



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Π.Μ.Σ. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ Η ΟΠΟΙΑ ΠΡΟΕΡΧΕΤΑΙ ΑΠΟ
ΤΗΝ ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΕΛΕΝΗ Σ. ΤΙΜΟΘΕΑΤΟΥ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΧΑΝΙΑ, 2012

ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ Η ΟΠΟΙΑ ΠΡΟΕΡΧΕΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ
ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΕΛΕΝΗ Σ. ΤΙΜΟΘΕΑΤΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΥΠΟΒΛΗΘΗΚΕ ΣΤΟ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε. ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

ΕΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Δ. ΚΟΜΙΛΗΣ

ΜΕΛΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

ΛΕΚΤΟΡΑΣ Δ. ΒΕΝΙΕΡΗ

ΜΕΛΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, με επιβλέποντα τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, για την καθοδήγηση, την επιστημονική επίβλεψη, την συνεχή και συστηματική παρακολούθηση της εργασίας, καθώς και την κατανόηση και την άψογη συνεργασία.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στα άλλα δύο μέλη της επιτροπής, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης κ. Δημήτριο Κομίλη, καθώς και την Λέκτορα κ. Δανάη Βενιέρη του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τις πολύτιμες συμβουλές τους, για τις υποδείξεις και τις χρήσιμες παρατηρήσεις τους, κατά τη διάρκεια συγγραφής της διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τη Χημικό κ. Maria Liliana Sagu, του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, που με βοήθησε να πραγματοποιήσω τις αναλύσεις βαρέων μετάλλων που ήταν αναγκαίο να λάβουν χώρα, για την περάτωση της μεταπτυχιακής διατριβής μου.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στο προσωπικό των εργαστηρίων του Τομέα Εκμετάλλευσης Ορυκτών, καθώς και του Τομέα Ανίχνευσης και Εντοπισμού Ορυκτών Πόρων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την άδεια τους να εκτελεσθούν στα εργαστήριά τους, οι αναλύσεις του στοιχειακού προσδιορισμού και της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων. Ευχαριστίες αρμόζουν στην Διδάκτορα κ. Καλλιόπη Αναστασιάδου, η οποία με συμβούλεψε στην πραγματοποίηση των εργαστηριακών πειραμάτων που έγιναν στα πλαίσια αυτής της διατριβής, καθώς και τους υπόλοιπους συνεργάτες στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, για την αρμονική συνύπαρξη και το εγκάρδιο περιβάλλον που μου προσέφεραν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική και οικονομική συμπαράσταση, όχι μόνο κατά τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής, αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και όλους όσους συνέβαλλαν με οποιοδήποτε τρόπο στην αποπεράτωση της διατριβής αυτής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της τοξικότητας της υπολειμματικής τέφρας που παράγεται από την αποτέφρωση των ιατρικών αποβλήτων, με την εφαρμογή μιας σειράς πρότυπων δοκιμών έκπλυσης. Ως υπολειμματική τέφρα, ορίζεται το παραπροϊόν της αποτέφρωσης αποβλήτων το οποίο συγκεντρώνεται στον πυθμένα του θαλάμου καύσης και αποτελείται κυρίως από αδρανή άκαυστα υλικά και υπολειμματική άκαυστη οργανική ύλη. Η υπολειμματική τέφρα ενδέχεται να περιέχει διάφορες ποσότητες οργανικών και ανόργανων ρύπων, αλλά οι σημαντικότεροι είναι τα βαρέα μέταλλα, που συχνά απαντώνται σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις. Τα βαρέα μέταλλα δεν καταστρέφονται με την αποτέφρωση, αλλά μεταφέρονται στην δημιουργούμενη τέφρα ή εκλύονται στην ατμόσφαιρα. Το γεγονός αυτό πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη για την τελική της διάθεση, η οποία θα πρέπει να γίνεται με τρόπο αποφυγής κάθε μορφής περιβαλλοντικής ρύπανσης. Το βασικότερο πρόβλημα που προκύπτει κατά τη διάθεση της τέφρας σε χώρους απόθεσης ή ακόμη κατά την αξιοποίησή της, είναι η μεταφορά ορισμένων συστατικών από τη στερεή στην υγρή φάση όταν η τέφρα έρθει σε επαφή με το νερό. Η μεταφορά των συστατικών αυτών περιλαμβάνει μια σειρά μηχανισμών, η δράση των οποίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH, η φάση στην οποία είναι δεσμευμένα τα συστατικά στην τέφρα, διάφοροι μηχανισμοί προσρόφησης/εκρόφησης, η διαλυτότητα των συστατικών, καθώς και η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης. Για το λόγο αυτό η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση της τέφρας περιλαμβάνει την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών εκχύλισης.

Στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας αρχικά αφαιρέθηκαν με χειρονακτική διαλογή και με τη βοήθεια κόσκινου διαμέτρου 9,5 mm τα ορατά και μεγάλα σχετικά αντικείμενα όπως μέταλλα, άκαυστα πλαστικά ή γυάλινα μπουκάλια. Τα δείγματα της τέφρας που πέρασαν από το κόσκινο των 9,5 mm στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης, και οδηγήθηκαν διαδοχικά για κοσκίνισμα σε τέσσερα κόσκινα διαμέτρου οπών 4 mm, 2 mm και 63 μ m, αντίστοιχα. Με την φασματοσκοπία ακτίνων X φθορισμού προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία στις τέφρες όλων των δειγμάτων. Με την ορυκτολογική ανάλυση προσδιορίστηκε η αναλογία διαφόρων ορυκτών που πιθανόν να βρίσκονται στα δείγματα, ο βαθμός κρυσταλλικότητας των ορυκτών, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων καθώς και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση.

Σκοπός της εφαρμογής των δοκιμών έκπλυσης, που εφαρμόστηκαν στη συνέχεια, ήταν η εκτίμηση της αποδέσμευσης των συστατικών από το στερεό δείγμα στην υγρή φάση, έτσι ώστε να προβλεφθούν οι πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη διάθεση και αξιοποίηση της υπολειμματικής τέφρας. Στην παρούσα διατριβή η έκπλυση των δειγμάτων έγινε με την εφαρμογή της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 που περιλαμβάνεται στην απόφαση 2003/33/EK, της στατικής δοκιμής σε όζινες συνθήκες TCLP και της δοκιμής επίδρασης του pH στην εκχύλιση prCEN/TS 14429. Ο προσδιορισμός των πολυχλωριωμένων

διοξινών, φουρανίων και διφαινυλίων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο 613 της USEPA και η ανάλυση των δειγμάτων με χρήση φασματομετρίας μαζών σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία.

Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, τα μέταλλα που κυριαρχούν στην υπολειμματική τέφρα είναι το βάριο, το χρώμιο, ο χαλκός και το νικέλιο, τα οποία και ανιχνεύθηκαν σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα τέφρας. Ελάχιστη συγκέντρωση καδμίου και υδραργύρου υπάρχει στα δείγματα της τέφρας, γεγονός που εξηγείται από την πτητικότητα των συγκεκριμένων μετάλλων, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες καύσης αποκτούν πτητικές ιδιότητες και μεταφέρονται στην ιπτάμενη τέφρα. Οι υψηλότερες τιμές συνολικής αποδέσμευσης για τα βαρέα μέταλλα, παρατηρήθηκαν στις δοκιμές έκπλυσης prCEN/TS 14429 και TCLP, ενώ τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη ήταν η αποδέσμευση που παρατηρήθηκε στη δυναμική δοκιμή έκπλυσης prCEN/TS 14405 στα περισσότερα δείγματα. Η υψηλότερη αποδέσμευση Ni, Zn και Pb παρατηρήθηκε στις χαμηλές τιμές pH της δοκιμής prCEN/TS 14429 και στα τελευταία κλάσματα έκπλυσης της prCEN/TS 14405, γεγονός που δηλώνει ότι υψηλές αναλογίες L/S και χαμηλές τιμές pH αυξάνουν την αποδέσμευση αυτών των μετάλλων, σε αντίθεση με το Cr και ο Cu που, όπως προέκυψε από τις δοκιμές έκπλυσης, απαιτούν διαλύματα χαμηλής αναλογίας L/S και χαμηλές τιμές pH ώστε να αυξήσουν την αποδέσμευσή τους στα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας. Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων Ba και Cd παρατηρήθηκε σχετικά υψηλή αποδέσμευση από το στερεό δείγμα υπολειμματικής τέφρας, μόνο στην περίπτωση των δοκιμών έκπλυσης TCLP και prCEN/TS 14405. Χαμηλές αναλογίες L/S και σχετικά αλκαλικές τιμές pH αυξάνουν την αποδέσμευση των μετάλλων Ba και Cd στα δείγματα τέφρας.

Με βάση τις οριακές τιμές του Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (US EPA) κανένα από τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας που μελετήθηκαν δεν χαρακτηρίζεται ως τοξικό απόβλητο. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους χαμηλότερες από τις αντίστοιχες οριακές τιμές της EPA για τα τοξικά απόβλητα. Με βάση την απόφαση 2003/33/EK για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, όλα τα δείγματα τέφρας που μελετήθηκαν δεν χαρακτηρίζονται ως αδρανή απόβλητα. Σχεδόν σε όλα τα υγρά έκπλυσης, οι συγκεντρώσεις Cr, Cd, Ba, Pb και Hg ήταν υψηλότερες από τις οριακές τιμές της απόφασης για τα αδρανή απόβλητα και σε ορισμένες περιπτώσεις υψηλότερες από τις οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα. Οι συγκεντρώσεις Zn, Cu και Ni, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής prCEN/TS 14429, ήταν υψηλότερες από τις οριακές τιμές της απόφασης για τα επικίνδυνα απόβλητα. Συμπερασματικά, η υπολειμματική τέφρα από μονάδες αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων αποτελεί ένα στερεό απόβλητο το οποίο κάτω από διάφορες συνθήκες μπορεί να απελευθερώσει συστατικά που είναι τοξικά, και θα πρέπει η διαχείριση και η διάθεσή του να γίνονται με τη δέουσα προσοχή.

ABSTRACT

Medical and health-care wastes have sharply increased in past years due to the increased population, number, and size of health care facilities. Major sources of medical waste are hospitals, clinics and laboratories. Medical waste treatment is most frequently done by incineration, a thermal treatment process in which elevated temperatures reduce the size and volume of the waste stream in to emissions and bottom ash, which in the case of emissions require further attention, and in bottom ash, must be treated as hazardous or special waste. A major problem in incinerators is the management and containment of its solid by-products, notably bottom ash and fly ash. Bottom ash represents about 75-90% of the total ash content generated by clinical waste incinerators while fly ash constitute about 2-3%. In bottom ash, which the Council of the European Union in 2003 included in its list of dangerous materials, heavy metals and other pollutants are present, including mineral oxides and various organic compounds.

Bottom ash from incineration of solid waste can be used as a secondary aggregate in roads and construction materials. Bottom ash has the potential to be recycled and reused in the interests of achieving sustainable development. When reused, the leachability of toxic metals is the most concern. The disposal of bottom ash to landfills, showed sub-soil contamination and leaching of heavy metals in to either surface or ground water. The safe and efficient disposal of bottom ash from hospital waste incinerator is a major health problem worldwide, as the public health risk and the environmental degradation are the immediate negative consequences of release of pollutants due to non-secure management practices.

In order to evaluate the environmental hazards of hospital waste incinerator bottom ash, the chemical composition, mineralogy, morphology, metal contents, leaching behavior and PCDD/F's of bottom ash had been respectively analyzed. Bottom ash samples were collected from the incinerators and examined through analysis to determinate their chemical composition. The values of physicochemical parameters were compared with the corresponding values of the decision 2003/33/EC. The bottom ash samples used in the study were collected in a period of 1 year and were obtained from two medical waste incineration centers in Greece. Visible and comparably large parts, such as metals, glass or incombustible plastic materials, were separated from the bottom ash using a 9,5 mm mesh. The samples were dried at 105 °C for 24 h, and then were sieved into particle size classes 4 mm, 2 mm and 0,063 mm respectively. The major elements in the medical waste bottom ash were determined by means of X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy, while X-ray diffraction (XRD) was utilized to determine its the mineralogical properties.

The application of leaching tests and physicochemical analyses of the resulting eluates is the common practice that is generally used for the environmental hazard assessment of bottom ash disposal or utilization. Consequently, the results of leaching tests are compared with the leaching limit values of the legislation for the classification of waste. Two different fractions were used from both incinerators (sieved retaining <4 mm and <2 mm fractions) for leaching tests. Immediately after sampling, the samples were acidified with concentrated HNO_3 (ultrapure) to bring $\text{pH} < 2$. Subsequently the samples were kept in a refrigerator until analysis. The percolation test was performed according to the draft method prEN 14405, using distilled water, acidified to $\text{pH} 4$ with HNO_3 , as leachate. Samples of the leachate were collected at L/S 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 and 10 (L kg^{-1}). The TCLP test was intended to simulate the conditions that might occur in a landfill where decomposing garbage is present. The TCLP test involves extracting contaminants from a 100 g size-reduced sample of waste material with an appropriate extraction fluid. A specific L/S ratio (20:1) is employed, and the mixture is rotated for 18 ± 2 hr at 30 rpm. According to pH-static test prCEN/TS 14429 bottom ash samples were subjected to batch leaching vessels at a liquid to solid (L/S) ratio of 10 L/kg (15 g dry bottom ash and 150 mL nanopure demineralized water) and placed on a horizontal shaking device. Each suspension was brought to a specific pH value ($\text{pH} 4$ -12), using solutions of 3 N HNO_3 and NaOH, at different equilibration times (0, 0.5, 2, 4, 44, 48 h). Analyses of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) were carried out. Sample preparation and analyses have been made by laboratory in Germany according to method USEPA 613. The laboratory is accredited according to international standard DIN EN ISO/IEC 17025:2005.

As indicated from the results, for Incinerator I, the size distributions of particle mass, the highest peak was located in the range of >9.5 mm, while for Incinerator II it was located in the range of 0.063-2 mm. The high proportion of incombustible materials from Incinerator I indicates the ineffectiveness of the incineration process. As it turns out temperatures in the combustion chamber were lower than those required for a successful incineration operation, and as a result many materials from the medical waste have maintain their original form. Some other likely causes may are the insufficient incineration time or the type of kiln used in each incinerator plant. In Incinerator II a rotary kiln was used and this led to more proper mixing of the waste during incineration. The elemental composition of the bottom ash revealed that the major elements of bottom ash from both Incinerator I and Incinerator II, were SiO_2 , CaO and Al_2O_3 . The main components of medical waste bottom ash samples, according to the diffraction pattern obtained by XRD, from Incinerator I were halite (NaCl), different kinds of silicon oxides, anhydrite (CaSO_4), sulphurous sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) and phosphoric iron ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$). Samples from Incinerator II mainly consists of NaCl, hermatite (Fe_2O_3), calcite (CaCO_3) and CaO.

The results of the leaching methods indicate that heavy metals Cr, Cu, Ba, Zn and Cd are present in the samples relatively in high. The percolation test generally shows that the concentration of heavy metals in leachates decrease as L/S ratio increases, reaching the lowest values at the highest L/S ratio of 10. As, Cd and Hg are the possible vaporized metals within the range of the incineration temperature (600–800°C), because of their low melting and boiling points. Also very low concentrations of Pb detected to all samples, as Pb is a volatile element. At higher temperature its major concentration can go with the flue gases and fly ash while least remains in residue. The measured concentration of Cd in all the incinerated ash samples detected in only 4 leachates among the 28 investigated, although it is the main constituent of plastics. Cadmium is a highly volatile metal that sublimes into the atmosphere and becomes higher in fly ash and flue gases of incinerators. Cr and Ba concentration in leachate are extremely high as occurs from the percolation test, while over limit are also Zn, Ni, Cu, Cd, Pb leachability from the samples tested by the pH-static test. The solubility of heavy metals seems to be pH-dependent. Heavy metal extraction is increased in lower pH values. The leaching of Cr between pH 4 and 8 shows a strong increase as pH value decrease. Same leaching behavior has Ni, Cu and Zn in pH range 4-7. For Pb the minimum solubility is observed for pH close to 9, and for Cd the minimum is around 8. The leached amounts of heavy metals of TCLP test were compared with the corresponding US EPA limits. The extracted amounts of all the heavy metals were lower than the limits set by the US EPA.

The measured PCDD/F congeners included 17 2,3,7,8-chlorine substituted congeners and 6 PCB congeners. All the experimental results were expressed on a dry weight basis. The 2,3,7,8-TeCDD toxic equivalents (I-TEQ) were calculated using NATO/CCMS factors. It appears that the detected concentrations, for samples from Incinerator II are extremely low. In contrast, the detected concentrations, for Incinerator's I samples, both exceed the limit for residential areas soil's content of 1000 ng TEQ/kg (NATO/CCMS). Unfortunately, no relative limit exists for the concentration of PCDD/F's in bottom ashes which are led to landfills.

Based on the results obtained in this study, medical waste incinerated bottom ash is a special type of waste, containing large amounts of heavy metals, that should be properly treated before landfilling to avoid contamination of the environment.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Η ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ-ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ-ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ	1
1.1 Το πρόβλημα και η ανάγκη αντιμετώπισής του	1
1.2 Κατηγορίες Ιατρικών Αποβλήτων σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ-WHO)	2
1.2.1 Μολυσματικά απόβλητα	2
1.2.2 Παθολογικά απόβλητα	3
1.2.3 Αιχμηρά αντικείμενα	3
1.2.4 Φαρμακευτικά απόβλητα	3
1.2.5 Γενοτοξικά απόβλητα	4
1.2.6 Χημικά απόβλητα	4
1.2.7 Απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων	5
1.2.8 Δοχεία υπό πίεση	5
1.2.9 Ραδιενεργά απόβλητα	5
1.3 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία	8
1.4 Ευρωπαϊκός κατάλογος Αποβλήτων	9
1.5 Εθνική Νομοθεσία	10
1.5.1 Η ΚΥΑ 146163/2012	11
1.6 Κατηγορίες Ιατρικών Αποβλήτων σύμφωνα με την ΚΥΑ 146163/2012	19
1.7 Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα	25
1.7.1 Προέλευση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων	25
1.7.2 Παραγόμενες ποσότητες στερεών ΑΥΜ	27
1.7.3 Δίκτυο Εγκαταστάσεων Διαχείρισης ΑΥΜ	30
1.7.4 Αξιολόγηση υφιστάμενων πρακτικών διαχείρισης εντός των ΥΜ	32
1.7.5 Αξιολόγηση υφιστάμενων πρακτικών διαχείρισης εκτός των ΥΜ	32
1.7.6 Συνολική Αποτίμηση	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ & ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	35
2.1 Μέθοδοι Επεξεργασίας Επικίνδυνων Ιατρικών Αποβλήτων	35
2.2 Τεχνολογίες Αποστείρωσης	39
2.2.1 Υγρή Θερμική Επεξεργασία	39
2.2.2 Χημική Επεξεργασία	39
2.2.3 Ακτινοβολία μικροκυμάτων	40
2.2.4 Ξηρή Θερμική Επεξεργασία	41
2.3 Αποτέφρωση Επικίνδυνων Ιατρικών Αποβλήτων	41
2.3.1 Απαιτούμενα χαρακτηριστικά αποβλήτων	45
2.3.2 Τύποι αποτεφρωτήρων ιατρικών αποβλήτων	46
2.3.2.1 Αποτεφρωτήρας πυρόλυσης	47
2.3.2.2 Αποτεφρωτήρας ελεγχόμενου αέρα	48
2.3.2.3 Περιστροφικοί κλίβανοι	49
2.3.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αποτέφρωσης	50

2.4 Η μονάδα αποτέφρωσης Ε.Ι.Α. του Ενιαίου Συνδέσμου Δήμων και Κοινοτήτων Νομού Αττικής (Ε.Σ.Δ.Κ.Ν.Α)	51
2.5 Σύσταση και Διαχείριση των νοσοκομειακών αποβλήτων του Γενικού Νοσοκομείου Χανίων	59
2.5.1 Σύνθεση και χαρακτηριστικά των νοσοκομειακών αποβλήτων του ΓΝΧ	59
2.5.2 Σύστημα Αποτέφρωσης Ε.Ι.Α. του Γενικού Νοσοκομείου Χανίων (Γ.Ν.Χ.)	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟΤΕΦΡΩΤΗΡΩΝ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	64
3.1 Τοξικά και καρκινογενή μέταλλα	64
3.1.1 Χρώμιο	65
3.1.2 Νικέλιο	67
3.1.3 Χαλκός	69
3.1.4 Ψευδάργυρος	71
3.1.5 Αρσενικό	73
3.1.6 Κάδμιο	74
3.1.7 Βάριο	76
3.1.8 Μόλυβδος	77
3.1.9 Υδράργυρος	79
3.2 Πολυχλωριωμένες Διβένζο-π-Διοξίνες και Φουράνια, Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια	82
3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες	83
3.2.2 Πηγές εκπομπής στο περιβάλλον	84
3.2.3 Περιβαλλοντική τύχη	85
3.2.4 Τρόποι παραγωγής	85
3.2.5 Τεχνικές ελέγχου παραγωγής	86
3.2.6 Επιδράσεις στην υγεία	87
3.3 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	87
3.4 Παθογόνα και κυτταροτοξικές συνθέσεις	89
3.5 Τοξικά αέρια	89
3.6 Υγρά απόβλητα αποτέφρωσης	93
3.7 Στερεά απόβλητα αποτέφρωσης	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ ΤΕΦΡΑ	95
4.1 Χαρακτηριστικά υπολειμματικής τέφρας	95
4.1.1 Παράμετροι που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της τέφρας	97
4.1.2 Φυσικά χαρακτηριστικά της τέφρας	99
4.1.3 Ορυκτολογικές μελέτες	102
4.1.4 Παρουσία Οξειδίων	104
4.1.5 Παρουσία Βαρέων Μετάλλων	105
4.1.6 Παρουσία Οργανικών Στοιχείων	111
4.2 Επεξεργασία και διάθεση υπολειμματικής τέφρας	117
4.2.1 Έκπλυση και Διαχωρισμός (Extraction and separation)	117
4.2.2 Χημική σταθεροποίηση (Chemical stabilization)	118
4.2.3 Στερεοποίηση (Solidification)	119
4.2.4 Θερμική επεξεργασία (Thermal treatment)	119
4.2.5 Ανάκτηση υλικών	121

4.2.6 Χρήση ως πρόσθετο υλικό.....	121
4.2.7 Χρήση σε έργα οδοποιίας.....	122
4.2.8 Χρήση σε παραγωγή γυαλιού και κεραμικών υλικών.....	122
4.2.9 Χρήση ως προσροφητικό υλικό.....	123
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	125
5.1 Νομοθετικό πλαίσιο.....	126
5.2 Κατηγορίες δοκιμών εκχύλισης.....	130
5.3 Παράμετροι των δοκιμών εκχύλισης.....	137
5.3.1 Χρόνος επαφής.....	137
5.3.2 Επίδραση της αναλογίας υγρού/στερεού.....	138
5.3.3 pH.....	138
5.3.4 Θερμοκρασία.....	138
5.3.5 Εκχυλιστικό μέσο.....	139
5.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση στερεών αποβλήτων.....	139
5.4.1 Φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση.....	139
5.4.1.1 Μορφολογία και μέγεθος κόκκων.....	139
5.4.1.2 Μέγεθος σωματιδίων.....	140
5.4.1.3 Ροή του υγρού μέσου εκχύλισης.....	140
5.4.1.4 Βαθμός κορεσμού.....	140
5.4.2 Χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση.....	141
5.4.2.1 Επίδραση του pH.....	142
5.4.2.2 Επίδρασης της συμπλοκοποίησης στην αποδέσμευση και στη διαλυτότητα των συστατικών.....	142
5.4.2.3 Επίδρασης των διεργασιών προσρόφησης.....	143
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	144
6.1 Υλικά.....	144
6.2 Ομογενοποίηση - Συντήρηση - Επεξεργασία δειγμάτων.....	145
6.3 Αντιδραστήρια και συσκευές.....	146
6.4 Προσδιορισμός υγρασίας.....	147
6.5 Προσδιορισμός pH.....	148
6.6 Διαχωρισμός του δείγματος και κοκκομετρική ανάλυση.....	148
6.7 Στοιχειακή ποιοτική & ποσοτική ανάλυση με Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ.....	149
6.8 Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών - Ορυκτολογική ανάλυση.....	151
6.9 Δοκιμές έκπλυσης υπολειμματικής τέφρας για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων.....	153
6.9.1 Δυναμική δοκιμή ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	154
6.9.2 Στατική δοκιμή σε όξινη συνθήκη TCLP.....	157
6.9.3 Δοκιμή επίδρασης του pH στην εκχύλιση prCEN/TS 14429.....	158
6.10 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.....	162
6.11 Προσδιορισμός συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων μέσω χώνευσης.....	163
6.11.1 Σύστημα Χώνευσης Microwave 3000.....	165
6.11.2 Μέθοδος 3051A EPA - Χώνευση ιζήματος.....	166

6.12 Προσδιορισμός συγκέντρωσης πολυχλωριωμένων Διβένζο-Διοξινών, Φουρανίων & Διφαινυλίων	168
6.12.1 Μέθοδος DIN 38414.....	168
6.12.2 Μέθοδος USEPA 613.....	169
6.12.3 Θεωρία της αέριας χρωματογραφίας (GC).....	172
6.12.4 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS).....	173
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	175
7.1 Υγρασία.....	175
7.2 Κοκκομετρική ανάλυση.....	176
7.3 Στοιχειακή ποιοτική & ποσοτική ανάλυση με Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X.....	185
7.4 Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών - Ορυκτολογική ανάλυση.....	189
7.5 Βαρέα μέταλλα επί ξηρού.....	193
7.6 Εκχύλιση Βαρέων Μετάλλων.....	197
7.6.1 Αποτελέσματα δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	197
7.6.2 Αποτελέσματα στατικής δοκιμής σε όξινες συνθήκες TCLP.....	208
7.6.3 Αποτελέσματα δοκιμής επίδρασης του pH στην εκχύλιση prCEN/TS 14429.....	211
7.6.4 Σύγκριση των μεθόδων έκπλυσης.....	229
7.7 Συγκέντρωση πολυχλωριωμένων Διβένζο-π-Διοξινών, Φουρανίων και Διφαινυλίων.....	236
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	241
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	247
9.1 Ξενόγλωσση.....	247
9.2 Ελληνική.....	260

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Κατηγορίες Ιατρικών Αποβλήτων (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας)	6
Πίνακας 2. Ποσοστιαία σύνθεση νοσοκομειακών αποβλήτων.....	7
Πίνακας 3. Σημαντικότερη Ευρωπαϊκή Νομοθεσία περί επικίνδυνων αποβλήτων.	8
Πίνακας 4. Ευρωπαϊκός κατάλογος αποβλήτων (2001/118/EK)	9
Πίνακας 5. Σημαντικότερη Εθνική Νομοθεσία περί επικίνδυνων και ιατρικών αποβλήτων.	11
Πίνακας 6. Πλήθος υγειονομικών μονάδων (ΥΜ) ανά κατηγορία και διοικητική Περιφέρεια - έτος αναφοράς 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).....	25
Πίνακας 7. Κλίνες και Πληθυσμός Έτους 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).....	26
Πίνακας 8. Παρουσίαση υφιστάμενων εγκαταστάσεων διαχείρισης ΑΥΜ (Ενημέρωση: Ιούνιος 2010) (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).....	30
Πίνακας 9. Απόβλητα από ΥΜ προς αποτέφρωση - Σύγκριση με παραγόμενες ποσότητες ανά Περιφέρεια - έτος αναφοράς 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).....	31
Πίνακας 10. Τεχνολογίες Επεξεργασίας Επικίνδυνων Ιατρικών Αποβλήτων	36
Πίνακας 11. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογιών επεξεργασίας και διάθεσης ιατρικών αποβλήτων.....	37
Πίνακας 12. Επισκόπηση των μεθόδων διάθεσης και επεξεργασίας κατάλληλων για διάφορες κατηγορίες αποβλήτων υγειονομικής περίθαλψης (Πηγή: Ε.Ε.Δ.Σ.Α)	38
Πίνακας 13. Χαρακτηριστικά αποβλήτων κατάλληλων και μη για αποτέφρωση.	45
Πίνακας 14. Τύποι αποτεφρωτήρων και απόβλητα που παράγουν.	50
Πίνακας 15. Σύσταση Νοσοκομειακών Αποβλήτων.....	59
Πίνακας 16. Σύσταση Νοσοκομειακών Αποβλήτων Γενικού Νοσοκομείου Χανίων	60
Πίνακας 17. Ορυκτολογική μελέτη XRD των αποτεφρωτήρων MSWIa και MSWIb. (Alba N. et al., 1997)	103
Πίνακας 18. Ποσοστά συγκεντρώσεων οξειδίων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα (% w/w)	105
Πίνακας 19. Ποσότητες μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακής μονάδας στην Κίνα (Zhao L. et al., 2010).....	107
Πίνακας 20. Ποσότητες βαρέων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακής μονάδας στην Μαλαισία (Idris A. et Saed K., 2002).....	107
Πίνακας 21. Ποσότητες βαρέων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα τριών νοσοκομειακών μονάδων στο Πακιστάν (Sabiha-Javied et al., 2008).....	108
Πίνακας 22. Ποσότητες βαρέων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα οικιακών αποβλήτων.....	110
Πίνακας 23. Ποσότητες βαρέων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην τέφρα νοσοκομειακών μονάδων διαφόρων χωρών.....	110
Πίνακας 24. Συγκέντρωση PCDD/F's στην υπολειμματική τέφρα οικιακών και νοσοκομειακών αποβλήτων	112
Πίνακας 25. Συγκέντρωση PCDD/F's σε διαφορετικά στερεά απόβλητα αποτέφρωσης (Bohlmann J., 1995)	113
Πίνακας 26. Συγκέντρωση PCDD/F's και PCB's στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων στο Πακιστάν σε pg I-TEQ/g (IPEP, 2006).....	113

Πίνακας 27. Συγκέντρωση PAH's σε διαφορετικά στερεά απόβλητα αποτέφρωσης [Bohlmann J., 1995]...	116
Πίνακας 28. PCB's στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων στο Πακιστάν.....	116
Πίνακας 29. Εφαρμογές τέφρας από αποτεφρωτήρες αστικών στερεών αποβλήτων σε διάφορες χώρες.	124
Πίνακας 30. Οριακές τιμές εκχύλισης της απόφασης 2003/33/EK για αναλογία υγρού/στερεού L/S= 2 L/kg (εκφραζόμενες ως mg/kg ξηράς ουσίας).....	128
Πίνακας 31. Οριακές τιμές εκχύλισης της απόφασης 2003/33/EK για αναλογία υγρού/στερεού L/S= 10 L/kg (εκφραζόμενες ως mg/kg ξηράς ουσίας).....	128
Πίνακας 32. Οριακές τιμές εκχύλισης της απόφασης 2003/33/EK για αναλογία L/S= 0.1 L/kg της δυναμικής δοκιμής έκπλυσης (εκφραζόμενες ως mg/L).....	129
Πίνακας 33. Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για τα τοξικά απόβλητα, βάσει της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (US EPA, 2003).....	129
Πίνακας 34. Σύνοψη των δοκιμών εκχύλισης (US EPA, 1989a, Van der Sloot et al., 1997)	131
Πίνακας 35. Παράμετροι λειτουργίας κλιβάνων αποτέφρωσης των υπό μελέτη δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας.....	145
Πίνακας 36. Ποσότητα κλασμάτων έκπλυσης και απαιτούμενος χρόνος για τη συλλογή τους (για αθροιστική αναλογία L/S από 0.1 έως 10 L/kg).....	156
Πίνακας 37. Ποσοστό της υγρασίας σε ποσοστό επί τοις εκατό δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας.	175
Πίνακας 38. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι.	178
Πίνακας 39. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα ΙΙ.	182
Πίνακας 40. Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυση-XRF της υπολειμματικής τέφρας από δείγμα του Αποτεφρωτήρα Ι.	185
Πίνακας 41. Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυση - XRF της υπολειμματικής τέφρας από δείγμα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ.	187
Πίνακας 42. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων της υπολειμματικής τέφρας.....	193
Πίνακας 43. Οριακές τιμές μετάλλων του Ολλανδικού Κανονισμού (VROM, 2000).....	195
Πίνακας 44. Αποτελέσματα δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 - Δείγμα 1	199
Πίνακας 45. Αποτελέσματα δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 - Δείγμα 2	199
Πίνακας 46. Αποτελέσματα δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 -	200
Πίνακας 47. Αποτελέσματα δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 -	200
Πίνακας 48. Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 και οριακές τιμές της απόφασης 2003/33/EK, για το πρώτο κλάσμα της δυναμικής δοκιμής αναλογίας L/S= 0,1 L/kg (σε mg/L).	208
Πίνακας 49. Αποτελέσματα δοκιμής εκχύλισης TCLP.	209
Πίνακας 50. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 4 και pH 5 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).	216
Πίνακας 51. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 6 και pH 7 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).	216
Πίνακας 52. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 8 και pH 9 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).	217
Πίνακας 53. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 10 και pH 11 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).	217
Πίνακας 54. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 12 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).	218

Πίνακας 55. Συγκέντρωση PCDD/PCDF's (ng/kg) και PCB's (mg/kg) των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας.....	237
Πίνακας 56. Τιμές παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας (toxic equivalency factor, TEF) βάση του οποίου ορίζεται η τοξικά ισοδύναμη (toxic equivalent, TEQ) μάζα των διοξινών ενός δείγματος (KYA 22912/1117/2005).	239
Πίνακας 57. Συγκέντρωση TEQ-PCDD/PCDF's των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας.	239

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Σύνθεση Ιατρικών Αποβλήτων (Pross et al., 1999).	3
Διάγραμμα 2. Σύσταση μη επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων (AWMA, 1994).	8
Διάγραμμα 3. Ποσοστιαία κατανομή (ΥΜ) ανά διοικητική Περιφέρεια - έτος αναφοράς 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).	26
Διάγραμμα 4-α Συνολικές ποσότητες παραγόμενων στερεών ΑΥΜ 2006 - 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).	28
Διάγραμμα 5. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής αποτεφρωτήρα (Πηγή: Pross et al., 1999).	43
Διάγραμμα 6. Σύγκριση της α) συνολικής υπολειμματικής τέφρας και β) υπολειμματικής	95
Διάγραμμα 7. Ποσοστά βαρέων μετάλλων ανάλογα με τις θερμοκρασίες σε (α) περιστρεφόμενο κλίβανο και (β) κλίβανο μετάκαυσης.	99
Διάγραμμα 8. Κατανομή μεγέθους της μάζας των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας των αποτεφρωτήρων Α, Β, Γ και Δ (Chen C-K et al., 2008).	100
Διάγραμμα 9. Κατανομή μεγέθους μάζας των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας νοσοκομείου στην Ταϊλάνδη.	101
Διάγραμμα 10. Κατανομή μεγέθους μάζας των σωματιδίων τέφρας (Phongphiphat et al, 2011)	102
Διάγραμμα 11. Χημική σύνθεση της υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων όπως προσδιορίζεται με τη μέθοδο ανάλυσης XRF (Zhao L. et al, 2010).	104
Διάγραμμα 12. PCDD/F's στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων στο Πακιστάν (IPEP, 2006).	115
Διάγραμμα 13. Διάγραμμα ροής του ICP-MS (Hellerich L.A., 2004)	163
Διάγραμμα 14. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας στα διάφορα κλάσματα του Δείγματος 1.	178
Διάγραμμα 15. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας στα διάφορα κλάσματα του Δείγματος 2.	179
Διάγραμμα 16. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας στα διάφορα κλάσματα του Δείγματος 3.	182
Διάγραμμα 17. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας στα διάφορα κλάσματα του Δείγματος 4.	183
Διάγραμμα 18. Κατανομή της στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης - XRF	186
Διάγραμμα 19. Κατανομή της στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης - XRF της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα II.	188
Διάγραμμα 20. Ακτινοδιάγραμμα XRD υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα I.	191
Διάγραμμα 21. Ακτινοδιάγραμμα XRD υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα II.	192

Διάγραμμα 22. Μεταβολή του pH των υγρών έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	198
Διάγραμμα 23. Συγκέντρωση χρωμίου (Cr) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	202
Διάγραμμα 24. Συγκέντρωση βαρίου (Ba) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	203
Διάγραμμα 25. Συγκέντρωση χαλκού (Cu) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	204
Διάγραμμα 26. Συγκέντρωση ψευδαργύρου (Zn) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	204
Διάγραμμα 27. Συγκέντρωση αρσενικού (As) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	205
Διάγραμμα 28. Συγκέντρωση μολύβδου (Pb) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	207
Διάγραμμα 29. Αθροιστικός όγκος διαλύματος νιτρικού οξέος HNO ₃ που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο εκχύλισης prCEN/TS 14429.....	212
Διάγραμμα 30. Αθροιστικός όγκος διαλύματος καυστικού νατρίου NaOH που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο εκχύλισης prCEN/TS 14429.....	212
Διάγραμμα 31. Καμπύλη τιτλοδότησης ικανότητας εξουδετέρωσης οξέος ANC (mol/kg) μεθόδου εκχύλισης prCEN/TS 14429.....	214
Διάγραμμα 32. Καμπύλη τιτλοδότησης ικανότητας εξουδετέρωσης βάσης BNC (mol/kg) μεθόδου εκχύλισης prCEN/TS 14429.....	214
Διάγραμμα 33. Κατηγορίες συστατικών ανάλογα με τη συγκέντρωση που παρουσιάζουν στο υγρό έκπλυσης κατά την έκπλυση σε διαφορετικές τιμές pH (Kosson et al., 2002).....	219
Διάγραμμα 34. Συγκέντρωση Cr σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.....	221
Διάγραμμα 35. Συγκέντρωση Ni σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.....	222
Διάγραμμα 36. Συγκέντρωση Cu σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.....	223
Διάγραμμα 37. Συγκέντρωση Zn σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.....	225
Διάγραμμα 38. Συγκέντρωση Ba σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.....	226
Διάγραμμα 39. Συγκέντρωση Pb σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.....	227
Διάγραμμα 40. Συγκέντρωση Hg σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.....	228
Διάγραμμα 41. Αποδέσμευση Cr από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.....	231
Διάγραμμα 42. Αποδέσμευση Ni από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.....	232

Διάγραμμα 43. Αποδέσμευση Cu από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.....	232
Διάγραμμα 44. Αποδέσμευση Zn από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.....	233
Διάγραμμα 45. Αποδέσμευση Cd από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.....	233
Διάγραμμα 46. Αποδέσμευση Ba από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.....	234
Διάγραμμα 47. Αποδέσμευση Pb από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.....	234

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Διεθνή αναγνωριστικά για επικίνδυνα, μολυσματικά, ραδιενεργά και τοξικά απόβλητα αντίστοιχα.....	6
Εικόνα 2. Η εγκατάσταση αποτέφρωσης ΕΙΑ του ΕΣΔΚΝΑ στα Άνω Λιόσια Αττικής (http://www.apotefrotiras.gr/).....	52
Εικόνα 3. Η γραμμή παραγωγής της μονάδας αποτέφρωσης του Ε.Σ.Δ.Κ.Ν.Α. (http://www.apotefrotiras.gr/).....	54
Εικόνα 4. Ψυκτικοί θάλαμοι προσωρινής αποθήκευσης.....	55
Εικόνα 5. Ο κεκλιμένος ομόρροου τύπου περιστρεφόμενος κλίβανος.....	56
Εικόνα 6. Σακκόφιλτρο.....	58
Εικόνα 7. Τα μέρη του πυρολυτικού κλιβάνου του ΓΝΧ.....	61
Εικόνα 8. Άποψη του πυρολυτικού κλιβάνου του ΓΝΧ.....	62
Εικόνα 9. Δομή του μορίου τύπου διβένζο-διοξίνης (PCDD) και διβένζο-φουρανίου (PCDF).....	82
Εικόνα 10. Δομή της 2,3,7,8- τετραχλωροδιβενζο-π-διοξίνη (2,3,7,8-TCDD) και του 2,3,7,8- τετραχλωροδιβενζο-φουρανίου (2,3,7,8- TCDF).....	83
Εικόνα 11. Σχηματική πειραματική διάταξη της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	155
Εικόνα 12. Πειραματική διάταξη της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.....	155
Εικόνα 13. Πειραματική διάταξη της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14429.....	159
Εικόνα 14. Multiwave 3000 - Microwave Sample Preparation Platform System.....	166
Εικόνα 15. Σύστημα εισαγωγής δείγματος σε αεριοχρωματογραφική στήλη με split/splitless.....	174
Εικόνα 16. Δείγμα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι πριν τον κοκκομετρικό διαχωρισμό.....	177
Εικόνα 17. Δείγματα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι στα κόσκινα 9.5 mm, 4 mm, 2 mm και 63 μm.....	181
Εικόνα 18. Δείγματα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα ΙΙ στα κόσκινα 9.5 mm, 4 mm, 2 mm και 63 μm.....	185

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Η ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ- ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ-ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

1.1 Το πρόβλημα και η ανάγκη αντιμετώπισής του

Το πρόβλημα της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων και ιδιαίτερα αυτών που χαρακτηρίζονται ως ειδικά εξαιτίας της επικινδυνότητάς τους, έχει οξυνθεί τα τελευταία χρόνια στην Ελλάδα. Στην κατηγορία των ειδικών ή επικίνδυνων αποβλήτων εντάσσονται και τα νοσοκομειακά, για τα οποία εμφανίζεται αυξημένο ενδιαφέρον όχι μόνο στην Ελλάδα αλλά και σε πολλές χώρες του εξωτερικού. Αυτό συνίσταται στο γεγονός ότι τέτοιου είδους απόβλητα αποτελούν στις περισσότερες των περιπτώσεων φορείς παθογόνων μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα η μη ασφαλής διάθεσή τους να εγείρει σημαντικότερους κινδύνους όχι μόνο για το περιβάλλον, αλλά και για τη δημόσια υγεία. Επομένως, θα πρέπει να ληφθούν άμεσα μέτρα προκειμένου να περιοριστούν στο ελάχιστο οι όποιες συνέπειες μπορεί να προκύπτουν από την μη ασφαλή διαχείριση τέτοιου είδους αποβλήτων.

