικών αναλογιών $NaOH$ σε σχέση με τη στοιχειομετρία (SO_4^{2-} αποβλήτου) που εξετάστηκαν, καθώς και οι κωδικοποιημένες ονομασίες των δειγμάτων που προέκυψαν από κάθε κύκλο επεξεργασίας (V: Βινάσσα (Vinsasse), NA: Υδροξείδιο Νατρίου ($NaOH$), BA: Υδροξείδιο Βαρίου ($Ba(OH)_2$), N: Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας, A: Χρησιμοποίηση Υγρού Υπολείμματος).

ΠΙΝΑΚΑΣ IX.29: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΧΡΗΣΗ $NaOH-Ba(OH)_2$

		ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ / ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ		
ΠΡΩΤΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	$NaOH$	0,7	1,0	1,5
	ΚΩΔΙΚΟΣ	VNAN0.7/1	VNAN1.0/1	VNAN1.5/1
	$Ba(OH)_2$	1,0	1,0	1,0
	ΚΩΔΙΚΟΣ	VBAN0.7/1	VBAN1.0/1	VBAN1.5/1
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟΥ ΥΓΡΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ (ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ)	$NaOH$	-	-	-
	ΚΩΔΙΚΟΣ	VNAA0.7/1	VNAA1.0/1	VNAA1.5/1
	$Ba(OH)_2$	1,0	1,0	1,0
	ΚΩΔΙΚΟΣ	VBAA0.7/1	VBAA1.0/1	VBAA1.5/1

IX.2.3.1.4.2 Υγρό Υπόλειμμα - SO_4^{2-} / pH

Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θεικών ιόντων (EN 196.2) και pH (Hanna Instruments, pH 301) μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας ($\text{NaOH} - \text{Ba}(\text{OH})_2$) για τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.30.

Η αναμενόμενη συγκέντρωση θεικών ιόντων των συστημάτων επεξεργασίας αναμένεται να ανέρχεται σε 5,397 g/L πριν την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.31). Η απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} είναι γενικά περιορισμένη. Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο απόβλητο παραγωγής αιθανόλης είναι μικρές, με αποτέλεσμα η σύνδεση της απομείωσης της συγκέντρωσης SO_4^{2-} με μηχανισμούς σχηματισμού θεικών αλάτων μετάλλων να είναι ελάχιστα πιθανή. Όμως, οι αυξημένες συγκεντρώσεις ασβεστίου που μετρήθηκαν (prEN 13657) στο απόβλητο παραγωγής αιθανόλης (450 mg/L) μπορούν να δημιουργήσουν κατάλληλες συνθήκες καταβύθισης θεικού ασβεστίου ($K_{sp}=4,93 \cdot 10^{-5}$) [3]. Αυξανόμενη της προστιθέμενης ποσότητας NaOH επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διαθεσιμότητα SO_4^{2-} πριν την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$, η οποία πλησιάζει ομοίως τη θεωρητικά αναμενόμενη συγκέντρωση μόνο στο σύστημα VNAN1.5/1.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.30: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ($\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$)-
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-} (%)		pH
		ΜΕΡΙΚΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ	
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	8,095	-	-	4,30
VNAN0.7/1	4,723	-	-	9,04
VNAN1.0/1	4,857	-	-	9,45
VNAN1.5/1	5,211	-	-	10,20
VBAN0.7/1	0,937	80,16	88,42	10,54
VBAN1.0/1	1,026	78,89	87,33	11,48
VBAN1.5/1	1,521	70,81	81,21	11,87

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.31: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ($\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$)-
 NaOH - ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-}

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)		ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-} (%)
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΗ	
VNAN0.7/1	4,723	5,397	12,48
VNAN1.0/1	4,857		10,02
VNAN1.5/1	5,211		3,44

Η προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ οδηγεί σε σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις των θεικών ιόντων που παρέμειναν σε διάλυση μετά την προσθήκη NaOH και στα τρία συστήματα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των συστημάτων VNAN0.7/1 και VNAN1.0/1 είναι μικρότερες από τις σχετικές οριακές τιμές που

υπαγορεύονται από τη νομοθεσία (βλ. § I.3.1 & § I.3.2), ενώ στο σύστημα που πραγματοποιήθηκε η μεγαλύτερη προσθήκη NaOH (VNAN1.5/1) η συγκέντρωση SO_4^{2-} είναι ελάχιστα μεγαλύτερη. Η απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} που επιτυγχάνεται με την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ από το πρώτο στάδιο στο δεύτερο βρίσκεται στα επίπεδα του 71-80%, με τη συνολική απομείωση σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση θεικών ιόντων του αποβλήτου να ανέρχεται σε 81-88%.

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος. Οι μετρήσεις θεικών ιόντων (EN 196.2) και pH (Hanna Instruments, pH 301) που πραγματοποιήθηκαν μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας για τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν παρατίθενται στον ΠΙΝΑΚΑ IX.32.

ΠΙΝΑΚΑΣ IX.32: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (NaOH-Ba(OH)₂)-ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} / ΤΙΜΕΣ pH

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-} (%)		pH
		ΜΕΡΙΚΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ	
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	8,095	-	-	4,30
VNAA0.7/1	4,680	-	-	7,74
VNAA1.0/1	4,422	-	-	8,13
VNAA1.5/1	3,652	-	-	9,20
VBAA0.7/1	0,789	83,14	90,25	9,48
VBAA1.0/1	0,919	79,22	88,66	9,56
VBAA1.5/1	1,438	60,62	82,24	10,43

Οι διαφορετικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} στα υπολείμματα του πρώτου κύκλου επεξεργασίας που υφίστανται συμπύκνωση πριν τη χρησιμοποίησή τους οδηγούν σε διαφοροποιήσεις της αναμενόμενης συγκέντρωσης θεικών ιόντων μετά την προσθήκη των συμπυκνωμένων υπολειμμάτων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IX.33).

ΠΙΝΑΚΑΣ IX.33: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (NaOH-Ba(OH)₂)-ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟ ΥΓΡΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ - ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-}

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)		ΑΠΟΜΕΙΩΣΗ SO_4^{2-} (%)
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΗ	
VNAA0.7/1	4,680	6,334	26,12
VNAA1.0/1	4,422	6,423	31,16
VNAA1.5/1	3,652	6,918	47,22

Η αυξημένη παρουσία SO_4^{2-} στο σύστημα VBAN1.5/1 οδηγεί σε αντίστοιχα αυξημένη δέσμευση SO_4^{2-} , όπως φαίνεται και από τις τελικές συγκεντρώσεις κατά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IX.30), λόγω της παρουσίας ιόντων βαρίου στα υπολείμματα του πρώτου κύκλου. Η αναμενόμενη μικρότερη επάρκεια ιόντων νατρίου που χαρακτηρίζει το δεύτερο κύκλο επεξεργασίας (απουσία χρήσης νέου διαλύματος NaOH) θα μπορούσε να ευνοήσει τη δέσμευση SO_4^{2-} με τη μορφή θεικών

αλάτων των μετάλλων που τροφοδοτούνται στο σύστημα με τη νέα ποσότητα αποβλήτου, αν και το συγκεκριμένο ενδεχόμενο αναμένεται περιορισμένο, λόγω του πολύ χαμηλού φορτίου μετάλλων του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης (βλ. § ΙΧ.2.3.1.2).

Ο ισχυρά αλκαλικός χαρακτήρας του υγρού υπολείμματος που χρησιμοποιείται στο δεύτερο κύκλο επεξεργασίας, (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.30) ευνοεί την εμφάνιση αλκαλικών τιμών pH σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας. Η αρχική όξινη τιμή pH του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης διαμορφώνει και τις συγκριτικά μικρότερες τιμές σε σχέση με τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας.

Η προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ οδηγεί σε μειωμένες συγκεντρώσεις SO_4^{2-} σε όλα τα συστήματα, οι οποίες είναι μικρότερες του πρώτου κύκλου επεξεργασίας. Δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} πριν την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ είναι μικρότερες συγκριτικά με τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας, ο δεύτερος κύκλος επεξεργασίας χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη έκταση συμμετοχή ιόντων βαρίου στη δέσμευση SO_4^{2-} . Οι απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} κατά την προσθήκη του υγρού υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας διαμορφώνουν στη συνέχεια συνθήκες περίσσειας $\text{Ba}(\text{OH})_2$, η ποσότητα του οποίου καθορίζεται από τη στοιχειομετρία σε σχέση με τα SO_4^{2-} του αποβλήτου. Το γεγονός αυτό φαίνεται να οδηγεί σε παρεμπόδιση της συμμετοχής ιόντων βαρίου σε αντιδράσεις δέσμευσης SO_4^{2-} , ειδικά στο σύστημα VBAA1.5/1.

Η απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} που επιτυγχάνεται με την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ μόλις ξεπερνά το 60% στο σύστημα VBAA1.5/1 και το 83% στο σύστημα VBAA0.7/1 (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.32).

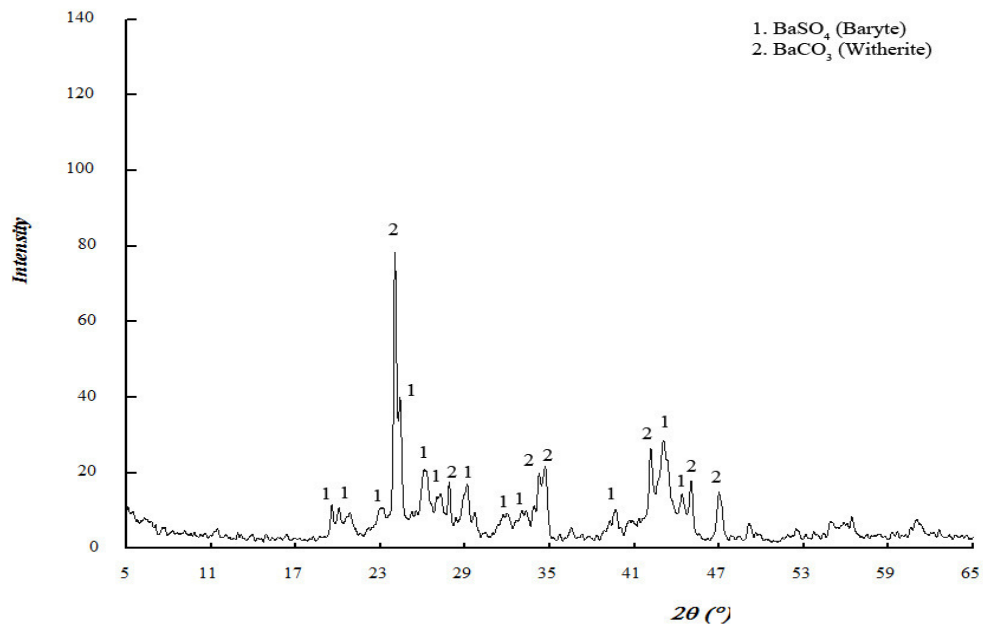
ΙΧ.2.3.1.4.3 Στερεό Υπόλειμμα – Ορυκτολογική Σύσταση / Μηχανισμοί

Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων που παράγονται στα δύο στάδια των δύο κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης περιορίστηκε στο σύστημα επεξεργασίας όπου επιτεύχθηκαν οι μικρότερες και νομοθετικά επιτρεπτές τελικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων. Η παραπάνω συνθήκη ικανοποιήθηκε ξανά από το σύστημα με τη μικρότερη χρησιμοποιούμενη ποσότητα προστιθέμενου NaOH (βλ. ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.32 & ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.34).

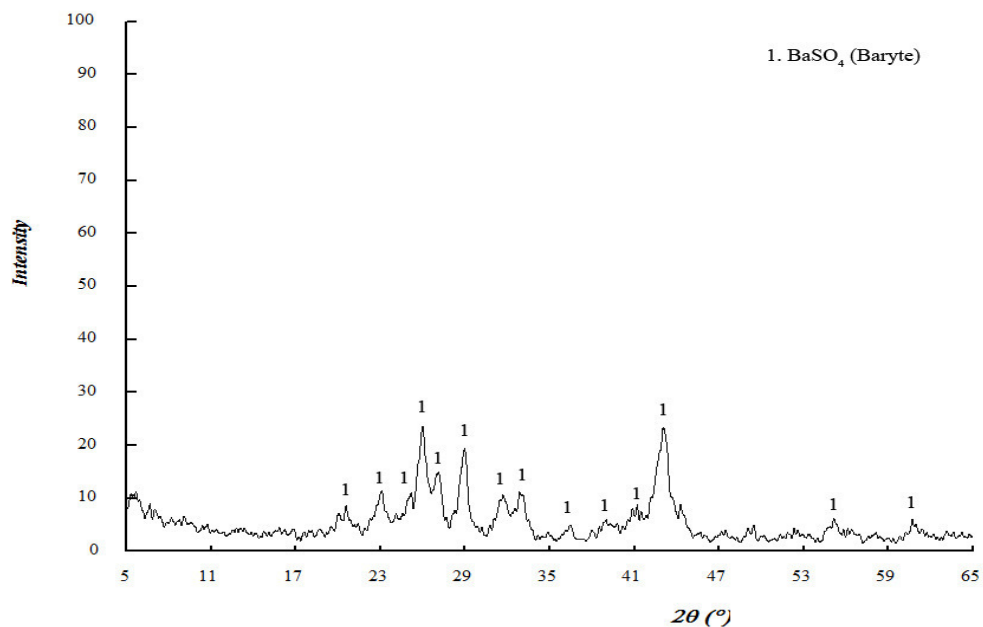
Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης του στερεού υπολείμματος του σταδίου της προσθήκης του NaOH (VNAN0.7/1) δεν ήταν εφικτή, λόγω της πολύ μικρής ποσότητας στερεού που παράχθηκε, η οποία δεν ήταν αρκετή για τη διεξαγωγή της. Η περιορισμένη καταβύθιση υδροξειδίων μετάλλων κατά την προσθήκη του NaOH, ως αποτέλεσμα των μικρών αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλων στο απόβλητο παραγωγής αιθανόλης, καθιστούν αναμενόμενη τη μικρή διαθεσιμότητα στερεού υπολείμματος. Η εξέταση ήταν εφικτή για το στερεό υπόλειμμα του δεύτερου σταδίου (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.12), μετά την προσθήκη του $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (VBAN0.7/1) και πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X.

Η εμφάνιση θεικού βαρίου (BaSO_4 - Baryte) επιβεβαιώνει και για το απόβλητο παραγωγής αιθανόλης τη δέσμευση SO_4^{2-} μέσω μηχανισμού καταβύθισης. Επιπρόσθετα, παρατηρείται σε αυτό το στάδιο δέσμευση ανθρακικών ιόντων και σχηματισμός ανθρακικού βαρίου (BaCO_3 - Witherite). Η σημαντική παρουσία ανθρακικών ιόντων, που αποτελεί χαρακτηριστικό των υγρών αποβλήτων επεξεργασίας μελάσσας [5], σε συνδυασμό με την παρουσία των ιόντων βαρίου ευνοεί και το σχηματισμό του δυσδιάλυτου BaCO_3 ($K_{sp}=2,58 \cdot 10^{-9}$), πέρα από το ελαφρά πιο δυσδιάλυτο BaSO_4 ($K_{sp}=1,08 \cdot 10^{-10}$), οδηγώντας στην παραγωγή ενός τελικού στερεού προϊόντος με εμφάνιση προσμίξεων BaCO_3 [3].

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπολείμματος. Η εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης του στερεού υπολείμματος του συστήματος του πρώτου σταδίου (VNAA0.7/1) ήταν εφικτή και πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.13).



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.12: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (NaOH-Ba(OH)₂) - VBA0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

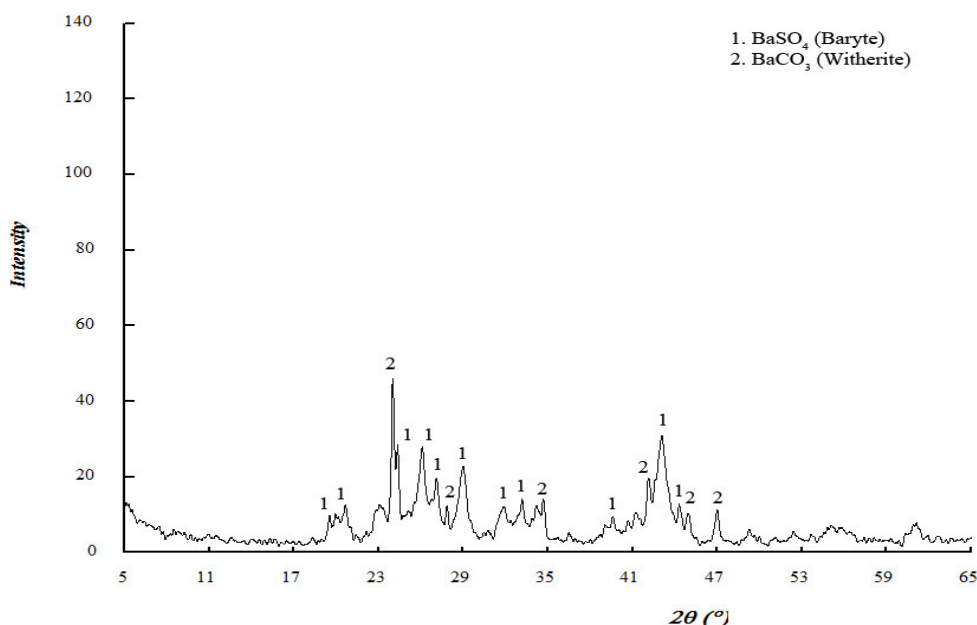


ΣΧΗΜΑ ΙΧ.13: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (NaOH-Ba(OH)₂) - VNA0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Αρχικά, επιβεβαιώνεται η δέσμευση SO_4^{2-} λόγω της παρουσίας ιόντων βαρίου στο συμπυκνωμένο υγρό υπόλειμμα προς το σχηματισμό θειικού βαρίου (BaSO_4 - Baryte), ενώ δεν παρατηρείται δέσμευση ανθρακικών ιόντων και σχηματισμός ανθρακικού βαρίου (BaCO_3 - Witherite) στο συγκεκριμένο στάδιο. Η σημαντική διαφοροποίηση που παρατηρείται συνδέεται με τη δέσμευση ανθρακικών ιόντων μόνο κατά το στάδιο της προσθήκης $\text{Ba}(\text{OH})_2$ και όχι κατά την προσθήκη του συμπυκνωμένου υγρού υπολείμματος. Δεδομένης της συμμετοχής στο σχηματισμό του στερεού αυτού μόνο των ιόντων βαρίου που παρέμειναν στο υγρό υπόλειμμα του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, η ποσότητα θειικού βαρίου αναμένεται σημαντικά περιορισμένη.

Κατά την εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης του στερεού υπολείμματος του δεύτερου σταδίου (βλ. ΣΧΗΜΑ ΙΧ.14) με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ, παρατηρείται εμφάνιση θειικού βαρίου (BaSO_4 - Baryte) και ανθρακικού βαρίου (BaCO_3 - Witherite), όπως και στο αντίστοιχο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας.

ΣΧΗΜΑ ΙΧ.14: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (NaOH - $\text{Ba}(\text{OH})_2$) - VBAA0.7/1 – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ



Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων αποδεικνύουν ότι δεν επιτυγχάνεται σχηματισμός αποκλειστικά θειικού βαρίου κατά την ολοκλήρωση των δεύτερων σταδίων των δύο κύκλων επεξεργασίας (προσθήκη $\text{Ba}(\text{OH})_2$), σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό της μεθοδολογίας, παρά μόνο κατά το πρώτο στάδιο του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας (προσθήκη συμπυκνωμένου υπολείμματος), όπου η διαθεσιμότητα ιόντων βαρίου είναι πολύ πιο περιορισμένη. Η εξίσου περιορισμένη παραγωγή καθαρού στερεού θειικού βαρίου που συνολικά επιτυγχάνεται καθιστά την απόδοση της μεθοδολογίας μη ικανοποιητική.

ΙΧ.2.3.1.4.4 Υγρό Υπόλειμμα - Na^+

Σε συνέχεια των συμπερασμάτων από τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων, οι μετρήσεις Na^+ που πραγματοποιήθηκαν για όλα τα απόβλητα που εξετάστηκαν στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», περιορίστηκαν στις μετρήσεις Na^+ στο σύστημα επεξεργασίας με τη

μικρότερη χρησιμοποιούμενη ποσότητα προστιθέμενου NaOH, όπου επιτεύχθηκαν οι μικρότερες και νομοθετικά επιτρεπτές τελικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IX.32 & ΠΙΝΑΚΑ IX.34).

Πρώτος Κύκλος Επεξεργασίας - Na⁺. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιόντων νατρίου (prEN 13657) μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας για το σύστημα επεξεργασίας με τη μικρότερη χρησιμοποιούμενη ποσότητα προστιθέμενου NaOH δίδονται στον ΠΙΝΑΚΑ IX.34. Παράλληλα δίδεται και η συγκέντρωση ιόντων νατρίου που απαιτείται στο προς συμπύκνωση υπόλειμμα για τη διατήρηση σε διάλυση των θεικών ιόντων του νέου δείγματος αποβλήτου στο δεύτερο κύκλο επεξεργασίας.

**ΠΙΝΑΚΑΣ IX.34: Α' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (NaOH-Ba(OH)₂)-
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na⁺**

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na ⁺ (mg/L)	
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	900	-
VBAN0.7/1	1325	1292

Η τελική συγκέντρωση Na⁺ υποδηλώνει περιορισμένες απομειώσεις στο σύστημα επεξεργασίας. Τα καρβοξυλικά οξέα (γαλακτικό οξύ, οξικό οξύ, βουτυρικό οξύ, ισοβουτυρικό οξύ, μηλικό οξύ) αποτελούν σημαντικό μέρος του οργανικού φορτίου των αποβλήτων παραγωγής αιθανόλης [6]. Δεδομένου ότι ειδικά για το απόβλητο παραγωγής αιθανόλης δεν πραγματοποιήθηκε το στάδιο προεπεξεργασίας, η παρουσία τους δεν επηρεάστηκε καθιστώντας εφικτή την αλληλεπίδρασή τους με ισχυρές βάσεις όπως το προστιθέμενο NaOH. Έτσι, οι απομειώσεις της συγκέντρωσης Na⁺ αποδίδονται στην αλληλεπίδρασή τους με τα καρβοξυλικά οξέα του αποβλήτου.

Χρησιμοποίηση Συμπυκνωμένου Υγρού Υπόλειμματος - Na⁺. Στον ΠΙΝΑΚΑ IX.35 δίδονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιόντων νατρίου (prEN 13657) μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας (Συμπυκνωμένο Υγρό Υπόλειμμα - Ba(OH)₂) για το σύστημα με τη μικρότερη χρησιμοποιούμενη ποσότητα προστιθέμενου NaOH, μαζί με τη συγκέντρωση ιόντων νατρίου που απαιτείται στο προς συμπύκνωση υπόλειμμα για τη διατήρηση σε διάλυση των θεικών ιόντων ενός νέου δείγματος αποβλήτου σε ενδεχόμενο τρίτο κύκλο επεξεργασίας.

**ΠΙΝΑΚΑΣ IX.35: Β' ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (NaOH-Ba(OH)₂)-
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na⁺**

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na ⁺ (mg/L)	
	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ
ΑΠΟΒΛΗΤΟ	900	-
VBAA0.7/1	1125	1292

Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας, υποδηλώνοντας τη συνέχιση της αλληλεπίδρασης των Na⁺ με τα καρβοξυλικά οξέα του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης. Η διαθεσιμότητα Na⁺ είναι συγκριτικά μειωμένη σε σχέση με το αντίστοιχο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας (βλ. ΠΙΝΑΚΑ IX.34) και

στα επίπεδα της απαιτούμενης συγκέντρωσης για τη διατήρηση θεικών ιόντων σε διάλυση κατά το πρώτο στάδιο ενός επιπλέον (τρίτου) κύκλου επεξεργασίας (χρησιμοποίηση υγρού υπολείμματος).

ΙΧ.2.3.1.4.5 Υγρό Υπόλειμμα - Μέταλλα

Η χαμηλή απόδοση της μεθοδολογίας αναφορικά με την παραγωγή καθαρού στερεού θεικού βαρίου που συνολικά επιτυγχάνεται, η οποία την καθιστά ανεπαρκή στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», αποτέλεσε ισχυρή συνθήκη για τη μη περαιτέρω εξέταση της αποτελεσματικότητάς της σε σχέση με τις συγκεντρώσεις μετάλλων του αποβλήτου παραγωγής αιθανόλης.

ΙΧ.2.3.1.4.6 Στερεό Υπόλειμμα – Βάρος/Καθαρότητα

Η παρουσία στερεού θεικού βαρίου μεταξύ των στερεών υπολειμμάτων όλων των σταδίων επεξεργασίας περιορίστηκε μόνο κατά την προσθήκη του συμπυκνωμένου υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, όπως επιβεβαιώθηκε κατά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης (βλ. § ΙΧ.2.3.1.4.3).

Κατά την παραλαβή των στερεών όλων των σταδίων, η ποσότητα του συγκεκριμένου στερεού υπολείμματος (VNAA0.7/1) ήταν εμφανώς περιορισμένη και σημαντικά μικρότερη των στερεών υπολειμμάτων μετά την προσθήκη του $Ba(OH)_2$ και για τους δύο κύκλους επεξεργασίας. Ως αποτέλεσμα, η περαιτέρω ανάλυση του βάρους των τελικών στερεών ως παραμέτρου ελέγχου της απόδοσης των συστημάτων που εξετάστηκαν θεωρείται ότι δεν μπορεί να οδηγήσει σε κάποια θετικά συμπεράσματα για τη μεθοδολογία. Ομοίως, δεν πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της καθαρότητας του σχετικού στερεού υπολείμματος.

ΙΧ.3 ΣΥΝΟΨΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΙΧ.3.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

ΙΧ.3.1.1 Δέσμευση SO_4^{2-} - Μεταβολή pH

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των θεικών ιόντων και των τιμών pH που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν με τη συνδυαστική χρήση NaOH - $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ ΙΧ.15 και στο ΣΧΗΜΑ ΙΧ.16.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Α' Κύκλος Επεξεργασίας.

Κατά το πρώτο στάδιο (προσθήκη NaOH) παρατηρείται περιορισμένη απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες NaOH (BNAN1.0/1 & BNAN1.5/1), ενώ αυξημένες είναι οι απομειώσεις (22%) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα NaOH (BNAN0.7/1). Αυξανόμενη της ποσότητας NaOH , επιτυγχάνεται έτσι μεγαλύτερη διαθεσιμότητα SO_4^{2-} πριν την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Ο όξινος χαρακτήρας του αποβλήτου αναιρείται άμεσα με την προσθήκη NaOH , με τα συστήματα επεξεργασίας να εμφανίζουν ήδη από το πρώτο στάδιο σταδιακά ισχυρά αλκαλικές τιμές. Η προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ οδηγεί σε εκτεταμένη απομείωση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-} (74-80%) που παρέμειναν σε διάλυση μετά την προσθήκη NaOH και στα τρία συστήματα επεξεργασίας. Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} παρουσιάζουν αυξητική τάση αυξανόμενη της προηγούμενης προστιθέμενης ποσότητας NaOH . Πλησιάζουν τις σχετικές οριακές τιμές διάθεσης που υπαγορεύονται από τη νομοθεσία, αν και τις υπερβαίνουν, κυρίως στα συστήματα μικρότερης προσθήκης NaOH .