Η ικανότητα μιας Υγειονομικής Μονάδας (ΥΜ) να βελτιώνει την ποιότητα των παρεχόμενων υπηρεσιών της και να παρέχει ένα αξιόπιστο επίπεδο ιατρικής φροντίδας, δεν αναφέρεται μόνο στις ιατρικές και νοσοκομειακές υπηρεσίες, αλλά επεκτείνεται σε δραστηριότητες παράλληλες ή επακόλουθες της κύριας. Μία από αυτές τις παράπλευρες ή προκύπτουσες δραστηριότητες, με μεγάλο αντίκτυπο στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, είναι η διαχείριση των Ιατρικών Αποβλήτων (ΙΑ), που παράγονται από τις δραστηριότητες περίθαλψης των νοσοκομείων. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ), το 80% των παραγόμενων αποβλήτων σε ΥΜ μπορεί να συγκριθεί με τα αστικά στερεά απόβλητα (WHO, 2000). Το υπόλοιπο 20% χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο, φέροντας ιδιότητες όπως μολυσματικότητα, τοξικότητα, καρκινογένεση, μεταλλαξιγένεση, τερατογένεση και ραδιενέργεια, απαιτώντας ειδική μεταχείριση.

Η μεταχείριση αποβλήτων από ΥΜ δε γνώρισε την ίδια δέουσα προσοχή, εν συγκρίσει με άλλα απόβλητα, ιδιαίτερα σε αναπτυσσόμενες χώρες. Απόβλητα τα οποία παράγονται σε νοσοκομεία, κλινικές, βιολογικά και ιατρικά εργαστήρια, είναι ανάγκη να απορριφθούν με κάποιο τρόπο. Αν λάβουμε υπόψη ότι το ένα μεγάλο μέρος των αποβλήτων αυτών είναι μολυσματικό, καθιστώντας αυτά εν δυνάμει κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, αντιλαμβανόμαστε το βαθμό υπευθυνότητας με τον οποίο πρέπει να γίνει η διαχείρισή τους. Τις τελευταίες δεκαετίες, η ασφαλής μεταχείριση και διάθεση των επικίνδυνων ΙΑ αποτελεί μείζον πρόβλημα του τομέα υγείας παγκοσμίως, και απασχολεί όχι μόνο τους κυβερνητικούς μηχανισμούς και τις διοικήσεις των ΥΜ, αλλά και την κοινωνία ως σύνολο. Η τελευταία μάλιστα αποφασιστικά επηρεάζει την

απαίτηση για ποιοτικές και αποτελεσματικές υπηρεσίες υγειονομικής περίθαλψης. Το πρόβλημα επιδεινώνεται από την εμφάνιση νέων μολυσματικών ασθενειών και την έλλειψη κατάλληλης υποδομής για την ασφαλή μεταχείριση των επικίνδυνων ΙΑ. Ο κίνδυνος, λοιπόν, για την υγεία και η υποβάθμιση του περιβάλλοντος είναι οι άμεσες αρνητικές συνέπειες της απελευθέρωσης ρυπαντικών ουσιών λόγω μη-ασφαλών πρακτικών διαχείρισης αποβλήτων. Από την άλλη, η σωστή διαχείριση των ΙΑ ασκεί σημαντική οικονομική πίεση στις διοικήσεις των ΥΜ, με αποτέλεσμα να μη δίδεται η δέουσα προτεραιότητα για την αντιμετώπιση του θέματος. Η διαχείριση ΙΑ είναι μείζονος σημασίας θέμα, και η κρισιμότητά του μεγιστοποιείται από την έλλειψη εκπαίδευσης, γνώσεων και χρηματοδότησης για την υποστήριξη των διαθέσιμων λύσεων. Η συλλογή και διάθεση ΙΑ ενέχει άμεσους κινδύνους τόσο στο ανθρώπινο κοινό όσο και στο περιβάλλον. Η κοινή γνώμη έχει ευαισθητοποιηθεί σε θέματα που αφορούν την παραγωγή, αποθήκευση, μεταφορά, επεξεργασία και τελική διάθεση των ΙΑ, τα οποία εμπεριέχουν επιβλαβή και τοξικά υλικά. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι διάθεσης και επεξεργασίας με σκοπό την ελαχιστοποίηση, γιατί όχι και εκμηδενισμό, των αρνητικών συνεπειών των ΙΑ.

1.2 Κατηγορίες Ιατρικών Αποβλήτων σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ-WHO)

1.2.1 Μολυσματικά απόβλητα

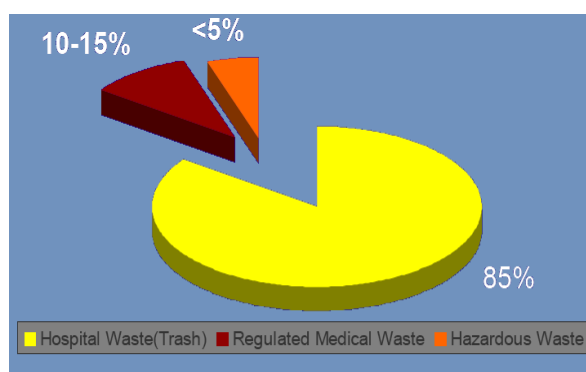
Τα μολυσματικά απόβλητα μπορεί να περιέχουν παθογόνα βακτήρια, ιούς, παράσιτα ή μύκητες σε συγκέντρωση ή ποσότητα ικανή να προκαλέσει ασθένειες σε ευαίσθητες ομάδες πληθυσμού.

Η κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνει:

- Καλλιέργειες και αποθέματα αντιδραστηρίων από εργαστηριακά πειράματα.
- Απόβλητα από χειρουργικές επεμβάσεις και αυτοψίες σε ασθενείς με μολυσματικές ασθένειες (π.χ. υφάσματα και υλικά ή εξοπλισμός που έχει έρθει σε επαφή με αίμα ή άλλα σωματικά υγρά).
- Απόβλητα από μολυσμένους ασθενείς σε θαλάμους απομόνωσης (π.χ. περιττώματα, επίδεσμοι από μολυσμένες ή χειρουργικές πληγές, ενδύματα μολυσμένα από ανθρώπινο αίμα ή άλλα σωματικά υγρά).
- Απόβλητα που έχουν έρθει σε επαφή με μολυσμένους ασθενείς που υποβάλλονται σε αιμοκάθαρση (π.χ. εξοπλισμός αιμοκάθαρσης, όπως σωληνώσεις και φίλτρα, πετσέτες μιας χρήσης, χειρουργικές και άλλες ποδιές, γάντια και εργαστηριακά επικαλύμματα).
- Μολυσμένα ζώα από εργαστήρια (πειραματόζωα).
- Όλα τα υπόλοιπα όργανα ή υλικά που έχουν έρθει σε επαφή με μολυσμένα πρόσωπα ή ζώα.
- Οι καλλιέργειες και τα αποθέματα αντιδραστηρίων με υψηλή μόλυνση, τα απόβλητα που προέρχονται από αυτοψίες, σώματα πειραματόζων και άλλα απόβλητα που έχουν μολυνθεί ή έχουν έρθει σε επαφή με τέτοια αντιδραστήρια, ονομάζονται ιδιαίτερα μολυσματικά απόβλητα (Pross et al., 1999).

1.2.2 Παθολογικά απόβλητα

Τα παθολογικά απόβλητα αποτελούνται από ιστούς, όργανα, ανθρώπινα μέλη, ανθρώπινα έμβρυα και σφάγια ζώων, αίμα και σωματικά υγρά. Στην κατηγορία αυτή τα ανθρώπινα μέλη και τα μέλη των ζώων, καλούνται και ανατομικά απόβλητα. Αυτή η κατηγορία θα έπρεπε να θεωρείται ως υποκατηγορία των μολυσματικών αποβλήτων, παρόλο που συμπεριλαμβάνει και τα υγιή ανθρώπινα μέλη. Τα ανατομικά απόβλητα, μαζί με τα μολυσματικά, αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό των επικίνδυνων αποβλήτων που προέρχονται από σχετικές με την υγεία δραστηριότητες, δηλαδή περίπου το 15% του συνόλου αυτών των αποβλήτων (Διάγραμμα 1). Τα μολυσματικά θεωρούνται μαζί με τα χημικά, τα ραδιενεργά, τα φαρμακευτικά και τα δοχεία υπό πίεση, ως ειδικά απόβλητα που ελλοχεύουν κινδύνους για τη δημόσια υγεία (Pross et al., 1999).



Διάγραμμα 1. Σύνθεση Ιατρικών Αποβλήτων (Pross et al., 1999).

1.2.3 Αιχμηρά αντικείμενα

Πρόκειται για αντικείμενα που χρησιμοποιούνται για τομές ή για παρακεντήσεις. Εδώ συμπεριλαμβάνονται βελόνες, νυστέρια, λεπίδες, μαχαίρια, συσκευές έγχυσης, πριόνια, σπασμένα γυαλιά και καρφιά. Ακόμη και αν δεν είναι μολυσμένα όλα τα παραπάνω υλικά θεωρούνται ως απόβλητα υψηλής επικινδυνότητας. Αντιπροσωπεύουν περίπου το 1% του συνόλου των αποβλήτων των δραστηριοτήτων που σχετίζονται με την υγεία (Pross et al., 1999).

1.2.4 Φαρμακευτικά απόβλητα

Τα φαρμακευτικά απόβλητα περιλαμβάνουν ληγμένα, αχρησιμοποίητα, εκχυμένα και μολυσμένα φαρμακευτικά προϊόντα, εμβόλια και ορούς, που δεν είναι πλέον απαραίτητα και πρέπει να εξουδετερωθούν και να διατεθούν σε κατάλληλο και ασφαλές μέρος. Η κατηγορία περιλαμβάνει επίσης στοιχεία που έχουν απορριφθεί αφού έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως μπουκάλια ή κουτιά με υπολείμματα, σωληνάκια σύνδεσης και φιαλίδια φαρμάκων. Τα φαρμακευτικά απόβλητα αντιπροσωπεύουν περίπου το 3% του συνόλου των αποβλήτων των ανωτέρω δραστηριοτήτων (Pross et al., 1999).

1.2.5 Γενοτοξικά απόβλητα

Τα γενοτοξικά απόβλητα είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα και μπορούν να έχουν μεταλλακτικές, τερατογόνες ή καρκινογόνες ιδιότητες. Δημιουργούν σοβαρά προβλήματα ασφάλειας, τόσο όσο βρίσκονται εντός του νοσοκομείου, όσο και μετά τη διάθεσή τους, και απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή. Στα γενοτοξικά απόβλητα μπορούν να συμπεριληφθούν ορισμένα κυτταροστατικά φάρμακα, προϊόντα εμετού, ούρα και περιττώματα από ασθενείς στους οποίους χορηγούνται κυτταροστατικά φάρμακα, χημικές ουσίες και ραδιενεργά υλικά. Στα εξειδικευμένα ογκολογικά νοσοκομεία, τα γενοτοξικά απόβλητα αποτελούν τουλάχιστον το 1% των συνολικών αποβλήτων υγειονομικής περίθαλψης (Pross et al., 1999).

1.2.6 Χημικά απόβλητα

Τα χημικά απόβλητα αποτελούνται από απορριφθέν υγρό και χημικά αέρια που μπορεί να προέρχονται από διαγνωστική και πειραματική εργασία, από εργασίες καθαριότητας ή απολύμανσης. Τα χημικά απόβλητα από την υγειονομική περίθαλψη μπορούν να είναι επικίνδυνα ή όχι. Στα πλαίσια της προστασίας της υγείας θεωρούνται επικίνδυνα εάν έχουν τουλάχιστον μια από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Τοξικά
- Διαβρωτικά (π.χ. οξέα pH < 2 και βάσεις pH > 12)
- Εύφλεκτα
- Αντιδραστικά (εκρηκτικές ύλες, δραστικά με το νερό)
- Γενοτοξικά (π.χ. κυτταροστατικά φάρμακα)

Στα μη επικίνδυνα χημικά απόβλητα περιλαμβάνονται χημικές ουσίες που δεν έχουν καμία από τις ανωτέρω ιδιότητες, όπως τα σάκχαρα, τα αμινοξέα και ορισμένα οργανικά και ανόργανα άλατα. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι τύποι επικίνδυνων χημικών ουσιών στη συντήρηση των κέντρων και των νοσοκομείων υγειονομικής περίθαλψης, οι οποίοι είναι και οι πλέον πιθανοί να βρεθούν στα απόβλητα είναι:

- Φορμαλδεΰδη: αποτελεί σημαντική πηγή χημικών αποβλήτων στα νοσοκομεία και χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό και την απολύμανση του εξοπλισμού, τη συντήρηση δειγμάτων, την απολύμανση υγρών μολυσματικών αποβλήτων, την παθολογία, τις αυτοψίες καθώς και στις μονάδες θεραπείας.
- Φωτογραφικές χημικές ουσίες: στα ακτινολογικά τμήματα χρησιμοποιούνται φωτογραφικά στερεωτικά διαλύματα και διαλύματα για εμφάνιση.
- Διαλύτες: απόβλητα που περιέχουν διαλύτες παράγονται σε διάφορα τμήματα ενός νοσοκομείου, όπως π.χ. παθολογικά και ιστολογικά εργαστήρια.
- Οργανικές χημικές ουσίες: εδώ συμπεριλαμβάνονται απολυμαντικά και καθαριστικά διαλύματα που περιέχουν φαινόλες, και χρησιμοποιούνται για το τρίψιμο των πατωμάτων,

υπερχλωρικά άλατα που χρησιμοποιούνται σε διάφορες εργασίες και στα πλυντήρια, λάδια αντλιών, χρησιμοποιούμενα λάδια μηχανής από οχήματα, εντομοκτόνα κ.ά.

- Ανόργανες χημικές ουσίες: τα ανόργανα χημικά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από οξέα και αλκάλια (θειικά, υδροχλωρικά, νιτρικά και χρωμικά οξέα, διαλύματα υδροξειδίου του ασβεστίου και αμμωνίας), οξειδωτικά (υπερμαγγανικό κάλιο, διχρωμικό κάλιο), και αναγωγικά (όξινο θειώδες νάτριο, θειώδες νάτριο) (Pross et al., 1999).

1.2.7 Απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων

Τα απόβλητα υψηλής περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα αντιπροσωπεύουν μια υποκατηγορία επικίνδυνων χημικών αποβλήτων, και είναι συνήθως ιδιαίτερα τοξικά. Τα απόβλητα υδραργύρου παράγονται συνήθως από την έκχυση υδραργύρου από σπασμένο κλινικό εξοπλισμό, αλλά ο όγκος τους μειώνεται με την αντικατάσταση του εξοπλισμού αυτού από εξοπλισμό που περιέχει τα βαρέα μέταλλα σε στερεή και όχι σε υγρή κατάσταση (θερμόμετρα, πιεσόμετρα). Τα υπολείμματα από την οδοντιατρική έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε υδράργυρο. Τα απόβλητα καδμίου προέρχονται κυρίως από τις απορριφθείσες μπαταρίες. Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται για τη θωράκιση των διαγνωστικών τμημάτων ώστε να μην εκπέμπεται ραδιενέργεια στους γύρω χώρους. Τέλος διάφορα φάρμακα περιέχουν αρσενικό, αλλά ταξινομούνται στα φαρμακευτικά απόβλητα (Pross et al., 1999).

1.2.8 Δοχεία υπό πίεση

Πολλοί τύποι αερίων χρησιμοποιούνται στην υγειονομική περίθαλψη και αποθηκεύονται συχνά σε κυλίνδρους σταθερής ατμοσφαιρικής πίεσης, καθώς και σε δοχεία αερολύματος (αεροζόλ). Πολλά από αυτά όταν αδειάζουν ή δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω (αν και μπορεί ακόμα να περιέχουν υπολείμματα), είναι επαναχρησιμοποιήσιμα, αλλά ορισμένα δοχεία (κυρίως δοχεία αερολύματος) πρέπει να διατεθούν καθώς είναι μιας χρήσεως. Είτε είναι αδρανή είτε ενδεχομένως επιβλαβή, τα αέρια σε δοχεία υπό πίεση πρέπει πάντα να αντιμετωπίζονται με προσοχή καθώς τα δοχεία μπορεί να εκραγούν σε περίπτωση πυρκαγιάς ή σε περίπτωση τυχαίας διάτρησης. Τα πλέον συνηθισμένα αέρια που χρησιμοποιούνται στην υγειονομική περίθαλψη είναι:

- Αναισθητικά αέρια
- Οξείδιο αιθυλενίου
- Οξυγόνο
- Συμπιεσμένος αέρας (Pross et al., 1999).

1.2.9 Ραδιενεργά απόβλητα

Οι ιονίζουσες ακτινοβολίες δεν μπορούν να ανιχνευθούν από τις ανθρώπινες αισθήσεις και, εκτός από τα εγκαύματα που μπορούν να εμφανιστούν στις εκτεθειμένες περιοχές, δεν προκαλούν συνήθως κανένα άμεσο αποτέλεσμα εκτός αν το άτομο λάβει πολύ υψηλή δόση. Οι

ιονίζουσες ακτινοβολίες που ενδιαφέρουν την ιατρική περιλαμβάνουν τις ακτίνες X, τα σωματίδια α και β, και τις ακτίνες γ που εκπέμπονται από τις ραδιενεργές ουσίες.



Εικόνα 1. Διεθνή αναγνωριστικά για επικίνδυνα, μολυσματικά, ραδιενεργά και τοξικά απόβλητα αντίστοιχα.

Πίνακας 1. Κατηγορίες Ιατρικών Αποβλήτων (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας).	
Μολυσματικά απόβλητα	Απόβλητα στα οποία υπάρχει υπόνοια ότι περιέχουν παθογόνους μικροοργανισμούς, όπως καλλιέργειες από το εργαστήριο, απόβλητα από δωμάτια απομόνωσης, απόβλητα από χειρουργεία, υλικά που έχουν έλθει σε επαφή με ασθενείς που πάσχουν από μεταδοτικό νόσημα ή κάνουν αιμοδιάλυση
Παθολογικά απόβλητα	Ανθρώπινοι ιστοί & μέρη σώματος, αλλά & υγρά όπως αίμα ή άλλα βιολογικά υγρά
Φαρμακευτικά απόβλητα	Ληγμένα φάρμακα ή φάρμακα που δεν χρειάζονται πλέον, δοχεία ή άλλη συσκευασία που έχει έλθει σε επαφή με φάρμακα
Χημικά απόβλητα	Απόβλητα που περιέχουν χημικές ουσίες όπως χημικά αντιδραστήρια, υγρά εμφάνισης φιλμ, απολυμαντικά, διαλύτες
Απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα	Μπαταρίες, σπασμένα θερμόμετρα, πιεσόμετρα

Δοχεία υπό πίεση	Συσκευασίες αερολύματος
Αιχμηρά	Βελόνες, νυστέρια, λεπίδες, σπασμένο γυαλί
Γενοτοξικά απόβλητα	Απόβλητα που περιέχουν κυτταροστατικά φάρμακα ή γενοτοξικά χημικά
Ραδιενεργά απόβλητα	Απόβλητα που περιέχουν ραδιονουκλίδια, όπως υπολείμματα από υγρά που χρησιμοποιούνται για ραδιοθεραπείες, διαγνωστικούς σκοπούς ή εργαστηριακή έρευνα, μολυσμένη συσκευασία, απορροφητικό υλικό ή περιέκτες, ούρα ασθενών που έχουν υποστεί ραδιοθεραπεία ή έλεγχο με ραδιονουκλίδια, ραδιενεργές πηγές

Πίνακας 2. Ποσοστιαία σύνθεση νοσοκομειακών αποβλήτων.

Απόβλητα όμοια με τα οικιακά (μη μολυσματικά)	80%
Παθολογικά και μολυσματικά απόβλητα	15%
Αιχμηρά αντικείμενα	1%
Χημικά ή φαρμακευτικά απόβλητα	3%
Δοχεία υπό πίεση, απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων, γενοτοξικά και ραδιενεργά απόβλητα	<1%

Στον Πίνακα 2 δίδεται η ποσοστιαία σύνθεση των ιατρικών αποβλήτων. Παρατηρείται τελικά, ότι τα απόβλητα που χρήζουν ειδικής επεξεργασίας, αποτελούν περίπου το $\frac{1}{4}$ της συνολικής παραγόμενης ποσότητας, δηλαδή ποσοστό της τάξης του 75% - 90% των Ιατρικών Αποβλήτων θεωρούνται μη επικίνδυνα και προσομοιάζουν με τα οικιακά απόβλητα (Διάγραμμα 2). Το υπόλοιπο 10-25% θεωρούνται επικίνδυνα, με δυνατότητα πρόκλησης μίας σειράς κινδύνων για την υγεία, σε περίπτωση επαφής ή έκθεσης σε αυτά (AWMA, 1994).

Διάγραμμα 2. Σύσταση μη επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων (AWMA, 1994).



1.3 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία

Στον Πίνακα 3 συνοψίζεται η σημαντικότερη Ευρωπαϊκή Νομοθεσία περί επικίνδυνων αποβλήτων.

Πίνακας 3. Σημαντικότερη Ευρωπαϊκή Νομοθεσία περί επικίνδυνων αποβλήτων.
Οδηγία 91/689/ΕΟΚ: για τα επικίνδυνα απόβλητα.
Απόφαση 93/98/ΕΟΚ του Συμβουλίου: σχετικά με την σύναψη, εξ ονόματος της Κοινότητας, της σύμβασης για τον έλεγχο της διασυνοριακής διακίνησης επικίνδυνων αποβλήτων και τη διάθεσή τους (Σύμβαση της Βασιλείας).
Οδηγία 2000/76/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου: για την αποτέφρωση των αποβλήτων.
Απόφαση 2001/118/ΕΚ της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων: για την τροποποίηση της Απόφασης 2000/532/ΕΚ όσον αφορά τον κατάλογο αποβλήτων (περιέχει και τα επικίνδυνα απόβλητα).
Απόφαση 2000/532/ΕΚ της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων: αφορά τον κατάλογο αποβλήτων (περιέχει και τα επικίνδυνα απόβλητα).
Απόφαση 2001/573/ΕΚ της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων: για την τροποποίηση της Απόφασης 2000/532/ΕΚ όσον αφορά τον κατάλογο αποβλήτων (περιέχει και τα επικίνδυνα απόβλητα).

1.4 Ευρωπαϊκός κατάλογος Αποβλήτων

Ως Ιατρικά Απόβλητα (ΙΑ) νοούνται εκείνα τα οποία παράγονται από Υγειονομικές Μονάδες (ΥΜ) και αναφέρονται στον κατάλογο αποβλήτων του Παραρτήματος της Απόφασης 2001/118/ΕΚ του Συμβουλίου της 16ης Ιανουαρίου 2001 των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (ΕΕΛ 47/2001) (Απόφαση 2000/532/ΕΚ). Ο επόμενος Πίνακας 4 έχει ληφθεί από το εν λόγω παράρτημα.

Πίνακας 4. Ευρωπαϊκός κατάλογος αποβλήτων (2001/118/ΕΚ)	
18	Απόβλητα από την υγειονομική περίθαλψη ανθρώπων ή ζώων ή/και από σχετικές έρευνες (εξαιρούνται απόβλητα κουζίνας και εστιατορίων που δεν προκύπτουν άμεσα από το σύστημα υγείας)
18 01	Απόβλητα από την περιγεννητική φροντίδα, τη διάγνωση, τη θεραπεία ή τη πρόληψη ασθενειών σε ανθρώπους
18 01 01	Κοπτερά εργαλεία (εκτός από το σημείο 18 01 03)
18 01 02	Μέρη και όργανα του σώματος περιλαμβανομένων σάκων αίματος και διατηρημένο αίμα (εκτός από το σημείο 18 01 03)
18 01 03*	Απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
18 01 04	Απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση δεν υπόκειται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης (π.χ. επίδεσμοι, γύψινα εκμαγεία, σεντόνια, πετσέτες, ρουχισμός μιας χρήσης, απορροφητικές πάνες)
18 01 06*	Χημικές ουσίες που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
18 01 07	Χημικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 01 06
18 01 08*	Κυτταροτοξικές και κυτταροστατικές φαρμακευτικές ουσίες
18 01 09	Φαρμακευτικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 01 08
18 01 10*	Αμάλαμα οδοντιατρικής
18 02	Απόβλητα από την έρευνα, διάγνωση, θεραπεία ή πρόληψη των ασθενειών που εμφανίζονται σε ζώα
18 02 01	Κοπτερά εργαλεία (εκτός από το σημείο 18 02 02)
18 02 02*	Απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση δεν υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης

18 02 03	Άλλα απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση δεν υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
18 02 05*	Χημικές ουσίες που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
18 02 06	Χημικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 02 05
18 02 07*	Κυτταροτοξικές και κυτταροστατικές φαρμακευτικές ουσίες
18 02 08	Φαρμακευτικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 02 07

1.5 Εθνική Νομοθεσία

Η Ελλάδα ως Κράτος Μέλος της ΕΕ, προσαρμόζει την εθνική της νομοθεσία στην αντίστοιχη Κοινοτική και εφαρμόζει την απαιτούμενη πολιτική στη διαχείριση όλων των αποβλήτων, μέρος των οποίων αποτελούν τα Απόβλητα Υγειονομικών Μονάδων (ΑΥΜ). Με στόχο την ρύθμιση της διαχείρισης των ΑΥΜ, η χώρα μας έχει θεσπίσει εξειδικευμένη νομοθεσία, ήδη από το έτος 2003. Συγκεκριμένα, για την διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων (ΙΑ) από υγειονομικές μονάδες, έχει θεσπιστεί η ΚΥΑ 37591/2031/2003, (ΦΕΚ 1419 Β).

Στην εν λόγω ΚΥΑ καθορίζονται οι όροι και οι προϋποθέσεις για τη διαχείριση των ΙΑ (όλων των τύπων π.χ. των προσομοιζόντων με τα οικιακά απόβλητα, εκείνων που έχουν επικίνδυνο ή μολυσματικό χαρακτήρα ή συνδυασμού τους) συμπεριλαμβανομένων των δραστηριοτήτων συλλογής, μεταφοράς, προσωρινής αποθήκευσης, επεξεργασίας ή/και τελικής διάθεσης αυτών, καθώς και οι άδειες που απαιτούνται για την διαχείριση των συγκεκριμένων αποβλήτων. Στο πλαίσιο εφαρμογής της προαναφερόμενης νομοθεσίας, γίνεται μέχρι σήμερα η διαχείριση των παραγόμενων ΑΥΜ.

Η ΚΥΑ οικ.146163/2012, η οποία αντικαθιστά την προαναφερόμενη ΚΥΑ Η.Π. 37591/2031/2003, αποσκοπεί στη βελτίωση του θεσμικού πλαισίου διαχείρισης των ΑΥΜ και στην πλήρη συμβατότητα με την Οδηγία 2008/98 ΕΚ και το Ν.4042/2012. Οι νομοθετικές ρυθμίσεις που αφορούν τη διευθέτηση, διαχείριση και επεξεργασία Ιατρικών Αποβλήτων εμπεριέχονται σε νόμους και αποφάσεις, στον επόμενο Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Σημαντικότερη Εθνική Νομοθεσία περί επικίνδυνων και ιατρικών αποβλήτων.
ΚΥΑ 146163/2012-ΦΕΚ 1537/Β'/8.05.2012: "Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων".
ΚΥΑ 37591/2031/2003 - ΦΕΚ 1419/Β/1.10.2003: "Μέτρα και όροι για τη διαχείριση ιατρικών αποβλήτων από υγειονομικές μονάδες".
ΚΥΑ 8668/2007 - ΦΕΚ 287/Β/02.03.2007: " Έγκριση Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΕΣΔΕΑ)".
ΚΥΑ 13588/725/2006 - ΦΕΚ 383/Β/28.3.2006: "Μέτρα, όροι και περιορισμοί για την διαχείριση Επικινδύνων αποβλήτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ «για τα επικίνδυνα απόβλητα» του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991".
ΚΥΑ 22912/1117/2005 - ΦΕΚ 759/Β/6.6.2005: "Μέτρα και όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων".
ΚΥΑ 29407/3508/02 (ΦΕΚ 1572/Β/16.12.2002): "Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων".

1.5.1 Η ΚΥΑ 146163/2012

Με την ΚΥΑ 146163/2012-ΦΕΚ 1537/Β'/8.05.2012 αποσκοπείται η εφαρμογή του Ν. 4042/2012 σχετικά με τον καθορισμό κατευθύνσεων, μέτρων, όρων και διαδικασιών για την διαχείριση των Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΑΥΜ), ώστε να διασφαλίζεται ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος, σύμφωνα με το άρθρο 14 του ανωτέρω Νόμου, και να εφαρμόζεται η ιεράρχηση των δράσεων και εργασιών διαχείρισης των ΑΥΜ. Η ΚΥΑ 146163/2012-ΦΕΚ 1537/Β'/8.05.2012 αντικαθιστά την Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) Η.Π.37591/2031 (ΦΕΚ 1419 Β/1-10-2003) «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση ιατρικών αποβλήτων από υγειονομικές μονάδες». Σύμφωνα με την ΚΥΑ 146163/2012-ΦΕΚ 1537/Β'/8.05.2012, προβλέπεται η δημιουργία των κατάλληλων υποδομών, η προμήθεια του

κατάλληλου εξοπλισμού ενδονοσοκομειακής διαχείρισης και διαμόρφωσης των κατάλληλων χώρων, καθώς και η εκπαίδευση του προσωπικού των Υγειονομικών Μονάδων (ΥΜ) για την ορθή διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων. Επιπροσθέτως με βάση την παραπάνω ΚΥΑ, υποχρεούνται οι Υγειονομικές Μονάδες (ΥΜ) να εκπονήσουν Εσωτερικό Κανονισμό Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων, ενώ απαιτείται και η παράλληλη ενεργοποίηση και συμμετοχή των Επιτροπών Υγιεινής και Ασφάλειας των ΥΜ, οι οποίες θα πρέπει να παίζουν καθοριστικό ρόλο τόσο στην ενημέρωση των εργαζομένων όσο και στην εποπτεία της ορθής λειτουργίας του συστήματος διαχείρισης των ιατρικών αποβλήτων.

Για την εφαρμογή της παρούσας, πρόσθετα στους ορισμούς του άρθρου 11 του Νόμου 4042/2012, ισχύουν οι παρακάτω ορισμοί (**Άρθρο 2**):

1. Απόβλητα Υγειονομικών Μονάδων (ΑΥΜ): Τα απόβλητα που παράγονται από Υγειονομικές Μονάδες και αναφέρονται στον κατάλογο αποβλήτων του Παραρτήματος της Απόφασης 2000/532/ΕΚ της Επιτροπής της 3ης Μαΐου 2000, όπως εκάστοτε ισχύει. Τα ΑΥΜ περιλαμβάνουν τις παρακάτω κατηγορίες:

i) **Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ)** που προσομοιάζουν με τα οικιακά απόβλητα.

ii) **Επικίνδυνα Απόβλητα Υγειονομικών Μονάδων (ΕΑΥΜ):**

α. **Επικίνδυνα Απόβλητα Αμιγώς Μολυσματικά (ΕΑΑΜ)**, τα οποία εκδηλώνουν μόνο την επικίνδυνη ιδιότητα H9 σύμφωνα με το παράρτημα ΙΙΙ του άρθρου 60 του Νόμου 4042/2012. Ο όρος «Επικίνδυνα Απόβλητα Αμιγώς Μολυσματικά (ΕΑΑΜ)» αντικαθιστά τον όρο «Επικίνδυνα Ιατρικά Απόβλητα αμιγώς μολυσματικού χαρακτήρα (ΕΙΑ-MX)», ο οποίος προβλέπεται στην κοινή υπουργική απόφαση 37591/2031/2003 (ΦΕΚ Β' 1419).

β. **Μικτά Επικίνδυνα Απόβλητα (ΜΕΑ)**, τα οποία εκδηλώνουν την επικίνδυνη ιδιότητα H9 ταυτόχρονα με μία ή περισσότερες επικίνδυνες ιδιότητες σύμφωνα με το παράρτημα ΙΙΙ του άρθρου 60 του Νόμου 4042/2012. Ο όρος «Μικτά Επικίνδυνα Απόβλητα (ΜΕΑ)» αντικαθιστά τον όρο «Επικίνδυνα Ιατρικά Απόβλητα που έχουν ταυτόχρονα μολυσματικό και τοξικό χαρακτήρα (ΕΙΑ-MTX)», ο οποίος προβλέπεται στην κοινή υπουργική απόφαση 37591/2031/2003 (ΦΕΚ Β' 1419).