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Α' Κύκλος Επεξεργασίας.

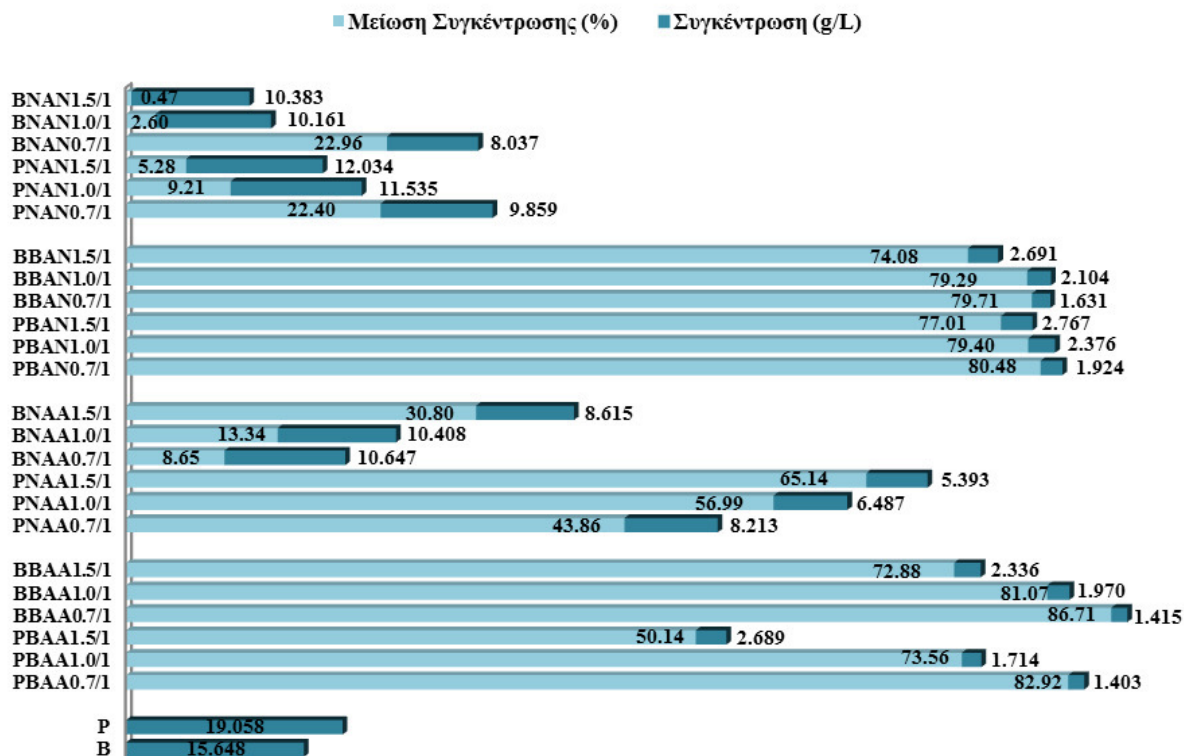
Περιορισμένη απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} παρατηρείται ομοίως στο πρώτο στάδιο (προσθήκη NaOH) στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες NaOH (PNAN1.0/1 & PNAN1.5/1), ενώ αυξημένες είναι οι απομειώσεις (22%) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα NaOH (BNAN0.7/1). Η άμεση αναίρεση του όξινου χαρακτήρα του αποβλήτου οδηγεί σε συγκριτικά λιγότερο αλκαλικές τιμές pH. Η απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} μετά την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ είναι εξίσου εκτεταμένη (77-80%). Στα

συστήματα μικρότερης προσθήκης NaOH, οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} πλησιάζουν τις σχετικές οριακές τιμές διάθεσης που υπαγορεύονται από τη νομοθεσία.

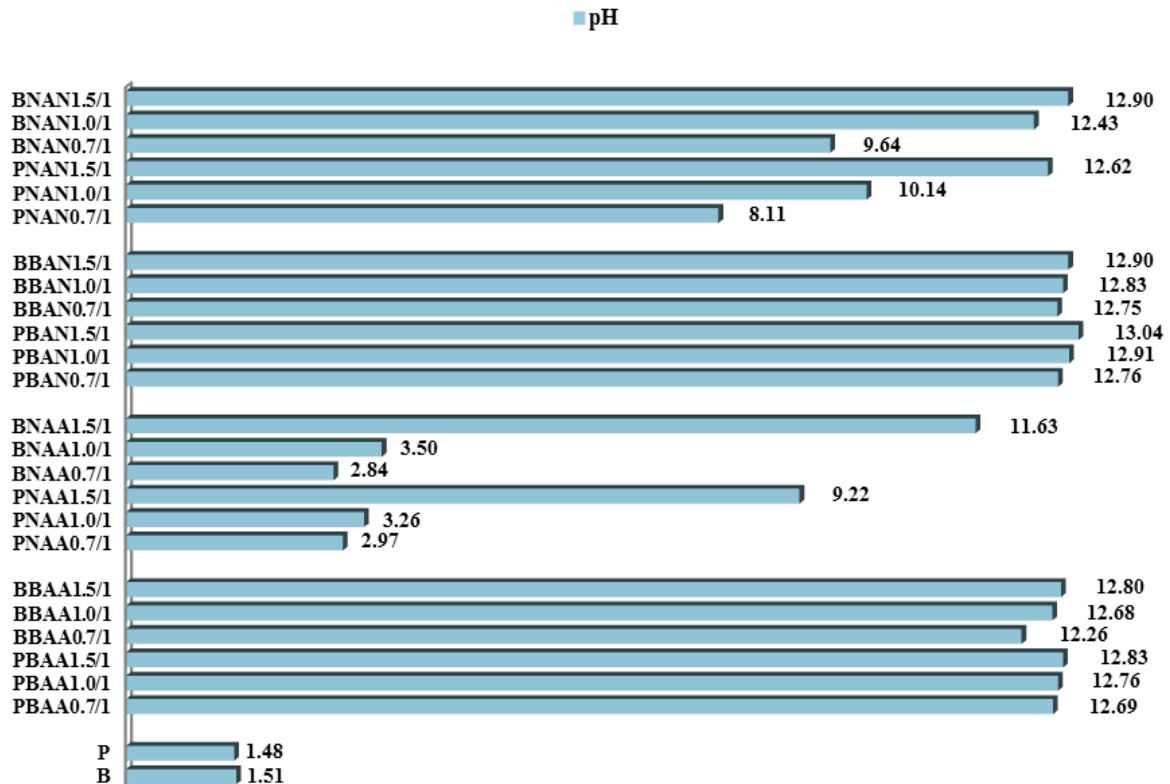
Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Β' Κύκλος Επεξεργασίας.

Κατά την προσθήκη του συμπυκνωμένου υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, παρατηρούνται απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες NaOH (13%-31%), ενώ μειωμένες είναι οι απομειώσεις (9%) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα NaOH (BNAA0.7/1). Πέρα από το σύστημα BNAA1.5/1, οι τιμές pH που επικρατούν είναι όξινες. Οι απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} βρίσκονται μεταξύ 73% (BBAA1.5/1), και 87% (BBAA0.7/1). Παρατηρείται περαιτέρω αύξηση του pH με τις τελικές τιμές να είναι μικρότερες σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα του πρώτου κύκλου επεξεργασίας.

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Κατά την προσθήκη του συμπυκνωμένου υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, παρατηρούνται σημαντικές απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} τόσο στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα NaOH (>40%) όσο και στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες NaOH (57%-65%). Αυτό αποδίδεται τόσο στις αυξημένη διαθεσιμότητα SO_4^{2-} κατά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου επεξεργασίας στο σύστημα PBAN1.5/1 και στην πιθανότατα αυξημένη παρουσία ιόντων βαρίου στα υπολείμματα του πρώτου κύκλου. Η απουσία προσθήκης διαλύματος NaOH στο όξινο απόβλητο δεν επιτρέπει την εμφάνιση αλκαλικών τιμών pH στα συστήματα επεξεργασίας, εκτός από την περίπτωση του συστήματος PNAA1.5/1. Μειωμένες συγκεντρώσεις SO_4^{2-} παρατηρούνται μετά την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ σε όλα τα συστήματα. Οι απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} κατά την προσθήκη του υγρού υπολείμματος διαμορφώνουν συνθήκες περίσσειας $\text{Ba}(\text{OH})_2$, γεγονός που φαίνεται να οδηγεί σε παρεμπόδιση της συμμετοχής ιόντων βαρίου σε αντιδράσεις δέσμευσης SO_4^{2-} . Η απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} μόλις που ξεπερνά το 50% στο σύστημα PBAA1.5/1 και πλησιάζει το 83% στο σύστημα PBAA1.5/1.



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.15: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
 $\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$ – ΔΕΣΜΕΥΣΗ SO_4^{2-}



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.16: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
NaOH-Ba(OH)₂ – ΜΕΤΑΒΟΛΗ PH

ΙΧ.3.1.2 Ορυκτολογική Σύσταση – Μηχανισμοί Δέσμευσης SO₄²⁻

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν με τη συνδυαστική χρήση NaOH-Ba(OH)₂ και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τους μηχανισμούς δέσμευσης θεικών ιόντων που προκύπτουν.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Κατά την προσθήκη Ba(OH)₂, παρατηρείται δέσμευση SO₄²⁻ από ιόντα βαρίου μέσω μηχανισμού καταβύθισης με αποκλειστική εμφάνιση θεικού βαρίου (BaSO₄ - Baryte).

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Δέσμευση SO₄²⁻ μέσω μηχανισμού καταβύθισης με αποκλειστική εμφάνιση θεικού βαρίου (BaSO₄ - Baryte) παρατηρείται στο δεύτερο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας και στο απόβλητο κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Επιβεβαιώνονται οι απομειώσεις της συγκέντρωσης SO₄²⁻ ως αποτέλεσμα δέσμευσης από ιόντα βαρίου που περιέχονται στα συμπυκνωμένα υπολείμματα. Παρατηρείται επιπλέον σχηματισμός ανθρακικού βαρίου (BaCO₃ - Witherite), ως αποτέλεσμα δέσμευσης ανθρακικών ιόντων, που αποδίδονται στη χρήση νερού κατά το πλύσιμο των συσσωρευτών. Η προσθήκη Ba(OH)₂, όπως και στον πρώτο κύκλο επεξεργασίας, συνοδεύεται από τη δέσμευση SO₄²⁻ μέσω μηχανισμού καταβύθισης με εμφάνιση θεικού βαρίου (BaSO₄ - Baryte). Ο σχηματισμός BaCO₃ κατά το πρώτο στάδιο φαίνεται ότι δρα τελικά αποτρεπτικά

ως προς την ανεπιθύμητη εμφάνιση προσμίξεων (BaCO_3) στο τελικό στερεό προϊόν του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Οι απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} κατά την προσθήκη των συμπυκνωμένων υπολειμμάτων συνδέονται με τα εναπομείναντα σε αυτά ιόντα βαρίου. Σχηματισμός ανθρακικού βαρίου (BaCO_3 - Witherite) παρατηρείται επίσης, ως αποτέλεσμα δέσμευσης ανθρακικών ιόντων, που αποδίδονται στη χρήση νερού κατά τον υδατικό καθαρισμό που αποτελεί στάδιο της κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών.