γ. **Άλλα Επικίνδυνα Απόβλητα (ΑΕΑ)**, τα οποία εκδηλώνουν μία τουλάχιστον επικίνδυνη ιδιότητα εκτός της ιδιότητας H9. Ο όρος «Άλλα Επικίνδυνα Απόβλητα (ΑΕΑ)» αντικαθιστά τον όρο «Επικίνδυνα Ιατρικά Απόβλητα αμιγώς τοξικού χαρακτήρα (ΕΙΑ-TX)», ο οποίος προβλέπεται στην κοινή υπουργική απόφαση 37591/2031/2003 (ΦΕΚ Β' 1419).

iii) **Ειδικά Ρεύματα Αποβλήτων:** Ραδιενεργά, συσκευασίες με αέρια υπό πίεση, ρεύματα αποβλήτων εναλλακτικής διαχείρισης (μπαταρίες, απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), απόβλητα έλαια, απόβλητα εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων).

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

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

Υγειονομικές Μονάδες (ΥΜ) είναι οι ακόλουθες:

- Δημόσια θεραπευτήρια (ΔΘ)
- Ιδιωτικά θεραπευτήρια (ΙΘ)
- Κέντρα Υγείας (ΚΥ)
- Δημοτικά Ιατρεία (ΔΙ)
- ΝΠΙΔ παροχής υπηρεσιών υγείας (ΝΠΙΔ)
- Μονάδες παροχής υπηρεσιών υγείας των ασφαλιστικών οργανισμών (π.χ. κλινικές ΙΚΑ) (ΙΚΑ)
- Μονάδες παροχής υπηρεσιών υγείας των ενόπλων δυνάμεων (στρατιωτικά νοσοκομεία) (ΣΝ)
- Κέντρα αιμοδοσίας (ΚΑ)
- Διαγνωστικά και ερευνητικά εργαστήρια (ΔΕ)
- Μικροβιολογικά εργαστήρια (Μ)
- Οδοντιατρεία (ΟΔ)
- Κτηνιατρικές κλινικές (ΚΚ)
- Κτηνιατρικά διαγνωστικά και ερευνητικά εργαστήρια

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στις παρακάτω νομοθετικές απαιτήσεις:

Άρθρο 3 Πεδίο Εφαρμογής.

Παράγραφος 2.2 Η διαχείριση των αποβλήτων που προκύπτουν μετά τις εργασίες διαχείρισης (D ή R) στις οποίες έχουν υποβληθεί τα ΑΥΜ γίνεται σύμφωνα με τις διατάξεις της κοινής υπουργικής απόφασης 13588/725/2006 ή της κοινής υπουργικής απόφασης 50910/2727/2003 όπως κάθε φορά ισχύουν.

Άρθρο 8 Εργασίες διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΕΑΥΜ).

Α. Στις Γενικές Τεχνικές Προδιαγραφές του άρθρου 5 της παρούσας απόφασης (Παράρτημα Ι) προσδιορίζονται οι απαιτήσεις για τις ακόλουθες εργασίες διαχείρισης των ΕΑΥΜ:

1. Συλλογή - Συσκευασία - Σήμανση ΕΑΥΜ.
2. Μεταφορά ΕΑΥΜ εντός και εκτός ΥΜ.
3. Αποθήκευση ΕΑΥΜ εντός και εκτός ΥΜ.
4. Επεξεργασία των ΕΑΥΜ εντός και εκτός ΥΜ.

Η επεξεργασία περιλαμβάνει:

4.1 Αποτέφρωση (εργασία: D10, R1) για το σύνολο των ΕΑΑΜ και των ΜΕΑ όπως αυτά ορίζονται στην παράγραφο 1 εδάφιο (ii), σημεία (α) και (β) του άρθρου 2 της παρούσας απόφασης. Προσδιορίζονται οι τεχνικές προδιαγραφές των εγκαταστάσεων αποτέφρωσης. Η αποτέφρωση ΕΑΥΜ εφαρμόζεται σε σταθερές μονάδες επεξεργασίας.

4.2 Αποστείρωση για τα ΕΑΑΜ όπως αυτά ορίζονται στην παράγραφο 1 εδάφιο (ii), σημείο (α) του άρθρου 2 της παρούσας απόφασης. Προσδιορίζονται οι τεχνικές προδιαγραφές της αποστείρωσης, οι οποίες εφαρμόζονται, τόσο σε σταθερές όσο και σε κινητές μονάδες επεξεργασίας. Οι διαδικασίες αποστείρωσης ακολουθούν τα προβλεπόμενα στο πρότυπο του ΕΛΟΤ αρ. 12740/00 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει.

4.3 Αποτέφρωση ή άλλες εργασίες ανάκτησης - διάθεσης για τα ΑΕΑ, όπως αυτά ορίζονται στην παράγραφο 1 εδάφιο (ii) στοιχείο (γ) του άρθρου 2 της παρούσας απόφασης.

5. Διαχείριση των αποβλήτων που προέρχονται από την προαναφερόμενη εργασία 4.1 και συγκεκριμένα των τεφρών ή ξηρών υπολειμμάτων της αποτέφρωσης περιλαμβάνει:

5.1. Υπολείμματα αποτέφρωσης ΕΑΥΜ.

Για τις τέφρες ή ξηρά υπολείμματα ισχύουν τα προβλεπόμενα στο άρθρο 9 της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1117/2005, όπως εκάστοτε ισχύει. Για την κατηγοριοποίηση των υπολειμμάτων της αποτέφρωσης, διενεργούνται δειγματοληψίες, σύμφωνα με το πρότυπο του ΕΛΟΤ EN 14899 «Χαρακτηρισμός αποβλήτων - Δειγματοληψία αποβλήτων υλικών - Πλαίσιο για την προετοιμασία και εφαρμογή ενός σχεδίου δειγματοληψίας» για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων και χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών σύμφωνα με τα προβλεπόμενα στο Άρθρο 11 της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1177/2005 και την Απόφαση 2003/33/ΕΚ, όπως εκάστοτε ισχύουν.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Γενικές Τεχνικές Προδιαγραφές Διαχείρισης Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων

4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΑΥΜ

4.1.1 Τεχνολογίες Αποτέφρωσης

4.1.1.1 Θερμική Οξείδωση

Θερμική Οξείδωση είναι η διεργασία ξηρής οξείδωσης σε υψηλή θερμοκρασία, που μετατρέπει οργανικά, εύφλεκτα απόβλητα, σε ανόργανη, άκαυστη ύλη. Αποτέλεσμα της διεργασίας είναι η σημαντική μείωση του όγκου και του βάρους των αποβλήτων. Όλα τα είδη των αποτεφρωτών θερμικής οξείδωσης, με την κατάλληλη χρήση και στην κατάλληλη θερμοκρασία, πετυχαίνουν

την εξόντωση όλων των παθογόνων μικροοργανισμών ή και πλήρη καταστροφή ορισμένων ειδών αποβλήτων, όπως φαρμακευτικά ή χημικά απόβλητα.

4.1.1.2 Πυρόλυση

Πυρόλυση είναι η θερμική επεξεργασία αποβλήτων απουσία οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (600–1000 °C). Η λειτουργία ενός συστήματος πυρόλυσης περιλαμβάνει δύο θαλάμους. Στον πρώτο, που καλείται πυρολυτικός, τα απόβλητα θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Για την θέρμανση χρησιμοποιείται εξωτερικός καυστήρας ή αντιστάσεις καθώς τα απόβλητα δεν μπορούν να συντηρήσουν την καύση κάτω από αυτές τις συνθήκες. Τα αέρια που παράγονται, εισάγονται στον δεύτερο θάλαμο, όπου καίγονται σε υψηλές θερμοκρασίες.

4.1.1.3 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι μέθοδος θερμικής επεξεργασίας, κατά την οποία τα απόβλητα αποδομούνται θερμικά σε ένα περιβάλλον ελλείψει οξυγόνου (υπό-στοιχειομετρικό). Η διαδικασία της καύσης είναι αυτοσυντηρούμενη, χωρίς να απαιτείται προσθήκη καυσίμων εκτός από αυτό που χρησιμοποιείται για την έναρξη της καύσης. Η αεριοποίηση αποβλήτων πετυχαίνει την πλήρη αδρανοποίηση τους και σημαντική μείωση του όγκου τους. Τα παράγωγα περιλαμβάνουν πτητικά αέρια και, ανάλογα με τη σύνθεση των αποβλήτων, διάφορα αεριοποιημένα κλάσματα πίσσας και λαδιών.

4.1.1.4 Πλάσμα

Με τη μέθοδο πλάσματος, η καύση των αποβλήτων γίνεται από πυρσό πλάσματος, σε θερμοκρασίες περίπου 1200 °C στο θάλαμο καύσης. Η θερμοκρασία του πυρσού κυμαίνεται από 1650 έως 11500 °C αν και στις εφαρμογές καύσης αποβλήτων η θερμοκρασία του είναι πιο κοντά στους 1650 °C. Η παραγωγή πλάσματος μπορεί να γίνει με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος ή μικροκυμάτων. Το παραγόμενο πλάσμα οδηγείται με τη χρήση σταθερής ροής αδρανούς αερίου σε ένα ακροφύσιο όπου παράγεται ο πυρσός πλάσματος. Τα απόβλητα έρχονται σε επαφή με το πλάσμα και πυρολύονται, όπως και στην πυρόλυση. Με την τεχνολογία πλάσματος δεν είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των χλωριωμένων αποβλήτων. Οι εκπομπές ουσιών όπως διοξίνες και φουράνια είναι πολύ περιορισμένες.

4.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ

4.2.1 Γενικά

Για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής πρέπει να τηρούνται τα προβλεπόμενα μέτρα, όροι, περιορισμοί και οριακές τιμές από την αποτέφρωση επικίνδυνων αποβλήτων σύμφωνα με το Άρθρο 6 της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1117/2005 «Μέτρα και όροι για το

περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων» (ΦΕΚ 759/Β/2005), όπως εκάστοτε ισχύει.

4.2.2 Προϋποθέσεις για την εφαρμογή της μεθόδου

Οι τεχνικές προδιαγραφές για την εφαρμογή της μεθόδου (σχεδιασμός και συνθήκες λειτουργίας) των εγκαταστάσεων αποτέφρωσης ΕΑ προβλέπονται στο Άρθρο 6 της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1117/2005, όπως εκάστοτε ισχύει. Επιπλέον ισχύουν τα εξής:

- Οι θάλαμοι καύσεως θα πρέπει να διαθέτουν επαρκή χωρητικότητα για τροφοδοτική δόση ίση τουλάχιστον με το ένα δέκατο (1/10) της ωριαίας δυναμικότητας της εγκατάστασης.
- Το υλικό κατασκευής των θαλάμων καύσης και μετάκαυσης θα πρέπει να παρουσιάζει αντοχή σε διαβρωτικά απόβλητα ή αέρια και σε θερμικά σοκ.
- Το άνοιγμα της εισόδου θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να επιτρέπει τη φόρτωση πακεταρισμένων αποβλήτων.
- Η λειτουργία του καυστήρα θα πρέπει να επιβλέπεται και να ρυθμίζεται από μία κεντρική κονσόλα, με συνεχή επίδειξη και καταγραφή των παραμέτρων λειτουργίας.
- Το σύστημα τροφοδοσίας να είναι κατασκευασμένο κατά τρόπο ώστε να:
 1. απολυμαίνεται εύκολα,
 2. εμποδίζεται η χύδην τροφοδοσία της εγκατάστασης,
 3. παρεμποδίζεται η παραμόρφωση των δοχείων των αποβλήτων - όπου αυτά χρησιμοποιούνται - προ της εισόδου τους στο θάλαμο καύσεως.

Οι φορείς λειτουργίας των εγκαταστάσεων αποτέφρωσης είναι υποχρεωμένοι να τηρούν τα προβλεπόμενα στο Άρθρο 10 της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1177/2005, όπως εκάστοτε ισχύει, καθώς επίσης και τα ακόλουθα:

- Συγκεκριμένο διάγραμμα λειτουργίας, το οποίο θα αναφέρει θερμοκρασία αποτέφρωσης, χρόνο παραμονής των δημιουργούμενων απαερίων στη συγκεκριμένη θερμοκρασία αποτέφρωσης, αποδεκτοί τύποι συσκευασίας, αποδεκτή περιεκτικότητα των αποβλήτων σε υγρασία, μέγιστο φορτίο που μπορεί ανά κύκλο εργασίας να δεχτεί ο συγκεκριμένος κατά περίπτωση εξοπλισμός.
- Έλεγχο και συνεχή καταγραφή της θερμοκρασίας των απαερίων στο θάλαμο καύσης και μετάκαυσης του αποτεφρωτήρα.
- Ημερήσια καταγραφή της ποσότητας των αποβλήτων που αποτεφρώθηκαν.
- Ετήσιο έλεγχο των θερμομέτρων, μανομέτρων και λοιπού καταγραφικού εξοπλισμού.
- Κατάρτιση σχεδίου αντιμετώπισης εκτάκτου ανάγκης τοποθετημένο σε διακριτό σημείο στο χώρο της εγκατάστασης επεξεργασίας των αποβλήτων.

- Πρόβλεψη αποθήκευσης των προς αποτέφρωση αποβλήτων, για 5 τουλάχιστον ημέρες σε θερμοκρασία $\leq 5^{\circ}\text{C}$ σε κατάλληλους χώρους, είτε λόγω λειτουργικών αναγκών, είτε λόγω βλάβης της μονάδας αποτέφρωσης, είτε λόγω αναγκαίων εργασιών συντήρησης.
- Οι φορείς λειτουργίας της εγκατάστασης οφείλουν να τηρούν βιβλία καθημερινής λειτουργίας και ελέγχου της εγκατάστασης. Με βάση τα βιβλία αυτά, καταρτίζεται ετήσια έκθεση.

Η ετήσια έκθεση που καταρτίζουν οι φορείς λειτουργίας θα περιλαμβάνει τουλάχιστον τα παρακάτω στοιχεία:

- Ποσότητες, κατηγορίες και κωδικοί ΕΚΑ των αποβλήτων που υπέστησαν επεξεργασία με αποτέφρωση.
- Τόπος / χώρος διάθεσης των ξηρών υπολειμμάτων.
- Αποτελέσματα των ειδικών ελέγχων και των μετρήσεων.
- Ειδικότερα συμβάντα (κυρίως αστοχίες) - αντιμετώπιση των συμβάντων.

Τα λεπτομερή στοιχεία λειτουργίας της εγκατάστασης, συμπεριλαμβανομένων και όλων των στοιχείων των αναλύσεων και μετρήσεων των διενεργουμένων ελέγχων, της επεξεργασίας τους και της αξιολόγησής τους, καθώς και τα συνοδευτικά των φορτίων έγγραφα, φυλάσσονται τουλάχιστον για 10 έτη στα γραφεία της εγκατάστασης.

4.2.3 Ατμοσφαιρικές Εκπομπές, Υγρά Απόβλητα και Υπολείμματα

Η δειγματοληψία και η ανάλυση όλων των ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των διοξινών και των φουρανίων, καθώς και οι μετρήσεις με μεθόδους αναφοράς για τη βαθμονόμηση των αυτόματων συστημάτων μετρήσεων, διεξάγονται όπως ορίζουν τα πρότυπα CEN. Εάν δεν υπάρχουν τα πρότυπα CEN, ισχύουν τα πρότυπα ISO, εθνικά ή διεθνή πρότυπα που εξασφαλίζουν την παροχή δεδομένων ισοδύναμης επιστημονικής ποιότητας. Η χωροθέτηση των σημείων δειγματοληψίας ή μετρήσεων καθώς και ο προσδιορισμός των διαδικασιών δειγματοληψίας και μετρήσεων, περιλαμβάνονται και αποτελούν αντικείμενο της απόφασης έγκρισης περιβαλλοντικών όρων.

4.2.4 Τεχνικές Μετρήσεων

Σχετικά με τις τεχνικές μετρήσεων ισχύουν τα προβλεπόμενα στο Παράρτημα III της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1117/2005, όπως εκάστοτε ισχύει.

4.2.5 Οριακές τιμές ατμοσφαιρικών εκπομπών

Για τις οριακές τιμές ατμοσφαιρικών εκπομπών ισχύουν τα προβλεπόμενα στα άρθρα 7 και 11 και στο παράρτημα V της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1117/2005, όπως εκάστοτε ισχύει.

4.2.6 Διαχείριση υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τον καθαρισμό των καυσαερίων

Για την διαχείριση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τον καθαρισμό των καυσαερίων ισχύουν τα προβλεπόμενα στα άρθρα 8 και 11 και στο παράρτημα IV της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1117/2005 όπως εκάστοτε ισχύει.

4.2.7 Διαχείριση υπολειμμάτων

Για τα ξηρά υπολείμματα ισχύουν τα προβλεπόμενα στο άρθρο 9 της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1117/2005, όπως εκάστοτε ισχύει. Επιπλέον, ισχύουν τα εξής:

- Τα ξηρά υπολείμματα από την αποτέφρωση των αποβλήτων ανήκουν στην κατηγορία 19 01 του ΕΚΑ, «απόβλητα από την καύση ή την πυρόλυση αποβλήτων» και κατατάσσονται σε εξαψήφιο κωδικό ΕΚΑ ανάλογα με την σύσταση και την προέλευσή τους. Για την κατηγοριοποίηση των υπολειμμάτων πρέπει να διενεργούνται δειγματοληψίες και αναλύσεις για τον προσδιορισμό των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων καθώς και του ρυπογόνου φορτίου τους.
- Για την δειγματοληψία χρησιμοποιείται το πρότυπο του ΕΛΟΤ EN 14899 «Χαρακτηρισμός αποβλήτων - Δειγματοληψία αποβλήτων υλικών - Πλαίσιο για την προετοιμασία και εφαρμογή ενός σχεδίου δειγματοληψίας».
- Στις μονάδες αποτέφρωσης αποβλήτων πραγματοποιούνται μετρήσεις στα υπολείμματα, σύμφωνα με τα προβλεπόμενα στο Άρθρο 11 της κοινής υπουργικής απόφασης 22912/1177/2005.
- Η διαχείριση που εφαρμόζεται εξαρτάται από την κατηγοριοποίηση των υπολειμμάτων ως επικίνδυνα ή μη επικίνδυνα.
- **Αν η περαιτέρω διαχείριση αφορά διάθεση σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής, λαμβάνονται υπόψη οι διατάξεις της απόφασης 2003/33/ΕΚ «για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της Οδηγίας 1999/31/ΕΚ», όπως εκάστοτε ισχύουν.**

4.2.8 Αξιοποίηση Θερμικής Ενέργειας

Σε κάθε εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων με τη μέθοδο της αποτέφρωσης θα πρέπει να εξετάζεται η δυνατότητα αξιοποίησης της θερμικής ενέργειας π.χ. μέσω της παραγωγής θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας, παραγωγής ατμού για βιομηχανική χρήση ή της αστικής τηλεθέρμανσης.

1.6 Κατηγορίες Ιατρικών Αποβλήτων σύμφωνα με την ΚΥΑ 146163/2012

Στο άρθρο 6 της ΚΥΑ 146163/2012 ορίζεται ότι η αρμόδια υπηρεσία του ΥΠΕΚΑ αναρτά αμελλητί στην ιστοσελίδα του ΥΠΕΚΑ ενδεικτικούς καταλόγους για την κατηγοριοποίηση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων. Για το σκοπό σε εγκύκλιο που εκδόθηκε την 15-06-2012, με θέμα «Ενδεικτικές κατηγορίες Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΑΥΜ) - Ενδεικτικές κατάλληλες εργασίες διαχείρισης ΑΥΜ - Διευκρινίσεις επί ορισμένων απαιτήσεων της ΚΥΑ οικ. 146163/2012», επισυνάπτεται το **Παράρτημα 1**, το οποίο αφορά **ενδεικτική κατηγοριοποίηση των ΑΥΜ**, με αντιστοίχιση κάθε κατηγορίας με εξαψήφιους κωδικούς ΕΚΑ. Σύμφωνα με το εν λόγω παράρτημα τα ιατρικά απόβλητα περιλαμβάνουν τις ακόλουθες κατηγορίες:

Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ)		
ΑΣΑ	Κωδικός ΕΚΑ	Περιγραφή αποβλήτου σύμφωνα με τον ΕΚΑ
Απόβλητα από την παρασκευή φαγητών, που προέρχονται από τις κουζίνες των ΥΜ	20 01 08	
Απόβλητα από δραστηριότητες εστίασης και τα υπολείμματα των τροφίμων που προέρχονται από τα τμήματα νοσηλείας των ΥΜ, εκτός από εκείνα που προέρχονται από ασθενείς που πάσχουν από μολυσματικές ασθένειες, για τους οποίους ο θεράπων ιατρός έχει διαγνώσει ότι πάσχουν από μία ασθένεια που μπορεί να μεταδοθεί με αυτά τα υπολείμματα	20 01 08	Βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα κουζίνας και χώρων ενδιαίτησης
Γυαλί, χαρτί, χαρτόνι, πλαστικό, μέταλλα, υλικά συσκευασίας γενικά, ογκώδη υλικά, καθώς και άλλα μη επικίνδυνα απόβλητα που, λόγω της ποιότητάς τους, εξομοιώνονται με τα οικιακά	20 01 01	Χαρτιά και χαρτόνια
	20 01 02	Γυαλιά
	20 01 39	Πλαστικά
	20 01 40	Μέταλλα
	20 03 07	Ογκώδη απόβλητα
	20 03 01	Ανάμεικτα δημοτικά απόβλητα
	15 01 01	Συσκευασία από χαρτί και χαρτόνι
	15 01 02	Πλαστική συσκευασία

	15 01 03	Ξύλινη συσκευασία
	15 01 04	Μεταλλική συσκευασία
	15 01 06	Μεικτή συσκευασία
	15 01 07	Γυάλινη συσκευασία
	18 01 01	Κοπτερά εργαλεία (εκτός από το σημείο 18 01 03)
	18 02 01	Κοπτερά εργαλεία (εκτός από το σημείο 18 02 02)
	18 01 07	Χημικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 01 06
	18 02 06	Χημικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο σημείο 18 02 05
	09 01 07	Φωτογραφικό φιλμ και χαρτί που περιέχουν άργυρο ή ενώσεις αργύρου
	09 01 08	Φωτογραφικό φιλμ και χαρτί που δεν περιέχουν άργυρο ή ενώσεις αργύρου
Απόβλητα παραγόμενα κατά τις εργασίες καθαρισμού κοινόχρηστων χώρων	20 01 30	Απορρυπαντικά άλλα από τα αναφερόμενα στο σημείο 20 01 29*
Απόβλητα από ρουχισμό μίας χρήσεως, εκτός εάν εμπίπτουν στις περιγραφόμενες κατηγορίες αποβλήτων του πίνακα 2 της παρούσας ΚΥΑ	15 02 03	Απορροφητικό υλικό, υλικά φίλτρων, υφάσματα σκουπίσματος και προστατευτικός ρουχισμός άλλα από τα αναφερόμενα στο σημείο 15 02 02*
	18 01 04	Απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση δεν υπόκειται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης (π.χ. επίδεσμοι, γύψινα εκμαγεία, σεντόνια, πετσέτες, ρουχισμός μιας χρήσης, απορροφητικές πάνες)
	18 02 03	Άλλα απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση δεν υπόκειται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
	20 01 10	Ρούχα
	20 01 11	Υφάσματα
Απόβλητα που προέρχονται από κηπουρικές εργασίες, που εκτελούνται στο περιβάλλον των ΥΜ	20 02 01	Βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα

Ορθοπεδικοί γύψοι, σερβιέτες, βρεφικές πάνες και πάνες για ενήλικες εκτός εάν εμπίπτουν στις περιγραφόμενες κατηγορίες αποβλήτων του πίνακα 2 της παρούσας ΚΥΑ	18 01 04	Απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση δεν υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης (π.χ. επίδεσμοι, γύψινα εκμαγεία, σεντόνια, πετσέτες, ρουχισμός μιας χρήσης, απορροφητικές πάνες)
--	----------	---

Επικίνδυνα Απόβλητα Αμιγώς Μολυσματικά (ΕΑΑΜ)

ΕΑΑΜ	Κωδικός ΕΚΑ	Περιγραφή αποβλήτου σύμφωνα με τον ΕΚΑ
Όλα τα απόβλητα που προέρχονται από περιβάλλοντα, στα οποία υφίσταται κίνδυνος βιολογικής μετάδοσης δια του αέρος, καθώς και από περιβάλλοντα απομόνωσης, στα οποία βρίσκονται ασθενείς πάσχοντες από μεταδοτικό νόσημα και έχουν μολυνθεί από: α) αίμα ή άλλα βιολογικά υγρά που περιέχουν αίμα σε ποσότητα τέτοια, ώστε αυτό να είναι ορατό β) κόπρανα και ούρα στην περίπτωση συγκεκριμένου ασθενούς, στον οποίο έχει αναγνωριστεί κλινικά από τον θεράποντα ιατρό μία νόσος που μπορεί να μεταδοθεί με αυτά τα απεκκρίματα γ) σπέρμα, κολπικές εκκρίσεις, εγκεφαλονωτιαίο υγρό, αρθρικό υγρό, πλευριτικό υγρό, περιτοναϊκό υγρό, περικάρδιο υγρό ή αμνιακό υγρό Ενδεικτικά αναφέρονται: - βελόνες, σύριγγες, λάμες, χειρουργικά νυστέρια - εργαλεία για κολποσκόπηση και τεστ-παπ. - οφθαλμικές ράβδοι μη αποστειρωμένες - οφθαλμικές ράβδοι από TNT - σωλήνες παροχετεύσεων και διασωληνώσεων - καθετήρες (κύστης, φλεβών, αρτηριών, για πλευριτικές παροχετεύσεις κ.λπ.), συνδέσεις. - κυκλώματα για εξωσωματική κυκλοφορία. Λεκανίτσες μίας χρήσεως για λήψη υλικού βιοψίας ενδομήτριου - σετ μετάγγισης - μολυσμένα εργαλεία από ενδοφλέβια χορήγηση ορού - φίλτρα διύλισης - γάντια μίας χρήσεως - υλικό μίας χρήσεως: σταγονόμετρα, δοκιμαστικοί σωλήνες, προστατευτικός ρουχισμός και μάσκες, γυαλιά, πανιά,	18 01 03*	Απόβλητα από την περιγεννητική φροντίδα, τη διάγνωση, τη θεραπεία ή την πρόληψη ασθενειών σε ανθρώπους, των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης

-ιατρικά υλικά (γάζες, ταμπόν, επίδεσμοι, τσιρότα, σωληνοειδή ράμματα) -σακούλες (για μεταγγίσεις, για ούρα, για παρεντερική διατροφή) -σετ για εγχύσεις. -ορθοσκόπια και γαστροσκόπια -σωλήνες μύτης για βρόγχο αναρρόφηση, για οξυγονοθεραπεία κ.λπ. -ψήκτρες, καθετήρες για κυτταρολογική λήψη -ρινοσκόπια μίας χρήσεως, -μητροσκόπια -δόντια και μέρη σώματος μικρού μεγέθους μη αναγνωρίσιμα -μικρές κλίνες για πειραματόζωα -κενά δοχεία εμβολίων ζωντανού αντιγόνου -υπολείμματα φαγητού από το δίσκο του ασθενούς		
Απόβλητα που προέρχονται από κτηνιατρικές δραστηριότητες και α) έχουν μολυνθεί από παθογόνους για τον άνθρωπο και τα ζώα παράγοντες όπως βελόνες, σύριγγες, β) έχουν έρθει σε επαφή με οποιοδήποτε βιολογικό υγρό που εκκρίνεται ή απεκκρίνεται και για τα οποία υγρά έχει διαπιστωθεί κλινικά, από τον υπεύθυνο κτηνίατρο κίνδυνος μετάδοσης νόσου, όπως αίμα, κόπρανα, ούρα. γ) σώμα νεκρών ζώων ή μέρη σώματος ζώων, ιστοί ή όργανα ζώων	18 02 02*	Απόβλητα από την έρευνα, διάγνωση, θεραπεία ή πρόληψη των ασθενειών που εμφανίζονται σε ζώα, των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης

Μικτά Επικίνδυνα Απόβλητα (ΜΕΑ)		
ΜΕΑ	Κωδικός ΕΚΑ	Περιγραφή αποβλήτου σύμφωνα με τον ΕΚΑ
Απόβλητα από ανάπτυξη ερευνητικών δραστηριοτήτων και μικροβιολογικών - βιοχημικών εξετάσεων (Πλάκες, τριβλία καλλιέργειας και άλλα μέσα που χρησιμοποιούνται στη μικροβιολογία και που έχουν μολυνθεί από παθογόνους παράγοντες)	18 01 03*	Απόβλητα από την περιγεννητική φροντίδα, τη διάγνωση, τη θεραπεία ή την πρόληψη ασθενειών σε ανθρώπους, των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
	18 02 02*	Απόβλητα από την έρευνα, διάγνωση, θεραπεία ή πρόληψη των ασθενειών που εμφανίζονται σε ζώα, των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης

Ανατομικά απόβλητα, από παθολογοανατομικά εργαστήρια (Ιστοί, όργανα και μέρη σώματος μη αναγνωρίσιμα, πειραματόζωα)	18 01 03*	Απόβλητα από την περιγεννητική φροντίδα, τη διάγνωση, τη θεραπεία ή την πρόληψη ασθενειών σε ανθρώπους, των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκειται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
	18 01 02 ¹	Μέρη και όργανα του σώματος περιλαμβανομένων σάκων αίματος και διατηρημένο αίμα (εκτός από το σημείο 18 01 03)
	18 02 02*	Απόβλητα από την έρευνα, διάγνωση, θεραπεία ή πρόληψη των ασθενειών που εμφανίζονται σε ζώα, των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκειται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
Απόβλητα, από παθολογικά και άλλα τμήματα όπου γίνονται χημειοθεραπείες (Χρησιμοποιημένες συσκευασίες ορών με κυτταροστατικά φάρμακα από ασθενείς στους οποίους εφαρμόζεται χημειοθεραπεία)	18 01 03*	Απόβλητα από την περιγεννητική φροντίδα, τη διάγνωση, τη θεραπεία ή την πρόληψη ασθενειών σε ανθρώπους, των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκειται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
	18 02 02*	Απόβλητα από την έρευνα, διάγνωση, θεραπεία ή πρόληψη των ασθενειών που εμφανίζονται σε ζώα, των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκειται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης

Άλλα Επικίνδυνα Απόβλητα (ΑΕΑ)

ΑΕΑ	Κωδικός ΕΚΑ	Περιγραφή αποβλήτου σύμφωνα με τον ΕΚΑ
Χημικές ουσίες που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες Χλωροφόρμιο, τριχλωροαιθυλένιο, ξυλένιο, ακετόνη, μεθανόλη, ανόργανες χημικές ενώσεις που περιέχουν οξέα και αλκάλια (π.χ. θειικό, υδροχλωρικό, νιτρικό, χρωμικό	18 01 06*	Χημικές ουσίες (από την περιγεννητική φροντίδα, τη διάγνωση, τη θεραπεία ή την πρόληψη ασθενειών σε ανθρώπους) που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες

οξύ, υδροξείδιο του νατρίου και διαλύματα αμμωνίας) και άλλα οξειδωτικά (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ή επιβραδυντές (NaHSO_3 , Na_2SO_3)	18 02 05*	Χημικές ουσίες (από την έρευνα, διάγνωση, θεραπεία ή πρόληψη των ασθενειών που εμφανίζονται σε ζώα) που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
Διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα ακτινολογικά εργαστήρια	09 01 03*	Διαλύματα εμφανιστηρίου με βάση διαλύτες
	09 01 04*	Διαλύματα σταθεροποιητή
	09 01 05*	Διαλύματα ξεπλύματος και διαλύματα ξεπλύματος σταθεροποιητή
	09 01 06*	Απόβλητα που περιέχουν άργυρο από επιτόπου επεξεργασία φωτογραφικών αποβλήτων
	09 01 13*	Υδατικά υγρά απόβλητα από την επιτόπου ανάκτηση αργύρου εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 09 01 06
Απόβλητα που περιέχουν υδράργυρο (κατεστραμμένα θερμόμετρα, πιεσόμετρα υδραργύρου), αμαλγάματα οδοντιατρικής, άλλα βαρέα μέταλλα, επικίνδυνες οργανικές ενώσεις κ.λπ.	18 01 06*	Χημικές ουσίες που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
	18 01 10*	Αμάλγαμα οδοντιατρικής
	18 02 05*	Χημικές ουσίες που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
Ληγμένα φάρμακα ή φάρμακα που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, συμπεριλαμβανομένων των κυτταροστατικών φαρμάκων.	18 01 08*	Κυτταροτοξικές και κυτταροστατικές φαρμακευτικές ουσίες
	18 02 07*	Κυτταροτοξικές και κυτταροστατικές φαρμακευτικές ουσίες
	20 01 31*	Κυτταροτοξικές και κυτταροστατικές φαρμακευτικές ουσίες
	18 01 06* 18 02 05*	Χημικές ουσίες που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
	18 01 09 ¹ , 18 02 08 ²	Φαρμακευτικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στα σημεία 18 01 08*, 18 02 07*

¹ Τυγχάνουν διαχείρισης όπως τα ΜΕΑ

² Τυγχάνουν διαχείρισης όπως τα ΑΕΑ

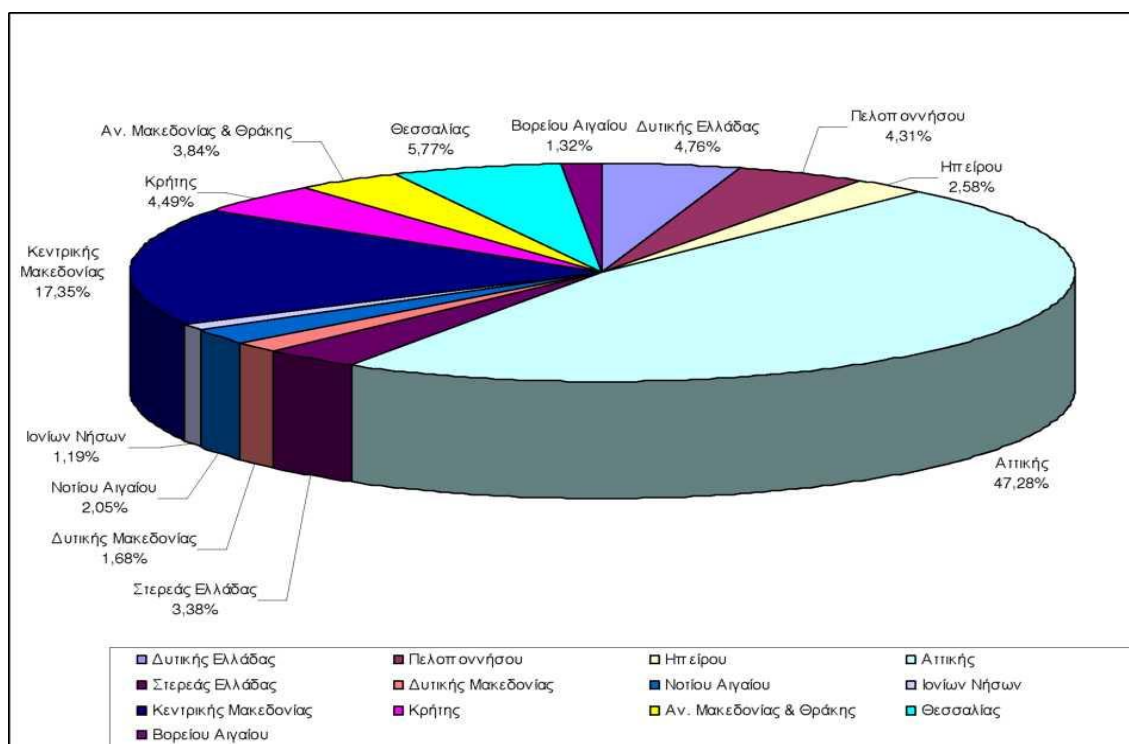
1.7 Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα

1.7.1 Προέλευση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων

Τα ΑΥΜ παράγονται κυρίως από τις δραστηριότητες των ΥΜ. Επίσης, ΑΥΜ παράγονται και από ορισμένες άλλες δραστηριότητες (εργαστήρια δερματοστιξίας, μονάδες φροντίδας ηλικιωμένων κλπ.) που παράγουν επικίνδυνα απόβλητα με μολυσματικές ιδιότητες ανεξαρτήτως ποσότητας και οι οποίες δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο των ΥΜ. Το σύνολο των καταγεγραμμένων ΥΜ ανά κατηγορία και διοικητική περιφέρεια, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6, ενώ το ποσοστό ΥΜ ανά διοικητική Περιφέρεια επί του συνόλου των ΥΜ στη Χώρα, παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 3).

Πίνακας 6. Πλήθος υγειονομικών μονάδων (ΥΜ) ανά κατηγορία και διοικητική Περιφέρεια - έτος αναφοράς 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

Περιφέρεια	ΔΘ	ΙΘ	ΚΥ	ΔΙ	ΝΠΙΔ	ΙΚΑ	ΣΝ	ΔΕ	Μ	ΟΔ	ΣΥΝΟΛΟ
Αν. Μακεδονίας	6	8	14	3	0	10	3	22	67	519	652
Κεντρικής Μακεδονίας	21	27	31	2	2	54	2	58	246	2.504	2.947
Δυτικής Μακεδονίας	6	6	6	1	0	5	1	4	13	243	285
Ηπείρου	5	2	16	0	0	5	0	9	53	349	439
Θεσσαλίας	5	33	17	0	0	10	1	36	95	783	980
Στερεάς Ελλάδας	8	5	14	0	0	18	0	22	49	459	575
Αττικής	44	63	14	21	3	91	7	313	555	6.920	8.031
Δυτικής Ελλάδας	11	7	19	0	0	17	0	30	135	590	809
Πελοποννήσου	9	5	22	0	1	10	1	34	89	561	732
Ιονίων Νήσων	6	1	8	0	0	5	0	6	21	155	202
Βορείου Αιγαίου	5	3	7	0	0	6	0	13	38	152	224
Νοτίου Αιγαίου	5	1	11	7	0	4	0	8	51	262	349
Κρήτης	9	9	14	0	0	7	1	20	79	623	762
ΣΥΝΟΛΟ	140	170	193	34	6	242	16	575	1.491	14.120	16.987



Διάγραμμα 3. Ποσοστιαία κατανομή (ΥΜ) ανά διοικητική Περιφέρεια - έτος αναφοράς 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζεται η κατανομή των κλινών ανά τύπο ΥΜ και ανά Περιφέρεια της χώρας για έτος 2008. Τα στοιχεία προέρχονται από την Ελληνική Στατιστική Αρχή (ΕΛ.ΣΤΑΤ.). Τα στοιχεία αφορούν μόνο τις κατηγορίες ΔΘ, ΙΘ, ΝΠΙΔ και ΣΝ, τα οποία συγκεντρώνουν σε συντριπτικό ποσοστό, το μεγαλύτερο πλήθος των διαθέσιμων κλινών.

Πίνακας 7. Κλίνες και Πληθυσμός Έτους 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ	ΚΛΙΝΕΣ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ ΑΝΑ ΤΥΠΟ ΥΜ				ΣΥΝΟΛΟ ΚΛΙΝΩΝ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ	% ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΛΙΝΩΝ ΕΠΙ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ ΤΗΣ ΧΩΡΑΣ	ΚΑΤΟΙΚΟΙ ΑΝΑ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ (31/12/2008)	ΚΛΙΝΕΣ ΑΝΑ 100.000 ΚΑΤΟΙΚΟΥΣ
	ΔΘ	ΙΘ	ΝΠΙΔ	ΣΝ				
Αν. Μακεδονίας Θράκης	1.875	452	0	35	2.362	4,23	606.622	389
Κεντρικής Μακεδονίας	6.252	3.228	922	231	10.633	19,05	1.944.793	546
Δυτικής Μακεδονίας	761	515	0	14	1.290	2,31	293.172	440
Ηπείρου	1.672	30	0	0	1.702	3,05	355.175	479

Θεσσαλίας	1.846	2.111	0	97	4.054	7,26	735.885	550
Στερεός Ελλάδας	915	129	0	0	1.044	1,87	554.426	188
Αττικής	15.217	7.451	615	1.630	24.913	44,62	4.088.447	609
Δυτικής Ελλάδας	1.991	313	0	0	2.304	4,13	742.038	310
Πελ/σου	1.643	90	60	25	1.818	3,26	592.017	307
Ιονίων Νήσων	699	50	0	0	749	1,34	231.514	323
Βορείου Αιγαίου	614	75	0	0	689	1,23	200.275	344
Νοτίου Αιγαίου	1.151	107	0	0	1.258	2,25	307.228	409
Κρήτης	2.391	477	0	146	3.014	5,40	608.810	495
ΣΥΝΟΛΑ	37.027	15.028	1.597	2.178	55.830	100	11.260.402	496

ΔΘ: Δημόσια Θεραπευτήρια, ΙΘ: Ιδιωτικά Θεραπευτήρια, ΝΠΙΔ: Νομικά Πρόσωπα Ιδιωτικού Δικαίου, ΣΝ: Στρατιωτικά Νοσοκομεία (πηγή ΕΛ.ΣΤΑΤ.)

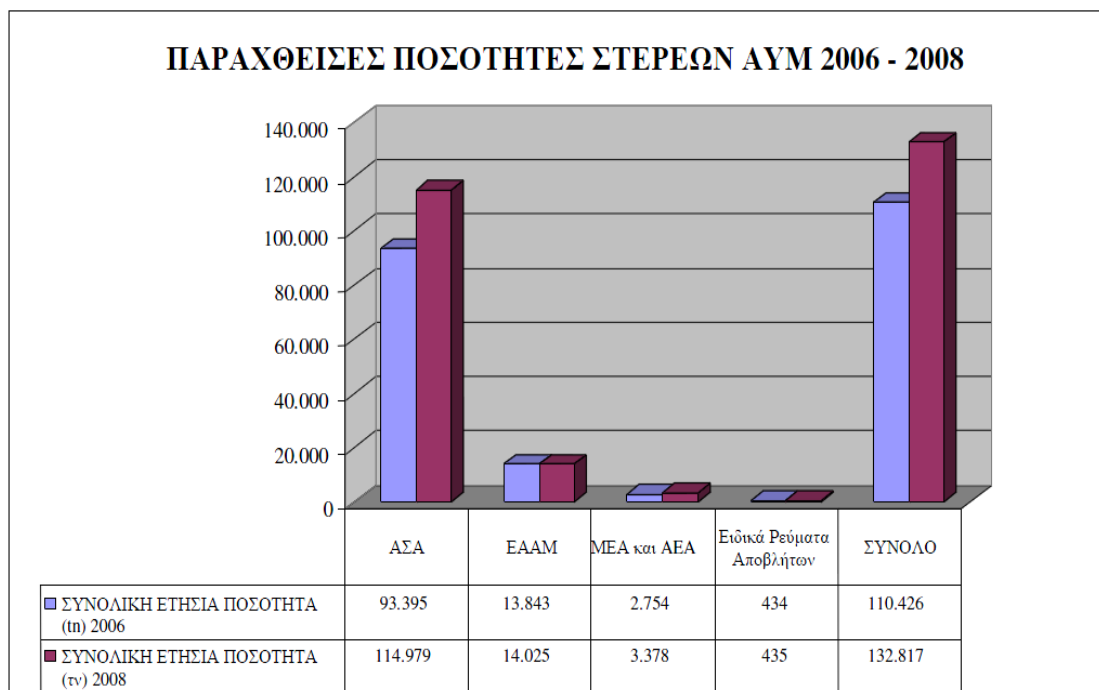
1.7.2 Παραγόμενες ποσότητες στερεών ΑΥΜ

Για τον υπολογισμό των παραγόμενων ποσοτήτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πηγές:

1. Ετήσιες Εκθέσεις Παραγωγού Αποβλήτων που υπέβαλαν για το έτος αναφοράς οι παραγωγοί αποβλήτων.
2. Ετήσιες Εκθέσεις των φορέων (φυσικά ή νομικά πρόσωπα) διαχείρισης αποβλήτων από ΥΜ.
3. Ετήσιες Εκθέσεις των φορέων διαχείρισης των ΧΥΤΑ.
4. Στοιχεία από την μελέτη του ΕΠΠΕΡΑΑ «Εθνικός Σχεδιασμός Διαχείρισης Αποβλήτων από Εγκαταστάσεις στον Τομέα Υγείας» για το έτος 2006 και της σχετικής επικαιροποίησης των στοιχείων για τα στερεά ΑΥΜ για το έτος 2008.

Στις περιπτώσεις που δεν υπήρχαν διαθέσιμα στοιχεία, η εκτίμηση για την συνολικά παραγόμενη ποσότητα στερεών ΑΥΜ ανά διοικητική περιφέρεια της Χώρας έγινε με τη χρήση κατάλληλων δεικτών σε συνδυασμό με διαμορφωμένο δείγμα μονάδων και κατάλληλη στατιστική επεξεργασία, σύμφωνα με την προαναφερόμενη μελέτη του ΕΠΠΕΡΑΑ. Η πληρότητα των ΥΜ θεωρήθηκε ως 95% για τα ΔΘ και 75% για τα ΙΘ.

Από την επεξεργασία των στοιχείων διαπιστώθηκε σταδιακή αύξηση της ποσότητας των παραγόμενων στερεών ΑΥΜ. Στο παρακάτω Διάγραμμα εμφανίζονται οι συνολικές ποσότητες στερεών ΑΥΜ των ετών 2006 και 2008.



**Διάγραμμα 4-α Συνολικές ποσότητες παραγόμενων στερεών ΑΥΜ 2006 - 2008
(ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).**

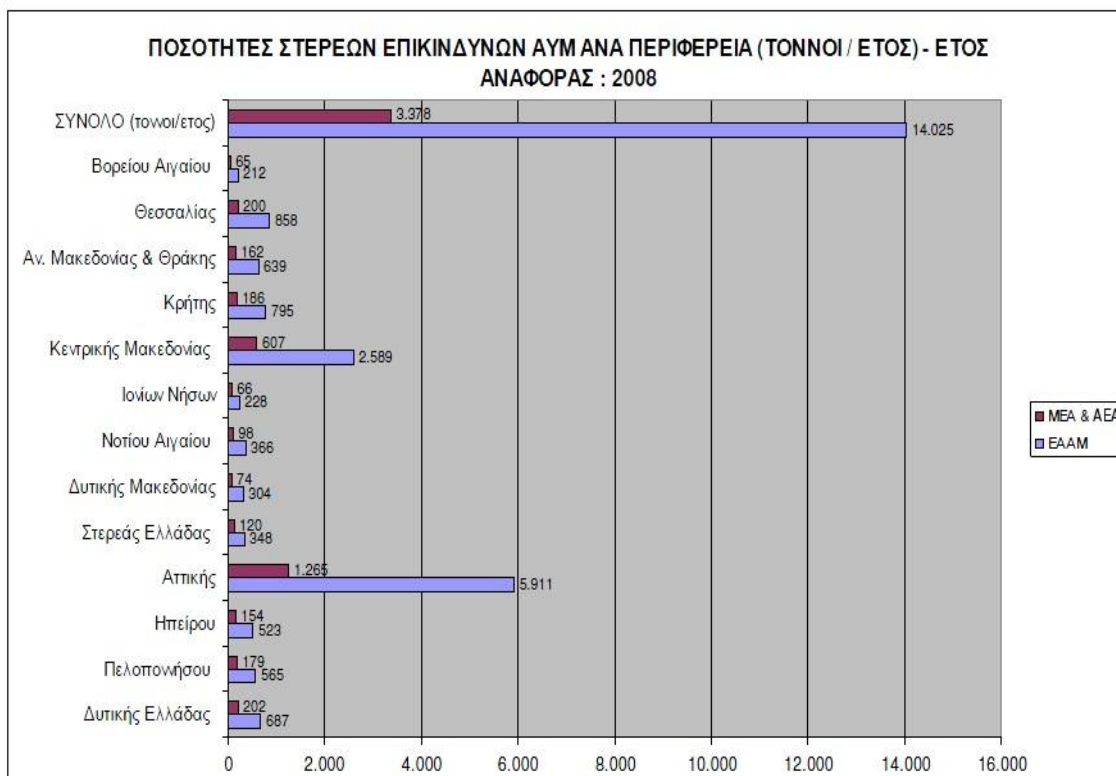
Στις αναφερόμενες ποσότητες δεν έχουν συμπεριληφθεί τα παρακάτω:

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

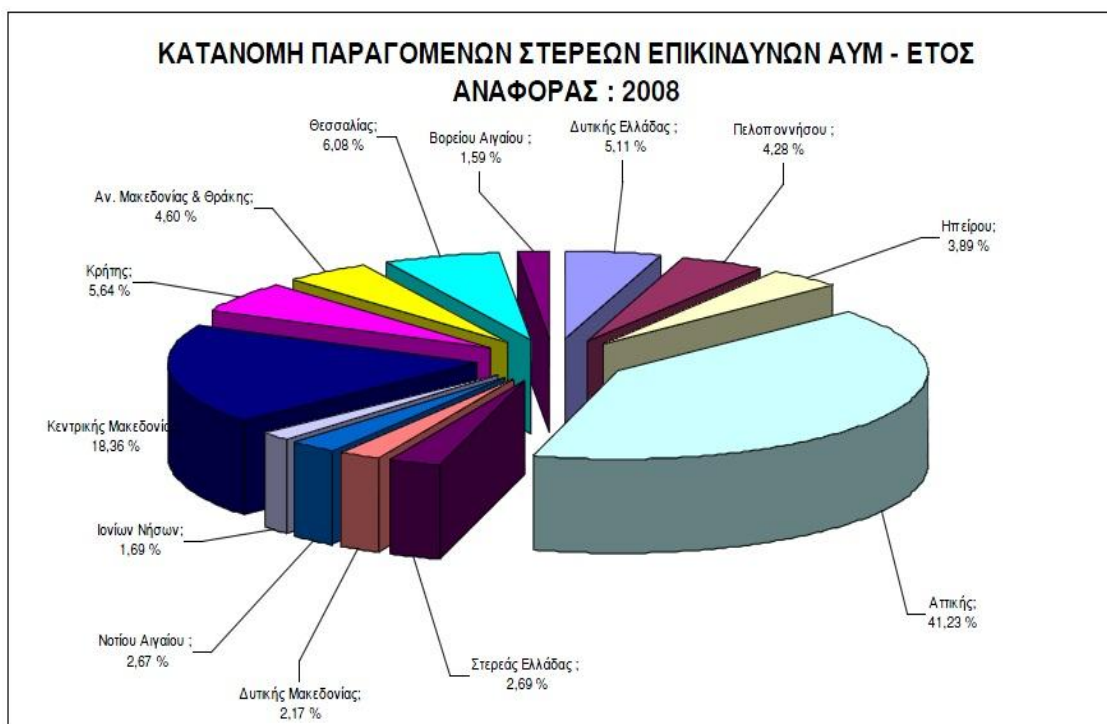
Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία το έτος 2008 παρήχθησαν συνολικά, σε επίπεδο χώρας, περίπου 133.000 τόνοι στερεών ΑΥΜ, εκ των οποίων οι ποσότητες ανά κατηγορία και κατά φθίνουσα σειρά είναι:

1. Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ), με εκτιμώμενη παραγόμενη ποσότητα 115.000 τόνους.
2. Επικίνδυνα Απόβλητα Αμιγώς Μολυσματικά (ΕΑΑΜ), με εκτιμώμενη παραγόμενη ποσότητα της τάξης των 14.000 τόνων.
3. Μικτά Επικίνδυνα Απόβλητα (ΜΕΑ) και Άλλα Επικίνδυνα Απόβλητα (ΑΕΑ), με εκτιμώμενη παραγόμενη ποσότητα της τάξης των 3.500 τόνων.
4. Ειδικά Ρεύματα Αποβλήτων, με εκτιμώμενη παραγόμενη ποσότητα της τάξης των 400 τόνων.

Η κατανομή των παραγόμενων στερεών επικινδύνων ΑΥΜ ανά Περιφέρεια της Χώρας, απεικονίζεται σχηματικά στα Διαγράμματα 4-β και 4-γ. Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 4-γ, οι μεγαλύτερες ποσότητες ΑΥΜ παράγονται στην Αττική με ποσοστό της τάξης του 41,23%, στην Κεντρική Μακεδονία με ποσοστό 18,36% και στην Θεσσαλία με ποσοστό 6,08%, ενώ ακολουθούν οι υπόλοιπες περιφέρειες.



Διάγραμμα 4-β. Συνολικές ποσότητες παραγόμενων στερεών Επικινδύνων ΑΥΜ ανά Περιφέρεια της Χώρας - έτος αναφοράς 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).



Διάγραμμα 4-γ. Ποσοστιαία κατανομή παραγόμενων στερεών ΕΑΥΜ ανά Περιφέρεια της Χώρας - έτος αναφοράς 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

1.7.3 Δίκτυο Εγκαταστάσεων Διαχείρισης ΑΥΜ

Στον πίνακα 8 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υφιστάμενες εγκαταστάσεις διαχείρισης ΑΥΜ που λειτουργούν στη Χώρα.

Πίνακας 8. Παρουσίαση υφιστάμενων εγκαταστάσεων διαχείρισης ΑΥΜ (Ενημέρωση: Ιούνιος 2010) (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

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

Στη Χώρα λειτουργούν:

- Δύο μονάδες αποθήκευσης ΕΑΥΜ.
- Πέντε (5) μονάδες αποστείρωσης, χωρίς όμως την κατάλληλη χωροταξική κατανομή.
- Μία μονάδα αποτέφρωσης ΕΑΥΜ, σε λειτουργία από το 2002.

Στον Πίνακα 9 που ακολουθεί παρουσιάζονται στοιχεία του έτους 2008 για τις ποσότητες ΑΥΜ που διατέθηκαν προς αποτέφρωση στην εγκατάσταση του ΕΣΔΚΝΑ στην Αττική και γίνεται σύγκριση με τις αντίστοιχες παραγόμενες ποσότητες μολυσματικών και επικίνδυνων αποβλήτων για το 2008 (βλ. Διάγραμμα 4-β).

Πίνακας 9. Απόβλητα από ΥΜ προς αποτέφρωση - Σύγκριση με παραγόμενες ποσότητες ανά Περιφέρεια - έτος αναφοράς 2008 (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

Περιφέρεια	Παραγωγή ΕΑΥΜ (ΕΑΑΜ, ΜΕΑ και ΑΕΑ) το 2008 (tn)	Ποσότητα αποβλήτων (ΕΑΑΜ και ΜΕΑ και ΑΕΑ) που διατέθηκαν για αποτέφρωση το 2008 (tn)	Ποσοστό ΕΑΥΜ αποβλήτων που αποτεφρώθηκε
Αν. Μακεδονίας Θράκης	801	0	0,00%
Κεντρικής Μακεδονίας	3.196	0,2	0,01%
Δυτικής Μακεδονίας	378	0,74	0,20%
Ηπείρου	677	23,98	3,54%
Θεσσαλίας	1.058	556,32	52,58%
Στερεός Ελλάδας	468	120,73	25,80%
Αττικής	7.176	2.739,25	38,17%
Δυτικής Ελλάδας	889	339,31	38,17%
Πελοποννήσου	744	144,99	19,49%
Ιονίων Νήσων	294	36,47	12,40%
Βορείου Αιγαίου	277	43,89	15,84%
Νοτίου Αιγαίου	464	0	0,00%
Κρήτης	981	329,37	33,57%
Σύνολο	17.403	4.335,25	24,91%

Πηγή: Έκθεση Αποτεφρωτήρα Νοσοκομειακών Αποβλήτων - ΕΣΔΚΝΑ έτους 2008.

Σύμφωνα με στοιχεία του Αποτεφρωτήρα και του Υ.Π.Ε.Κ.Α., η ποσότητα απορριμμάτων που αποτεφρώθηκαν στην εγκατάσταση το έτος 2008, ανέρχεται στους 4.335,25 τόνους. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε 11,88 τόνους/ημέρα, ποσότητα πολύ μικρότερη από τη δυναμικότητα της μονάδας.

Οι ποσότητες ΕΑΑΜ, ΜΕΑ και ΑΕΑ που αποτεφρώθηκαν στην εγκατάσταση του ΕΣΔΚΝΑ στην Αττική, προέρχονται κυρίως από τις περιφέρειες Αττικής, Θεσσαλίας, Δυτικής Ελλάδας και Κρήτης. Οι ποσότητες αυτές αποτελούν μικρό ποσοστό των ποσοτήτων ΕΑΥΜ που παράγονται συνολικά στις περιφέρειες της χώρας.

1.7.4 Αξιολόγηση υφιστάμενων πρακτικών διαχείρισης εντός των ΥΜ

Όσον αφορά τη διαχείριση των αποβλήτων εντός των ΥΜ διαπιστώνεται η ύπαρξη αρκετών και σοβαρών προβλημάτων ως προς την καταλληλότητα των πρακτικών που χρησιμοποιούνται και την εφαρμογή της σχετικής νομοθεσίας για τα απόβλητα. Τα προβλήματα εστιάζονται κυρίως στο γεγονός ότι, κατά μεγάλο ποσοστό, τα ΑΥΜ δεν διαχωρίζονται βάσει του είδους τους και, ως εκ τούτου, δεν είναι εύκολη, στη συνέχεια, η σωστή επεξεργασία τους. Προβλήματα και ελλείψεις παρουσιάζονται κυρίως στους τομείς της ξεχωριστής συλλογής των διαφόρων κατηγοριών αποβλήτων, στην προσωρινή τους αποθήκευση, αλλά και στις διαδικασίες μεταφοράς των αποβλήτων εντός μονάδας. Σε καλύτερα επίπεδα φαίνεται να είναι τα Δημόσια και Ιδιωτικά Θεραπευτήρια, ενώ τα Ιατρεία του ΙΚΑ και τα Κέντρα Υγείας παρουσιάζουν αρκετές ελλείψεις.

Ειδικότερα:

- Διαπιστώθηκε ότι αρκετές από τις εγκαταστάσεις διαχείρισης (αποτέφρωσης ή αποστείρωσης) εντός των ΥΜ λειτουργούν χωρίς σχετική άδεια.
- Οι περισσότερες ΥΜ δεν έχουν εκπονήσει Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων και δεν διαθέτουν Απόφαση Έγκρισης Περιβαλλοντικών Όρων.
- Σε ελάχιστες περιπτώσεις υπάρχουν εγκεκριμένοι εσωτερικοί κανονισμοί διαχείρισης επικινδύνων αποβλήτων, κατ' εφαρμογή της ΚΥΑ 37591/2031/2003.
- Δεν έχουν αναπτυχθεί προγράμματα διαλογής στην πηγή των διαφόρων κατηγοριών αποβλήτων και δεν υπάρχει κατάλληλη εκπαίδευση του προσωπικού.
- Δεν υπάρχουν υποδομές για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Όσον αφορά τα υγρά επικίνδυνα απόβλητα, όπως ο υδράργυρος, τα απόβλητα με βαρέα μέταλλα, αλλά και κυτταροστατικά απόβλητα (υγρά), διαπιστώθηκε ότι αυτά καταλήγουν συχνά στην αποχέτευση.
- Παρουσιάζονται σοβαρές ελλείψεις υποδομών αποθήκευσης ΕΑΥΜ εντός των ΥΜ (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

1.7.5 Αξιολόγηση υφιστάμενων πρακτικών διαχείρισης εκτός των ΥΜ

- Δεν αξιοποιείται πλήρως η δυναμικότητα των υφιστάμενων μονάδων διαχείρισης ως αποτέλεσμα της μη τήρησης της εφαρμογής της ισχύουσας νομοθεσίας από τις ΥΜ.
- Σημαντικές ποσότητες αποβλήτων από μονάδες πρωτοβάθμιας φροντίδας δεν παραδίδονται σε αδειοδοτημένους συλλέκτες - μεταφορείς με αποτέλεσμα αυτά να καταλήγουν μαζί με τα ΑΣΑ στους ΧΥΤΑ ή αλλού.

- Δεν λειτουργούν εγκαταστάσεις εξυπηρέτησης των συλλεκτών - μεταφορέων και των μέσων μεταφοράς ΕΑΥΜ (απολύμανση οχημάτων) (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

1.7.6 Συνολική Αποτίμηση

Από την αξιολόγηση των δεδομένων παραγωγής ΑΥΜ σε συνάρτηση με τις εφαρμοζόμενες μεθόδους διαχείρισης στη Χώρα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ετήσια παραγόμενη ποσότητα στερεών ΕΑΥΜ στη χώρα (στοιχεία 2008) είναι της τάξης των 17.400 τόνων, τα ΕΑΑΜ ανέρχονται σε 14.025 τόνους, τα ΜΕΑ και ΑΕΑ σε 3.378 τόνους ενώ τα Ειδικά Ρεύματα Αποβλήτων ανέρχονται σε 435 τόνους.
- Οι μεγαλύτερες ποσότητες στερεών ΑΥΜ παράγονται από τα δημόσια (ΔΘ) και τα ιδιωτικά θεραπευτήρια (ΙΘ). Αρκετά μεγάλες ποσότητες παράγονται και από τις μονάδες παροχής υπηρεσιών υγείας των ασφαλιστικών οργανισμών (ΙΚΑ) αλλά και από τις μονάδες παροχής υπηρεσιών υγείας των ενόπλων δυνάμεων (ΣΝ), παρά τον περιορισμένο αριθμό τους. Από τους δημοτικούς υγειονομικούς σταθμούς (ΔΙ) παράγονται ελάχιστα απόβλητα δεδομένου ότι η δραστηριότητά τους περιορίζεται κυρίως στη συνταγογράφηση και στην παροχή εμβολίων ή ενέσεων. Από τα μικροβιολογικά εργαστήρια (Μ), λόγω του πλήθους τους, παράγονται σημαντικές ποσότητες αποβλήτων, μεγαλύτερες από εκείνες που παράγονται από τα διαγνωστικά εργαστήρια και πολυιατρεία (ΔΕ).
- Στις συνολικές παραγόμενες ποσότητες ΑΥΜ δεν έχουν συμπεριληφθεί τα παραγόμενα ΑΥΜ από κτηνιατρικές κλινικές, κτηνιατρικά διαγνωστικά και ερευνητικά εργαστήρια και κέντρα αιμοδοσίας και από μονάδες πρωτοβάθμιας υγειονομικής φροντίδας (γηροκομεία, κέντρα αποκατάστασης κ.λπ.)
- Η κατανομή των παραγόμενων στερεών ΕΑΥΜ ανά Περιφέρεια της Χώρας είναι κατά φθίνουσα σειρά: Περιφέρεια Αττικής με ποσοστό της τάξης του 41,23%, Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας με ποσοστό 18,36% και Περιφέρεια Θεσσαλίας με ποσοστό 6,08%, ενώ ακολουθούν οι υπόλοιπες Περιφέρειες.
- Η αντίστοιχη κατανομή των παραγόμενων υγρών ΕΑΥΜ ανά Περιφέρεια της Χώρας είναι: Περιφέρεια Αττικής με ποσοστό 47,2%, Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας με 14,8%, Περιφέρεια Θεσσαλίας με 6,7% ενώ ακολουθούν οι υπόλοιπες Περιφέρειες.
- Η μεγάλη διαφορά στα ποσοστά παραγωγής ΑΥΜ ανά περιφέρεια οφείλεται στη αντίστοιχα μεγάλη διαφορά αριθμού κλινών ανά περιφέρεια. Από τα υφιστάμενα στοιχεία παρατηρείται ότι από το σύνολο των 55.830 κλινών σε όλη τη Χώρα (έτος αναφοράς 2008), ποσοστό 44,6% ανήκει στην Περιφέρεια Αττικής, και 19% στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας. Στις υπόλοιπες περιφέρειες τα ποσοστά κλινών περιορίζονται σημαντικά.

- Η ανάπτυξη του δικτύου διαχείρισης των ΑΥΜ δεν έχει την απαιτούμενη χωροταξική κατανομή. Σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται μεταφορά των αποβλήτων σε μεγάλες αποστάσεις με αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση του κόστους διαχείρισης.
- Οι κύριες μέθοδοι επεξεργασίας των ΕΑΥΜ, είναι η αποτέφρωση και η αποστείρωση. Οι ποσότητες που μεταφέρονται προς αποτέφρωση προέρχονται από την ηπειρωτική χώρα και κυρίως από τις περιφέρειες Αττικής, Θεσσαλίας και Δυτικής Ελλάδας. Η Περιφέρεια Κρήτης απέστειλε το 2008 για αποτέφρωση περίπου το 33% των παραγόμενων επικίνδυνων αποβλήτων, ενώ οι ποσότητες που μεταφέρονται για αποτέφρωση από την υπόλοιπη νησιωτική χώρα είναι πολύ μικρές, αποκαλύπτοντας έτσι το πρόβλημα της μεταφοράς των αποβλήτων δια της θαλάσσιας οδού.
- Μεγάλο μέρος των ΥΜ δεν εφαρμόζει κάποια επεξεργασία στα απόβλητά του, αλλά τα παραδίδει σε εταιρείες διαχείρισης ΑΥΜ, οι οποίες τα επεξεργάζονται και τα διαθέτουν κατάλληλα. Σημαντικό πρόβλημα παρατηρήθηκε στις ποσότητες των αποθηκευμένων ΜΕΑ και ΑΕΑ, αφού υπάρχει αδυναμία εκτίμησης των ποσοτήτων, του αντίστοιχου χρονικού διαστήματος αποθήκευσης και του είδους της επεξεργασίας που τελικά εφαρμόζεται.
- Η διαχείριση των ΜΕΑ και ΑΕΑ στη Χώρα παρουσιάζεται προβληματική, δεδομένου ότι, μέχρι το 2008, στη μοναδική εγκατάσταση αποτέφρωσης ΕΑΥΜ, επιτρεπόταν η αποτέφρωση μόνο επικίνδυνων μολυσματικών αποβλήτων (ΕΑΑΜ, ΜΕΑ) και όχι άλλων κατηγοριών επικίνδυνων αποβλήτων (ΑΕΑ) από ΥΜ. Επιπλέον, δεν υπάρχει η δυνατότητα διάθεσης επικινδύνων αποβλήτων σε κατάλληλους ΧΥΤΕΑ στη χώρα. Ως εκ τούτου, η μόνη εφαρμόσιμη επιλογή ήταν η μεταφορά τους στο εξωτερικό.
- Η προσωρινή αποθήκευση των αποβλήτων συμπεριλαμβάνεται μεταξύ των επιλογών διαχείρισης από αρκετές ΥΜ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ποσότητες αποβλήτων κυρίως ΑΕΑ να βρίσκονται αποθηκευμένες στις εγκαταστάσεις των ΥΜ, για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να προωθούνται για περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση.
- Τέλος, κατά την αποτέφρωση των ΕΑΥΜ παράγεται τέφρα (υπολειμματική τέφρα και ιπτάμενη τέφρα). Σύμφωνα με τα στοιχεία του «Αποτεφρωτήρα Α.Ε.», για το έτος 2007, κατά την αποτέφρωση των ΕΑΥΜ παράχθηκαν υπολειμματική τέφρα ίση με 3-3,5 τόνοι/ημέρα, ενώ η ιπτάμενη υπολογίστηκε στον 1,5-2 τόνοι/ημέρα. Οι παραπάνω ποσότητες μεταφέρονται σε κατάλληλα αδειοδοτημένες εγκαταστάσεις του εξωτερικού (ΕΣΔΕΑΥΜ, 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ & ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Μέθοδοι Επεξεργασίας Επικίνδυνων Ιατρικών Αποβλήτων

Ως επεξεργασία εννοούμε κάθε μέθοδο, τεχνική ή διεργασία σχεδιασμένη ώστε να μεταβάλει το βιολογικό χαρακτήρα ή τη δομή των αποβλήτων και να μειώνει ή να περιορίζει τους παθογόνους παράγοντες, έτσι ώστε τα απόβλητα να μην αποτελούν πλέον κίνδυνο για την υγεία των ατόμων που εκτίθενται σε αυτά. Οι πρωτοβάθμιες μέθοδοι επεξεργασίας είναι η αποτέφρωση, η αποστείρωση, η ακτινοβόληση και η θερμική αδρανοποίηση. Η επιλογή της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τη φυσική σύνθεση των αποβλήτων και από τους διαφορετικούς τύπους της επιλεγμένης κάθε φορά συσκευασίας. Οι μέθοδοι επεξεργασίας για την καταστροφή των παθογόνων οργανισμών, που ενδέχεται να περιέχονται, διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

Α. Εκείνες όπου γίνεται καταστροφή των παθογόνων συστατικών με θερμική ή χημική μέθοδο, προκειμένου ακίνδυνα πλέον να διατεθούν μαζί με τα κοινά αστικά απόβλητα.

Β. Στις μεθόδους θερμικής καταστροφής με καύση, πυρόλυση ή άλλη υψηλής απόδοσης θερμική επεξεργασία, όπου το μόνο κατάλοιπο είναι η τέφρα. Αναλυτικά οι κυριότερες μέθοδοι επεξεργασίας νοσοκομειακών αποβλήτων περιλαμβάνονται στον Πίνακα 10.

Οι διάφοροι μέθοδοι επεξεργασίας μπορούν αποτελεσματικά να μειώσουν την επικινδυνότητα στα μολυσματικά απόβλητα της υγειονομικής περίθαλψης αλλά, συγχρόνως, προκαλούν άλλους περιβαλλοντικούς κινδύνους. Παραδείγματος χάριν, η αποτέφρωση ορισμένων τύπων επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων, ιδιαίτερα εκείνων που περιέχουν χλώριο ή βαρέα μέταλλα, μπορούν κάτω από ορισμένες συνθήκες, όπως οι ανεπαρκώς υψηλές θερμοκρασίες αποτέφρωσης και ο ανεπαρκής έλεγχος ρύπων, να απελευθερώσουν τοξικές ουσίες στην ατμόσφαιρα. Η διάθεση στο έδαφος μπορεί να οδηγήσει στη ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα, εάν ο χώρος απόθεσης είναι ανεπαρκώς σχεδιασμένος και/ή μη λειτουργικός.

Πίνακας 10. Τεχνολογίες Επεξεργασίας Επικίνδυνων Ιατρικών Αποβλήτων		
Μέθοδος	Διαδικασία	Αποτελεσματικότητα
Αποτέφρωση	Η αποτέφρωση είναι συνήθως εφικτή μόνο σε μεγάλα νοσοκομεία σε θερμοκρασίες 980–1200°C.	Προκαλεί επικίνδυνες αέριες εκπομπές, ενώ η τέφρα από τους θαλάμους αποτέφρωσης είναι επικίνδυνη.
Αποστείρωση	α) Σε κλίβανο με ατμό σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία για χρονικό διάστημα, ώστε να θανατωθούν οι παθογόνοι παράγοντες. β) Σε κινητές μονάδες, οι οποίες αποστειρώνουν τα μολυσματικά απόβλητα από τους παθογόνους μικροοργανισμούς μέσω θέρμανσης και στη συνέχεια με χρήση μικροκυμάτων.	Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για μικρές ποσότητες αποβλήτων χαμηλής επικινδυνότητας και μικρού περιεχομένου σε υγρασία. Έτσι αποφεύγεται η ρύπανση του αέρα, που προκαλείται με την αποτέφρωση, ενώ τα μολυσματικά καθίστανται κατάλληλα για μεταφορά και διάθεση με τα κοινά απόβλητα.
Ακτινοβόληση	Έκθεση σε υπέρυθρη ή ιονίζουσα ακτινοβολία σε έναν εσωτερικό και προστατευμένο θάλαμο.	Για τα απόβλητα που δεν μπορούν να επεξεργαστούν θερμικά.
Θερμική αδρανοποίηση	Τα απόβλητα αναμειγνύονται πριν την επεξεργασία τους, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη ομοιογένεια κατά τη διάρκεια της εισαγωγής και της θερμικής εφαρμογής στη μονάδα επεξεργασίας.	Μειώνει ή εξαλείφει τους παθογόνους παράγοντες με τη μεταφορά θερμότητας σε διαρκώς τροφοδοτούμενη ποσότητα αποβλήτων υπό επεξεργασία.
Χημική μέθοδος	Εξουδετερώνει τα νοσοκομειακά απόβλητα με τη χρήση χημικών, ώστε να αποστειρωθεί το περιεχόμενό τους.	Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για την επεξεργασία υλικών εμποτισμένων με αίμα, όπως επίδεσμοι, πετσέτες και μιας χρήσης υποδερμικές βελόνες, αν και δεν τα αποστειρώνει πλήρως.
Μικροκύματα	Με αυτή την τεχνολογία, παράγεται θερμότητα από χαμηλής συχνότητας ραδιοκύματα.	Θανατώνονται οι παθογόνοι παράγοντες με ηλεκτροθερμική απενεργοποίηση.

Στην επιλογή μιας επεξεργασίας ή μεθόδου διάθεσης για τα απόβλητα υγειονομικής περίθαλψης, ιδιαίτερα εάν υπάρχει κίνδυνος τοξικών εκπομπών ή άλλων επικίνδυνων συνεπειών, οι σχετικοί κίνδυνοι, πρέπει να αξιολογηθούν προσεκτικά λαμβάνοντας υπόψη τις τοπικές ιδιαιτερότητες. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας και διάθεσης ιατρικών αποβλήτων, μαζί με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους συνοψίζονται στον Πίνακα 11 (WHO, 1999), ενώ στον Πίνακα 12 παρουσιάζεται η καταλληλότητα των διαφόρων μεθόδων ανά κατηγορία ιατρικών αποβλήτων.