Σε συνέχεια των ευρημάτων των συστημάτων επεξεργασίας ανόργανων αποβλήτων, αποτυπώνεται στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.36 η εξέλιξη των μηχανισμών δέσμευσης στου δύο κύκλους επεξεργασίας, αποδεικνύοντας ότι ο σχεδιασμός της συγκεκριμένης μεθόδου επεξεργασίας ευνοεί την απομείωση της συγκέντρωσης ανιόντων, πέρα από τα θειικά, ελαχιστοποιώντας την εμφάνιση ανεπιθύμητων προσμείξεων στο τελικό στερεό προϊόν.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.36: ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ VS. SO_4^{2-} /PH-ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ - NaOH-Ba(OH)_2

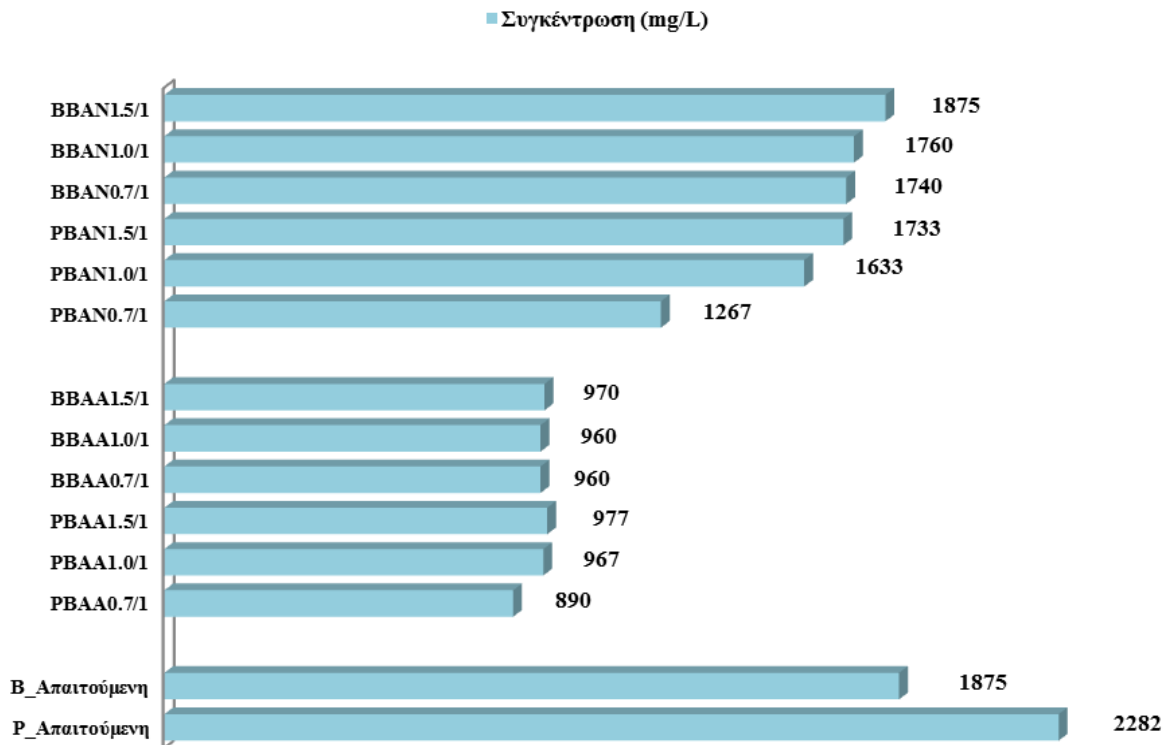
ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	PBAN0.7/1	PNAΑ0.7/1	PBAΑ0.7/1	BBAN0.7/1	BNAA0.7/1	BBAA0.7/1
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} (g/L)	19,058		15,648			
ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ H_2O_2	√		√			
BaSO_4	√	√	√	√	√	√
BaCO_3		√			√	

ΙΧ.3.1.3 Συγκέντρωση Na^+

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων ιόντων νατρίου κατά την επεξεργασία των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν με τη συνδυαστική χρήση NaOH-Ba(OH)_2 . Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ ΙΧ.17.

Ανόργανα Απόβλητα – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Οι τελικές συγκεντρώσεις Na^+ στα συστήματα των δύο αποβλήτων δεν απέχουν σημαντικά από τις αντίστοιχες απαιτούμενες συγκεντρώσεις για τη διεξαγωγή του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας.

Ανόργανα Απόβλητα – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Μειωμένες σε σχέση με τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας είναι οι τελικές συγκεντρώσεις Na^+ στα συστήματα των δύο αποβλήτων, με τιμές που δεν ευνοούν την αποτελεσματική διεξαγωγή ενός τρίτου κύκλου επεξεργασίας.



**ΣΧΗΜΑ ΙΧ.17: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
NaOH-Ba(OH)₂ – ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na⁺**

ΙΧ.3.1.4 Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των κυριότερων βαρέων μετάλλων που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν με τη συνδυαστική χρήση NaOH-Ba(OH)₂. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.37.

Ανόργανα Απόβλητα – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Οι αλκαλικές τιμές pH οδηγούν σε μεγάλες απομειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων του αποβλήτου μέσω καταβύθισης υδροξειδίων. Οι απομειώσεις αφορούν και την περίπτωση του σιδήρου, οι συγκεντρώσεις του οποίου στα αρχικά απόβλητα ήταν ιδιαίτερα υψηλές. Περαιτέρω μείωση προκαλείται με την προσθήκη του Ba(OH)₂ κατά τον ίδιο τρόπο. Οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μετάλλων βρίσκονται εντός των σχετικών νομοθετικών ορίων διάθεσης υγρών αποβλήτων.

Ανόργανα Απόβλητα – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Η δέσμευση των βαρέων μετάλλων με τις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις στα δύο απόβλητα δυσχεραίνεται από τις όξινες τιμές pH στα συστήματα με τις μικρότερες αρχικά προστιθέμενες ποσότητες NaOH, κατά την προσθήκη των συμπυκνωμένων υπολειμμάτων του πρώτου κύκλου επεξεργασίας. Οι αλκαλικές συνθήκες που επικρατούν με την προσθήκη του Ba(OH)₂ οδηγούν σε σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων του πρώτου σταδίου για τα εξεταζόμενα μέταλλα. Σημείο προβληματισμού μπορεί να αποτελέσει η καθαρότητα του προκύπτοντος στερεού υπολείμματος για τα συστήματα με τις αυξημένες συγκεντρώσεις μετάλλων. Οι τελικές συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μετάλλων βρίσκονται εντός των σχετικών νομοθετικών ορίων διάθεσης υγρών αποβλήτων. Οι πολύ υψηλές τιμές pH που παρατηρούνται

δυσχεραίνουν την καταβύθιση υδροξειδίων των περισσότερων βαρέων μετάλλων χωρίς να επηρεάζεται η καταλληλότητα των υγρών υπολειμμάτων ως προς την απευθείας διάθεσή τους.

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.37: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΑΗΤΩΝ -
NaOH-Ba(OH)₂ – ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΚΑΤΙΟΝΤΩΝ**

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
B	1,51	1,90	6,50	0,80	47,00	455,00	0,14	0,50	23,50
BNAN0.7/1	9,64	0,10	0,08	0,11	0,03	0,15	0,05	0,02	0,03
BNAN1.0/1	12,43	0,11	0,10	0,17	0,06	1,33	0,02	0,05	0,13
BNAN1.5/1	12,90	0,11	0,43	0,23	1,21	0,85	0,02	0,08	0,21
BBAN0.7/1	12,75	0,03	0,08	0,01	0,07	0,07	0,01	0,01	0,02
BBAN1.0/1	12,83	0,04	0,13	0,01	0,23	0,07	0,01	0,01	0,05
BBAN1.5/1	13,01	0,04	0,24	0,06	0,95	0,11	0,01	0,01	0,05

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
BNAA0.7/1	2,84	1,34	0,21	0,71	22,80	91,30	0,09	0,48	0,27
BNAA1.0/1	3,50	0,81	0,17	0,20	3,80	32,00	0,08	0,27	0,21
BNAA1.5/1	11,63	0,04	0,08	0,13	0,66	0,62	0,02	0,02	0,15
BBAA0.7/1	12,26	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01
BBAA1.0/1	12,68	0,02	0,04	0,01	0,06	0,09	0,02	0,04	0,03
BBAA1.5/1	12,80	0,03	0,07	0,01	0,12	0,13	0,02	0,04	0,11

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
P	1,48	2,30	0,18	1,81	1,14	3280,00	0,08	51,00	0,14
PNAN0.7/1	8,11	0,15	0,04	0,17	0,10	7,00	0,03	2,00	0,03
PNAN1.0/1	10,14	0,12	0,01	0,18	0,06	1,69	0,02	0,62	0,04
PNAN1.5/1	12,62	0,15	0,04	0,21	0,08	1,04	0,04	0,03	0,05
PBAN0.7/1	12,76	0,07	0,01	0,02	0,04	0,17	0,02	0,02	0,02
PBAN1.0/1	12,91	0,07	0,02	0,03	0,06	0,23	0,01	0,01	0,03
PBAN1.5/1	13,04	0,11	0,02	0,05	0,06	0,32	0,02	0,01	0,03

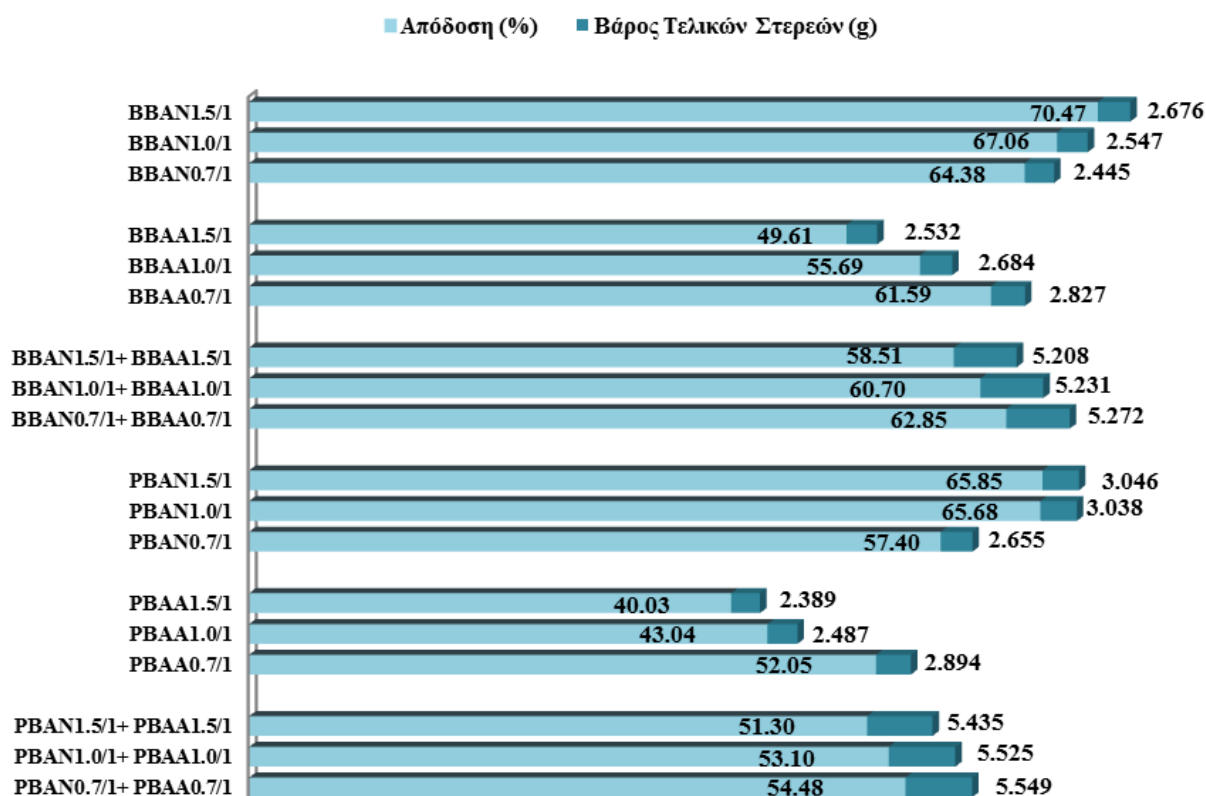
ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
PNA0.7/1	2,97	1,37	0,09	1,44	1,08	708,00	0,08	28,00	0,09
PNA1.0/1	3,26	1,35	0,07	1,21	0,96	165,00	0,07	37,00	0,05
PNA1.5/1	9,22	0,13	0,03	0,37	0,05	0,19	0,01	0,03	0,01
PBA0.7/1	12,76	0,13	0,03	0,06	0,06	2,80	0,04	0,02	0,01
PBA1.0/1	12,69	0,08	0,01	0,02	0,04	0,34	0,02	0,02	0,01
PBA1.5/1	12,83	0,01	0,01	0,01	0,04	0,13	0,01	0,02	0,01

IX.3.1.5 Στερεό Υπόλειμμα – Βάρος/Καθαρότητα

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις διαφορές βάρους που παρατηρήθηκαν μεταξύ των στερεών υπολειμμάτων των δευτέρων σταδίων (προσθήκη $\text{Ba}(\text{OH})_2$) των δύο κύκλων επεξεργασίας έναντι της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας, στη βάση της υπόθεσης ολοκληρωτικής απομείωσης των αρχικών συγκεντρώσεων SO_4^{2-} , κατά την επεξεργασία των δύο ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν με τη συνδυαστική χρήση $\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ IX.18.

Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος. Οι απομειώσεις της συγκεντρώσεως SO_4^{2-} κατά την χρησιμοποίηση του υγρού υπολείμματος οδηγούν σε μειωμένα ποσοστά συνολικού τελικού στερεού προϊόντος σε σχέση με το θεωρητικά αναμενόμενο θεϊκό βάριο, ειδικά στο σύστημα επεξεργασίας με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα NaOH (58%). Στην περίπτωση διεξαγωγής μόνο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος παρατηρείται στο σύστημα BBAN1.5/1 (70%). Η συνολικά μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος κατά την πραγματοποίηση και δεύτερου κύκλου επεξεργασίας παρατηρείται στο σύστημα επεξεργασίας με τη μικρότερη αρχική ποσότητα NaOH (BBAN0.7/1). Η καθαρότητα των τελικών στερεών των δύο κύκλων επεξεργασίας είναι υψηλή (98,93-99,00).

Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών. Μεταξύ των τριών συστημάτων επεξεργασίας, στο σύστημα με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα NaOH , το ποσοστό του συνολικού τελικού στερεού προϊόντος σε σχέση με το θεωρητικά αναμενόμενο θεϊκό βάριο είναι το μικρότερο (51%). Μόνο στην περίπτωση διεξαγωγής αποκλειστικά του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος παρατηρείται στο σύστημα PBAN1.5/1 (66%). Αντίστοιχα με το απόβλητο συσσωρευτών, η συνολικά μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος κατά την πραγματοποίηση και δεύτερου κύκλου επεξεργασίας παρατηρείται στο σύστημα επεξεργασίας με τη μικρότερη αρχική ποσότητα NaOH (PBAN0.7/1). Κατά την πραγματοποίηση και δεύτερου κύκλου επεξεργασίας, η συνολικά μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος παρατηρείται στο σύστημα επεξεργασίας με τη μικρότερη αρχική ποσότητα NaOH (PBAN0.7/1). Υψηλή είναι η καθαρότητα των τελικών στερεών των δύο κύκλων επεξεργασίας (98,90-98,99).