Πίνακας 11. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογιών επεξεργασίας και διάθεσης ιατρικών αποβλήτων		
Επεξεργασία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Περιστρεφόμενος κλίβανος	Επαρκής για όλα τα μολυσματικά απόβλητα, τα περισσότερα χημικά και φαρμακευτικά απόβλητα.	Μεγάλο κόστος επένδυσης και υψηλές λειτουργικές δαπάνες.
Πυρολυτική επεξεργασία	Απολύμανση υψηλής απόδοσης. Επαρκής για όλα τα μολυσματικά απόβλητα και τα περισσότερα φαρμακευτικά και χημικά.	Ελλιπής καταστροφή των κυτταροτοξικών. Σχετικά μεγάλο κόστος επένδυσης και υψηλές λειτουργικές δαπάνες.
Αποτέφρωση ενός θαλάμου	Απολύμανση καλής απόδοσης. Δραστική μείωση βάρους και όγκου αποβλήτων. Δεν απαιτούνται εκπαιδευμένοι χειριστές. Σχετικά χαμηλό κόστος επένδυσης και λειτουργικών δαπανών.	Σημαντικές εκπομπές ατμοσφαιρ. ρύπων. Ανάγκη αφαίρεσης της σκουριάς και της αιθάλης. Ανεπαρκής καταστροφή θερμικά ανθεκτικών χημικών ουσιών και φαρμάκων, όπως κυτταροτοξικά.
Αποτεφρωτήρας τυμπάνων	Δραστική μείωση βάρους και όγκου αποβλήτων. Πολύ χαμηλό κόστος επένδυσης/λειτουργικών δαπανών.	Καταστρέφει το 99% των μικρ/σμών. Δεν καταστρέφει πολλές χημικές ουσίες και φαρμακευτικά είδη. Υψηλές εκπομπές καπναερίων, ιπτάμενης τέφρας, τοξικού αερίου, οσμών.
Χημική απολύμανση	Ιδιαίτερα αποδοτική απολύμανση υπό καλές συνθήκες λειτουργίας. Μερικά χημικά απολυμαντικά είναι σχετικά φτηνά. Δραστική μείωση του όγκου αποβλήτων.	Απαιτούνται ειδικοί τεχνικοί. Χρησιμοποιεί επικίνδυνες ουσίες που απαιτούν σημαντικά μέτρα ασφάλειας. Ανεπαρκής για φαρμακευτικά είδη και χημικές Ουσίες.

Υγρή θερμική επεξεργασία	Περιβαλλοντικά υγιής. Δραστική μείωση όγκου αποβλήτων. Σχετικά χαμηλό κόστος επένδυσης και λειτουργικών δαπανών.	Απαιτούνται ειδικοί τεχνικοί. Ανεπαρκής για ανατομικά, φαρμακευτικά, χημικά απόβλητα και απόβλητα που δεν είναι εύκολα ατμοπερατά.
Ακτινοβολία μικροκυμάτων	Καλή αποδοτικότητα απολύμανσης υπό καλές συνθήκες λειτουργίας. Δραστική μείωση του όγκου αποβλήτων. Περιβαλλοντικά υγιής.	Σχετικά υψηλό κόστος επένδυσης και λειτουργικών δαπανών. Πιθανά προβλήματα λειτουργίας και συντήρησης.

Πίνακας 12. Επισκόπηση των μεθόδων διάθεσης και επεξεργασίας κατάλληλων για διάφορες κατηγορίες αποβλήτων υγειονομικής περίθαλψης (Πηγή: Ε.Ε.Δ.Σ.Α)

Τεχνολογία Επεξεργασίας	Μολυσμ ατικά Ανατομι κά	Αιχμηρά	Φαρμακ ευτικά	Κυτταρ στοξικά	Χημικά	Ραδιενε ργά	
Περιστροφικός αποτεφρωτήρας	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι	Μικρής Ενεργότητας Μολυσματικά	
Πυρολιτικός αποτεφρωτήρας	Ναι	Ναι	Ναι	Μικρές Ποσότητες	Όχι	Μικρές Ποσότητες	Μικρής Ενεργότητας Μολυσματικά
Αποτεφρωτήρας ενός θαλάμου	Ναι	Ναι	Ναι	Όχι	Όχι	Όχι	Μικρής Ενεργότητας Μολυσματικά
Χημική απολύμανση	Ναι	Όχι	Ναι	Όχι	Όχι	Όχι	Όχι
Μικροκύματα	Ναι	Όχι	Ναι	Όχι	Όχι	Όχι	Όχι
Εγκλεισμός	Όχι	Όχι	Ναι	Ναι	Μικρές Ποσότητες	Μικρές Ποσότητες	Όχι
Υγειονομική ταφή	Ναι	Όχι	Όχι	Μικρές Ποσότητες	Όχι	Όχι	Όχι
Αδρανοποίηση	Όχι	Όχι	Όχι	Ναι	Ναι	Όχι	Όχι

2.2 Τεχνολογίες Αποστείρωσης

2.2.1 Υγρή Θερμική Επεξεργασία

Η υγρή θερμική επεξεργασία συνίσταται στη χρήση κορεσμένου ατμού υπό πίεση για την απολύμανση των μολυσματικών αποβλήτων. Η αποστείρωση που επιτυγχάνεται με τα συστήματα ατμού εξαρτάται από τη θερμοκρασία του κορεσμένου ατμού και μπορεί να κυμαίνεται από 99,99% (4-log) για τα απλά συστήματα, έως 99,9999% (6-log) για τα εξελιγμένα συστήματα. Η διαδικασία απαιτεί τον τεμαχισμό των αποβλήτων πριν από την εισαγωγή του ατμού για να βελτιώνεται η απόδοση (ΚΥΑ 146163/2012).

Η αντιμετώπιση με αποστείρωση ατμού χρησιμοποιεί την υγρασία, τη θερμότητα και την πίεση για την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών. Η αποστείρωση ατμού αναπτύχθηκε αρχικά για την αποστείρωση εξοπλισμού, όπως υαλικών φιαλών. Πλέον, αποτελεί μία μέθοδο αντιμετώπισης ιατρικών αποβλήτων, όπως αίμα και παράγωγα του αίματος, παθολογικά απόβλητα, βελόνες, απόβλητα ζώων, ακόμη και μέσα στις υγειονομικές μονάδες, ανεξαρτήτου μεγέθους. Δεν ενδείκνυται για μέλη ανθρώπινου σώματος ή πτώματα ζώων, διότι η πυκνότητα αυτών των αποβλήτων δεν επιτρέπει επαρκή διείσδυση του ατμού αποστείρωσης. Επίσης, απαγορευτική είναι η χρήση της μεθόδου για ραδιενεργά ή κυτταροτοξικά απόβλητα.

Κατά την αποστείρωση ΙΑ, τα μολυσματικά απόβλητα τοποθετούνται εντός ερμητικά κλεισμένου θαλάμου, όπου εκτίθενται σε ατμό υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, για χρονικό διάστημα ικανό ώστε να καταστούν μη-μολυσματικά. Για να μπορέσει ο ατμός να εισχωρήσει στα απόβλητα, είναι απαραίτητη η πλήρης αφαίρεση του αέρα από τον θάλαμο. Η αποστείρωση προκαλείται κυρίως από τη διείσδυση του ατμού, ενώ η θερμότητα με αγωγή αποτελεί δευτερεύοντα μηχανισμό μεταφοράς θερμότητας. Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι αυτοκλιβάνων: βαρυτικά συστήματα, συστήματα κενού και συστήματα απόσταξης.

Οι παρακάτω παράγοντες επηρεάζουν τη λειτουργία του αυτοκλιβάνου με ατμό, αναφορικά με την αντιμετώπιση ιατρικών αποβλήτων:

- Η θερμοκρασία και η πίεση που επιτυγχάνεται στον αυτοκλιβάνο
- Η διείσδυση του ατμού στα απόβλητα
- Το μέγεθος του φορτίου
- Η σύνθεση του φορτίου
- Ο προσανατολισμός των αποβλήτων μέσα στον αυτοκλιβάνο

2.2.2 Χημική Επεξεργασία

Η Χημική Επεξεργασία είναι η έκθεση των αποβλήτων σε χημικούς παράγοντες που έχουν αντιμικροβιακή δράση. Οι τεχνολογίες χημικής επεξεργασίας χρησιμοποιούν συχνά εσωτερικό τεμαχισμό και ανάμειξη για την εξασφάλιση επαφής ισχυρών χημικών με τα απόβλητα, σε ικανή

συγκέντρωση και χρόνο, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο αποστείρωσης. Ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα χημικά, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι κίνδυνοι από την επαφή των εργαζομένων με αυτά, είτε μέσω του αέρα, είτε απευθείας στο δέρμα και να λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα προστασίας. Η χημική επεξεργασία είναι πιο κατάλληλη για υγρά απόβλητα όπως ούρα, αίμα, κόπρανα κ.λπ. Στερεά ιατρικά απόβλητα όπως μικροβιολογικές καλλιέργειες, χειρουργικά εργαλεία κ.λπ., μπορούν επίσης να υποστούν χημική επεξεργασία με τους ακόλουθους περιορισμούς:

- Να γίνεται τεμαχισμός ή άλεση των αποβλήτων.
- Να γίνεται επιλογή του κατάλληλου απολυμαντικού με βάση την ταυτότητα του μικροοργανισμού προς επεξεργασία.
- Η χρήση των απαιτούμενων ισχυρών απολυμαντικών να γίνεται από κατάλληλα εκπαιδευμένο προσωπικό.

Η χημική επεξεργασία προτείνεται μόνο σε περιπτώσεις αδυναμίας επιλογής άλλης μεθόδου αποστείρωσης. Γενικά η χημική επεξεργασία είναι μη συνιστώμενη μέθοδος γιατί παράγονται δευτερογενή απόβλητα, επικίνδυνα ή μη, τα οποία χρήζουν περαιτέρω επεξεργασίας (ΚΥΑ 146163/2012). Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου της χημικής απολύμανσης είναι συνάρτηση των παρακάτω παραγόντων :

- Τα χαρακτηριστικά του απολυμαντή
- Τη συγκέντρωση της δραστικής ουσίας
- Τον τύπο των μικροοργανισμών που εμπεριέχεται στα απόβλητα
- Το βαθμό της μόλυνσης
- Τα γενικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων
- Το χρόνο επαφής μεταξύ απολυμαντή και αποβλήτων

Άλλοι παράγοντες, όπως το pH, η παρουσία ηλεκτρολυτών, η απορρόφηση του απολυμαντή από μικρά μόρια ή ιόντα, μακρομόρια ή και χώμα, επιπλέον θα επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα ενός συγκεκριμένου απολυμαντή. Γενικά, η μέθοδος της χημικής απολύμανσης είναι απλή, αν επιπλέον συνδυαστεί με τεμαχισμό των αποβλήτων, οπότε έχουμε και μείωση του όγκου τους. Βασικό μειονέκτημα είναι το σχετικά υψηλό κόστος επένδυσης και τα αυξημένα λειτουργικά έξοδα. Προβλήματα μπορούν επίσης να προκύψουν από τη συγκέντρωση του απολυμαντή στο χώρο εργασίας (με ερεθισμό της μύτης, των ματιών και των πνευμόνων), τα επίπεδα θορύβου και τις βιοαέριες (bioaerosol) εκπομπές.

2.2.3 Ακτινοβολία μικροκυμάτων

Η μέθοδος της αποστείρωσης μέσω ακτινοβολίας μικροκυμάτων προϋποθέτει τη χρήση ατμού. Οι συνθήκες λειτουργίας των συστημάτων με μικροκύματα εξαρτώνται από την εφαρμοζόμενη τεχνολογία. Για να επιτευχθεί η αποστείρωση που απαιτείται, η θερμοκρασία που αναπτύσσεται

στα απόβλητα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 95 και 105 °C και να διατηρείται για περίπου 20 λεπτά. Ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τεχνολογία, εφαρμόζεται τεμαχισμός των αποβλήτων πριν ή και μετά την αποστείρωση. Ο τεμαχισμός είναι απαραίτητος για να καθίστανται τα απόβλητα μη αναγνωρίσιμα. Στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων με μικροκύματα είναι δυνατό να απολυμανθούν και μεταλλικά αντικείμενα. Θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον διαχωρισμό των αποβλήτων πριν την επεξεργασία, ώστε να αποφεύγεται η παρουσία τοξικών χημικών ή άλλων ουσιών που δεν θα έπρεπε να υπόκεινται σε επεξεργασία με τη μέθοδο των μικροκυμάτων (ΚΥΑ 146163/2012).

Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα με συχνότητες μεταξύ των υπέρυθρων και των ραδιοκυμάτων. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί καταστρέφονται όταν εκτεθούν σε ακτινοβολία συχνότητας 2,450 MHz και μήκους κύματος 12,24 cm. Η υγρασία που εμπεριέχεται στα απόβλητα θερμαίνεται ταχύτατα από την ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να αλλοιώνονται οι πρωτεΐνες των κυττάρων του μικροβίου και να επέρχεται τελικά η καταστροφή και αδρανοποίησή του. Ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην αντιμετώπιση ιατρικών αποβλήτων, αριθμούνται η συχνότητα και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, η διάρκεια έκθεσης στην ακτινοβολία, το ποσοστό υγρασίας των αποβλήτων, η θερμοκρασία της διαδικασίας και η ανάμειξη των αποβλήτων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (Pichtel J., 2005). Η ακτινοβολία μικροκυμάτων αντιμετωπίζει τα περισσότερα ιατρικά απόβλητα, με εξαίρεση τα κυτταροτοξικά και τα ραδιενεργά.

2.2.4 Ξηρή Θερμική Επεξεργασία

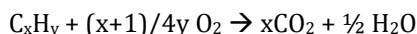
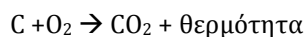
Η ξηρή θερμική επεξεργασία αναφέρεται στην θέρμανση των αποβλήτων σε θερμοκρασίες από 110–180 °C ανάλογα με τη μέθοδο και την παραμονή σε αυτές τις συνθήκες για ικανό χρονικό διάστημα ώστε να επιτευχθεί η αποστείρωση των αποβλήτων. Η θέρμανση επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους όπως με θερμό αέρα, θερμική ακτινοβολία και επαγωγή. Κατά κανόνα, τα απόβλητα τεμαχίζονται πριν από την αποστείρωση ώστε να βελτιωθεί η απόδοση. Τα απόβλητα που είναι κατάλληλα για επεξεργασία σε τέτοια συστήματα διαφέρουν ανάλογα με την τεχνολογία θέρμανσης που έχει επιλεγεί. Οι βασικότερες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν ξηρή θερμική επεξεργασία είναι οι εξής:

- Τεχνολογία κοχλία.
- Τεχνολογία θερμού αέρα υψηλής ταχύτητας.
- Ξηρή θέρμανση με αντιστάσεις (ΚΥΑ 146163/2012).

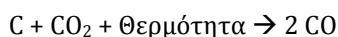
2.3 Αποτέφρωση Επικίνδυνων Ιατρικών Αποβλήτων

Η αποτέφρωση πραγματοποιείται κάτω από συνθήκες της απαιτούμενης στοιχειομετρικά ποσότητας αέρα ή περίσσειας αέρα. Η περίσσεια οξυγόνου είναι η πιο βασική παράμετρος για την ανάπτυξη τέλει καύσης των αποβλήτων, δηλαδή την πλήρη μετατροπή του άνθρακα σε

CO₂. Επίσης η περίσσεια αέρα βοηθάει στον έλεγχο της θερμοκρασίας του θαλάμου καύσης, διότι ο περισσευούμενος αέρας απορροφά σημαντικά ποσά θερμότητας που παράγεται από την καύση. Οι γενικές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την πλήρη καύση αποβλήτων είναι (Γιδαράκος Ε., 2006):

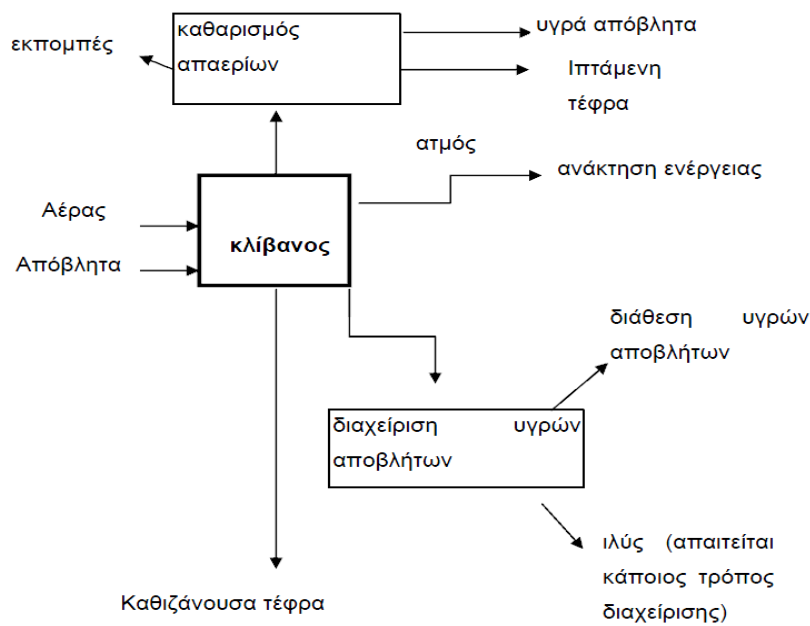


Σε περίπτωση έλλειψης οξυγόνου, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αεριοποίησης, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως αντιδράσεις ατελούς καύσης και συνοδεύονται από την ένωση του ήδη σχηματισμένου διοξειδίου του άνθρακα με άνθρακα που δεν έχει καταναλωθεί και μετατροπή αυτού σε μονοξείδιο του άνθρακα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον διαδικασίες, που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της καύσης είναι η θερμική διάσπαση του νερού, η οξειδωση του θείου, όπως και η χημική αντίδραση με άζωτο (Γιδαράκος Ε., 2006):



Η αποτέφρωση έχει ως αποτέλεσμα, με την υποβίβαση οργανικών και εύφλεκτων αποβλήτων σε ανόργανα και μη-εύφλεκτα, τη σημαντική μείωση του όγκου και του βάρους των αποβλήτων. Η μείωση όγκου μπορεί να φτάσει και το 95%, ανάλογα με τη σύνθεση και το βαθμό επανάκτησης των υλικών από την τέφρα. Τα στερεά παραπροϊόντα της διαδικασίας της αποτέφρωσης είναι η υπολειμματική τέφρα που απομένει στην είσοδο του κλιβάνου και η ιπτάμενη τέφρα που εμπεριέχεται στα αερίδια που παράγονται κατά τη διαδικασία της καύσης και συλλέγεται από τα συστήματα ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης του κλιβάνου. Αυτή η διαδικασία επιλέγεται συνήθως για την επεξεργασία αποβλήτων, τα οποία δεν μπορούν να ανακυκλωθούν, επαναχρησιμοποιηθούν ή διατεθούν σε Χ.Υ.Τ.Α.. Τέτοια είναι τα επικίνδυνα κλινικά απόβλητα, τα οποία περιέχουν παθογόνα σωματίδια και τοξίνες, και μπορούν να καταστραφούν μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της επεξεργασίας αποτέφρωσης απεικονίζεται στο Διάγραμμα 5. Οι μεγάλοι, σύγχρονοι αποτεφρωτήρες περιλαμβάνουν εγκαταστάσεις ανάκτησης ενέργειας. Στις ψυχρές περιοχές ο ατμός ή και το καυτό νερό από τους αποτεφρωτήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να τροφοδοτήσουν τα αστικά συστήματα θέρμανσης, και στα θερμότερα κλίματα ο ατμός από τους αποτεφρωτήρες χρησιμοποιείται για να παραγάγει ηλεκτρική ενέργεια. Η θερμότητα που ανακτάται από τους μικρούς αποτεφρωτήρες νοσοκομείων χρησιμοποιείται για την προθέρμανση των αποβλήτων που καίγονται.



Διάγραμμα 5. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής αποτεφρωτήρα (Πηγή: Pross et al.,1999)

Η καύση των οργανικών ενώσεων παράγει κυρίως αέριες εκπομπές, όπως ατμό, διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια αζώτου καθώς και ορισμένες τοξικές ουσίες (π.χ. μέταλλα, αλογονούχα οξέα), αλλά και σωματίδια σκόνης. Σε περίπτωση που ο έλεγχος των συνθηκών καύσης δεν είναι επαρκής, είναι δυνατό να παραχθούν τοξικά μονοξείδια του άνθρακα. Τοξικές ουσίες εμπεριέχονται επίσης και στην τέφρα και τα υγρά απόβλητα που παράγονται, τα οποία πρέπει να αντιμετωπιστούν για να αποφευχθούν δυσμενή αποτελέσματα για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία.

Τη διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας των αποβλήτων επηρεάζουν οι ακόλουθες παράμετροι:

- η ομοιογένεια
- το μέγεθος των κόκκων ή τεμαχίων καθώς και η κατανομή τους
- η ειδική επιφάνειά τους
- η θερμική τους αγωγιμότητα
- η θερμοκρασία ανάφλεξης
- η δυνατότητα αποθήκευσης
- το ειδικό βάρος
- η θερμογόνος δύναμη της καύσιμης ύλης
- η ποσοτική σύνθεση της καύσιμης ύλης, τέφρα και νερό
- η περιεκτικότητα σε πτητικά
- η περιεκτικότητα σε επικίνδυνες ουσίες
- το σημείο τήξης της τέφρας

Η ειδική επιφάνεια και η αγωγιμότητα επηρεάζουν την ταχύτητα της θερμικής διαδικασίας. Η επίδραση αυτών των παραμέτρων είναι δύσκολο να προσδιορισθεί, λόγω της ανομοιογένειας του υλικού. Η θερμοκρασία ανάφλεξης επηρεάζει την ικανότητα αντίδρασης και αυξάνεται από την περιεκτικότητα σε πτητικά. Η θερμοκρασία ανάφλεξης υπολογίζεται στους 400°C. Η πυκνότητα των αποβλήτων εξαρτάται από την υγρασία τους. Η διεργασία της καύσης περιλαμβάνει τις ακόλουθες φάσεις:

1. Τη φάση ξήρανσης με εξάτμιση νερού σε θερμοκρασία 100°C περίπου.
2. Τη φάση αξιοποίησης των οργανικών ουσιών ή ένανσης, με διατήρηση θερμοκρασίας 500-600°C, όπου συνήθως απαιτείται η προσθήκη πετρελαίου στον αποτεφρωτήρα, οπότε και παράγονται CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, SO₃, HCl.
3. Τη φάση αεριοποίησης (ή εξαέρωσης) και καύσης του ανθρακικού καταλοίπου με θέρμανση σε θερμοκρασία 250°C.
4. Τη φάση της αποτέφρωσης, με θέρμανση σε 800-1100°C, όπου πραγματοποιείται πλήρης οξείδωση των καυσασερίων που προήλθαν από τις προηγούμενες φάσεις.

Ενδείκνυται η παραγόμενη θερμότητα της καύσης να χρησιμοποιείται και για την ξήρανση των αποβλήτων, ενώ τα παραγόμενα καυσαέρια ψύχονται ταχέως (κάτω από τους 300°C) για την αποφυγή παραγωγής διοξινών. Όσον αφορά στην παραγόμενη σκόνη και τον καπνό, απομακρύνονται με φυγοκέντριση και ηλεκτροστατικά φίλτρα, ενώ η απομάκρυνση του HCl γίνεται με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου. Η ξήρανση των αποβλήτων επιτυγχάνεται με την έκθεσή τους σε θερμοκρασία 100°C περίπου. Η απαιτούμενη για την ξήρανση θερμότητα εξαρτάται από τη σύνθεση των αποβλήτων και φυσικά από την περιεκτικότητα σε υγρασία. Η θερμική διάσπαση των οργανικών ενώσεων επιτυγχάνεται στους 250-900°C.

Κατά τη θερμική διάσπαση απομακρύνονται τα πτητικά υλικά. Η εξαέρωση περιλαμβάνει την μετατροπή των ανθρακούχων υλικών, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες, σε αέριο καύσιμο υλικό. Η θερμοκρασία σε αυτή την ζώνη είναι 800-1150°C, και σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 1150°C. Όταν γίνεται υπέρβαση της θερμοκρασίας αυτής, δημιουργείται πρόβλημα από την τήξη της τέφρας και το κόλλημα των εσχάρων. Η κύρια καύση περιλαμβάνει την πλήρη οξείδωση των αποβλήτων σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του θείου και του αζώτου. Μια βασική παράμετρος στην αποτέφρωση είναι η θερμοκρασία ανάφλεξης που συνήθως κυμαίνεται γύρω στους 400°C. Προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης καύση είναι απαραίτητες οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

1. επαρκές καύσιμο υλικό και οξειδωτικό μέσο (O₂) στην εστία καύσης
2. επίτευξη επιθυμητής (από τα συγκεκριμένα κάθε φορά μέσα) θερμοκρασίας ανάφλεξης

3. σωστή αναλογία μίγματος (καύσιμης ύλης – οξυγόνου)
4. συνεχής απομάκρυνση των αερίων τα οποία παράγονται κατά την καύση
5. συνεχής απομάκρυνση των υπολειμμάτων της καύσης (άκαυστα υλικά)
6. διατήρηση κατάλληλης θερμοκρασίας στον κλίβανο
7. τυρβώδης ροή των αερίων
8. επαρκής χρόνος παραμονής των αποβλήτων στην περιοχή καύσης
9. δημιουργία τύρβης και ανακίνηση των αποβλήτων

2.3.1 Απαιτούμενα χαρακτηριστικά αποβλήτων

Για να είναι εφικτή η αποτέφρωση των αποβλήτων θα πρέπει η θερμική τους αξία να φθάνει τουλάχιστον τα 2.000 kcal/kg (8.370 kJ/kg). Για παράδειγμα, η θερμική αξία των μολυσματικών αποβλήτων υπερβαίνει τις 4.000 kcal/kg. Τα χαρακτηριστικά εκείνα που καθιστούν τα απόβλητα κατάλληλα για αποτέφρωση, καθώς και υλικά ακατάλληλα, παρατίθεται στον επόμενο Πίνακα 13 (WHO, 1999).

Πίνακας 13. Χαρακτηριστικά αποβλήτων κατάλληλων και μη για αποτέφρωση.
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη: πάνω από 2.000 kcal/kg (8.370 kJ/kg) για μονοβάθμιους αποτεφρωτήρες, και πάνω από 3.500 kcal/kg (14.640 kJ /kg) για πυρολιτικούς διβάθμιους αποτεφρωτήρες
Περιεκτικότητα του καύσιμου υλικού πάνω από 60%
Περιεκτικότητα άφλεκτων στερεών κάτω από 5% (π.χ. γυαλί)
Περιεκτικότητα των άφλεκτων υπολοίπων κάτω από 20% (π.χ. στάχτη)
Σχετική υγρασία κάτω από 30%
Απόβλητα ακατάλληλα για αποτέφρωση
Δοχεία αερίων υπό πίεση
Χημικά αντιδραστήρια
Φωτογραφικά ή ακτινογραφικά απόβλητα
Αλογονομένα πλαστικά, όπως το πολυβινυλικό χλωρίδιο (PVC)
Απόβλητα με υδράργυρο ή κάδμιο, όπως τα σπασμένα θερμόμετρα και οι χρησιμοποιημένες μπαταρίες
Σφραγισμένα φιαλίδια ή φιαλίδια που περιέχουν βαρέα μέταλλα

2.3.2 Τύποι αποτεφρωτήρων ιατρικών αποβλήτων

Υπάρχουν πολλοί τύποι αποτεφρωτήρων που ποικίλουν από ιδιαίτερα πολύπλοκες εγκαταστάσεις που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες ως απλοί καυστήρες που λειτουργούν σε πολύ χαμηλότερες. Όλοι οι τύποι των καυστήρων, αν λειτουργούν σωστά, περιορίζουν την ύπαρξη των παθογόνων στα απόβλητα και τα μετατρέπουν σε τέφρα. Ωστόσο, ορισμένοι τύποι νοσοκομειακών αποβλήτων, π.χ. τα φαρμακευτικά ή χημικά απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες για να καταστραφούν πλήρως. Οι καυστήρες που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και διαθέτουν σύστημα καθαρισμού των αέριων εκπομπών περιορίζουν σημαντικά την ατμοσφαιρική ρύπανση και τις οσμές που παράγονται κατά την καύση. Υπάρχουν τέσσερα είδη αποτεφρωτήρων για την επεξεργασία των νοσοκομειακών αποβλήτων:

- πυρολυτικοί καυστήρες με δύο θαλάμους που χρησιμοποιούνται για την καύση των μολυσματικών αποβλήτων
- φούρνοι ενός θαλάμου με στατικές σχάρες, που θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο στην περίπτωση που οι καυστήρες του πρώτου τύπου δεν είναι οικονομικά προσιτοί
- καυστήρες ελεγχόμενου αέρα
- περιστροφικοί κλίβανοι που λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία και μπορούν να προκαλέσουν αποσύνθεση των γενοτοξικών και χημικών ουσιών, οι οποίες είναι ανθεκτικές στη θερμοκρασία.

Οι αποτεφρωτήρες που προορίζονται για την καύση των νοσοκομειακών αποβλήτων πρέπει να λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 900-1200°C. Κατά την επιλογή του τύπου και του μεγέθους του καυστήρα θα πρέπει να συνεκτιμώνται τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- η ποσότητα και οι κατηγορίες νοσοκομειακών αποβλήτων
- οι πιθανές μελλοντικές μεταβολές στην παραγόμενη ποσότητα
- η ποσότητα παραγόμενων αποβλήτων προς αποτέφρωση, ανά ημέρα
- θερμική αξία και υγρασία.

Για να λειτουργεί σωστά ο οποιοσδήποτε τύπος αποτεφρωτήρα θα πρέπει να επιτυγχάνονται οι εξής στόχοι:

- μετατροπή των μολυσματικών αποβλήτων σε μη μολυσματικά
- μείωση του όγκου των αποβλήτων
- παραγωγή τέφρας καλής ποιότητας
- περιορισμένες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων, οργανικών ενώσεων, μονοξειδίου του άνθρακα και όξινων αερίων.

2.3.2.1 Αποτεφρωτήρας πυρόλυσης

Τα κύρια χαρακτηριστικά των αποτεφρωτηρών πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται για την καύση των νοσοκομειακών αποβλήτων είναι τα παρακάτω:

- Είναι αποτελεσματικοί στην περίπτωση των μολυσματικών, παθολογικών αποβλήτων και αιχμηρών αντικειμένων, αφού περιορίζουν σημαντικά την παρουσία των παθογόνων, καθώς επίσης και στην περίπτωση φαρμακευτικών και χημικών υπολειμμάτων.
- Η ελάχιστη θερμιδική αξία των αποβλήτων πρέπει να ξεπερνά τα 3500 kcal/kg (14650kJ/kg).
- Κρίνονται αναποτελεσματικοί στη περίπτωση των αποβλήτων γενικού τύπου, των γενotoξικών και ραδιενεργών.
- Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται στην περίπτωση των δοχείων υπό πίεση γιατί υπάρχει πιθανότητα έκρηξης των αλογονομένων πλαστικών, όπως τα PVC, γιατί ενδέχεται να περιέχουν υδροχλωρικό οξύ και τοξίνες, καθώς και των αποβλήτων που έχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.
- Η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 800-900°C.
- Η φέρουσα ικανότητά τους κυμαίνεται από 200 kg/ημέρα ως 10 τόνους/ημέρα.
- Οι νοσοκομειακές μονάδες συνήθως προμηθεύονται αποτεφρωτήρες με φέρουσα ικανότητα μικρότερη από 1 τόνο/ημέρα.
- Οι μεγάλοι μεγέθους εγκαταστάσεις χρειάζονται και σύστημα καθαρισμού των αέριων εκπομπών.
- Το κόστος αγοράς όπως και το κόστος λειτουργίας και συντήρησης είναι υψηλό.
- Απαιτείται ειδικευμένο προσωπικό για το χειρισμό τους.

Ένας αποτεφρωτήρας τέτοιου τύπου αποτελείται από ένα θάλαμο πυρόλυσης και ένα θάλαμο μετά-καύσης και λειτουργεί ως εξής (Pruss E. et al, 1999):

- Στο θάλαμο πυρόλυσης επικρατούν συνθήκες έλλειψης οξυγόνου και θερμοκρασίες μεταξύ 800-900°C, οι οποίες προκαλούν τη θερμική διάσπαση των αποβλήτων και τη μετατροπή τους σε στερεά τέφρα και αέρια. Ο θάλαμος αυτός περιέχει ένα καυστήρα καυσίμων που χρησιμοποιείται για την έναρξη της διαδικασίας. Τα απόβλητα τοποθετούνται μέσα σε σακούλες ή δοχεία.
- Στον θάλαμο μετά-καύσης τα παραγόμενα αέρια καίγονται σε υψηλές θερμοκρασίες (900-1200°C) με τη χρήση περίσσειας αέρα ώστε να ελαχιστοποιηθεί η παραγωγή καπνού και οσμών.

Η λειτουργία των καυστήρων αυτών είναι συνήθως μίας τροφοδοσίας ή διακοπτόμενης. Για το λόγο αυτό, οι αποτεφρωτήρες πυρόλυσης δεν διαθέτουν αυτόματα και συνεχή συστήματα απομάκρυνσης της τέφρας. Κατά συνέπεια, θα πρέπει να παύει η λειτουργία του καυστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα για να απομακρύνεται η τέφρα.

2.3.2.2 Αποτεφρωτήρας ελεγχόμενου αέρα

Οι αποτεφρωτήρες ελεγχόμενου αέρα αποτελούνται από δύο θαλάμους καύσης. Αρχικά, τα απόβλητα εισέρχονται στο πρώτο θάλαμο όπου η συγκέντρωση οξυγόνου είναι χαμηλότερη από το στοιχειομετρικό επίπεδο και η ποσότητα του αέρα είναι ελεγχόμενη. Στον πρώτο θάλαμο λαμβάνουν χώρα τρεις διεργασίες. Πρώτα, εξατμίζεται η υγρασία των αποβλήτων. Στη συνέχεια, το κλάσμα των αποβλήτων που έχει εξατμιστεί ατμοποιείται και τα αέρια κατευθύνονται προς το δεύτερο θάλαμο. Τέλος, ο άνθρακας, ο οποίος έχει παραμείνει στα απόβλητα καίγεται. Στο δεύτερο θάλαμο υπάρχει περίσσεια αέρα για την καλύτερη ανάμιξη των αερίων της καύσης και του αέρα. Η πλήρης καύση επιτυγχάνεται όταν επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχει περίσσεια αέρα και καλή ανάμιξη. Ο έλεγχος στο συγκεκριμένο σύστημα στηρίζεται στη ρύθμιση της θερμοκρασίας στον πρώτο και δεύτερο θάλαμο καύσης. Σε κάθε θάλαμο υπάρχουν θερμοζεύγη για τον συνεχή έλεγχο της θερμοκρασίας. Η ποσότητα του αέρα που εισέρχεται σε κάθε θάλαμο ρυθμίζεται έτσι ώστε να διατηρείται η επιθυμητή θερμοκρασία. Σε κάποια συστήματα η ρύθμιση αυτή πραγματοποιείται αυτόματα και σε συνεχή βάση, ενώ σε κάποια άλλα η ρύθμιση γίνεται με απλούστερο τρόπο.

Οι αποτεφρωτήρες αυτού του τύπου παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα. Η περιορισμένη ποσότητα οξυγόνου στον πρώτο θάλαμο καύσης δεν επιτρέπει τη γρήγορη καύση και έτσι ελαχιστοποιείται η εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων. Από την άλλη πλευρά, η υψηλή θερμοκρασία και η περίσσεια οξυγόνου στο δεύτερο θάλαμο δημιουργούν συνθήκες πλήρους καύσης. Η θερμοκρασία διατηρείται στο επιθυμητό επίπεδο διαμέσου του ελέγχου της περισσειας οξυγόνου, γιατί καθώς αυξάνει η ποσότητα του οξυγόνου, η θερμοκρασία μειώνεται. Επιπλέον, η περιορισμένη ποσότητα οξυγόνου στο πρώτο θάλαμο καύσης διατηρεί την θερμοκρασία σε επίπεδα κάτω από τη θερμοκρασία σύντηξης των περισσότερων μετάλλων, του γυαλιού και άλλων μη εύφλεκτων υλικών, με αποτέλεσμα να αποτρέπεται η δημιουργία σκουριάς. Οι αποτεφρωτήρες ελεγχόμενου αέρα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- μίας τροφοδοσίας,
- διακοπτόμενης τροφοδοσίας
- συνεχούς τροφοδοσίας.

Στην πρώτη περίπτωση, τα απόβλητα εισέρχονται στον καυστήρα, καίγονται και στη συνέχεια ο καυστήρας ψύχεται και η τέφρα απομακρύνεται. Οι αποτεφρωτήρες διακοπτόμενης λειτουργίας επιτρέπουν τη επαναλαμβανόμενη εισαγωγή των αποβλήτων κατά τη 12ωρη-14ωρη διάρκεια λειτουργίας τους πριν ξεκινήσει η τελική καύση των αποβλήτων. Στους αποτεφρωτήρες συνεχούς λειτουργίας η απομάκρυνση της τέφρας, όπως και η εισαγωγή των αποβλήτων, πραγματοποιείται μηχανικά.