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.18: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
 NaOH-Ba(OH)_2 – ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

ΙΧ.3.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

ΙΧ.3.2.1 Δέσμευση SO_4^{2-} - Μεταβολή pH

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των θεικών ιόντων και των τιμών pH που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία των δύο οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν με τη συνδυαστική χρήση NaOH-Ba(OH)_2 . Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ ΙΧ.19 και στο ΣΧΗΜΑ ΙΧ.20.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδευσίας – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Κατά το πρώτο στάδιο (προσθήκη NaOH) παρατηρείται περιορισμένη απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες NaOH (VNAN1.0/1 & VNAN1.5/1), ενώ αυξημένες είναι οι απομειώσεις (22%) στο σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα NaOH (VNAN0.7/1). Οι αυξημένες συγκεντρώσεις ασβεστίου στο απόβλητο βυρσοδευείου μπορούν να συνδεθούν με πιθανή δέσμευση SO_4^{2-} και καταβύθιση θεικού ασβεστίου. Ισχυρά αλκαλικές τιμές προκύπτουν με την προσθήκη NaOH σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας, σε

συνέχεια της τιμής pH στην ουδέτερη περιοχή μετά το στάδιο προεπεξεργασίας. Η προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ οδηγεί σε εκτεταμένη απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} (72-76%) που παρέμειναν σε διάλυση μετά την προσθήκη NaOH και στα τρία συστήματα επεξεργασίας. Αυξανόμενης της προηγηθείσας προστιθέμενης ποσότητας NaOH και της μετέπειτα εν διάλυση συγκέντρωσης SO_4^{2-} , οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} παρουσιάζουν αυξητική τάση και τείνουν προς τις σχετικές οριακές τιμές διάθεσης που υπαγορεύονται από τη νομοθεσία. Στο σύστημα μικρότερης προσθήκης NaOH η τελική συγκέντρωση SO_4^{2-} βρίσκεται εντός των ορίων διάθεσης.

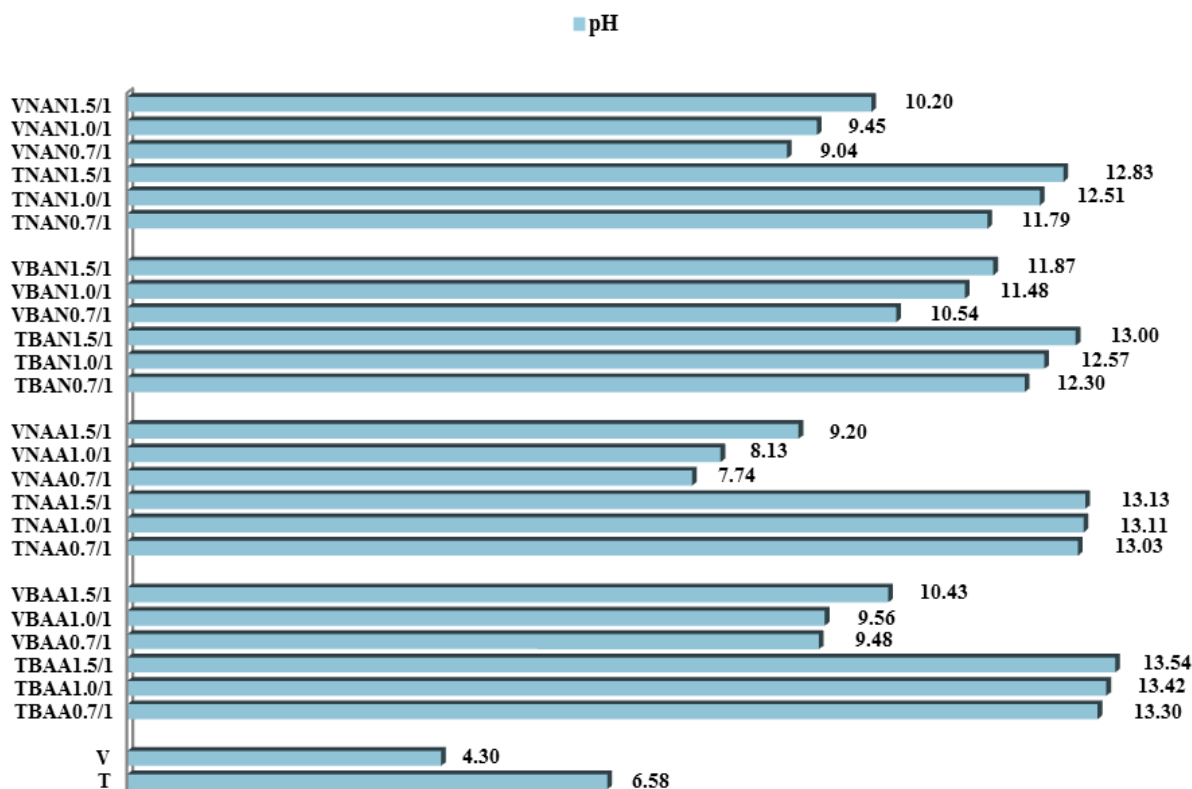
Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Περιορισμένη απομείωση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} (<12%) παρατηρείται στο πρώτο στάδιο (προσθήκη NaOH) σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας, μικρότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα απόβλητα που εξετάστηκαν. Με δεδομένη την περιορισμένη παρουσία βαρέων μετάλλων στο απόβλητο, η παρουσία υψηλής αρχικής συγκέντρωσης ασβεστίου μπορεί να συνδεθεί με τη συμμετοχή του στη δέσμευση SO_4^{2-} . Ο όξινος χαρακτήρας του αποβλήτου αναιρείται άμεσα με την προσθήκη NaOH , με τα συστήματα επεξεργασίας να εμφανίζουν ήδη από το πρώτο στάδιο σταδιακά αλκαλικές τιμές. Η προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ οδηγεί σε σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις (71-80%) των SO_4^{2-} που παρέμειναν σε διάλυση μετά την προσθήκη NaOH . Στο σύστημα μικρότερης προσθήκης NaOH η τελική συγκέντρωση SO_4^{2-} είναι ελάχιστα μεγαλύτερη του σχετικού ορίου διάθεσης. Με την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ παρατηρείται αύξηση του pH σε αλκαλικές περιοχές (10-12) σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας, με τιμές μικρότερες των αντίστοιχων συστημάτων του αποβλήτου βυρσοδεψείου.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Κατά την προσθήκη του συμπυκνωμένου υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, παρατηρούνται απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} (6%-20%). Οι απομειώσεις αποδίδονται κυρίως στην παρουσία ιόντων βαρίου στα χρησιμοποιούμενα υγρά υπολείμματα του πρώτου κύκλου. Η μικρότερη επάρκεια ιόντων νατρίου (μη προσθήκη NaOH) για τη διατήρηση των θεικών ιόντων σε διάλυση συνεισφέρει στις παρατηρούμενες απομειώσεις. Η προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ σε όλα τα συστήματα οδηγεί σε μειωμένες συγκεντρώσεις SO_4^{2-} , με απομειώσεις μεταξύ 77% (TBAA1.5/1), και 85% (TBAA0.7/1). Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο κύκλων επεξεργασίας αναφορικά με τη δέσμευση SO_4^{2-} κατά την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ είναι μικρές.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Κατά την προσθήκη του συμπυκνωμένου υπολείμματος του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, παρατηρούνται απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} (26%-47%). Η προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ σε όλα τα συστήματα οδηγεί και στο απόβλητο παραγωγής αιθανόλης σε μειωμένες συγκεντρώσεις SO_4^{2-} , με απομειώσεις μεταξύ 60% (TBAA1.5/1), και 83% (TBAA0.7/1) και μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο κύκλων επεξεργασίας αναφορικά με τη δέσμευση SO_4^{2-} .



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.19: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - NaOH-Ba(OH)_2 - ΔΕΣΜΕΥΣΗ SO_4^{2-}



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.20: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - NaOH-Ba(OH)_2 - ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΡΗ

IX.3.2.2 Ορυκτολογική Σύσταση – Μηχανισμοί Δέσμευσης SO_4^{2-}

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας των δύο οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν με τη συνδυαστική χρήση NaOH - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τους μηχανισμούς δέσμευσης θεικών ιόντων που προκύπτουν.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Κατά την προσθήκη $\text{Ba}(\text{OH})_2$, παρατηρείται αποκλειστική εμφάνιση θεικού βαρίου (BaSO_4 - Baryte).

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Δέσμευση SO_4^{2-} μέσω μηχανισμού καταβύθισης με εμφάνιση θεικού βαρίου παρατηρείται στο δεύτερο στάδιο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας και στο απόβλητο παραγωγής αιθανόλης. Επιπρόσθετα, παρατηρείται στο συγκεκριμένο στάδιο και δέσμευση ανθρακικών ιόντων και σχηματισμός ανθρακικού βαρίου (BaCO_3 - Witherite). Κατά συνέπεια, δεν είναι εφικτή η παραγωγή ενός τελικού στερεού καθαρού BaSO_4 χωρίς την ανεπιθύμητη εμφάνιση προσμίξεων BaCO_3 .

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Κατά την προσθήκη των συμπυκνωμένων υπολειμμάτων του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, η σχετικά μικρή συμμετοχή ιόντων βαρίου στη δέσμευση των μικρών συγκεντρώσεων SO_4^{2-} που αντιστοιχούν στις διαπιστωμένες απομειώσεις ευνοεί τη διαθεσιμότητά τους προς εκδήλωση μηχανισμών δέσμευσης άλλων ιόντων, όπως ανθρακικών. Δέσμευση SO_4^{2-} μέσω μηχανισμού καταβύθισης με εμφάνιση θεικού βαρίου παρατηρείται στο δεύτερο στάδιο και στο απόβλητο παραγωγής αιθανόλης

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Κατά την προσθήκη του συμπυκνωμένου υπολείμματος παρατηρείται σχηματισμός θεικού βαρίου και όχι ανθρακικού βαρίου. Η εμφάνιση θεικού βαρίου (BaSO_4 - Baryte) και ανθρακικού βαρίου (BaCO_3 - Witherite) μετά την προσθήκη του διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ επαναλαμβάνεται. Σχηματισμός αποκλειστικά θεικού βαρίου επιτυγχάνεται στο σύνολο της επεξεργασίας μόνο κατά το πρώτο στάδιο του δεύτερου κύκλου, όπου η διαθεσιμότητα ιόντων βαρίου είναι πολύ πιο περιορισμένη, όπως κατά συνέπεια και η παραγωγή καθαρού στερεού θεικού βαρίου.

Σε συνέχεια των ευρημάτων των συστημάτων επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων, αποτυπώνεται στον ΠΙΝΑΚΑ IX.38 η εξέλιξη των μηχανισμών δέσμευσης στου δύο κύκλους επεξεργασίας, αποδεικνύοντας ότι ο σχεδιασμός της συγκεκριμένης μεθόδου επεξεργασίας ευνοεί την απομείωση της συγκέντρωσης ανιόντων, πέρα από τα θεικά, είτε ελαχιστοποιώντας την εμφάνιση ανεπιθύμητων προσμίξεων στο τελικό στερεό προϊόν ή ζημιώνοντας τη συνολική παραγωγή καθαρού στερεού θεικού βαρίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.38: ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ vs. $\text{SO}_4^{2-}/\text{pH}$ - ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ - NaOH-Ba(OH)_2

ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΤΒΑΝ0.7/1	ΤΝΑΑ0.7/1	ΤΒΑΑ0.7/1	VBAN0.7/1	VNAΑ0.7/1	VBAΑ0.7/1
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ SO_4^{2-} ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (g/L)	11,847			8,095		
ΣΤΑΔΙΟ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ H_2O_2	√					
BaSO_4	√	√	√	√	√	√
BaCO_3		√		√		√

ΙΧ.3.2.3 Συγκέντρωση - Na^+

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων ιόντων νατρίου κατά την επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψείου με τη συνδυαστική χρήση NaOH-Ba(OH)_2 . Σχετικά με το απόβλητο παραγωγής αιθανόλης, μετά τα συμπεράσματα από τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων, οι μετρήσεις περιορίστηκαν στο σύστημα επεξεργασίας με τις μικρότερες τελικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ ΙΧ.21.

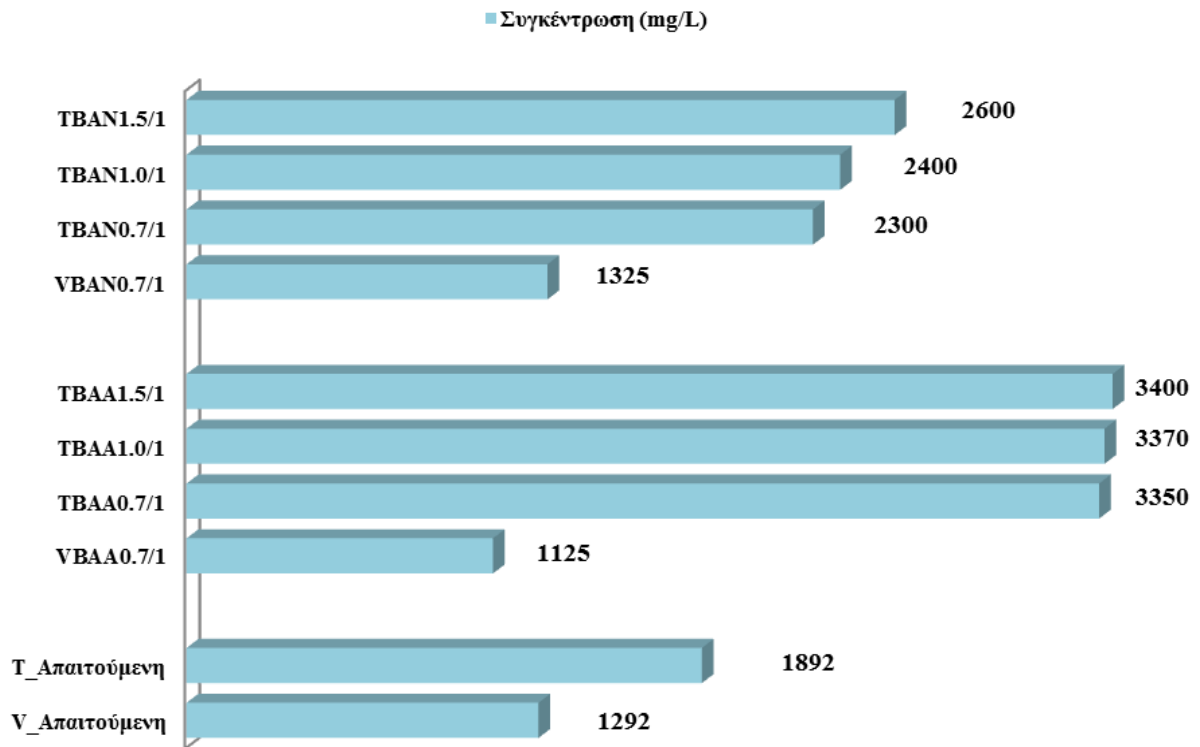
Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Παρατηρούνται απομειώσεις των συγκεντρώσεων Na^+ , υποδηλώνοντας την εκδήλωση αλληλεπιδράσεων τους με το απόβλητο. Η παρουσία οργανικών (καρβοξυλικών) οξέων κατά την εφαρμογή μεθόδων οξειδωσης σε απόβλητα βυρσοδεψείου δημιουργεί συνθήκες αλληλεπίδρασης με ισχυρές βάσεις, όπως το χρησιμοποιούμενο NaOH , προς το σχηματισμό οργανικών αλάτων νατρίου. Οι τελικές συγκεντρώσεις σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας ικανοποιούν τις απαιτήσεις για τη διεξαγωγή του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Οι σχετικά περιορισμένες απομειώσεις της συγκέντρωσης Na^+ συνδέονται με αλληλεπιδράσεις των Na^+ με το απόβλητο. Σημαντικό μέρος του οργανικού φορτίου των αποβλήτων παραγωγής αιθανόλης αποτελούν καρβοξυλικά οξέα (γαλακτικό οξύ, οξικό οξύ, βουτυρικό οξύ, ισοβουτυρικό οξύ, μηλικό οξύ), τα οποία, απουσία σταδίου προεπεξεργασίας, παραμένουν στο απόβλητο καθιστώντας εφικτή την αλληλεπίδρασή τους με ισχυρές βάσεις όπως το προστιθέμενο NaOH .

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Περιορισμένες απομειώσεις της συγκέντρωσης Na^+ παρατηρούνται σε σχέση με τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας. Η περιορισμένη δέσμευση SO_4^{2-} στο πρώτο στάδιο συνδέεται με περιορισμένη συμμετοχή Ba^{2+} , ευνοώντας τη συμμετοχή των τελευταίων στη δέσμευση ανθρακικών ιόντων προς το σχηματισμό ανθρακικού βαρίου και στο σχηματισμό οργανικών αλάτων βαρίου. Η συμμετοχή του νατρίου σε αλληλεπιδράσεις με οργανικές ρίζες περιορίζεται. Σημαντική είναι η διαθεσιμότητα Na^+ κατά την ολοκλήρωση του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας σε σχέση με τη δυνατότητα διατήρησης θεικών ιόντων σε ένα νέο κύκλο επεξεργασίας.

Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Οι μικρές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας υποδηλώνουν τη συνέχιση της αλληλεπίδρασης

των Na^+ με τα καρβοξυλικά οξέα του αποβλήτου. Η τελική διαθεσιμότητα Na^+ βρίσκεται στα επίπεδα της απαιτούμενης συγκέντρωσης για τη διεξαγωγή ενός νέου κύκλου επεξεργασίας.



**ΣΧΗΜΑ ΙΧ.21: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -
NaOH-Ba(OH)₂ – ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na^+**

ΙΧ.3.2.4 Δέσμευση Μεταλλοκατιόντων

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των κυριότερων βαρέων μετάλλων που παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψείου με τη συνδυαστική χρήση NaOH-Ba(OH)₂. Σχετικά με το απόβλητο παραγωγής αιθανόλης, μετά τα συμπεράσματα από τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων, οι μετρήσεις βαρέων μετάλλων δεν εξετάστηκαν περαιτέρω. Τα ευρήματα για το απόβλητο βυρσοδεψείου παρουσιάζονται συνοπτικά στον ΠΙΝΑΚΑ ΙΧ.39.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Α' Κύκλος Επεξεργασίας. Κατά την αρχική προσθήκη του διαλύματος NaOH, οι αλκαλικές τιμές pH και οι αντίστοιχες καταναλώσεις OH⁻ που παρατηρούνται ευνοούν απομειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων του αποβλήτου, οι αρχικές συγκεντρώσεις των οποίων βρίσκονταν ήδη σε χαμηλά επίπεδα, μέσω καταβύθισης υδροξειδίων. Οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μετάλλων βρίσκονται εντός των σχετικών νομοθετικών ορίων διάθεσης υγρών αποβλήτων. Οι μικρές περαιτέρω απομειώσεις ελαχιστοποιούν επίσης το ενδεχόμενο ανεπιθύμητων προσμίξεων στο τελικό στερεό προϊόν.

Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας – Β' Κύκλος Επεξεργασίας. Η δέσμευση των βαρέων μετάλλων, οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι ήδη αρκετά μικρές, δυσχεραίνεται από τις ισχυρά αλκαλικές, κατά την προσθήκη των συμπυκνωμένων υπολειμμάτων του πρώτου κύκλου επεξεργασίας. Οι ισχυρά αλκαλικές συνθήκες μετά την προσθήκη του Ba(OH)₂

οδηγούν σε περιορισμένη μείωση των συγκεντρώσεων του πρώτου σταδίου για τα εξεταζόμενα μέταλλα. Οι τελικές συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μετάλλων βρίσκονται εντός των σχετικών νομοθετικών ορίων διάθεσης υγρών αποβλήτων. Οι πολύ υψηλές τιμές pH που παρατηρούνται δυσχεραίνουν περαιτέρω καταβύθιση υδροξειδίων των περισσότερων βαρέων μετάλλων χωρίς να επηρεάζεται η καταλληλότητα των υγρών υπολειμμάτων ως προς την απευθείας διάθεσή τους.

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.39: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ –
NaOH-Ba(OH)₂ – ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΚΑΤΙΟΝΤΩΝ**

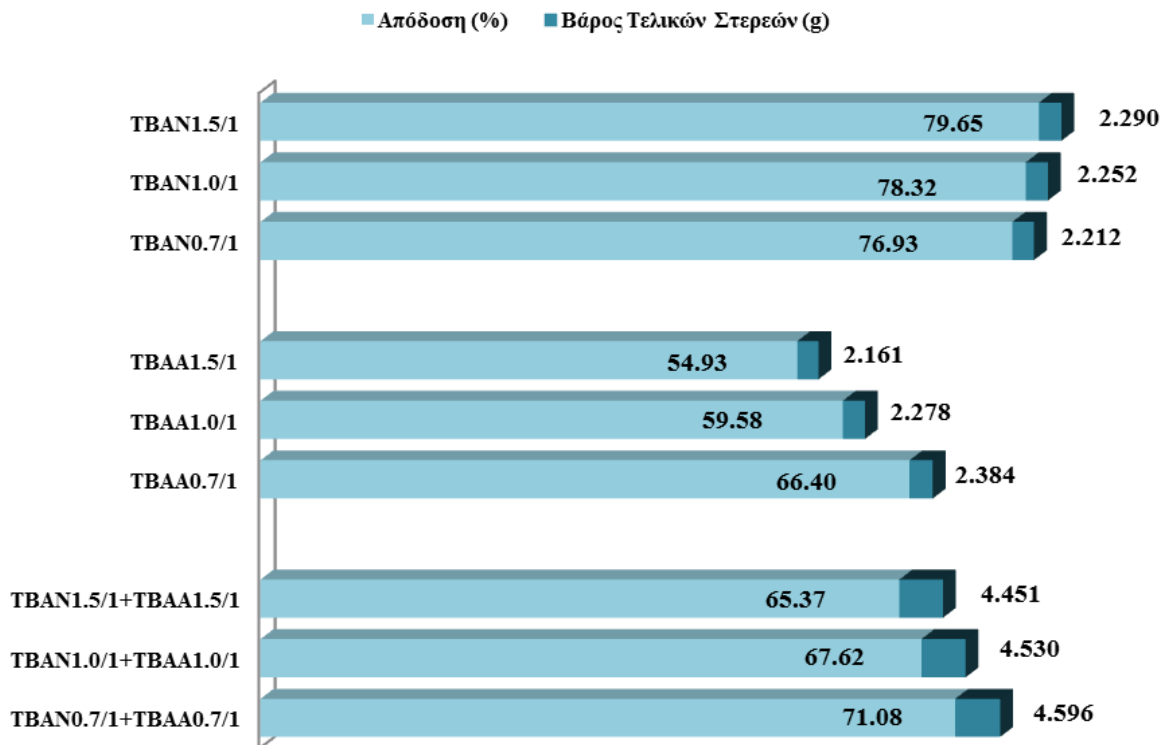
ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
T	6,58	0,58	0,42	0,18	2,25	0,53	0,17	0,07	0,16
TNAN0.7/1	11,79	0,37	0,08	0,07	0,62	0,17	0,07	0,03	0,11
TNAN1.0/1	12,51	0,45	0,10	0,10	0,84	0,27	0,09	0,04	0,12
TNAN1.5/1	12,83	0,47	0,13	0,16	1,04	0,29	0,11	0,06	0,13
TBAN0.7/1	12,30	0,21	0,05	0,01	0,32	0,10	0,04	0,01	0,05
TBAN1.0/1	12,57	0,22	0,06	0,07	0,64	0,11	0,05	0,02	0,07
TBAN1.5/1	13,00	0,23	0,10	0,09	0,89	0,17	0,07	0,02	0,08

ΔΕΙΓΜΑ	pH	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)
TNAA0.7/1	13,03	0,39	0,11	0,09	0,82	0,29	0,10	0,03	0,15
TNAA1.0/1	13,11	0,42	0,12	0,10	0,87	0,44	0,11	0,07	0,16
TNAA1.5/1	13,13	0,52	0,18	0,19	1,29	0,58	0,14	0,07	0,20
TBAA0.7/1	13,30	0,21	0,08	0,05	0,49	0,14	0,05	0,01	0,08
TBAA1.0/1	13,42	0,23	0,09	0,09	0,52	0,18	0,06	0,03	0,08
TBAA1.5/1	13,54	0,32	0,14	0,11	0,55	0,21	0,09	0,04	0,10

ΙΧ.3.2.5 Στερεό Υπόλειμμα – Βάρος/Καθαρότητα

Ακολουθούν συνοπτικά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα που σχετίζονται με τις διαφορές βάρους που παρατηρήθηκαν μεταξύ των στερεών υπολειμμάτων των δεύτερων σταδίων (προσθήκη Ba(OH)₂) των δύο κύκλων επεξεργασίας έναντι της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας, στη βάση της υπόθεσης ολοκληρωτικής απομείωσης των αρχικών συγκεντρώσεων SO₄²⁻, κατά την επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψείου που εξετάστηκαν με τη συνδυαστική χρήση NaOH-Ba(OH)₂. Σχετικά με το απόβλητο παραγωγής αιθανόλης, μετά τα συμπεράσματα από τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υπολειμμάτων, οι διαφορές βάρους δεν εξετάστηκαν περαιτέρω. Τα ευρήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο ΣΧΗΜΑ ΙΧ.24.

Απόβλητο Διαργασιών Βυρσοδεψίας. Κατά τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας, τα ποσοστά που επιτυγχάνονται είναι σημαντικά, σε σχέση με τη θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα θεικού βαρίου, κυρίως λόγω των σχετικά περιορισμένων απομειώσεων της συγκέντρωσης SO_4^{2-} που παρατηρήθηκαν. Αυξανόμενης της ποσότητας NaOH που προστίθεται η απόδοση των συστημάτων ως προς το παραγόμενο θεικό βάριο αυξάνεται. Οι απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} κατά το πρώτο στάδιο του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας (χρησιμοποίηση υγρού υπολείμματος) οδηγούν σε μειωμένα ποσοστά συνολικού τελικού στερεού προϊόντος σε σχέση με το θεωρητικά αναμενόμενο θεικό βάριο, ειδικά στο σύστημα επεξεργασίας με τη μεγαλύτερη αρχική ποσότητα NaOH (55%). Στην περίπτωση διεξαγωγής μόνο του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος παρατηρείται στο σύστημα TBAN1.5/1 (80%). Κατά την πραγματοποίηση και δεύτερου κύκλου επεξεργασίας, η συνολικά μέγιστη παραγόμενη ποσότητα τελικού προϊόντος παρατηρείται στο σύστημα επεξεργασίας με τη μικρότερη αρχική ποσότητα NaOH (TBAN0.7/1). Η καθαρότητα των τελικών στερεών των δύο κύκλων επεξεργασίας είναι υψηλή (98,94-99,00).