2.3.2.3 Περιτροφικοί κλίβανοι

Ένας περιστροφικός κλίβανος αποτελείται από ένα περιστροφικό φούρνο και ένα θάλαμο μετάκαυσης. Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι τα εξής (Pruss E. et al, 1999):

- Είναι αποτελεσματικοί στην περίπτωση των μολυσματικών, παθολογικών αποβλήτων και αιχμηρών αντικειμένων, καθώς και όλων των χημικών, φαρμακευτικών και κυτταροτοξικών.
- Κρίνονται αναποτελεσματικοί στη περίπτωση των αποβλήτων γενικού τύπου, και των ραδιενεργών.
- Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται στην περίπτωση των δοχείων που περιέχουν αέρια υπό πίεση και των αποβλήτων που χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.
- Η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1200-1600°C, που επιτρέπει ακόμη και την αποσύνθεση χημικών ιδιαίτερα ανθεκτικών όπως τα PCB's.
- Η φέρουσα ικανότητά τους κυμαίνεται μεταξύ 0,5-3 tn/hr.
- Πιθανόν να απαιτείται σύστημα καθαρισμού των αέριων εκπομπών, γιατί κατά την καύση των χημικών αποβλήτων μπορεί να δημιουργηθούν τοξικές ουσίες.
- Το κόστος επένδυσης και λειτουργίας είναι υψηλό, όπως επίσης και η κατανάλωση ενέργειας. Τα απόβλητα και τα παραπροϊόντα της καύσης συνήθως είναι ιδιαίτερα διαβρωτικά, γι' αυτό η πυρίμαχη επένδυση πρέπει να επιδιορθώνεται ή και να αντικαθίσταται συχνά. Απαιτείται ειδικευμένο προσωπικό για το χειρισμό τους.

Ο περιστροφικός κλίβανος, όπως αναφέρθηκε και πριν, αποτελείται από δύο θαλάμους. Ο πρώτος θάλαμος είναι ένας περιστροφικός κύλινδρος με γωνία κλίσης 3-5%, ενώ ο δεύτερος είτε έχει σχήμα κύβου, είτε είναι κυλινδρικός. Τα απόβλητα εισάγονται στο πρώτο θάλαμο με ένα αυτοματοποιημένο σύστημα τροφοδοσίας. Τις περισσότερες φορές ο αέρας βρίσκεται σε περίσσεια αλλά υπάρχουν κάποιες περιπτώσεις που ο αέρας είναι λιγότερος από τον απαιτούμενο ώστε να μειώνεται η ποσότητα καυσίμων που χρειάζεται ο δεύτερος θάλαμος. Μέσα στο θάλαμο εξατμίζονται η υγρασία και οι πτητικές ενώσεις και τα απόβλητα αναφλέγονται.

Ένας βοηθητικός καυστήρας υπάρχει στο θάλαμο καύσης ώστε να διατηρείται η επιθυμητή για την καύση θερμοκρασία σε περίπτωση που η ενέργεια, η οποία προέρχεται από τα απόβλητα είναι ανεπαρκής. Καθώς ο κλίβανος περιστρέφεται τα απόβλητα μετακινούνται προς την έξοδο του θαλάμου. Η καύση, λοιπόν, των στερεών πραγματοποιείται μέσα στο θάλαμο, ενώ η παραγόμενη τέφρα μεταφέρεται από την έξοδο στο σύστημα απομάκρυνσης της τέφρας. Όταν ολοκληρωθεί η καύση, τα αέρια μεταφέρονται στο δεύτερο θάλαμο καύσης. Ο δεύτερος θάλαμος διαθέτει και αυτός έναν βοηθητικό καυστήρα για τη διατήρηση της θερμοκρασίας. Η λειτουργία αυτού του τύπου αποτεφρωτηρών μπορεί να είναι συνεχής. Συνήθως χρησιμοποιούνται για την

επεξεργασία τοξικών αποβλήτων και θα πρέπει να εγκαθίστανται σε βιομηχανικές περιοχές (Pruss E. et al., 1999).

Πίνακας 14. Τύποι αποτεφρωτήρων και απόβλητα που παράγουν.

Τύπος	Απόβλητα	T(°C)	Δυναμικότητα	Ρύποι
Πυρολυτικός	Μολυσματικά και παθολογοανατομικά απόβλητα, καταστροφή όλων των παθογόνων Χημικά/φαρμακευτικά (εκτός κυτταροστατικών) 5% του φορτίου Θερμογόνος δύναμη > 3500 kcal/kg	800-900°C	0,2-10 tn/d	Αέριοι ρύποι: Σκόνη, Cl-, F-, SO ₂ , NO _x , CO, Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, As, Sb, Co, V, Sn, διοξίνες/φουράνια Στερεά απόβλητα: Τέφρα Υγρά απόβλητα: από τον καθαρισμό των καυσαερίων και την ψύξη της τέφρας
Περιστροφικός κλίβανος	Μολυσματικά απόβλητα και παθολογοανατομικά απόβλητα, καταστροφή όλων των παθογόνων Χημικά/φαρμακευτικά (συμπ. κυτταροστατικών) 5% του φορτίου	1200-1600°C	0,5-3 tn/hr	Αέριοι ρύποι: Σκόνη, Cl-, F-, SO ₂ , NO _x , CO, Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, As, Sb, Co, V, Sn, διοξίνες/φουράνια Στερεά απόβλητα: Τέφρα Υγρά απόβλητα: από τον καθαρισμό των καυσαερίων και την ψύξη της τέφρας
Μονού θαλάμου	Μολυσματικά απόβλητα και παθολογοανατομικά απόβλητα, καταστροφή των παθογόνων σε σωστή λειτουργία & 3% άκαυτου υλικού στην τέφρα	300-400°C	0,1-0,2 tn/d	Αέριοι ρύποι: Σκόνη, Cl-, F-, SO ₂ , NO _x , CO, Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, As, Sb, Co, V, Sn, διοξίνες/φουράνια Στερεά απόβλητα: Τέφρα

2.3.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αποτέφρωσης

Η αποτέφρωση αποτελεί μια από τις δημοφιλέστερες μεθόδους διάθεσης αποβλήτων εδώ και πολλά χρόνια, ενώ έχει εφαρμοστεί σε πολλές χώρες και αυτό λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων της, τα οποία απαριθμούνται παρακάτω:

1. Σημαντική μείωση του όγκου των αποβλήτων. Με την καύση των αποβλήτων επιτυγχάνεται μείωση του αρχικού όγκου τους κατά 70-80% και του αρχικού βάρους κατά 40%, επιτυγχάνοντας σε ικανοποιητικό βαθμό έναν από τους βασικούς στόχους όλων των μεθόδων ανάκτησης υλικών ή ενέργειας από τα απόβλητα, την ελαχιστοποίηση δηλαδή των αποβλήτων που οδηγούνται προς ταφή. Επιπλέον, η αποτέφρωση, είναι η μόνη ενδεδειγμένη και υποχρεωτική μέθοδος ασφαλούς διάθεσης του πλέον μολυσματικού μέρους των αστικών αποβλήτων, των μολυσματικών δηλαδή νοσοκομειακών αποβλήτων, τα οποία σύμφωνα και με την ισχύουσα νομοθεσία πρέπει να συλλέγονται και να διατίθενται χωριστά από τα υπόλοιπα αστικά απόβλητα.

2. Είναι ο ενδεικνυόμενος τρόπος επεξεργασίας για πολλά τοξικά, εύφλεκτα, πτητικά και μολυσματικά απόβλητα.
3. Δεν παράγεται μεθάνιο.
4. Η ανάκτηση ενέργειας από τη διαδικασία της αποτέφρωσης παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα, το σημαντικότερο από τα οποία είναι το οικονομικό όφελος του εργοστασίου, που μπορεί να εμπορευθεί την παραγόμενη ενέργεια. Η ενέργεια με τη μορφή ζεστού νερού ή ατμού, μπορεί να πωληθεί σε τοπικές βιομηχανίες ή να χρησιμοποιηθεί σε δημοσία κτίρια, όπως νοσοκομεία ή συγκροτήματα γραφείων και διαμερισμάτων. Ο ατμός μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι εγκαταστάσεις, που παράγουν συγχρόνως ηλεκτρική ενέργεια και ατμό ή ζεστό νερό είναι πιο αποδοτικές από αυτές που απλώς παράγουν ηλεκτρική ενέργεια.
5. Κάλυψη μικρής έκτασης, εφόσον τα υπολείμματα της αποτέφρωσης χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τσιμέντου ή και υαλότουβλων.
6. Είναι εφικτή η ανάκτηση κάποιων υλικών (π.χ. μετάλλων) από το στερεό υπόλειμμα της αποτέφρωσης.
7. Μπορεί να παράγει 5 φορές περισσότερη ενέργεια ανά τόνο αποβλήτων, σε σχέση με την εκμετάλλευση βιοαερίου από ΧΥΤΑ.

Ωστόσο, η μέθοδος της αποτέφρωσης, παρουσιάζει και αρκετά μειονεκτήματα, τα οποία είναι ιδιαίτερα σημαντικά, όπως:

1. Είναι σημαντική πηγή πτητικών μετάλλων όπως υδράργυρος, κάδμιο και μόλυβδος που μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις.
2. Τα μέταλλα και ιδίως τα βαρέα δεν καταστρέφονται κατά την καύση. Το μεγαλύτερο ποσοστό τους μεταφέρεται στην ιπτάμενη τέφρα και στα κατάλοιπα καθαρισμού των αερίων και είναι υδατοδιαλυτό, ενώ ένα μικρό ποσοστό ενσωματώνεται στα στερεά κατάλοιπα και αδρανοποιείται.
3. Η ιπτάμενη τέφρα και τα στερεά κατάλοιπα δεν μπορούν να διατεθούν σε Χ.Υ.Τ.Α. χωρίς επεξεργασία.

2.4 Η μονάδα αποτέφρωσης Ε.Ι.Α. του Ενιαίου Συνδέσμου Δήμων και Κοινοτήτων Νομού Αττικής (Ε.Σ.Δ.Κ.Ν.Α)

Τα δείγματα για την πειραματική διαδικασία λήφθηκαν από δύο διαφορετικούς αποτεφρωτήρες, ο ένας βρίσκεται στην μονάδα του Ενιαίου Συνδέσμου Δήμων και Κοινοτήτων Νομού Αττικής, και ο άλλος στο Γενικό Νοσοκομείο Χανίων.

Η εγκατάσταση του αποτεφρωτήρα Επικίνδυνων Ιατρικών Αποβλήτων (Ε.Ι.Α.) του Ε.Σ.Δ.Κ.Ν.Α στα Άνω Λιόσια καταστρέφει θερμικά τα Ε.Ι.Α. τα οποία παράγονται από υγειονομικές μονάδες

εγκατεστημένες στην περιφέρεια Αττικής (Εικόνα 2). Είναι η μοναδική στην Ελλάδα, η οποία εφαρμόζει ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης Ε.Ι.Α από τη συγκομιδή και μεταφορά τους από τις υγειονομικές μονάδες, μέχρι την προσωρινή αποθήκευσή τους, την καταστροφή μέσω της διεργασίας της καύσης, και της τελικής αντιμετώπισης των παραγόμενων προϊόντων, δηλ. των καυσαερίων και των στερεών υπολειμμάτων. Το σύστημα που ακολουθείται είναι σύμφωνο με τις νομοθετικές διατάξεις της ΚΥΑ 37591/2031/2003. Η δυναμικότητα και ο εξοπλισμός της εγκατάστασης, ο οποίος είναι τελευταίας τεχνολογίας, επιλέχτηκαν με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- τη μέση ημερήσια παραγωγή Ε.Ι.Α. από τις υγειονομικές μονάδες της Αττικής
- την ολοκληρωτική καταστροφή των Ε.Ι.Α.
- την προστασία του περιβάλλοντος από τις ρυπογόνες εκπομπές
- την ασφάλεια και προστασία του εργαζόμενου προσωπικού.



Εικόνα 2. Η εγκατάσταση αποτέφρωσης ΕΙΑ του ΕΣΔΚΝΑ στα Άνω Λιόσια Αττικής
(<http://www.apotefrotiras.gr/>)

Η εγκατάσταση αποτελείται από δύο ανεξάρτητες πανομοιότυπες γραμμές παραγωγής δυναμικότητας 15 τόνων/ημέρα έκαστη, ενώ η συνολική παραγωγή φθάνει τους 9.000 τόνους ετησίως. Για τη διαστασιολόγηση της εγκατάστασης έχει επίσης ληφθεί υπόψη υπερφόρτωση 10%. Η καρδιά κάθε γραμμής παραγωγής είναι ο αποτεφρωτήρας, τύπου περιστρεφόμενης κλιβάνου, με ονομαστική θερμική ισχύ 2.000.000 kcal/h ή 8.373.600 kJ/h (2.326 kWh).

2.4.1 Τεχνική περιγραφή της εγκατάστασης

Η εγκατάσταση αποτέφρωσης (Ε.Ι.Α.) αποτελείται από μονάδες/υποσυστήματα, τα οποία με τη σειρά τους αποτελούνται από επιμέρους υπομονάδες :

- μονάδα ζύγισης και ελέγχου ραδιενέργειας
- μονάδα προσωρινής αποθήκευσης

- μονάδα καύσης
 - τροφοδότης
 - κλίβανος καύσης
 - θάλαμος τέφρας
 - θάλαμος μετάκαυσης

- μονάδα ψύξης των καυσαερίων
 - εναλλάκτης
 - πύργος ψύξης

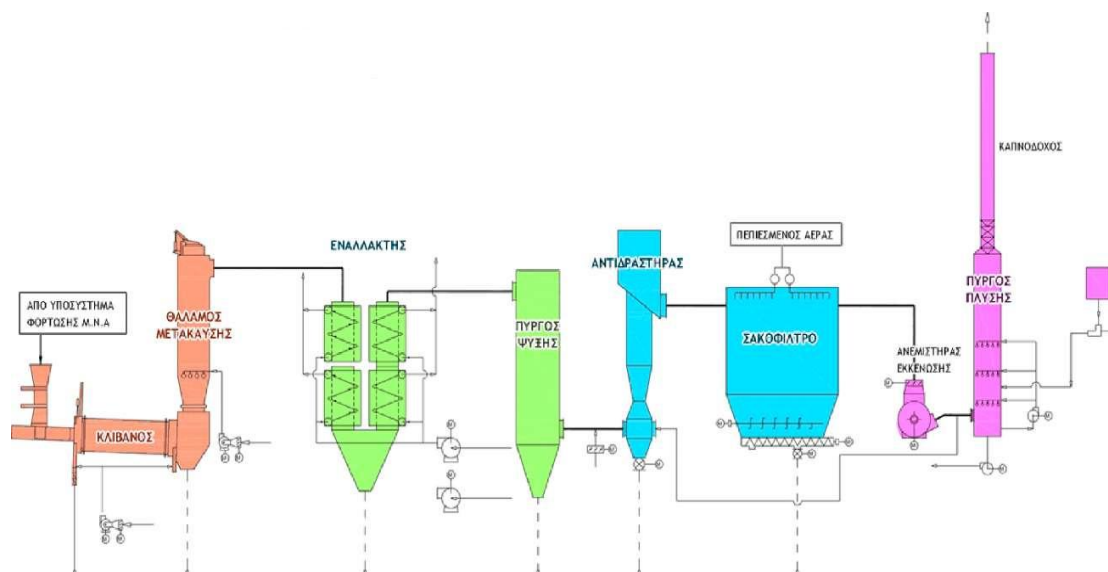
- μονάδα καθαρισμού των καυσαερίων
 - αντιδραστήρας
 - σύστημα ξηρής υδρασβέστου
 - σύστημα ενεργού άνθρακα
 - σακκόφιλτρο

- μονάδα τελικού καθαρισμού και απόρριψης των καυσαερίων
 - ανεμιστήρας απόρριψης
 - πύργος πλύσης
 - καπνοδόχος

- μονάδα εξαγωγής, μεταφοράς και αποθήκευσης τέφρας
- μονάδα ελέγχου αέριων εκπομπών
- μονάδα ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου

Η αρμονική λειτουργία και συνεργασία μεταξύ των ανωτέρω μονάδων είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχή και αποδοτική λειτουργία της όλης εγκατάστασης. Ο απαραίτητος συντονισμός μεταξύ των μονάδων επιτελείται από τη μονάδα ηλεκτρονικού συστήματος εποπτείας και ελέγχου (SCADA).

Στην Εικόνα 3 απεικονίζεται σχηματικά τη διάταξη της γραμμής παραγωγής της εγκατάστασης αποτέφρωσης επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων του Ε.Σ.Δ.Κ.Ν.Α.



Εικόνα 3. Η γραμμή παραγωγής της μονάδας αποτέφρωσης του Ε.Σ.Δ.Κ.Ν.Α.

(<http://www.apotefrotiras.gr/>)

- Μονάδα ζύγισης

Τα οχήματα μεταφοράς των αποβλήτων ζυγίζονται σε ηλεκτρονική γεφυροπλάστιγγα, η οποία βρίσκεται στην είσοδο της μονάδας. Τα νοσοκομειακά απόβλητα φθάνουν στην εγκατάσταση σε διπλούς πλαστικούς σάκους ερμητικά κλειστούς, ώστε να αποφεύγεται οποιαδήποτε ενδεχόμενη διαρροή του περιεχομένου τους. Οι σάκοι αυτοί είναι τοποθετημένοι σε ανθεκτικά πλαστικά ή χάρτινα κιβώτια που αποτεφρώνονται μαζί με το περιεχόμενό τους. Κατά την αποτέφρωση, τα κιβώτια θεωρούνται ως ακέραιο τμήμα των αποβλήτων που περιέχουν.

- Μονάδα προσωρινής αποθήκευσης

Τα ζυγισμένα οχήματα κατευθύνονται στο χώρο προσωρινής αποθήκευσης των αποβλήτων, ο οποίος στεγάζεται στο κτίριο των αποτεφρωτήρων. Για την αποθήκευση των νοσοκομειακών αποβλήτων διατίθενται 6 ψυκτικοί θάλαμοι συνολικής χωρητικότητας 25 τόνων (Εικόνα 4). Η θερμοκρασία των ψυκτικών θαλάμων κυμαίνεται μεταξύ 4-6 °C. Η προώθηση των κιβωτίων εντός των ψυκτικών θαλάμων γίνεται μέσω κινητών εξέδρων, οι οποίες βρίσκονται στη βάση των θαλάμων. Οι κινητές εξέδρες τροφοδοτούν δύο εγκάρσιους ταινιόδρους, οι οποίοι απορρίπτουν το περιεχόμενό τους στο διαμήκη ανυψωτικό ταινιόδρομο και εν συνεχεία στον αντιστρεπτό ταινιόδρομο. Τέλος, ο αντιστρεπτός ταινιόδρομος τροφοδοτεί εναλλάξ τις χοάνες των κλιβάνων.



Εικόνα 4. Ψυκτικοί θάλαμοι προσωρινής αποθήκευσης

Οι θάλαμοι αποθήκευσης και οι ταινιόδρομοι μεταφοράς απολυμαίνονται περιοδικά. Στον ίδιο χώρο πλένονται εσωτερικά και τα οχήματα μεταφοράς. Ο καθαρισμός γίνεται με νερό και απολυμαντικό. Τα υγρά της πλύσης συλλέγονται σε ειδική δεξαμενή και μεταφέρονται μέσω ενός δικτύου στον κλίβανο, όπου και αποτεφρώνονται.

- Μονάδα καύσης

Η μονάδα καύσης στεγάζεται στο κτίριο των αποτεφρωτήρων. Η εγκατάσταση αποτελείται από δύο όμοιες και ανεξάρτητες γραμμές αποτέφρωσης δυναμικότητας 15 tn/ημέρα έκαστη. Οι αποτεφρωτήρες είναι τύπου περιστρεφόμενου κλιβάνου, εξασφαλίζοντας υψηλή ποιότητα καύσης, ενώ η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται στην έξοδο του θαλάμου μετάκαυσης κυμαίνεται στους 900-1200 °C. Επιπλέον, ο περιστρεφόμενος κλίβανος παρουσιάζει το πλεονέκτημα της απευθείας τροφοδότησης του θαλάμου καύσης ακόμη και με απόβλητα υψηλής περιεκτικότητας υγρών, καθώς εξασφαλίζει απόλυτη στεγανότητα έναντι διαρροών.

Η μονάδα καύσης αποτελείται από επιμέρους συστήματα συνεργαζόμενα μεταξύ τους :

- Τροφοδότης

Ο τροφοδότης φέρει χοάνη διοχέτευσης του υλικού στο θάλαμο συσσώρευσης, ο οποίος αποτελείται από το θάλαμο πλήρωσης, μορφής τετραγωνικής πυραμίδας και από το πλαίσιο κύλισης του εμβόλου τροφοδοσίας. Η αποφυγή εισόδου αέρα από το εξωτερικό περιβάλλον προς τον κλίβανο διασφαλίζεται από δύο σύρτες στεγανοποίησης, οι οποίοι ενεργοποιούνται από ένα ελαιοδυναμικό έμβολο, κινούνται οριζοντίως απομονώνοντας το θάλαμο. Το επόμενο τμήμα του τροφοδότη είναι ο αγωγός τροφοδοσίας μέσα στον οποίο τοποθετείται ο προωθητήρας, ο οποίος ενεργοποιείται από ένα αμφίδρομο ελαιοδυναμικό έμβολο. Η αμφίδρομη κίνηση του προωθητήρα προκαλεί τη δοσομετρική πτώση του υλικού στον κλίβανο, και κατά τη διάρκεια της επιστροφής, την πτώση του υλικού από το θάλαμο πλήρωσης στο εσωτερικό του αγωγού τροφοδοσίας. Ο διαχωρισμός του τμήματος φόρτωσης από τον κύλινδρο καύσης γίνεται μέσω ενός κατακόρυφου σύρτη. Με τον σύρτη αυτό αποφεύγονται διαρροές του αέρα από το

τμήμα φόρτωσης προς τον κλίβανο και προστατεύεται το τμήμα φόρτωσης από τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο τμήμα καύσης.

- Κλίβανος καύσης

Ο κλίβανος (Εικόνα 5) αποτελείται από την κεφαλή και τον κύλινδρο καύσης:

Η κεφαλή του κλιβάνου φέρει ανοίγματα για την τοποθέτηση του καυστήρα, του ακροφυσίου υγρών αποβλήτων και του συστήματος πρωτογενούς αέρα καύσης. Ο καυστήρας είναι πολυκαύσιμος και τροφοδοτείται συνήθως με φυσικό αέριο. Χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της φάσης εκκίνησης του κλιβάνου ή για την υποστήριξη της καύσης, όταν αποτεφρώνονται απόβλητα με χαμηλή θερμογόνο δύναμη.

Ο κύλινδρος καύσης έχει σχεδιασθεί με την τεχνολογία της περιστροφικής καμίνου και είναι τοποθετημένος με κεκλιμένο τον άξονά του κατά -25° ως προς τον οριζόντιο, επιτρέποντας έτσι στα απόβλητα να κατέρχονται προς το θάλαμο τέφρας που βρίσκεται στο οπίσθιο τμήμα του κυλίνδρου. Κατά την καύση των αποβλήτων επιτυγχάνονται υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 1100°C)



Εικόνα 5. Ο κεκλιμένος ομόρρου τύπου περιστρεφόμενος κλίβανος.

Με την περιστροφή εξασφαλίζεται συνεχής επαφή μεταξύ των αποβλήτων, του αέρα καύσης και της φλόγας, και εμποδίζεται η προσκόλληση της τέφρας στα τοιχώματα, μειώνοντας έτσι, στο ελάχιστο τις εργασίες συντήρησης και καθαρισμού. Η μέση ταχύτητα περιστροφής είναι 1,093 rpm. Ο κύλινδρος είναι επενδυμένος από πυρίμαχα και μονωτικά υλικά, ικανά να αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες της καύσης. Η εσωτερική επένδυση του κλιβάνου γίνεται με έγχυση πυρίμαχου αμμοκονιάματος. Ο αέρας καύσης διοχετεύεται απευθείας στον κύλινδρο καύσης μέσω ενός πλευρικού ανοίγματος, το οποίο βρίσκεται στην κεφαλή του κλιβάνου. Ένα άλλο μέρος του αέρα διοχετεύεται στο τελικό τμήμα του κυλίνδρου καύσης από τον ίδιο ανεμιστήρα. Ο κύλινδρος καύσης έχει σταθερή διατομή σε όλο το μήκος του και το τελικό τμήμα του καταλήγει στο θάλαμο τέφρας, στον οποίο πραγματοποιείται η εκφόρτωση του άκαυστου υλικού.

- **Θάλαμος τέφρας**

Ο θάλαμος τέφρας είναι το συνδετικό στοιχείο μεταξύ του κυλίνδρου καύσης και του θαλάμου μετάκαυσης. Το εσωτερικό μέρος του θαλάμου τέφρας είναι επενδυμένο από πυρίμαχο και μονωτικό υλικό. Στο δάπεδο του θαλάμου τέφρας ένα άνοιγμα επιτρέπει τη πτώση της τέφρας σε ένα μεταφορέα εκκένωσης. Η ποσότητα της τέφρας που ελευθερώνεται σε κάθε γραμμή από τον κλίβανο και τον θάλαμο μετάκαυσης είναι περίπου 71 kg/h. Η τέφρα αποτελείται κυρίως από αδρανή υλικά που περιέχονται στο εισερχόμενο υλικό.

- **Θάλαμος μετάκαυσης**

Σκοπός του θαλάμου μετάκαυσης είναι η εξασφάλιση της ολοκλήρωσης της καύσης. Στόχος είναι η επίτευξη θερμοκρασίας τουλάχιστον 850°C για τα αέρια της καύσης με ελάχιστο χρόνο παραμονής 2 sec, για την σχεδόν ολοκληρωτική θερμοκαταστροφή όλων των οργανικών συστατικών του κλίβανου, και ιδιαίτερα των χλωριούχων οργανικών ουσιών και ρύπων (διοξίνες/PCDD's και φουράνες/PCDF's). Ο θάλαμος μετάκαυσης διαθέτει δύο πολυκαύσιμους καυστήρες, ο ένας εκ των οποίων είναι βαθμωτός και τοποθετημένος στο υψηλότερο σημείο του θαλάμου μετάκαυσης. Οι καυστήρες χρησιμοποιούνται κατά τη φάση εκκίνησης λειτουργίας της μονάδας καύσης για την προθέρμανση του θαλάμου και για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας των καυσαερίων.

- **Μονάδα ψύξης καυσαερίων**

Το σύστημα ψύξης καυσαερίων τοποθετείται μετά τον θάλαμο μετάκαυσης και αποτελείται από έναν εναλλάκτη θερμότητας με ακτινοβολία τεσσάρων στοιχείων, και από έναν πύργο ψύξης. Σκοπός του πύργου ψύξης είναι η μείωση της θερμοκρασίας των καυσαερίων σε αποδεκτά επίπεδα (από περίπου 900-1000 °C στους 200 °C) για την γραμμή καθαρισμού που ακολουθεί, εισάγοντας ελάχιστη, και επομένως αποδεκτή, ποσότητα υγρασίας στα καυσαέρια.

- **Μονάδα καθαρισμού καυσαερίων**

Το τμήμα καθαρισμού των καυσαερίων αποτελείται από τον αντιδραστήρα, το σακκόφιλτρο, και τα συστήματα ενεργού άνθρακα και ξηρής ασβέστου, τα οποία επεμβαίνουν στα ρυπογόνα στοιχεία που περιέχονται στα καυσαέρια, καθαρίζοντάς τα πριν την απόρριψή τους στο περιβάλλον. Ο *αντιδραστήρας* είναι ένα στατικό μηχανήμα με σκοπό την εξουδετέρωση των ρύπων που υπάρχουν στα προϊόντα καύσης μέσω της ανάμιξης με ένα ρεύμα που περιέχει χημικά αντιδρώντα στοιχεία. Τα αντιδρώντα στοιχεία, ξηρή άσβεστος και ενεργός άνθρακας, εγχέονται σε μορφή σκόνης μέσα στον κυλινδρικό θάλαμο του αντιδραστήρα. Στον αντιδραστήρα εξουδετερώνονται χημικά τα όξινα σωματίδια που περιέχονται στα καυσαέρια. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα οφείλονται στη δράση της *ξηρής ασβέστου* με τα όξινα αέρια όπως HCl, HBr, HF, SO₂ που περιέχονται στα καυσαέρια. Η *έγχυση ενεργού άνθρακα* συμβάλει στην απορρόφηση των στοιχείων εκείνων που συμπυκνώνονται υπό

την επίδραση της μείωσης της θερμοκρασίας καθώς και των οργανικών παραγώγων χλωρίου. Ο ενεργός άνθρακας προσροφά διοξίνες και βαρέα μέταλλα. Το *σακκόφιλτρο* (Εικόνα 6) είναι ένας από τους βασικότερους εξοπλισμούς εξουδετέρωσης των ρύπων. Κατακρατεί το μεγαλύτερο μέρος της τέφρας, ακόμη και με τις πιο λεπτές κοκκομετρίες. Επίσης, στο σακκόφιλτρο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις που δεν έλαβαν χώρα στον αντιδραστήρα. Η αρχή λειτουργίας του σακκόφιλτρου είναι η μηχανική σύλληψη της τέφρας, που παρασύρεται με τα καυσαέρια, μέσω της παρεμβολής ενός υφάσματος με πολύ λεπτή ύφανση, κατάλληλο για να αντέχει στις θερμοκρασίες των καυσαερίων και στην επαφή με όξινες ουσίες.



Εικόνα 6. Σακκόφιλτρο

- Μονάδα απόρριψης καυσαερίων

Το σύστημα απόρριψης καυσαερίων περιλαμβάνει τον ανεμιστήρα απόρριψης και την καπνοδόχο. Ο ανεμιστήρας απόρριψης χρησιμοποιείται για την απορρόφηση των καυσαερίων από όλους τους μηχανισμούς της γραμμής που βρίσκονται πριν τον ανεμιστήρα, την προώθησή τους διαμέσου της καπνοδόχου και την απόρριψή τους στην ατμόσφαιρα. Ο ανεμιστήρας που τοποθετείται στο τέλος της εγκατάστασης, δημιουργεί μια υποπίεση, η οποία είναι απαραίτητη για την παρεμπόδιση της μετάδοσης της κακοσμίας στον περιβάλλοντα χώρο, και αναρροφά τα καυσαέρια στο χαμηλότερο σημείο της καπνοδόχου. Η λειτουργία της καπνοδόχου είναι να απορρίπτει τα καυσαέρια σε ικανοποιητικό ύψος (20 m). Η καπνοδόχος διαθέτει στόμια για το σύστημα παρακολούθησης των εκπομπών, το όργανο μέτρησης της θερμοκρασίας και τον αναλυτή οξυγόνου.

2.5 Σύσταση και Διαχείριση των νοσοκομειακών αποβλήτων του Γενικού Νοσοκομείου Χανίων

2.5.1 Σύνθεση και χαρακτηριστικά των νοσοκομειακών αποβλήτων του ΓΝΧ

Η τυπική σύσταση των νοσοκομειακών αποβλήτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 15 που ακολουθεί.

Πίνακας 15. Σύσταση Νοσοκομειακών Αποβλήτων	
Είδος	% Σύσταση κ.β.
Ογκώδη Στερεά	12
Ανατομικά (ανθρώπων)	2
Αναμεμιγμένα πλαστικά	7
Βαμβάκι, Γάζες	5
Οινόπνευμα, Απολυμαντικά	3
Ανατομικά (ζώων)	1
Κλινοσκεπάσματα	10
Ρούχα	20
Χαρτί, Χαρτοκιβώτια	22
PVC, Σύριγγες	5
Διάφορα υγρά	2
Διάφορα άλατα	0,5
Κάδμιο, Ψευδάργυρος	0,02
Μέταλλα	3
Γυαλιά	2
Αιχμηρά και βελόνες	0,48
Υπόλοιπα	5
Σύνολο	100

Η εκτίμηση των ποσοτήτων των νοσοκομειακών αποβλήτων, βασίστηκε στον αριθμό των κλινών της νοσοκομειακής μονάδας, που αρχικά είναι 460 και προβλέπεται να φτάσουν τις 600 κατά μέγιστο. Γνωρίζοντας τον μέσο όρο της ημερήσιας παραγόμενης ποσότητας μολυσματικών αποβλήτων (877,4 kg/ημέρα) και με τη βοήθεια του Πίνακα 15, γίνεται υπολογισμός της ημερήσιας παραγόμενης ποσότητας κάθε κατηγορίας μολυσματικών νοσοκομειακών αποβλήτων. Αυτό πραγματοποιείται πολλαπλασιάζοντας τη δεύτερη στήλη του παραπάνω πίνακα με τον μέσο όρο παραγωγής αποβλήτων. Οι τιμές που προκύπτουν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 16 (Αναγνωστόπουλος Ε., 2004) που ακολουθεί:

Πίνακας 16. Σύσταση Νοσοκομειακών Αποβλήτων Γενικού Νοσοκομείου Χανίων

Ημερήσιες παραγόμενες ποσότητες των διαφόρων κατηγοριών νοσοκομειακών αποβλήτων	
Είδος	Ποσότητα αποβλήτων (kg)
Ογκώδη Στερεά	105,3
Ανατομικά (ανθρώπων)	17,5
Αναμεμιγμένα πλαστικά	61,4
Βαμβάκι, Γάζες	43,9
Οινόπνευμα, Απολυμαντικά	26,4
Ανατομικά (ζώων)	8,8
Κλινοσκεπάσματα	87,7
Ρούχα	175,5
Χαρτί, Χαρτοκιβώτια	193
PVC, Σύριγγες	43,9
Διάφορα υγρά	17,5
Διάφορα άλατα	4,4
Κάδμιο, Ψευδάργυρος	0,2
Μέταλλα	26,3
Γυαλιά	17,5
Αιχμηρά και βελόνες	4,2
Υπόλοιπα	43,9
Σύνολο	877,4

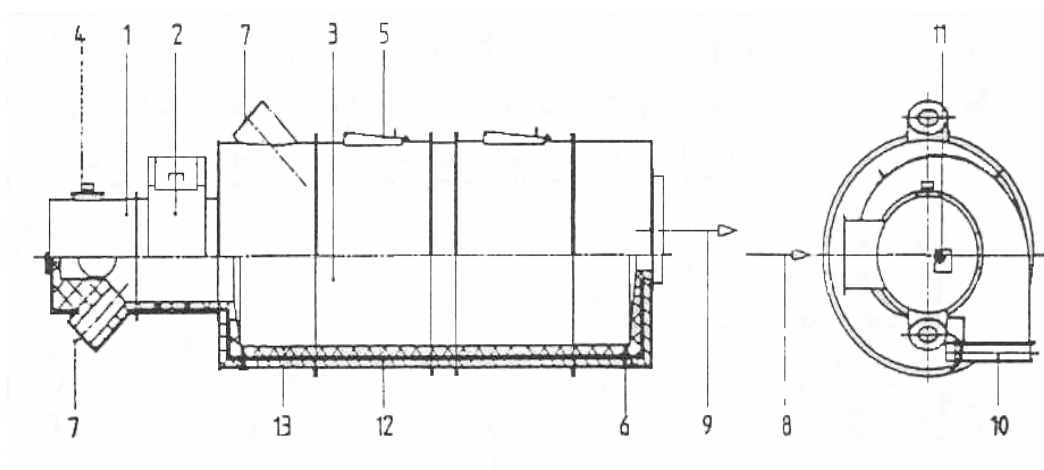
Η δυναμικότητα του ΓΝΧ, σύμφωνα με τη μελέτη, είναι 460 κλίνες, ενώ πραγματική δυναμικότητα αυτή τη στιγμή είναι 400 κλίνες. Επομένως, η παραγόμενη ποσότητα μολυσματικών αποβλήτων ανά κλίνη είναι $877,4/400 \cong 2,2$ kg/ημέρα/κλίνη.

2.5.2 Σύστημα Αποτέφρωσης Ε.Ι.Α. του Γενικού Νοσοκομείου Χανίων (Γ.Ν.Χ.)