ΣΧΗΜΑ ΙΧ.22: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - NaOH-Ba(OH)_2 – ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ

- [1] Agrawal A., Sahu K.K. (2009) An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 171, pp. 61–75
- [2] Chandra R., Bharagava R.N., Rai V. (2008) Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation, *Bioresource Technology*, Vol. 99, No. 4, pp. 4648–4660
- [3] Lide D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press 2001, 82nd Edition, ISBN-10: 0849304822/ISBN-13: 978-0849304828, 8-112
- [4] Naumczyk J., Rusiniak M. (2005) Physicochemical and chemical purification of tannery wastewaters, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 14, No. 6, pp. 789-797
- [5] Peña M., Coca M., González G., Rioja R., García M.T. (2003) Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, *Chemosphere*, Vol. 51, No. 4, pp. 893–900
- [6] Ryznar-Luty A., Krzywonos M., Cibis E., Miśkiewicz T. (2008) Aerobic Biodegradation of Vinasse by a Mixed Culture of Bacteria of the Genus *Bacillus*: Optimization of Temperature, pH and Oxygenation State, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 17, No. 1, pp. 101-112
- [7] Shen Y., Li C., Zhu X., Xie A., Qiu L., Zhu J. (2007) Study on the preparation and formation mechanism of barium sulphate nanoparticles modified by different organic acids, *Journal of Chemical Sciences*, Vol. 119, No. 4, pp. 319-324

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η απομείωση της συγκέντρωσης θειικών ιόντων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, με αρχικές τιμές εκτός των νομοθετικών ορίων διάθεσης. Αναζητήθηκαν και κατέστησαν διαθέσιμα πραγματικά δείγματα τριών ανόργανων (Απόβλητα ανακύκλωσης/παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου-οξέος - SO_4^{2-} : 13,374 g/L, Απόβλητα κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών - SO_4^{2-} : 18,450 g/L και Απόβλητα εξόρυξης θειούχων μεταλλευμάτων - SO_4^{2-} : 1,991 g/L) και δύο οργανικών (Απόβλητα βυρσοδεψείου - SO_4^{2-} : 3,530 g/L και Απόβλητα παραγωγής γεωργικής αλκοόλης - SO_4^{2-} : 8,095 g/L) υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Ο σχεδιασμός των μεθόδων επεξεργασίας βασίστηκε σε δύο προσεγγίσεις, τη «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους», κατά την οποία δύο στερεά βιομηχανικά παραπροϊόντα (ιπτάμενη τέφρα ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων και σκωρία χαλυβουργίας) χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα επεξεργασίας σε συστήματα διήθησης και στερεοποίησης και την προσέγγιση «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας», όπου η συνδυαστική χρήση κατάλληλων χημικών μέσων (NaOH-Ba(OH)_2) θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή ενός πιθανά εκμεταλλεύσιμου προϊόντος.

Ακολουθούν συνοπτικά τα συμπεράσματα της εξέτασης των μεθοδολογιών επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων υψηλής συγκέντρωσης θειικών ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής, στα πλαίσια των δύο προσεγγίσεων.

«Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» - Διήθηση

Ακολουθούν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εξέταση των συστημάτων επεξεργασίας όλων των αποβλήτων με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και σκωρίας χαλυβουργίας:

- ✓ Το στάδιο προεπεξεργασίας (οξειδωση – H_2O_2) των αποβλήτων συμβάλλει:
 - Στην απουσία ιόντων με βάση το θείο, πέρα από τα θειικά, η δέσμευση των οποίων να μην ήταν ενδεχομένως επαρκής με την τρέχουσα μεθοδολογία.
 - Στην οξείδωση κατιόντων υψηλής αρχικής συγκέντρωσης, όπως του σιδήρου, διευκολύνοντας τη μετέπειτα καταβύθισή τους. Η παρουσία των ιόντων αυτών συνεισφέρει και στη διαμόρφωση των συνθηκών εκδήλωσης των κύριων μηχανισμών δέσμευσης θειικών ιόντων.
 - Στην παράλληλη απομάκρυνση ανεπιθύμητων ρύπων, όπως τα κυανιούχα ιόντα, προς ιόντα που τελικά συμβάλλουν στη συμπεριφορά του μέσου επεξεργασίας ως προς τη δέσμευση θειικών ιόντων.
- ✓ Οι υψηλότερες απομειώσεις (>80%) της συγκέντρωσης θειικών ιόντων επιτυγχάνονται στα πιο επιβαρυσμένα ($SO_4^{2-} > 15g/L$) όξινα ($pH < 2$) ανόργανα απόβλητα συσσωρευτών και κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών.
- ✓ Μεγαλύτερες απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} επιτυγχάνονται με τη χρήση σκωρίας χαλυβουργίας σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα.
- ✓ Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} βρίσκονται εντός των οριακών τιμών διάθεσης στα συστήματα του λιγότερο επιβαρυσμένου ανόργανου αποβλήτου εξορυκτικών διεργασιών με τη μεγαλύτερη ποσότητα σκωρίας.
- ✓ Οι μεγαλύτερες απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} συνοδεύονται από τελικές τιμές pH μεγαλύτερες στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας ($pH > 10$) σε σχέση με τα συστήματα σκωρίας ($8 < pH < 10$). Στα τελευταία, οι τιμές των περισσότερων υγρών υπολειμμάτων βρίσκονται εντός των οριακών τιμών διάθεσης υγρών ή κοντά σε αυτές.
- ✓ Οι τελικές συγκεντρώσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων βρίσκονται εντός των οριακών τιμών διάθεσης στα συστήματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες του μέσου επεξεργασίας για τα πιο επιβαρυσμένα απόβλητα.
- ✓ Ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης θειικών ιόντων κατά τη χρήση ιπτάμενης τέφρας είναι η καταβύθιση προς το σχηματισμό ενώσεων ασβεστίου ($CaSO_4$ - Anhydrite, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - Gypsum, $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ - Bassanite, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ -

Ettringite) ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_{free}) της ιπτάμενης τέφρας. Η εμφάνιση εττρινγκίτη ευνοείται στα συστήματα επεξεργασίας που παρατηρούνται υψηλές τιμές pH.

- ✓ Ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης θεικών ιόντων κατά τη χρήση σκωρίας είναι η καταβύθιση προς το σχηματισμό ενώσεων ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – Bassanite) ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου και των ασβεστοπυριτικών φάσεων της σκωρίας.
- ✓ Οι υψηλές συγκεντρώσεις Fe^{3+} στα συστήματα επεξεργασίας, λόγω αυξημένης παρουσίας τους στα απόβλητα ή διαλυτοποίησης του οξειδίου του σιδήρου της σκωρίας, συνδέονται με τη διαμόρφωση των επικρατέστερων προϊόντων καταβύθισης, σε συνέχεια της αλληλεπίδρασής τους με θειικά ιόντα. Το ίδιο αποτέλεσμα έχει και η αλληλεπίδραση CO_3^{2-} των αποβλήτων με ιόντα ασβεστίου από τις διαλυτοποιήσεις που πραγματοποιούνται στα μέσα επεξεργασίας.
- ✓ Η παρουσία Na^+ και CO_3^{2-} σε υψηλές συγκεντρώσεις στα απόβλητα δεν ευνοεί την εκδήλωση των μηχανισμών καταβύθισης θεικών ιόντων με ιόντα ασβεστίου.
- ✓ Το βάρος των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων ιπτάμενης τέφρας είναι αυξημένο σε σχέση με το αρχικό υλικό σε ποσοστό μέχρι και 50%. Η αντίστοιχη αύξηση βάρους είναι σχεδόν υποδιπλάσια στα συστήματα σκωρίας.
- ✓ Οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας είναι μικρότερες στα συστήματα σκωρίας. Σύμφωνα με τις οριακές τιμές διάθεσης (2003/33/EK), οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και μετάλλων που εξετάστηκαν ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων για τα υπολείμματα συστημάτων επεξεργασίας όλων των αποβλήτων με σκωρία.

«Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» - Στερεοποίηση

Ακολουθούν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εξέταση των συστημάτων στερεοποίησης των αποβλήτων, η επεξεργασία των οποίων στα συστήματα διήθησης δεν απέφερε ικανοποιητικά αποτελέσματα, με χρήση ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και σκωρίας χαλυβουργίας:

- ✓ Το στάδιο προεπεξεργασίας (οξειδωση – H_2O_2) των αποβλήτων συμβάλλει:

- Στη μέγιστη δυνατή διαθεσιμότητα θεικών ιόντων και μετέπειτα εμφάνιση προϊόντων εκδήλωσης υδραυλικών ιδιοτήτων.
- Στην οξείδωση κατιόντων που προκύπτουν κατά τη διαλυτοποίηση των μέσων επεξεργασίας, όπως του σιδήρου, τα οποία συμμετέχουν στο σχηματισμό φάσεων που βελτιώνουν τις ιδιότητες των στερεοποιημένων αποβλήτων.
- ✓ Οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} κατά τις δοκιμές εκπλυσιμότητας των στερεών υπολειμμάτων των συστημάτων επεξεργασίας είναι μικρότερες στα συστήματα σκωρίας. Σύμφωνα με τις οριακές τιμές διάθεσης (2003/33/EK), οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και μετάλλων που προσδιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Cd, Mn, Cu) ικανοποιούν τις απαιτήσεις διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών για τα υπολείμματα συστημάτων επεξεργασίας όλων των αποβλήτων με τις μεγαλύτερες ποσότητες σκωρίας. Για τα συστήματα ιπτάμενης τέφρας, ικανοποιούνται οι απαιτήσεις διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.
- ✓ Οι τιμές pH στις δοκιμές εκπλυσιμότητας βρίσκονται εντός του εύρους 7-9 για όλα τα συστήματα στερεοποίησης των ανόργανων αποβλήτων.
- ✓ Ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης θεικών ιόντων κατά τη χρήση ιπτάμενης τέφρας είναι η καταβύθιση προς το σχηματισμό ενώσεων ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - Ettringite) ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_{free}) της ιπτάμενης τέφρας. Η εμφάνιση εττρινγκίτη ευνοείται στα συστήματα επεξεργασίας που παρατηρούνται υψηλές τιμές pH.
- ✓ Οι μηχανισμοί δέσμευσης θεικών ιόντων κατά τη χρήση σκωρίας είναι η καταβύθιση προς το σχηματισμό ενώσεων θεικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gypsum) ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου και των ασβεστοπυριτικών φάσεων της σκωρίας, καθώς και η καταβύθιση προς το σχηματισμό ενυδατωμένων φάσεων τριθενούς σιδήρου που συνδέονται με τη διαλυτοποίηση του οξειδίου του σιδήρου της σκωρίας και τις οξειδωτικές συνθήκες που επιβάλλονται στο στάδιο προεπεξεργασίας του αποβλήτου.
- ✓ Η παρουσία ιόντων σε υψηλές συγκεντρώσεις στα εξεταζόμενα απόβλητα, όπως Na^+ και CO_3^{2-} αλλά και K^+ (απόβλητο αιθανόλης), δεν ευνοεί μεγαλύτερης έκτασης εκδήλωση των μηχανισμών καταβύθισης θεικών ιόντων, λόγω δημιουργίας φάσεων νατρίου-θεικών, μείωσης της διαθεσιμότητας ιόντων ασβεστίου ως αποτέλεσμα

εγκλωβισμού τους σε φάσεις ανθρακικών ιόντων και σχηματισμού θειικού καλίου σε συνθήκες αυξημένου pH αντίστοιχα.

- ✓ Οι χρόνοι στερεοποίησης καταγράφονται ικανοποιητικοί (< 7 ημέρες – U.S. EPA) σε συστήματα επεξεργασίας υψηλής αρχικής συγκέντρωσης θειικών ιόντων και απουσίας παρεμποδίσεων εκδήλωσης μηχανισμών καταβύθισης (Na^+ , K^+ , CO_3^{2-}), όπου ευνοείται ο σχηματισμός προϊόντων στερεοποίησης. Ως αποτέλεσμα οι χρόνοι στα συστήματα των οργανικών αποβλήτων και του αποβλήτου εξορυκτικών διεργασιών είναι αυξημένοι.
- ✓ Το βάρος των στερεοποιημένων οργανικών αποβλήτων υψηλής αρχικής συγκέντρωσης θειικών ιόντων αυξάνεται σημαντικά με χρήση ιπτάμενης τέφρας (>30%). Η αύξηση βάρους που παρατηρείται στα συστήματα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας του λιγότερο επιβαρυμένου αποβλήτου εξορυκτικών διεργασιών δεν ξεπερνά το 12%.
- ✓ Οι τιμές της αντοχής σε θλίψη είναι ικανοποιητικές (> 350 kPa – U.S. EPA) σε όλα τα συστήματα επεξεργασίας με ιπτάμενη τέφρα (παρουσία ετρινγκίτη) και στα συστήματα σκωρίας που παρατηρήθηκε σχηματισμός ενυδατωμένων φάσεων τρισθενούς σιδήρου (απόβλητο εξορυκτικών διεργασιών).

«Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας»

Ακολουθούν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εξέταση των συστημάτων επεξεργασίας των δύο ανόργανων και δύο οργανικών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων μέσων και υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων θειικών ιόντων με χρήση NaOH - $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

- ✓ Το στάδιο προεπεξεργασίας (οξειδωση – H_2O_2) των αποβλήτων συμβάλλει:
 - Στη μέγιστη δυνατή διαθεσιμότητα θειικών ιόντων και μετέπειτα παραγωγή στερεού θειικού βαρίου.
 - Στην οξειδωση κατιόντων υψηλής αρχικής συγκέντρωσης, όπως του σιδήρου, διευκολύνοντας τη μετέπειτα καταβύθισή τους.
- ✓ Η χρήση NaOH καθιστά εφικτή την καταβύθιση των περιεχόμενων στα απόβλητα συγκεντρώσεων μετάλλων με τη μορφή υδροξειδίων, διατηρώντας σε διάλυση τα θειικά ιόντα, με τη δέσμευσή τους να πραγματοποιείται κατά την ακόλουθη προσθήκη ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), οδηγώντας σε ένα στερεό προϊόν (BaSO_4) με τη μικρότερη δυνατή εμφάνιση προσμείξεων (μετάλλων).