Τα μολυσματικά απόβλητα διατίθενται στον κλίβανο αποτέφρωσης του νοσοκομείου. Ο κλίβανος αποτέφρωσης είναι πυρολυτικού τύπου, όπου σε πρώτη φάση τα απόβλητα εξαεριώνονται με θερμική διάσπαση και σε δεύτερη φάση καίγονται τα αέρια της διάσπασης και εξασφαλίζεται έτσι η τέλεια αποτέφρωση των αποβλήτων. Ο κλίβανος είναι κατάλληλος για αποτέφρωση νοσοκομειακών αποβλήτων, χωρίς να φέρει δηλαδή σχάρα από όπου θα ήταν δυνατή η διαφυγή και η συσσώρευση στην τέφρα άκαυστων αποβλήτων. Η τέφρα συλλέγεται

μία φορά την ημέρα και πριν από την καθημερινή λειτουργία του κλιβάνου. Τα στοιχεία του κλιβάνου είναι (Εικόνα 7):

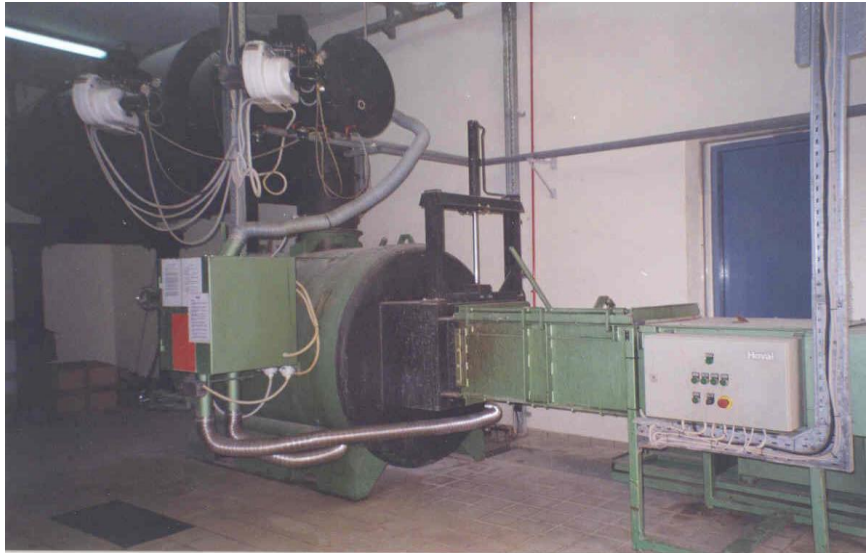
- Ζώνη ανάμιξης αερίου της καύσης
- Ζώνη ανάφλεξης
- Ζώνη καύσης
- Εισροή δευτερεύοντος αέρα
- Άνοιγμα καθαρισμού
- Σύνδεση θερμού στοιχείου
- Σύνδεση καυστήρα
- Εισροή καύσιμου αερίου
- Εκροή καύσιμου αερίου
- Απόρριψη αέρα
- Γυάλινο άνοιγμα επίβλεψης
- Μόνωση
- Επένδυση αντιστεκόμενη στη θερμότητα



Εικόνα 7. Τα μέρη του πυρολυτικού κλιβάνου του ΓΝΧ

1. Ζώνη ανάμιξης αερίου της καύσης
2. Ζώνη ανάφλεξης
3. Ζώνη καύσης
4. Εισροή δευτερεύοντος αέρα
5. Άνοιγμα καθαρισμού
6. Σύνδεση θερμού στοιχείου
7. Σύνδεση καυστήρα
8. Εισροή καύσιμου αερίου
9. Εκροή καύσιμου αερίου
10. Απόρριψη αέρα

11. Γυάλινο άνοιγμα επίβλεψης
12. Μόνωση
13. Επένδυση αντιστεκόμενη στη θερμότητα



Εικόνα 8. Άποψη του πυρολυτικού κλιβάνου του ΓΝΧ.

- Θάλαμος πυρόλυσης

Ο θάλαμος πυρόλυσης αποτελείται από ένα μεταλλικό κύλινδρο από χαλύβδινο έλασμα πάχους 5 χιλιοστών, με εσωτερική πυρίμαχη μόνωση συνολικού πάχους 150 χιλιοστών, αντοχής 1400 °C. Στη μετωπική του πλευρά φέρει την κύρια θύρα επίσκεψης του εσωτερικού του θαλάμου για συντήρηση και καθαρισμό. Στο κάτω μέρος του θαλάμου υπάρχει καυστήρας πετρελαίου για την αρχική έναυση. Ο πυθμένας του θαλάμου καλύπτεται από χυτοσιδηρές πλάκες που φέρουν οπές, μέσα από τις οποίες διέρχεται ο πρωτεύων αέρας. Ο ωφέλιμος όγκος του θαλάμου είναι 2,4 m³. Για επίτευξη της μικρότερης δυνατής κατανάλωσης πετρελαίου, ο καυστήρας του θαλάμου πυρόλυσης φέρει ειδική διάταξη που επιτρέπει σε αυτόν να λειτουργεί για ένα προκαθορισμένο ρυθμιζόμενο χρονικό διάστημα μετά από κάθε τροφοδότηση του θαλάμου με απόβλητα και μετά τον θέτει εκτός λειτουργίας.

- Θερμικός αντιδραστήρας

Τα αέρια πυρόλυσης οδηγούνται μέσω ενός αγωγού με πυρίμαχη μόνωση, στο θερμικό αντιδραστήρα. Πριν από αυτόν υπάρχει καυστήρας – πιλότος για την έναυση των αερίων, αφού πρώτα αυτά αναμιχθούν με δευτερεύοντα αέρα. Στον αντιδραστήρα υπάρχει και δεύτερος καυστήρας με τον οποίον επιτυγχάνεται η τέλεια καύση των αερίων με αναρρόφηση τριτεύοντα αέρα. Ο θερμικός αντιδραστήρας είναι ειδικά σχεδιασμένος, ώστε να επιτυγχάνεται η παραμονή των καυσαερίων σε θερμοκρασία 850 °C για 2 δευτερόλεπτα. Για εξοικονόμηση κατανάλωσης πετρελαίου οι καυστήρες είναι προοδευτικής λειτουργίας που ελέγχεται από θερμοστοιχείο.

- **Ανεμιστήρας αέρα**

Ο ανεμιστήρας τροφοδοτεί το κάτω μέρος του θαλάμου πυρόλυσης με πρωτεύοντα αέρα και τον θερμικό αντιδραστήρα με δευτερεύοντα αέρα.

- **Σύστημα τροφοδότησης**

Στην πίσω πλευρά του θαλάμου πυρόλυσης προσαρμόζεται το σύστημα τροφοδότησής του με απόβλητα και στεγανοποιείται από αυτόν, μέσω μιας κάθετα κινούμενης πόρτας που φέρει πυρίμαχη μόνωση. Το σύστημα αποτελείται από τον χώρο (μεταλλικός κάδος) υποδοχής των αποβλήτων που φέρει κάλυμμα από το υδραυλικό έμβολο για την προώθηση των αποβλήτων στο θάλαμο και από το υδραυλικό σύστημα (δοχείο λαδιού, αντλία, ηλεκτροκινητήρας, κύλινδροι κλπ). Αφού γεμίσει ο κάδος και κλειστεί το κάλυμμά του με την πίεση του κουμπιού εκκίνησης, ανοίγει η κάθετη πόρτα και προωθούνται τα απόβλητα από το έμβολο μέσα στο θάλαμο. Όταν επανέλθει το έμβολο στην αρχική του θέση, κλείνει (κατεβαίνει) και η κάθετη πόρτα πάλι. Μέσω τερματικού διακόπτη και όσο το κάλυμμα του κάδου είναι ανοιχτό, εμποδίζεται η ενεργοποίηση του κύκλου τροφοδότησης. Μία ενδεικτική λυχνία στο κιβώτιο ελέγχου του συστήματος τροφοδότησης δείχνει τότε ο θάλαμος πυρόλυσης πρέπει να τροφοδοτηθεί. Το σύστημα τροφοδότησης φέρει δικό του πίνακα ελέγχου και αυτοματισμού που είναι συνδεδεμένος με το γενικό πίνακα ελέγχου.

- **Καπναγωγός**

Ο καπναγωγός μέχρι της συμβολής του στην κατακόρυφη καμινάδα, όπως και η διάταξη ψύξης καυσασερίων, είναι από ανοξείδωτο χάλυβα ποιότητας V2A (AISI 304) και πάχους 3 χιλιοστών, με εσωτερική πυρίμαχη μόνωση.

- **Αποτεφρωτική ισχύς**

Ο αποτεφρωτήρας έχει αποτεφρωτική ικανότητα 180 kg/ώρα για γενικά απόβλητα νοσοκομείου με μέση θερμογόνο δύναμη 3.600 Kcal/kg.

- **Πίνακας ελέγχου**

Όλα τα απαραίτητα στοιχεία για τον έλεγχο λειτουργίας των καυστήρων και του ανεμιστήρα βρίσκονται συγκεντρωμένα σε μεταλλικό πίνακα ελέγχου. Στη μπροστινή πλευρά φέρεται ο γενικός διακόπτης, ενδεικτικές λυχνίες λειτουργίας ή βλάβης, διακόπτης επιλογής θέσης ή λειτουργίας, όργανα ένδειξης θερμοκρασίας θαλάμου πυρόλυσης και θερμικού αντιδραστήρα. Μέσα στο κιβώτιο βρίσκονται διακόπτες επιλογής θέσης λειτουργίας (αυτόματος ή μη) των καυστήρων και του ανεμιστήρα, χρονοδιακόπτες για την αυτόματη λειτουργία του συγκροτήματος, οι αυτόματοι των κινητήρων και οι ασφάλειες. Ο αποτεφρωτήρας, μετά το πέρας της αποτέφρωσης, τίθεται αυτομάτως, μέσω χρονοδιακόπτη, εκτός λειτουργίας. Το όλο συγκρότημα είναι προσυγκροτημένου τύπου και έτοιμο για λειτουργία αφού συνδεθεί ηλεκτρολογικά και με το δίκτυο πετρελαίου (Αναγνωστόπουλος Ε., 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟΤΕΦΡΩΤΗΡΩΝ- ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

3.1 Τοξικά και καρκινογενή μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της καύσης ορυκτών καυσίμων και ξύλου, καθώς και από βιομηχανικές δραστηριότητες, όπου απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και μέσω της αποτέφρωσης αποβλήτων. Η εκπομπή βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα μπορεί επίσης να είναι αποτέλεσμα φυσικών εκπομπών, από τα μεταλλεύματα του γήινου φλοιού, καθώς και από ηφαίστεια, από τη διάβρωση και τους επιφανειακούς ανέμους, από πυρκαγιές δασών και ωκεανούς (Allen A.G. et al., 2001). Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να υπάρχουν φυσικά στο περιβάλλον, αλλά οι βιομηχανικές δραστηριότητες αυξάνουν τα επίπεδά τους και οδηγούν σε ρύπανση. Η ρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα είναι εξαιρετικά συχνή και θέτει σε πολύ μεγάλο κίνδυνο την ποιότητα των υπόγειων υδάτων και τον οικοσυστημάτων. Ο περιβαλλοντικός κίνδυνος από τα βαρέα μέταλλα εξαρτάται από τα μέταλλα, την κινητικότητα τους και την βιοδιαθεσιμότητά τους στο έδαφος (Voegelin A. et al., 2003).

Τα βαρέα μέταλλα ανήκουν σήμερα στους πλέον τοξικούς ρύπους του περιβάλλοντος. Η ιδιαίτερη απειλή των βαρέων μετάλλων οφείλεται στο γεγονός ότι, σε αντίθεση με πολλούς οργανικούς ρύπους, δεν αποικοδομούνται με μικροβιακή δραστηριότητα. Αντίθετα, έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται στους οργανισμούς μέσω των τροφών, του πόσιμου νερού και του αέρα, και ανάλογα με το είδος δέσμευσης να μετατρέπονται σε πιο τοξικές ενώσεις. Η βιοσυσσώρευση αυτή είναι ουσιαστικά το φαινόμενο εκείνο, κατά το οποίο ορισμένες χημικές ουσίες έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται στα διάφορα μέλη της τροφικής αλυσίδας σε συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις (Κουιμτζής Θ., 1998).

Τα μέταλλα στο ίζημα μπορεί να ανιχνεύονται στα εξής κλάσματα:

- διαλυτά στο νερό των πόρων
- ανταλλάξιμα: ασθενώς προσροφημένα, είτε με απλή ιοντοανταλλαγή στην επιφάνεια των λεπτόκοκκων και κολλοειδών υλικών, είτε με προσρόφηση
- ενωμένα με ανθρακικά: τα μέταλλα αντιδρούν και ενώνονται με τα ανθρακικά ιόντα και κατακρημνίζονται ως αδιάλυτα ανθρακικά άλατα στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις είναι υψηλές και υπάρχει υπέρβαση της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας των ανθρακικών αλάτων
- προσροφημένα σε οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου
- ενωμένα με θειικά ή οξείδια

- προσροφημένα σε άργιλο
- ενωμένα ή προσροφημένα στο οργανικό υλικό: η οργανική ύλη στα ιζήματα είναι φυσικής προέλευσης και προέρχεται κυρίως από φυτικά και ζωικά υπολείμματα
- ενωμένα με σουλφίδια
- ενσωματωμένα στο πλέγμα ορυκτών όπως τα πυριτικά άλατα (silicates).

Η τέφρα περιλαμβάνει διαλυτά στοιχεία, τα οποία θα μπορούσαν να επηρεάσουν την ποιότητα του εδάφους και των φυτών. Έτσι, η βροχή και άλλοι υδάτινοι οδοί, προσφέρουν ένα μονοπάτι για τα πιθανώς τοξικά βαρέα μέταλλα, να εισέλθουν στον ανθρώπινο κύκλο ζωής. Για να διερευνηθούν η περιβαλλοντική σημασία, η βιοδιαθεσιμότητα και η εν δυνάμει τοξικότητα των μετάλλων στους υδάτινους οργανισμούς, αναπτύχθηκαν διάφορες διαδικασίες διαδοχικών εκχυλίσεων ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή των μετάλλων που είναι προσροφημένα σε διαφορετικά συστατικά του ιζήματος. Τα κλάσματα των μετάλλων που είναι δεσμευμένα με τα οξείδια του μαγγανίου, του σιδήρου και με το οργανικό υλικό, μπορούν να αποτελέσουν δυνητικά διαθέσιμα λόγω άμεσων βακτηριολογικών μεταβολικών διεργασιών και περιβαλλοντικών μεταβολών, π.χ. χημικής διαλυτοποίησης εξαιτίας της μείωσης της τιμής του pH καθώς και μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

Παρόλο που υπάρχουν αρκετά βαρέα μέταλλα που συναντώνται σε δείγματα υπολειμματικής τέφρας, εδώ παρουσιάζονται μόνο τα βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία. Τα μέταλλα αυτά επιλέχθηκαν βάση ερευνητικών αναφορών, λόγω των συγκεντρώσεών τους και της συχνής ανίχνευσής τους στην υπό εξέταση τέφρα. Την ομάδα των υπό εξέταση βαρέων μετάλλων αποτελούν τα στοιχεία χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni), χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), βάριο (Ba), μόλυβδος (Pb) και υδράργυρος (Hg). Στις παρακάτω παραγράφους θα αναφερθούν για τα μέταλλα που μελετήθηκαν, κάποια σημαντικά σημεία αναφορικά με τα χαρακτηριστικά τους, τις χρήσεις τους, τις δυσμενείς επιπτώσεις τους στον άνθρωπο και στους οργανισμούς, και τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον.

3.1.1 Χρώμιο

Το χρώμιο είναι παρόν στο περιβάλλον με διάφορες μορφές. Οι πιο κοινές μορφές χρωμίου είναι το χρώμιο (0), το τρισθενές (Cr(III)) και το εξασθενές (Cr(VI)). Το Cr(III) εμφανίζεται στο φυσικό περιβάλλον και είναι μια θρεπτική ουσία που απαιτείται από το ανθρώπινο σώμα για να προωθήσει τη δράση της ινσουλίνης στους ιστούς του σώματος, έτσι ώστε τα σάκχαρα, οι πρωτεΐνες και το λίπος να μπορούν να χρησιμοποιηθούν από το σώμα. Το Cr(VI) και το Cr(0) παράγονται συνήθως με βιομηχανικές διαδικασίες. Το ορυκτό χρώμιο εμφανίζεται συνήθως στην τρισθενή μορφή του και χρησιμοποιείται ως επένδυση στα τούβλα και στους υψηλής θερμοκρασίας βιομηχανικούς φούρνους, καθώς και για την παραγωγή μετάλλων, κραμάτων και χημικών ενώσεων.

Στα υδατικά συστήματα ανιχνεύεται με δύο σθένη οξείδωσης: ως εξασθενές (Cr(VI)) και τρισθενές (Cr(III)). Το εξασθενές χρώμιο ροφάται ασθενώς στα χώματα με αποτέλεσμα να είναι περισσότερο κινητικό. Από την άλλη, το τρισθενές χρώμιο χαρακτηρίζεται από μικρότερη τοξικότητα και κινητικότητα, ροφάται ισχυρά στο έδαφος και σχηματίζει αδιάλυτα κατακρημνίσματα. Στη διαλυτή φάση, κυρίαρχο είναι το εξασθενές χρώμιο, και η απομάκρυνσή του ελέγχεται από διεργασίες προσρόφησης και αναγωγής, προς το τρισθενές χρώμιο. Το τρισθενές χρώμιο επειδή προσροφάται ισχυρά στα σωματίδια, συσσωρεύεται και παραμένει στα ιζήματα. Επομένως, η μεταφορά και κατάληξη του χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται σημαντικά από τη χημική μορφή του, με το εξασθενές χρώμιο να είναι η κυρίαρχη μορφή στα οξυγονωμένα νερά, και το τρισθενές χρώμιο στα ιζήματα, στα ανοξικά νερά και σε νερά με χαμηλό pH. Το χρώμιο χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή επιχρωμιωμένου και ανοξειδωτού χάλυβα, όπως επίσης και στους πύργους ψύξης των εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, για να αποτραπεί η διάβρωση των ψυχόμενων σωλήνων ψύξης. Επιπλέον, εφαρμόζεται στη βυρσοδεψία, σε χρωστικές ουσίες υλών ύφανσης, καθώς και σε ορισμένα συντηρητικά ξύλου.

Το χρώμιο εισάγεται στον αέρα, το νερό και το έδαφος συνήθως με τη μορφή Cr(III) και Cr(VI) σαν αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι εκπομπές από την καύση του άνθρακα και του πετρελαίου και η παραγωγή χάλυβα μπορούν να αυξήσουν τα επίπεδα Cr(III) στον αέρα. Η συγκόλληση ανοξειδωτού χάλυβα, οι χημικές διεργασίες και η χρήση των ενώσεων που περιέχουν Cr(VI) μπορούν να αυξήσουν τα επίπεδα Cr(VI) στον αέρα. Οι βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας, καθώς επίσης και οι βιομηχανίες δημιουργίας χρωστικών ουσιών, απελευθερώνουν και Cr(III) και Cr(VI) στους υδροφόρους ορίζοντες. Τα επίπεδα Cr(III) και Cr(VI) στο έδαφος αυξάνονται κυρίως από τη απελευθέρωση αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο από τη βιομηχανία, από τη χρήση προϊόντων, από την καύση άνθρακα καθώς και από ηλεκτρικά εργοστάσια. Στον αέρα, οι ενώσεις χρωμίου είναι παρούσες συνήθως σαν μικρά μόρια σκόνης. Αυτή η σκόνη τελικά κατακάθεται πάνω από το έδαφος και το νερό. Η βροχή και το χιόνι βοηθούν συνήθως ώστε να αφαιρεθεί το χρώμιο από τον αέρα. Αν και το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου στο νερό δεσμεύεται στον πυθμένα, ένα μικρό ποσό χρωμίου μπορεί να διαλυθεί στο νερό. Τα ψάρια δεν συσσωρεύουν πολύ χρώμιο στους οργανισμούς τους από το νερό. Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου στο έδαφος δεν διαλύεται εύκολα στο νερό και δημιουργεί ισχυρές ενώσεις με το έδαφος. Ένα πολύ μικρό ποσό του χρωμίου που βρίσκεται στο έδαφος, εντούτοις, θα διαλυθεί στο νερό και έτσι μπορεί να κινηθεί βαθύτερα στο έδαφος και να καταλήξει στα υπόγεια ύδατα.

Μπορούμε να εκτεθούμε στο χρώμιο μέσω της αναπνοής, του πόσιμου νερού, την κατανάλωση τροφίμων που περιέχουν χρώμιο, ή μέσω της επαφής του δέρματος μας με το χρώμιο ή τις

ενώσεις χρωμίου. Το επίπεδο του χρωμίου στον αέρα και το νερό είναι χαμηλό. Η συγκέντρωση του χρωμίου στον αέρα (Cr(III) και Cr(VI)) κυμαίνεται μεταξύ 0,01 και 0,03 $\mu\text{g}/\text{L}\cdot\text{m}^3$. Η συγκέντρωση του χρωμίου στο πόσιμο νερό (συνήθως σαν Cr(III)) είναι γενικά πολύ χαμηλή, λιγότερο από 2 ppb. Επίσης το νερό των πηγαδιών μπορεί να είναι μολυσμένο με Cr(VI). Για τους περισσότερους ανθρώπους, η κατανάλωση τροφίμων που περιέχουν χρώμιο, είναι η πλέον πιθανή πηγή έκθεσης σε χρώμιο. Γενικά, το Cr(VI) απορροφάται από το σώμα ευκολότερα από ότι το Cr(III), αλλά μόλις εισέλθει μέσα στο σώμα μας, το Cr(VI) μετασχηματίζεται σε Cr(III). Όταν αναπνέουμε αέρα που περιέχει χρώμιο, τα μόρια του χρωμίου κατακάθονται στους πνεύμονες. Τα μόρια που κατακάθονται στο ανώτερο μέρος των πνευμόνων είναι πιθανό να εξέλθουν από το σώμα μας μέσω του βήχα. Όμως τα μόρια χρωμίου που κατακάθονται βαθιά στους πνεύμονες είναι πιθανό να παραμείνουν εκεί για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε το χρώμιο να καταφέρει να περάσει από τους πνεύμονες στην κυκλοφορία του αίματος. Το χρώμιο και οι ουσίες του μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο και γενετικές βλάβες. Η εκτεταμένη έκθεση μπορεί να επηρεάσει το πεπτικό σύστημα, τους νεφρούς, το συκώτι, τους πνεύμονες, τη μύτη, το δέρμα και τα αγέννητα βρέφη. Μικρή έκθεση μπορεί να προκαλέσει δερματικές παθήσεις και έλκος. Η θανατηφόρα δόση για τους ενήλικες είναι 50 mg/kg σωματικού βάρους. Τα κλινικά συμπτώματα της τοξικότητας του χρωμίου είναι σοβαρά γαστρεντερικά προβλήματα. Επιπλέον χρόνια έκθεση σε χρώμιο προκαλεί αλλαγές στο δέρμα και αλλεργικές βρογχοπνευμονικές αντιδράσεις. Σοβαρές βλάβες προκαλούνται και στα νεφρά, στο συκώτι και στο κυκλοφορικό σύστημα (World Health Organization, 1988).

3.1.2 Νικέλιο

Το νικέλιο απαντάται στον φλοιό της γης. Το νικέλιο χρησιμοποιείται με άλλα μέταλλα, όπως τον σίδηρο, τον χαλκό, το χρώμιο και τον ψευδάργυρο για την παραγωγή κραμάτων. Το μεταλλικό νικέλιο είναι ανθεκτικό στην επίδραση του αέρα και του νερού, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Το νικέλιο χρησιμοποιείται περισσότερο για την παρασκευή ανοξείδωτου χάλυβα. Σχηματίζει ενώσεις με στοιχεία όπως το χλώριο και το οξυγόνο (οξειδία), διαλυτές στο νερό προσδίδοντας χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα. Το διαλυτό νικέλιο έχει φανεί ότι δεν επηρεάζεται από την αλατότητα, ενώ αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής υπό ήπια όξινες προς ουδέτερες συνθήκες (Gambrell R.P. et al., 1991).

Το νικέλιο χρησιμοποιείται σε πολλά βιομηχανικά και καταναλωτικά αγαθά, όπως το ανοξείδωτο ατσάλι, μαγνήτες, στην κατασκευή κερμάτων, επαναχρησιμοποιούμενων μπαταριών, χορδές ηλεκτρικών κιθάρων και σε ειδικά κράματα. Εκτός της χρήσης του ως καταλύτης σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα (νικελιοχάλυβας) για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας του. Από αυτό το κράμα παρασκευάζονται σωλήνες πυροβόλων όπλων και θωρακίσεις αρμάτων μάχης.

Χαρακτηριστική είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών, κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από την διάβρωση. Άλλες χρήσεις είναι στην κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, κοσμημάτων, σε μελάνια τυπογραφείου, αλλά και για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο) ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο. Παράλληλα, χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα τουρμπίνων αεροπλάνων και πλοίων.

Το νικέλιο μπορεί να είναι προσκολλημένο σε μικρά σωματίδια σκόνης που προέρχονται από τις καμινάδες των εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας, τα οποία μεταφέρονται με τον αέρα, τη βροχή ή το χιόνι και κατακρημνίζονται στο έδαφος. Επίσης, ανιχνεύεται και στα βιομηχανικά απόβλητα. Το νικέλιο που εκλύεται στο περιβάλλον καταλήγει στο χώμα ή στο ίζημα όπου δεσμεύεται ισχυρά σε σωματίδια που περιέχουν σίδηρο ή μαγγάνιο. Υπό όξινες συνθήκες, το νικέλιο είναι περισσότερο ευκίνητο στο χώμα και μπορεί να καταλήξει στα υπόγεια νερά. Οι κύριες πηγές των εκπομπών νικελίου στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου για θέρμανση ή για παραγωγή θερμότητας, η αποτέφρωση των αποβλήτων και της λάσπης των αστικών λυμάτων και άλλες διεργασίες. Στον ρυπασμένο αέρα οι κυρίαρχες ενώσεις του νικελίου εμφανίζονται να είναι το θειικό νικέλιο, οξειδία, σουλφίδια και σε μικρότερη έκταση, το μεταλλικό νικέλιο. Το νικέλιο από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες και άλλες πηγές τελικά καταλήγει στο νερό. Υπολείμματα από επεξεργασία αποβλήτων απορρίπτονται σε πηγάδια βαθιά στη γη, σε ωκεανούς και στο έδαφος. Υγρά απόβλητα από εργοστάσια επεξεργασίας αποβλήτων έχει αναφερθεί, να περιέχουν έως και 0,2 mg Ni/λίτρο (IPCS, 1991).

Το νικέλιο είναι ένα από τα πιο κινητικά βαρέα μέταλλα στο υδατικό περιβάλλον. Η κινητικότητα του νικελίου στο υδατικό περιβάλλον ελέγχεται σημαντικά από την ικανότητα διάφορων ροφητικών ουσιών να το δεσμεύουν από το διάλυμα. Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στα υπόγεια ύδατα εξαρτώνται από το έδαφος, το pH και το βάθος της δειγματοληψίας. Ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, το νικέλιο μπορεί να επιδείξει μεγάλη κινητικότητα στην κατατομή του εδάφους και να καταλήξει τελικά στα υπόγεια ύδατα. Η όξινη βροχή έχει μία ξεκάθαρη τάση να κινητοποιεί το νικέλιο από το χώμα. Το νικέλιο μπορεί να εισέλθει στα νερά με την επιφανειακή απορροή ή με διήθηση στα υπόγεια νερά. Το νικέλιο εισάγεται στην υδρόσφαιρα με την απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα, με επιφανειακή αποστράγγιση, με βιομηχανική εκροή και δημοτικά απόβλητα και ακόμη, με φυσική διάβρωση και αποσάθρωση εδαφών και πετρωμάτων. Στα ποτάμια, το νικέλιο μεταφέρεται κυρίως στη μορφή ενός κατακρημνισμένου λεπτού στρώματος επικάλυψης σε σωματίδια και σε συνάφεια με την οργανική ύλη. Στις λίμνες, μεταφέρεται στην ιοντική μορφή, επίσης κυρίως σε συνάφεια με την οργανική ύλη. Το νικέλιο, επίσης, μπορεί να προσροφηθεί στη λάσπη και μέσω αναρρόφησης να μεταφερθεί στην πανίδα και τη χλωρίδα.

Σωματίδια επιβαρημένα με νικέλιο μπορεί να εισαχθούν στο ανθρώπινο σώμα με την εισπνοή και να καταλήξουν στους πνεύμονες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει σημαντικές βλάβες στους πνεύμονες επηρεάζοντας τη λειτουργία τους. Μια μικρή ποσότητά του, μπορεί να εισαχθεί στο αίμα από την επαφή με το δέρμα. Το νικέλιο που εισάγεται στο σώμα, μεταφέρεται σε άλλα όργανα, και κυρίως στα νεφρά. Η πιο κοινή επίπτωση στην υγεία είναι η αλλεργική αντίδραση. Περίπου το 10-20% του πληθυσμού είναι ευαίσθητο στο νικέλιο, είτε σε κοσμήματα ή άλλα αντικείμενα που περιέχουν νικέλιο. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει τις ενώσεις του νικελίου στην ομάδα 1, ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο, και το μεταλλικό νικέλιο και τα κράματα του κατατάσσονται στην ομάδα 2B, πιθανόν καρκινογόνα για τον άνθρωπο.

3.1.3 Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα κοκκινωπό μέταλλο φυσικά απαντώμενο σε βράχους, στο χώμα, στο νερό, στα ιζήματα και, σε χαμηλά επίπεδα, στον αέρα. Όταν οι διαλυτές ενώσεις του χαλκού εκλύονται στις λίμνες και στα ποτάμια, προσκολλάται σε σωματίδια μέσα στο νερό σε διάστημα μίας μέρας τα οποία εφόσον οι συνθήκες και το μέγεθος των σωματιδίων το επιτρέπουν, καθιζάνουν στον πυθμένα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθεσιμότητα και η κινητικότητα του χαλκού. Ο χαλκός, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο στους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου, όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να γίνει τοξικός στους υδρόβιους οργανισμούς. Επίσης, αποτελεί πολύ σημαντικό στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών, οπότε απαντάται σε φυτά και ζώα. Παρολαυτά, αυξημένες συγκεντρώσεις στον φυτικό ιστό μπορεί να προκαλέσουν φυτοτοξικότητα. Ο χαλκός δεν βιοσυσσωρεύεται ούτε βιομεγενθύνεται στην τροφική αλυσίδα.

Ο χαλκός είτε ως μέταλλο είτε σε κράματα μετάλλων, π.χ. του ορείχαλκου, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κατασκευής καλωδίων, σωληνώσεων και άλλων μεταλλικών προϊόντων. Στους εσωτερικούς χώρους, είναι δυνατή η έκλυση χαλκού, κυρίως από διεργασίες καύσης (π.χ. από τα θερμαντικά σώματα κηροζίνης). Χρησιμοποιείται για τη συντήρηση του δέρματος και των υφασμάτων, για τη συντήρηση των ξύλων στα γεωργικά λιπάσματα, για την αντιμετώπιση ασθενειών των φυτών, ως αλγοκτόνο (θειικός χαλκός) για τον έλεγχο της ανάπτυξης αλγών και, τέλος, αποτελεί τον δραστικό παράγοντα στα υφαλοχρώματα που εφαρμόζονται σε πλοία και σκάφη. Οι ενώσεις του χαλκού που χρησιμοποιούνται στη γεωργία και συνήθως είναι διαλυτές στο νερό, είναι περισσότερο επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία.

Το δισθενές κατίον του χαλκού είναι η πιο σημαντική οξειδωτική κατάσταση του χαλκού. Γενικά, απαντάται στο νερό και όταν εισάγεται στο περιβάλλον, δεσμεύεται από ανόργανες και οργανικές ουσίες που υπάρχουν στο νερό, στο χώμα ή στο ίζημα. Οι μηχανισμοί της

συμπλοκοποίησης, της προσρόφησης και της κατακρήμνισης, ελέγχουν τη συγκέντρωση του ελεύθερου δισθενούς χαλκού στο νερό. Στα φυσικά νερά ο διαλυτός χαλκός απαντάται υπό τη μορφή ανθρακικών ενώσεων αντί ελεύθερων ενυδατωμένων δισθενών κατιόντων. Η συγκέντρωση του διαλυτού χαλκού στο νερό εξαρτάται από παραμέτρους όπως το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του νερού, την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} κ.α.), ανιόντων (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) καθώς και οργανικών και ανόργανων υποκατάστατων συμπλόκων. Για παράδειγμα, υψηλή σκληρότητα στο νερό μπορεί να προκαλέσει μειωμένη δέσμευση του χαλκού, αλλά και γενικότερα των μετάλλων, από τα φουλβικά οξέα λόγω μείωσης των διαθέσιμων θέσεων δέσμευσης. Στα ιζήματα δεσμεύεται από τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, στην άργιλο, και κυρίως από τα χουμικά οξέα στο οργανικό υλικό.

Ο φυσικά απαντώμενος χαλκός στο περιβάλλον, βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή, ως ελεύθερο μέταλλο καθώς και δεσμευμένος με άλλα στοιχεία σε χημικές ενώσεις που συνιστούν διάφορα ορυκτά. Οι περισσότερες ενώσεις του χαλκού εμφανίζονται με σθένος +1 και +2. Απαντάται σε πολλά ορυκτά όπως στον μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$), αζουρίτη ($2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$), χαλκοπυρίτη (CuFeS_2), Cu_2O , Cu_2S και Cu_5FeS_4 . Ο χαλκός εισάγεται στους υδάτινους αποδέκτες και από φυσικές πηγές (ηφαίστεια, αποδόμηση φυτών, πυρκαγιές δασών), από τη φυσική διάβρωση του χώματος και των πετρωμάτων, καθώς και λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (CCME, 1999c).

Ο χαλκός εκλύεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή του σωματιδιακού υλικού ή προσροφημένος σε σωματιδιακό υλικό. Ο χαλκός σε αυτή τη μορφή κατακρημνίζεται είτε στο νερό (λίμνες, ποτάμια, θάλασσες) είτε στο έδαφος. Στην υδάτινη στήλη, στα ιζήματα και στο χώμα, ο χαλκός προσροφάται στο οργανικό υλικό, στα ανθρακικά, στα υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου και στην άργιλο. Σε αρκετές περιπτώσεις στα ιζήματα, εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων προκύπτει μία συγκεκριμένη κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, παρά τη διαφορετική προέλευση και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους. Έτσι, ο χαλκός ανιχνεύεται κυρίως στο οργανικό υλικό, οπότε αυξάνοντας το περιεχόμενο των ιζημάτων σε οργανικό υλικό, μειώνεται η διαθεσιμότητά του διότι συγκρατείται ισχυρά στο ιζημα. Ο χαλκός είναι λιγότερο κινητικός σε σχέση με το κάδμιο, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο και η τοξικότητά του στα ιζήματα μετριάζεται και μειώνεται λόγω της δέσμευσής του στο οργανικό υλικό (Kirkelund et al., 2010).

Ο χαλκός είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την υγεία, την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό όλων των ζώντων οργανισμών διότι ενσωματώνεται σε αρκετά ένζυμα. Ωστόσο, η έκθεση σε υψηλότερες δόσεις μπορεί να είναι επιβλαβής. Ο χαλκός εισάγεται στο ανθρώπινο σώμα είτε κατά την πρόσληψη φαγητού ή νερού ή με εισπνοή σκόνης που περιέχει χαλκό π.χ. από εργαζόμενους σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας χαλκού. Μακροπρόθεσμη έκθεση σε σκόνη

χαλκού προκαλεί ενοχλήσεις στη μύτη, στο στόμα, στα μάτια, πονοκεφάλους, ναυτία και διάρροια. Η κατανάλωση νερού επιβαρυνμένου με χαλκό μπορεί να προκαλέσει ναυτία, εμετό ή διάρροια. Πρόσληψη πολύ υψηλών συγκεντρώσεων μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο συκώτι και στα νεφρά, ακόμα και θάνατο. Η ανεπάρκεια σε χαλκό μπορεί να προκαλέσει υποχρωμική αναιμία, λευκοπενία και οστεοπόρωση. Δεν είναι γνωστό εάν προκαλεί καρκίνο στον άνθρωπο, για αυτό ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) και η EPA δεν τον κατατάσσει ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο.

3.1.4 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο κοινά στοιχεία που απαντώνται στο φλοιό της Γης σε συγκεντρώσεις 20-200 ppm (κατά βάρος). Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο αλλά και τα φυτά (Kubova et al., 2008), όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να γίνει τοξικός. Ο ψευδάργυρος μετρίως βιοσυσσωρεύεται στους υδατικούς οργανισμούς, δεν συγκεντρώνεται στα φυτά και δεν βιομεγενθύνεται μέσω της τροφικής αλυσίδας. Η τοξικότητα του ψευδαργύρου στα ιζήματα μετριάζεται από την παρουσία διάφορων συστατικών των ιζημάτων, όπως για παράδειγμα του οργανικού υλικού και των θειούχων, όπου έχει βρεθεί ότι μπορούν να μειώσουν τη διαθεσιμότητα και την τοξικότητα του ψευδαργύρου (Sibley et al., 1996).

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία. Οι βασικότερες βιομηχανικές πηγές του ψευδαργύρου είναι τα χυτήρια, οι μεταλλευτικές δραστηριότητες, η επεξεργασία μεταλλευμάτων και οι εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ο μεταλλικός ψευδάργυρος μαζί με άλλα μέταλλα σχηματίζει κράματα όπως τον ορείχαλκο ή τον μπρούντζο. Μια κοινή εφαρμογή του ψευδαργύρου είναι κατά τη γαλβανοποίηση, όταν εφαρμόζεται ως επίστρωση στον χάλυβα και στον σίδηρο αλλά και σε άλλα μέταλλα ώστε να εμποδιστεί η διάβρωσή τους και ο σχηματισμός σκουριάς. Επιπλέον, ο ψευδάργυρος αποτελεί συστατικό σε αντιδιαβρωτικά χρώματα και στα ελαστικά. Τα οξειδία του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται στις λευκές μπογιές, στα κεραμικά, στην παρασκευή ελαστικού και σε άλλα προϊόντα. Οι ενώσεις του ψευδαργύρου, όπως ο χλωριούχος και ο θειικός ψευδάργυρος, χρησιμοποιούνται για τη συντήρηση του ξύλου. Τέλος, ο ψευδάργυρος αποτελεί συστατικό των λιπασμάτων (USPHS, 2005a).