- ✓ Η χρήση του υγρού υπολείμματος της αρχικής επεξεργασίας αντί της προσθήκης επιπρόσθετης ποσότητας NaOH για την επεξεργασία νέου δείγματος αποβλήτου (δεύτερος κύκλος επεξεργασίας) εξετάζεται ως αποτέλεσμα της διαθεσιμότητας συγκεντρώσεων νατρίου και υδροξυλιόντων στο υγρό υπόλειμμα και συμβάλλει στην εξοικονόμηση μέσου επεξεργασίας.
- ✓ Σημαντικές απομειώσεις της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (Πρώτος κύκλος επεξεργασίας: >80%, Δεύτερος κύκλος επεξεργασίας: ~90%) επιτυγχάνονται για όλα τα απόβλητα. Οι μέγιστες απομειώσεις παρατηρούνται στα συστήματα με τις μικρότερες αρχικά προστιθέμενες ποσότητες NaOH.
- ✓ Οι τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} βρίσκονται εντός των οριακών τιμών διάθεσης κατά τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας στα συστήματα των οργανικών αποβλήτων με τις μικρότερες αρχικά προστιθέμενες ποσότητες NaOH. Κατά το δεύτερο κύκλο επεξεργασίας βρίσκονται εντός ορίων διάθεσης στα συστήματα όλων των αποβλήτων με τις μικρότερες αρχικά προστιθέμενες ποσότητες NaOH.
- ✓ Οι απομειώσεις της συγκέντρωσης SO_4^{2-} συνοδεύονται από αλκαλικές τελικές τιμές pH στα συστήματα τόσο των ανόργανων αποβλήτων (pH>12) όσο και των οργανικών αποβλήτων (pH>9).
- ✓ Οι τελικές συγκεντρώσεις των κυριότερων βαρέων μετάλλων βρίσκονται εντός των οριακών τιμών διάθεσης σε όλα τα συστήματα αποβλήτων.
- ✓ Ο μηχανισμός δέσμευσης θεικών ιόντων είναι η καταβύθιση προς το σχηματισμό θεικού βαρίου.
- ✓ Η καθαρότητα των τελικών στερεών των δύο κύκλων επεξεργασίας παρουσιάζει υψηλές τιμές (98,90%-99,00%) για όλα τα συστήματα επεξεργασίας, ικανοποιώντας το σκοπό της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».
- ✓ Αρνητικές επιπτώσεις στην καθαρότητα του τελικού στερεού του δεύτερου κύκλου επεξεργασίας, λόγω δέσμευσης ανιόντων (CO_3^{2-}), αποφεύγονται πριν την προσθήκη ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) από την παρουσία υπολειμματικών Ba^{2+} του πρώτου κύκλου επεξεργασίας. Αυτό δεν καθίσταται εφικτό στο οργανικό απόβλητο παραγωγής αιθανόλης.
- ✓ Η απόδοση παραγωγής θεικού βαρίου είναι μεγαλύτερη στα συστήματα με τις μεγαλύτερες αρχικά προστιθέμενες ποσότητες NaOH στον πρώτο κύκλο επεξεργασίας (66-80%) και μεγαλύτερες στα συστήματα με τις μικρότερες αρχικά προστιθέμενες ποσότητες NaOH στο δεύτερο κύκλο επεξεργασίας (52-66%) και συνολικά (54-71%).

- ✓ Στο δεύτερο κύκλο επεξεργασίας και πριν την προσθήκη $(\text{Ba}(\text{OH})_2)$, παρατηρούνται σημαντικές απομειώσεις συγκεντρώσεων θεικών ιόντων στα συστήματα των αποβλήτων υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων, λόγω της παρουσίας υπολειμματικών Ba^{2+} του πρώτου κύκλου επεξεργασίας, μειώνοντας την απόδοση παραγωγής θεικού βαρίου.
- ✓ Οι τελικές συγκεντρώσεις νατρίου και υδροξυλιόντων στα τελικά υγρά υπολείμματα κρίνονται ανεπαρκείς για τη διεξαγωγή ενός νέου (τρίτου) κύκλου επεξεργασίας των ανόργανων αποβλήτων και επαρκείς για το απόβλητο βυρσοδεψείου.

Σε συνέχεια των συμπερασμάτων των προσεγγίσεων «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» και «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής, ακολουθούν προτεινόμενες λύσεις σχετικά με τις βέλτιστες εναλλακτικές απομείωσης της συγκέντρωσης θεικών ιόντων για τους διαφορετικούς τύπους υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που εξετάστηκαν.

Σημειώνεται ότι οι παρακάτω εναλλακτικές παρουσιάζονται ως βέλτιστες στα πλαίσια των δύο προσεγγίσεων που σχεδιάστηκαν κατά την εκπόνηση της διατριβής. Για περισσότερα του ενός απόβλητα, εναλλακτικές πέραν αυτών που δίδονται ακολούθως θα μπορούσαν να θεωρηθούν χρήσιμες και ίσως άξιες εφαρμογής σε περιπτώσεις που η προβληματική δεν αφορά αποκλειστικά την απομείωση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων αλλά και άλλες παραμέτρους που ενδεχομένως χαρακτηρίζονται ως μεγαλύτερης προτεραιότητας, όπως για παράδειγμα η εκμετάλλευση μεγάλων ποσοτήτων στερεών παραπροϊόντων που παραμένουν ανεκμετάλλευτες.

Ανόργανα Απόβλητα – Υψηλό Αρχικό Φορτίο SO_4^{2-}

Απόβλητα Διατριβής: Απόβλητο Παραγωγής Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέος
Απόβλητο Κατεργασίας Μεταλλικών Επιφανειών

Προσέγγιση: «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας»

Μεθοδολογία: Χρήση NaOH-Ba(OH)_2

Σύστημα Επεξεργασίας: Αναλογία Στερεού/Στοιχειομετρία SO_4^{2-} (g/mL) – 0,7
Κύκλοι Επεξεργασίας: 2

Αδυναμία: Τελικές τιμές pH (pH >12)

Αιτιολόγηση Επιλογής:

- ✓ Ικανοποίηση της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας»: Τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} εντός ορίων διάθεσης.
- ✓ Ικανοποιητικές αποδόσεις παραγωγής τελικών στερεών υψηλής καθαρότητας, χωρίς προσμείξεις βαρέων μετάλλων.
- ✓ Τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} εκτός ορίων διάθεσης κατά την εφαρμογή της μεθοδολογίας διήθησης στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».
- ✓ Κατά την εφαρμογή μεθοδολογίας στερεοποίησης με χρήση ιπτάμενης τέφρας, ικανοποιούνται οι απαιτήσεις (SO_4^{2-}) για τη διάθεση των παραγόμενων στερεών σε χώρους υγειονομικής ταφής μόνο μη επικίνδυνων αποβλήτων, με βέλτιστους χρόνους στερεοποίησης από 3 (Αναλογία Στερεού/Υγρού (g/mL): 1/1,5) έως 5 ημέρες (Αναλογία Στερεού/Υγρού (g/mL): 1/1,7), ενώ σημειώνεται και διπλασιασμός του βάρους του χρησιμοποιούμενου στερεού.

Ανόργανα Απόβλητα – Μέσο Αρχικό Φορτίο SO_4^{2-}

Απόβλητα Διατριβής: Απόβλητο Εξορυκτικών Διεργασιών

Προσέγγιση: «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους»

Μεθοδολογία: Διήθηση - Σκωρία

Σύστημα Επεξεργασίας: Αναλογία Στερεού/Υγρού (g/mL) – 1/10

Αδυναμία: Τελικές τιμές pH ($9 < \text{pH} < 10$)

Αιτιολόγηση Επιλογής:

- ✓ Ικανοποίηση της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους: Πολύ χαμηλές τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και βαρέων μετάλλων εντός ορίων διάθεσης, ελάττωση του βάρους του χρησιμοποιούμενου στερεού, ικανοποίηση απαιτήσεων (SO_4^{2-} και βαρέα μέταλλα) διάθεσης στερεού υπολείμματος σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών.
- ✓ Κατά την εφαρμογή μεθοδολογίας στερεοποίησης με χρήση σκωρίας, μπορεί να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις (SO_4^{2-}) διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών των παραγόμενων στερεών που εμφανίζουν ικανοποιητικές αντοχές σε θλίψη, αλλά με βέλτιστους χρόνους στερεοποίησης από 15 (Αναλογία Στερεού/Υγρού (g/mL): 1/1,5) έως 17 ημέρες (Αναλογία Στερεού/Υγρού (g/mL): 1/1,7).
- ✓ Η μικρή αρχική συγκέντρωση SO_4^{2-} καθιστά την εφαρμογή μεθοδολογίας στη βάση της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» ασύμφορη.

Οργανικά Απόβλητα – Μέσο Αρχικό Φορτίο SO_4^{2-}

Απόβλητα Διατριβής: Απόβλητο Διεργασιών Βυρσοδεψίας

Προσέγγιση: «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας»

Μεθοδολογία: Χρήση NaOH - $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Σύστημα Επεξεργασίας: Αναλογία Στερεού/Στοιχειομετρία SO_4^{2-} (g/mL) – 0,7
Κύκλοι Επεξεργασίας: 2

Αδυναμία: Τελικές τιμές pH (pH >13)

Αιτιολόγηση Επιλογής:

- ✓ Ικανοποίηση της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας»: Τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} και βαρέων μετάλλων εντός ορίων διάθεσης, μεγάλες αποδόσεις παραγωγής τελικών στερεών υψηλής καθαρότητας.
- ✓ Τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} εκτός ορίων διάθεσης κατά την εφαρμογή της μεθοδολογίας διήθησης στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».
- ✓ Κατά την εφαρμογή μεθοδολογίας στερεοποίησης με χρήση σκωρίας, ικανοποιούνται οι απαιτήσεις (SO_4^{2-}) διάθεσης των παραγόμενων στερεών που εμφανίζουν χαμηλές αντοχές σε θλίψη σε χώρους υγειονομικής ταφής μόνο μη επικίνδυνων αποβλήτων, με βέλτιστο χρόνο στερεοποίησης τις 14 ημέρες (Αναλογία Στερεού/Υγρού (g/mL): 1/1,7), αν και δεν σημειώνεται μεταβολή του βάρους του χρησιμοποιούμενου στερεού.

Οργανικά Απόβλητα – Υψηλό Αρχικό Φορτίο SO_4^{2-}

<u>Απόβλητα Διατριβής:</u>	Απόβλητο Παραγωγής Αιθανόλης
<u>Προσέγγιση:</u>	«Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους»
<u>Μεθοδολογία:</u>	Στερεοποίηση – Ιπτάμενη Τέφρα
<u>Σύστημα Επεξεργασίας:</u>	Αναλογία Στερεού/Υγρού (g/ml) – 1/1,7
<u>Αδυναμία:</u>	Χρόνος Στερεοποίησης (16 ημέρες)

Αιτιολόγηση Επιλογής:

- ✓ Ικανοποίηση της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους»: Ικανοποίηση απαιτήσεων (SO_4^{2-}) διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών των παραγόμενων στερεών, ικανοποιητικές αντοχές σε θλίψη, μικρή αύξηση του βάρους του χρησιμοποιούμενου στερεού.
- ✓ Τελικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} εκτός ορίων διάθεσης κατά την εφαρμογή της μεθοδολογίας διήθησης στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους».
- ✓ Αποτυχία παραγωγής αξιόλογης ποσότητας του επιθυμητού καθαρού τελικού στερεού που καθιστά την εφαρμογή μεθοδολογίας στη βάση της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας» ασύμφορη.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Σε συνέχεια των συμπερασμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής ακολουθούν προτάσεις για τη διεξαγωγή σχετικής περαιτέρω έρευνας:

- ✓ Εξέταση της αποτελεσματικότητας των μεθοδολογιών της διατριβής σε υγρά απόβλητα υψηλών συγκεντρώσεων ανιόντων, όπως PO_4^{3-} και F^- , μέσω μηχανισμών ασβεστίου ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $K_{sp}=2,07*10^{-33}$, CaF_2 - $K_{sp}=3,45*10^{-11}$) στα πλαίσια της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» ή βαρίου (BaF - $K_{sp}=1,84*10^{-7}$) στα πλαίσια της προσέγγισης «Εκμεταλλεύσιμο Προϊόν Επεξεργασίας».
- ✓ Εξέταση της αποτελεσματικότητας των μεθοδολογιών της προσέγγισης «Χρήση Μέσων Χαμηλού Κόστους» με χρήση επιπρόσθετων στερεών παραπροϊόντων με περιεκτικότητες οξειδίου του ασβεστίου ή/και οξειδίου του σιδήρου, όπως η ερυθρά ιλύς μεταλλουργικής επεξεργασίας βωξίτη ($\text{CaO} - 10\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 38\%$).
- ✓ Εξέταση προσθήκης τσιμέντου/ασβέστη για την ενίσχυση της μεθοδολογίας στερεοποίησης με χρήση σκωρίας χαλυβουργίας, η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις έκπλυσης SO_4^{2-} και μικρές μεταβολές βάρους, με σκοπό τη μείωση των χρόνων στερεοποίησης και τη βελτίωση των αντοχών σε θλίψη.