Ο ψευδάργυρος εισέρχεται στον αέρα, στο νερό και στο χώμα λόγω φυσικών διεργασιών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι φυσικές εκπομπές του ψευδαργύρου και των ενώσεών του στον αέρα οφείλονται κυρίως σε αερομεταφορά σωματιδίων του χώματος, σε εκπομπές ηφαιστειών και σε πυρκαγιές δασών. Παρολαυτά, η μεγαλύτερη ποσότητα του ψευδαργύρου εισέρχεται στο περιβάλλον λόγω ανθρωπογενούς εκπομπής του ψευδαργύρου και των ενώσεών του στην ατμόσφαιρα από εξορυκτικές δραστηριότητες, κατά τον καθαρισμό μεταλλευμάτων μολύβδου και καδμίου, από εγκαταστάσεις παραγωγής ψευδαργύρου και χάλυβα, από χυτήρια,

και κατά την καύση αποβλήτων. Στον αέρα ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις κυρίως σε μορφή σωματιδίων λεπτής σκόνης. Ο ψευδάργυρος και οι ενώσεις του βρίσκονται σε αρκετούς βράχους και σε ανθρακικά ιζήματα. Η διάβρωση αυτών των υλικών οδηγεί στον σχηματισμό διαλυτών συστατικών και στη μεταφορά τους στην υδάτινη στήλη. Η διάβρωση λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί την είσοδο του 70% του ψευδαργύρου στο νερό από το χώμα, ενώ το υπόλοιπο 30% αποδίδεται σε γεωλογικές και φυσικές διεργασίες. Ωστόσο, επιτυγχάνεται, σε μεγάλο βαθμό διασπορά του ψευδαργύρου στο νερό, με αποτέλεσμα να είναι απίθανη η συσσώρευση της συγκέντρωσής του στο υδάτινο περιβάλλον. Ο ψευδάργυρος έχει την τάση να αντιδρά με όξινα, βασικά και ανόργανα συστατικά. Παρουσία οξέων, διαλύεται και σχηματίζεται ενυδατωμένο κατιόν δισθενούς ψευδαργύρου, ενώ παρουσία ισχυρών βάσεων σχηματίζονται ενώσεις με υδροξυλιόντα, ψευδαργυρικά ανιόντα.

Στα ιζήματα, ο ψευδάργυρος υποβάλλεται σε αντιδράσεις κατακρήμνισης-διαλυτοποίησης, συμπλοκοποίησης-διάσπασης, προσρόφησης-εκρόφησης. Παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στα σωματίδια και στα οξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου και στο οργανικό υλικό (Environment Canada, 1998a). Σε χαμηλότερες τιμές του pH, σε όξινα ιζήματα και χώματα, ο ψευδάργυρος είναι διαθέσιμος ως ελεύθερο ιόν, ενώ σε αλκαλικά χώματα, αλληλεπιδρά και δεσμεύεται από οργανικούς υποκαταστάτες συμπλόκων. Σε αρκετές περιπτώσεις στα ιζήματα, από εφαρμογή της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προκύπτει παρόμοια κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, παρά τη διαφορετική προέλευση και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους. Έτσι, ο ψευδάργυρος ανιχνεύεται στην ανταλλάξιμη και αναγώγιμη φάση αλλά κυρίως στην αναγώγιμη φάση (Piou et al., 2009). Στο χώμα και στα ιζήματα, μεταβολές στις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως μείωση της τιμής του pH, αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στην κατανομή του ψευδαργύρου που είναι δεσμευμένος με τα ανόργανα συστατικά και τα συστατικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως, και αύξηση της διαθεσιμότητάς του αυξάνοντας σημαντικά τα επίπεδα του διαλυτού ψευδαργύρου και την κινητικότητά του, παρουσιάζοντας παρόμοια συμπεριφορά με το κάδμιο. Έχει προκύψει από διάφορες δοκιμές έκπλυσης που έχουν εφαρμοστεί σε ιζήματα (Lions et al., 2007) ότι ο ψευδάργυρος και το κάδμιο παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο ψευδάργυρος δεν επηρεάζεται άμεσα από τις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, ωστόσο επηρεάζεται και μεταβάλλεται το σθένος και η δραστικότητα των ενώσεων και των υποκαταστατών που αντιδρούν με τον ψευδάργυρο. Η αναγωγική διαλυτοποίηση των (υδρο)οξειδίων του σιδήρου και μαγγανίου υπό υποοξικές και αναγωγικές συνθήκες, οδηγεί στην έκλυση του ψευδαργύρου στην υδάτινη φάση. Η διατήρηση αυτών των συνθηκών, παρουσία θειούχων ιόντων, οδηγεί σε ανακατανομή του ψευδαργύρου και στον σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων θειούχου ψευδαργύρου, περιορίζοντας την κινητικότητά του (USPHS, 2005a).

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο στοιχείο στον άνθρωπο και στα ζώα, για τη λειτουργία μεγάλου αριθμού ενζύμων. Η ανεπάρκεια σε ψευδάργυρο έχει συσχετισθεί με προβλήματα όπως τη δερματίτιδα, την ανορεξία, προβλήματα ανάπτυξης, δυσκολίας επούλωσης πληγών, μειωμένης αναπαραγωγικής ικανότητας και πνευματικής λειτουργίας. Η έκθεση στον ψευδάργυρο μπορεί να γίνει με την αναπνοή, τη διατροφή ή με επαφή με το δέρμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η δερματική έκθεση στον ψευδάργυρο και στις ενώσεις του δεν προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις. Δερματική έκθεση επιτυγχάνεται ακόμα και με τα αντηλιακά, τις κρέμες και τα αποσμητικά όπου περιέχεται στα συστατικά τους. Τα επίπεδα του ψευδαργύρου που προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία είναι πολύ υψηλότερα από την προτεινόμενη επιτρεπόμενη ποσότητα πρόσληψης, 11 mg/day για τον άντρα και 8 mg/day για τη γυναίκα. Βραχυπρόθεσμη πρόσληψη μεγάλης ποσότητας ψευδαργύρου προκαλεί ναυτία και εμετό, ενώ η πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων για αρκετούς μήνες μπορεί να προκαλέσει αναιμία και βλάβη στο πάγκρεας. Σημαντική επίδραση προκαλούν οι ατμοί του ψευδαργύρου και των ενώσεών του, κυρίως του χλωριούχου ψευδαργύρου που είναι περισσότερο διαβρωτικός, προκαλώντας δύσπνοια, βήχα, οξεία πνευμονία, αλλά και το θάνατο σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) ταξινομεί τον ψευδάργυρο και τις ενώσεις του στην ομάδα Δ, δηλαδή δεν έχει ταξινομηθεί για την πρόκληση καρκίνου στον άνθρωπο.

3.1.5 Αρσενικό

Στο περιβάλλον το αρσενικό απαντάται σε πολλά σθένη και σε ανόργανες και οργανικές μορφές που έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι ανόργανες τρισθενείς του μορφές είναι περισσότερο τοξικές από τις πεντασθενείς. Στο γήινο φλοιό η μέση περιεκτικότητα σε αρσενικό είναι 3 ppm. Οι ροές αρσενικού στο περιβάλλον ελέγχονται από τα μετεωρολογικά φαινόμενα (π.χ. άνεμος, βροχή), τα γεωλογικά φαινόμενα (π.χ. διύλιση πετρωμάτων) και τις βιολογικές διεργασίες (π.χ. μεθυλίωση, βιοσυσσώρευση). Το αρσενικό είναι ένα ευαίσθητο στην οξειδοαναγωγή στοιχείο και η παρουσία, κατανομή, και κινητικότητά του εξαρτάται από την αλληλεπίδραση διάφορων γεωχημικών παραγόντων συμπεριλαμβανομένων των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, του pH, της μικροβιακής δραστηριότητας και της χημείας των υδάτων.

Στις φυσικές εκπομπές αρσενικού συμπεριλαμβάνονται εκπομπές που σχετίζονται με την γεωλογική παρουσία του αρσενικού, δηλαδή περιοχές με πλούσια ορυκτά σε αρσενικό, τα ηφαίστεια και η γεωθερμική δραστηριότητα. Έχει εκτιμηθεί ότι σχεδόν το 1/3 της παγκόσμιας ατμοσφαιρικής ροής αρσενικού είναι φυσικής προέλευσης. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα αποτελεί την πιο σημαντική φυσική πηγή αρσενικού. Στους γαιάνθρακες, το αρσενικό συναντάται κυρίως υπό την μορφή σουλφιδίων και έχει την τάση να συγκεντρώνεται στα πιο βαριά κλάσματα του πετρελαίου, όπως κατάλοιπα έλαια και άσφαλτος, και καθώς η καύση στερεών ορυκτών καυσίμων αποτελεί μια από τις βασικότερες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας στον

πλανήτη, την καθιστά μία από τις κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές έκλυσης αρσενικού στο περιβάλλον. Από την καύση ορυκτών καυσίμων απελευθερώνεται αρσενικό στην ατμόσφαιρα κυρίως υπό την μορφή τριοξειδίου του αρσενικού (As_2O_3), ενώ την καύση γαιανθράκων συνοδεύουν και στερεά κατάλοιπα (τέφρες) ιδιαίτερα πλούσια σε μεταλλικό περιεχόμενο. Το τριοξείδιο του αρσενικού, αλληλεπιδρώντας με βασικά οξείδια του αέρα, όπως οξείδια αλκαλικών γαιών, οδηγεί στον σχηματισμό αρσενικών ενώσεων που εν συνεχεία εναποτίθενται στα επιφανειακά χώματα. Από την άλλη, η διαχείριση των παραγόμενων τεφρών (π.χ. απόθεση, αξιοποίηση για παραγωγή τσιμέντου) μπορεί να προκαλέσει σημαντική ρύπανση των παρακείμενων περιοχών μέσω αερομεταφοράς των κόκκων τέφρας ή διεργασίες διύλισης στις αποθέσεις. Μερικές ακόμα διεργασίες που έχουν ως αποτέλεσμα την έκλυση του αρσενικού είναι οι διεργασίες κάτω από υψηλές θερμοκρασίες, όπως η αποτέφρωση αποβλήτων, η παραγωγή τσιμέντου και οι βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων. Επίσης, τα φυτοφάρμακα και τα ζιζανιοκτόνα-εντομοκτόνα, καθώς το 22% της παγκόσμιας παραγωγής αρσενικού αξιοποιείται στην παραγωγή γεωργικών φαρμάκων (UN, 2001).

Το αρσενικό εισέρχεται στο ανθρώπινο οργανισμό κυρίως με την εισπνοή και την πρόσληψη πόσιμου νερού και τροφίμων, ενώ η απορρόφησή του από το δέρμα είναι ελάχιστη. Η συνολική ημερήσια πρόσληψη αρσενικού από την τροφή και τα ροφήματα συνήθως κυμαίνεται από 20 μg /ημέρα έως 300 μg /ημέρα. Έκθεση του αναπνευστικού μπορεί να συνεισφέρει κατά προσέγγιση έως 10 μg /ημέρα σε έναν καπνιστή. Οι διαλυτές ανόργανες μορφές του αρσενικού είναι άκρως τοξικές και η λήψη μεγάλων δόσεων οδηγεί σε οξεία δηλητηρίαση με άμεσες επιπτώσεις στην λειτουργία του γαστρεντερικού (εμετοί, κοιλιακοί και οισοφαγικοί πόνοι, αιματώδης διάρροια), καρδιαγγειακού και νευρικού συστήματος που συμβάλλουν τελικώς στον θάνατο. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν συνδέσει την μακροχρόνια έκθεση σε αρσενικό από την πρόσληψη πόσιμου νερού με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του δέρματος, πνευμόνων, ουροδόχου κύστης και νεφρών, καθώς και την πρόκληση δερματικών παθήσεων, όπως υπερκεράτωση (πάχυνση & σκλήρυνση του δέρματος) των πελμάτων και των παλαμών, χρωματικές ανωμαλίες υπό την μορφή κηλίδων του δέρματος. Στα πρώτα συμπτώματα της χρόνιας δηλητηρίασης συγκαταλέγονται οι δερματικές αλλοιώσεις, ενώ η πιθανότητα ανάπτυξης διάφορων μορφών καρκίνου συντελείται σε βάθος χρόνου έκθεσης που υπερβαίνει τα 10 χρόνια.

3.1.6 Κάδμιο

Το κάδμιο είναι ένα στοιχείο που εμφανίζεται φυσικά στο γήινο φλοιό. Το κάδμιο δεν είναι συνήθως παρόν στο περιβάλλον σαν καθαρό μέταλλο, αλλά σαν μέταλλευμα ενωμένο με άλλα στοιχεία όπως το οξυγόνο (οξείδιο του καδμίου), το χλώριο (χλωριούχο κάδμιο) ή το θείο (θειικό κάδμιο, σουλφίδιο καδμίου). Το κάδμιο είναι συχνότερα παρόν στη φύση σαν σύνθετο οξείδιο, σουλφίδια και ανθρακικά άλατα με ψευδάργυρο, μόλυβδο και μεταλλεύματα χαλκού. Είναι

σπάνια παρόν σε μεγάλες ποσότητες με τη μορφή χλωριδίων ή θεικών αλάτων. Το κάδμιο είναι πιο ασταθές μέταλλο σε σχέση με τον ψευδάργυρο ή τον μόλυβδο, και η διαλυτότητά του επηρεάζεται σημαντικά από το pH, αλλά και από τη χημική του μορφή. Το κάδμιο, το ανθρακικό κάδμιο και τα οξείδια του καδμίου είναι αδιάλυτα στο νερό. Το χλωριούχο κάδμιο και το θειικό κάδμιο είναι διαλυτά στο νερό. Συνεπώς, αυξημένες συγκεντρώσεις χλωριόντων οδηγούν στον σχηματισμό ενώσεων με τα χλωριόντα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση του καδμίου στο ίζημα και να αυξάνεται η συγκέντρωσή του στο διάλυμα, αυξάνοντας την κινητικότητα του.

Οι μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου χρησιμοποιούνται ως υποπροϊόντα κατά τη διάρκεια παραγωγής άλλων μετάλλων όπως ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος ή ο χαλκός. Το κάδμιο χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιομηχανία κυρίως στις μπαταρίες Ni-Cd, τις χρωστικές ουσίες, τα επιστρώματα μετάλλων, σταθεροποιητές πλαστικών και σε μερικά κράματα μετάλλων. Ανιχνεύεται στα φωσφορικά λιπάσματα ως πρόσμιξη του πετρώματος της αρχικής πηγής φωσφόρου, βρίσκεται σε λάδια μηχανών, σε λάστιχα αυτοκινήτων και σε ενώσεις ψευδαργύρου.

Το κάδμιο συσσωρεύεται στο επιφανειακό στρώμα των εδαφών, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε οργανική ουσία, όπου και συγκρατείται ισχυρά. Ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη συγκράτηση του καδμίου στα εδάφη είναι το pH, σε συνδυασμό με την οργανική ουσία και τα υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου. Έτσι, η συγκράτηση του καδμίου αυξάνεται σε αλκαλικές τιμές pH. Επίσης, τα εδάφη που περιέχουν ελεύθερο CaCO_3 μπορούν να συγκρατούν το κάδμιο και να μειώνουν τη βιοδιαθεσιμότητά του. Ακόμη, το κάδμιο σχηματίζει πολύ σταθερά ευδιάλυτα σύμπλοκα με τα Cl^- και έχει παρατηρηθεί μείωση της συγκράτησης του καδμίου στα εδάφη και κατά συνέπεια αύξηση της βιοδιαθεσιμότητάς του με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων υδατοδιαλυτών Cl^- . Γενικά, το κάδμιο τείνει να είναι το πιο ευκίνητο στοιχείο στα εδάφη και επομένως το πιο διαθέσιμο για τα φυτά, σε σχέση με τα άλλα βαρέα μέταλλα. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση του καδμίου από τα φυτά είναι η ολική συγκέντρωσή του στα εδάφη και το pH. Έχει βρεθεί ότι η συγκέντρωση του καδμίου στα φυτά συσχετίζεται θετικά με την ολική συγκέντρωσή του στα εδάφη και αρνητικά με το εδαφικό pH (Alloway B.J., 1995). Σε ανοξικό περιβάλλον, το κάδμιο και δεσμεύεται από το αδιάλυτο οργανικό υλικό και σχηματίζει ένωση θειούχου καδμίου (CdS) το οποίο έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά του.

Στην περίπτωση διεργασιών σε υψηλή θερμοκρασία, τα οξείδια, τα χλωριούχα και τα θειικά του καδμίου μπορεί να υπάρχουν στον αέρα ως σωματίδια ή ατμοί. Με αυτή τη μορφή μπορεί να μεταφερθεί σε αρκετά μεγάλη απόσταση και να κατακρημνιστεί πάνω στο χώμα και στις επιφάνειες των υδάτων. Πρόκειται για σταθερές ενώσεις που δεν υπόκεινται σε φωτοχημικές αντιδράσεις. Στο νερό, το κάδμιο βρίσκεται ως δισθενές κατιόν, υδροξείδιο του καδμίου και ανθρακικό κάδμιο. Κάποιες ενώσεις του καδμίου, όπως το θειούχο κάδμιο, το ανθρακικό κάδμιο

και το οξειδίο του καδμίου είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό. Οι διαλυτές μορφές του καδμίου μεταφέρονται στο νερό, ενώ οι αδιάλυτες μορφές κατακρημνίζονται και προσροφώνται στα ιζήματα. Τα χουμικά οξέα είναι το κύριο συστατικό του ιζήματος υπεύθυνο για την προσρόφηση του καδμίου. Το κάδμιο μπορεί να συμμετάσχει σε αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής και ανταλλαγής με τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις των αργιλικών ορυκτών.

Το κάδμιο μπορεί να προσληφθεί από την κατανάλωση φαγητού και νερού ή από εισπνοή. Δεν εισέρχεται στο σώμα μέσω του δέρματος. Πρόκειται για ένα στοιχείο το οποίο συσσωρεύεται στον οργανισμό, επηρεάζοντας ιδιαιτέρως τα νεφρά και το καρδιοαναπνευστικό σύστημα, το σπλήνα και τον θυρεοειδή αδένα. Σε περίπτωση ανεπάρκειας σιδήρου ή άλλων θρεπτικών από τη διατροφή, είναι μεγάλη η πιθανότητα πρόσληψης μεγαλύτερης ποσότητας καδμίου από τη διατροφή. Αντικαθιστά τον ψευδάργυρο, ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον οργανισμό, επηρεάζοντας διάφορες βιολογικές και φυσιολογικές αντιδράσεις. Η μεγαλύτερη ποσότητα του καδμίου που εισέρχεται στο σώμα μεταφέρεται στα νεφρά και στο συκώτι και μπορεί να παραμείνει εκεί για αρκετά χρόνια. Επιπλέον, το σώμα μπορεί και μετατρέψει το κάδμιο σε μορφή που είναι αβλαβή, αλλά σε περίπτωση πολύ μεγάλης ποσότητας καδμίου μπλοκάρεται η ικανότητα των νεφρών και του συκωτιού να μετατρέψουν το κάδμιο σε αβλαβή μορφή. Η έκθεση σε χαμηλά επίπεδα καδμίου για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να κάνει αδύναμα τα οστά με αποτέλεσμα να προκαλούνται εύκολα σπασίματα. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει το κάδμιο και τις ενώσεις του στην ομάδα 1 ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο.

3.1.7 Βάριο

Το βάριο είναι το 14ο αφθονότερο στοιχείο στο στερεό φλοιό της γης και είναι ένα από τα μεταλλικά χημικά στοιχεία που περιλαμβάνονται στην ομάδα, αλκαλική γη. Χημικώς το βάριο είναι πολύ δραστικό. Αντιδρά σχεδόν με όλα τα αμέταλλα, σχηματίζοντας συχνά δηλητηριώδεις ενώσεις. Συνδυάζεται με άλλες χημικές ουσίες, όπως το θείο ή ο άνθρακας και το οξυγόνο, για να σχηματίσει ενώσεις βαρίου. Με το οξυγόνο σχηματίζει το οξειδίο BaO , με το νερό δίνει το υδροξειδίο Ba(OH)_2 , που είναι ισχυρή βάση. Διαλυμένο σε ανόργανα οξέα, αποβάλλει υδρογόνο και δίνει τα αντίστοιχα άλατα BaCl_2 , BaCO_3 , BaSO_4 , $\text{Ba(NO}_3)_2$, εκ των οποίων το θεικό και το ανθρακικό είναι αδιάλυτα στο νερό. Για να μην οξειδώνεται στον αέρα, το μεταλλικό βάριο φυλάσσεται, συνήθως εντός στεγανών δοχείων, υπό στρώμα ορυκτέλαιου. Το βάριο δεν δεσμεύεται στα περισσότερα εδάφη και μπορεί να μεταναστεύσει στο υπόγειο νερό. Έχει χαμηλή τάση να συσσωρεύεται στην υδρόβια ζωή.

Οι πηγές του βαρίου είναι φυσικές και ανθρωπογενείς. Η ρύπανση βαρίου μπορεί να προέλθει από φυσικές πηγές ή μπορεί να εισέλθει στον υδροφόρο ορίζοντα μέσω βιομηχανικών αποβλήτων. Η ατμοσφαιρική ρύπανση από βάριο οφείλεται στη διαδικασία μεταλλείας και από

την καύση άνθρακα και πετρελαίου. Το μετάλλευμα θειικού άλατος βαρίου εξάγεται και χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία. Το θειικό άλας βαρίου χρησιμοποιείται στη κατασκευή χρωμάτων, ως λευκή χρωστική ουσία, τούβλων, κεραμιδιών, γυαλιού και λάστιχων. Επίσης ως στοιχείο μεγάλου σχετικά ατομικού βάρους χρησιμοποιείται ενίοτε για την προστασία από της ακτινοβολίες γ. Μερικές ενώσεις βαρίου, όπως το ανθρακικό άλας βαρίου, το χλωρίδιο βαρίου και το υδροξείδιο βαρίου, χρησιμοποιούνται στη παραγωγή εντομοκτόνων, φυτοφαρμάκων, ως πρόσθετες ουσίες πετρελαίου και καύσιμων. Επίσης, το χλωρίδιο βαρίου χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό νερού. Το νιτρικό βάριο, λόγω του πράσινου χρώματος του φωτός που εκπέμπει πυρακτωμένο, αποτελεί συστατικό μερικών πυροτεχνικών μιγμάτων.

Το βάριο εισάγεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής, των τροφίμων ή του νερού, όταν αυτά είναι μολυσμένα με βάριο. Μπορεί επίσης να εισαχθεί στο σώμα σε μικρή έκταση με την άμεση επαφή του δέρματος με τις ενώσεις βαρίου. Το εισπνεόμενο βάριο φαίνεται να εισάγεται στην κυκλοφορία του αίματος πολύ εύκολα. Μερικές ενώσεις βαρίου, όπως το χλωρίδιο βαρίου, μπορεί να εισαχθούν στο σώμα μέσω του δέρματος, αλλά αυτό είναι πολύ σπάνιο και εμφανίζεται συνήθως στα βιομηχανικά ατυχήματα, στα εργοστάσια που κατασκευάζουν ή χρησιμοποιούν ενώσεις βαρίου. Η μεγαλύτερη ποσότητα βαρίου που παραμένει στο σώμα συσσωρεύεται στα κόκαλα και στα δόντια. Το βάριο είναι ένα ιχνοστοιχείο που έχει επιπτώσεις στη λειτουργία του θυρεοειδούς αδένος, μπορεί να προκαλέσει αυξημένη πίεση αίματος, ζημιά νεύρων ή καρδιαγγειακή πάθηση, δυσκολία στην αναπνοή, ενόχληση στομάχου, αδυναμία μυών, διόγκωση του εγκεφάλου και ζημιά του συκωτιού και των νεφρών. Η λήψη πολύ μεγάλων ποσών ενώσεων βαρίου που είναι υδροδιαλυτές μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στον καρδιακό ρυθμό, παραλύσεις και σε μερικές περιπτώσεις ακόμη και το θάνατο. Η έκθεση στα καρδιαγγειακά τοξικά προϊόντα μπορεί να συμβάλει σε ποικίλες ασθένειες, συμπεριλαμβανομένης υπέρτασης, σκλήρυνσης αρτηριών, καρδιακή αρρυθμία και στεφανιαία ισχαιμία.

3.1.8 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι μη απαραίτητο ιχνοστοιχείο όπου σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικός για τους υδρόβιους οργανισμούς. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου είναι πιο τοξικές στους υδρόβιους οργανισμούς από ότι είναι οι ανόργανες ενώσεις του. Ο μόλυβδος σπανίως βρίσκεται στη φύση στη στοιχειακή του μορφή (Pb^0). Συνήθως βρίσκεται ως ιόν, μονοσθενές (Pb^+), δισθενές (Pb^{2+}) που αποτελεί και την πιο κοινή μορφή, και τετρασθενές (Pb^{4+}). Ο μεταλλικός μόλυβδος χρησιμοποιείται ευρέως εξαιτίας του χαμηλού σημείου ζέσεως και της ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση. Όταν εκτίθεται στον αέρα ή στο νερό, σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα από ενώσεις μολύβδου που προστατεύουν το μέταλλο από περαιτέρω προσβολή. Ο μόλυβδος διαμορφώνεται, σχηματοποιείται εύκολα και συνδυάζεται με άλλα μέταλλα για τον σχηματισμό κραμάτων. Τα ιζήματα αποτελούν σημαντικές περιοχές έκθεσης των

μικροοργανισμών στον μόλυβδο. Η προσρόφηση του μολύβδου στο οργανικό υλικό, στην άργιλο, η συγκαταβύθιση και η ρόφηση στα (υδρο)οξείδια του σιδήρου και στα οξείδια του μαγγανίου, αυξάνονται με την αύξηση της τιμής του pH. Ο μόλυβδος βιοσυσσωρεύεται στα φυτά και στα ζώα αλλά δεν βιομεγενθύνεται στην τροφική αλυσίδα (USPHS, 2007).

Ο μόλυβδος και τα κράματά του, χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες, συσσωρευτές αυτοκινήτων, σφαίρες, πυρομαχικά, καλώδια, σε φύλλα θωράκισης ως προστατευτικό κάλυμμα, σε σωληνώσεις καθώς και στο υλικό συγκόλλησης στις ενώσεις των σωλήνων στα συστήματα υδροδότησης. Έτσι, μικρές ποσότητες μολύβδου μπορεί να μεταναστεύσουν από τις σωληνώσεις όταν το νερό είναι όξινο ή μαλακό. Επιπλέον, ενώσεις μολύβδου χρησιμοποιούνται σε βαφές και χρώματα, αν και έχει μειωθεί η χρήση τους τα τελευταία χρόνια, στην παραγωγή γυαλιού, κεραμικών και πλαστικών. Ο οξικός μόλυβδος αναφέρεται ως συστατικό σε υφαλοχρώματα και ο φωσφορικός μόλυβδος ως σταθεροποιητής σε πλαστικά. Ο τετραμεθυλομόλυβδος και ο τετρααιθυλομόλυβδος χρησιμοποιήθηκαν ως αντικροτικά πρόσθετα στη βενζίνη για την αύξηση των οκτανίων, αποτελώντας σημαντική πηγή ρύπανσης ανθρωπογενούς προέλευσης στην ατμόσφαιρα. Η ανίχνευση του μολύβδου στο χώμα αποδίδεται κυρίως στην παλαιότερη χρήση του μολύβδου στη βενζίνη, για αυτό και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις απαντώνται κοντά σε αυτοκινητόδρομους. Το αρσενικό του μολύβδου είχε χρησιμοποιηθεί ως ζιζανιοκτόνο και παρασιτοκτόνο στο παρελθόν, αλλά απαγορεύθηκε η χρήση του το 1988. Άλλες πηγές, αποτελούν τα ορυχεία, τα εργοστάσια, τα μεταλλουργία που φτιάχνουν ή χρησιμοποιούν μόλυβδο ή ενώσεις μολύβδου. Στην περίπτωση των ιζημάτων, πηγές του μολύβδου αποτελούν οι κατακρημνίσεις σκόνης που περιέχει μόλυβδο, τα απόβλητα βιομηχανιών που επεξεργάζονται μόλυβδο καθώς και τα ορυχεία (USPHS, 2007).

Γενικά, ο μόλυβδος στα πετρώματα σε κανονικές συνθήκες, δεν είναι διαθέσιμος αλλά γίνεται περισσότερο διαλυτός σε μετρίως όξινες συνθήκες. Συγκριτικά με άλλα μέταλλα (π.χ. χαλκό, ψευδάργυρο, κάδμιο, νικέλιο) και με άλλες φάσεις, ο μόλυβδος παρουσιάζει μεγάλη τάση να προσροφάται στα οξείδια, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μειωμένη κινητικότητα. Οι ανόργανες ενώσεις του μολύβδου (θειούχες, ανθρακικές και θεικές) είναι άφθονες στα ιζήματα αλλά έχουν μικρή διαλυτότητα στα φυσικά νερά. Όταν σε μαλακό νερό υπάρχουν θειικά ιόντα, τότε μειώνεται η συγκέντρωση του μολύβδου λόγω σχηματισμού θειικού μολύβδου, όπου λαμβάνει χώρα και για τιμές $pH < 5,4$. Όταν το $pH > 5,4$, ο ανθρακικός μόλυβδος που σχηματίζεται μειώνει την ποσότητα του διαλυτού μολύβδου. Ο διαλυτός μόλυβδος δεν επηρεάζεται σημαντικά από μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Υπό αναγωγικές συνθήκες, μετριάζεται η διαθεσιμότητά του διότι δεσμεύεται ισχυρά από τα θειούχα και το αδιάλυτο οργανικό υλικό, ενώ σε καλά οξειδωμένες συνθήκες ακινητοποιείται κατακρημνιζόμενος από οξείδια του σιδήρου.

Όταν ο μόλυβδος καταλήξει στο χώμα προσκολλάται ισχυρά στα σωματίδια και μπορεί να παραμείνει στο πάνω στρώμα του εδάφους για πολλά χρόνια, εκτός σε περίπτωση όξινης βροχής, όποτε τότε υπάρχει ο κίνδυνος να μεταφερθεί στα υπόγεια νερά. Η διαδρομή και η κατάληξη του μολύβδου στο χώμα επηρεάζεται από μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των ορυκτών, κατακρήμνισης των διαλυτών μορφών και σχηματισμού σχετικά σταθερών οργανομεταλλικών ενώσεων με το οργανικό υλικό του χώματος. Η κατανομή του μολύβδου στο χώμα επηρεάζεται από τις ιδιότητες του χώματος. Οι ιλύες, η άργιλος, τα οξειδία του σιδήρου και μαγγανίου και το οργανικό υλικό του χώματος έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύσουν ηλεκτροστατικά τα μέταλλα καθώς και χημικά (USPHS, 2007). Αν και ο μόλυβδος ροφάται ισχυρά από το οργανικό υλικό στο χώμα, παρολαυτά μπορεί να εισαχθεί στα επιφανειακά νερά λόγω διεργασιών διάβρωσης των επιβαρυνμένων με μόλυβδο σωματιδίων του χώματος.

Οι επιπτώσεις του μολύβδου είναι οι ίδιες είτε πρόκειται για εισπνεόμενος είτε για καταπόσιμος. Το ανθρώπινο σώμα δεν μετατρέπει τον μόλυβδο σε κάποια άλλη μορφή. Οι επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα των ενηλίκων και των παιδιών είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να προκαλέσει σημαντικές βλάβες στον εγκέφαλο και στα νεφρά, καθώς να επιφέρει και θάνατο. Έκθεση των παιδιών, ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα μολύβδου, μπορεί να επιδράσει στη νοητική και φυσιολογική ανάπτυξη του παιδιού. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει τον μόλυβδο στην ομάδα 2B, δηλαδή ενδεχομένως είναι καρκινογόνος για τον άνθρωπο. Οι μόνες ενώσεις του μολύβδου που διαπερνούν εύκολα το δέρμα είναι τα πρόσθετα τις βενζίνης. Όταν ο μόλυβδος εισαχθεί στο σώμα, μεταφέρεται μέσω του αίματος στους ιστούς και σε όργανα όπως το συκώτι, τα νεφρά, τους πνεύμονες, το μυαλό, τη σπλήνα, τους μύες και την καρδιά. Μόλις προσληφθεί και κατανεμηθεί στα όργανα, ο μόλυβδος που δεν αποθηκεύεται στα οστά, απομακρύνεται με τα ούρα. Από το σώμα ενός ενήλικα απομακρύνεται περίπου το 99% σε διάστημα μερικών βδομάδων αλλά στην περίπτωση των παιδιών απομακρύνεται μόλις το 32%. Τα παιδιά απορροφούν περίπου το 50% του καταπόσιμου μολύβδου. Μετά από μερικές εβδομάδες μεταφέρεται στα οστά και στα δόντια. Είναι δυνατόν, κάποια ποσότητα του μολύβδου να απομακρυνθεί από τα οστά και να μεταφερθεί στο αίμα και σε άλλα όργανα.

3.1.9 Υδράργυρος

Ο υδράργυρος είναι μη απαραίτητο ιχνοστοιχείο και σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικός στους υδρόβιους οργανισμούς. Απαντάται με τρία σθένη οξείδωσης: στοιχειακός ή μεταλλικός Hg (Hg^0), μονοσθενές ιόν υδραργύρου-mercurous ion- (Hg^{2+}), δισθενές ιόν υδραργύρου-mercuric ion- (Hg^{2+}). Ο ανόργανος και οργανικός υδράργυρος υπάρχουν στο περιβάλλον σε διάφορες μορφές. Οι ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου ή αλλιώς τα άλατα του υδραργύρου, σχηματίζονται όταν ο υδράργυρος αντιδράσει με στοιχεία όπως το χλώριο, το οξυγόνο ή το θείο (USPHS, 1999). Η πιο κοινή οργανική ένωση του υδραργύρου είναι ο μεθυλιωμένος υδράργυρος,

ένας από τους περισσότερο τοξικούς ρύπους στη βιόσφαιρα. Ο μεθυλιωμένος υδράργυρος είναι διαλυτός, και περισσότερο κινητικός και βιοδιαθέσιμος σε σχέση με τον ανόργανο. Γρήγορα εισάγεται στην υδάτινη τροφική αλυσίδα, όπου βιοσυσσωρεύεται και βιομεγενθύνεται.

Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται στην παρασκευή λαμπτήρων, συσσωρευτών, θερμομέτρων και μπαταριών, σε ηλεκτρικές συσκευές, σε χρώματα ως αντιμυκητιακός παράγοντας, στην παραγωγή χλωρίου και καυστικού νατρίου, στη βιομηχανία πολτού και χαρτιού. Απαντάται ως πρόσμιξη σε μεταλλεύματα και καύσιμα. Επίσης, ενώσεις υδραργύρου έχουν χρησιμοποιηθεί σε μυκητοκτόνα και σε υφαλοχρώματα. Ο υδράργυρος είναι ένα φυσικά απαντώμενο μέταλλο όπου εισέρχεται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της διάβρωσης των ορυκτών και των πετρωμάτων αλλά και λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Το 80% του υδραργύρου που εκλύεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι στοιχειακός υδράργυρος. Μικροοργανισμοί (βακτήρια, φυτοπλαγκτόν στους ωκεανούς και τα άλγη) μετατρέπουν τον ανόργανο υδράργυρο σε μεθυλιωμένο υδράργυρο. Ο μεθυλιωμένος υδράργυρος εισέρχεται στο νερό ή στο χώμα και παραμένει εκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, κυρίως όταν έχει προσκολληθεί σε μικρά σωματίδια στο χώμα ή στο νερό. Ο υδράργυρος εισάγεται και συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα. Ο ανόργανος υδράργυρος δεν συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα σε κανένα βαθμό. Η μορφή του υδραργύρου που συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα είναι ο μεθυλιωμένος υδράργυρος.

Τα ιζήματα αποτελούν σημαντική πηγή έκθεσης των υδάτινων οργανισμών στον υδράργυρο, διότι μια μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών ζει μέσα σε αυτά ή έρχονται σε επαφή με τα ιζήματα του πυθμένα. Η συμπεριφορά του υδραργύρου στα ιζήματα και η βιοδιαθεσιμότητά του εξαρτάται, όπως αναφέρεται και σε σχετικό υποκεφάλαιο γενικά για όλα τα μέταλλα, από αρκετές φυσικοχημικές παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένου του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της θερμοκρασίας. Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τον ρυθμό μεθυλίωσης και απομεθυλίωσης, κρίσιμες διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη και την κατανομή του υδραργύρου στα υδάτινα συστήματα. Επιπλέον, η γεωχημική σύνθεση των ιζημάτων (π.χ. το περιεχόμενο σε οργανικό υλικό, οξείδια μετάλλων, θειούχα, το μέγεθος σωματιδίων) καθώς και οι βιολογικοί παράγοντες (π.χ. κατάποση και ρυθμοί πρόσληψης) επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα του υδραργύρου. Κυρίαρχη διεργασία ελέγχου της κατανομής των ενώσεων του υδραργύρου στο περιβάλλον αποτελεί η ρόφηση των μη πτητικών μορφών του στο χώμα και στα σωματίδια του ιζήματος και η μικρή επαναιώρηση σωματιδίων από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη. Η διεργασία της ρόφησης έχει βρεθεί ότι σχετίζεται με το οργανικό υλικό που περιέχεται στο χώμα ή στο ίζημα. Ο υδράργυρος ροφάται ισχυρά στο χουμικό υλικό του χώματος για τιμές pH μεγαλύτερες από 4. Αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων μειώνει την προσρόφηση του υδραργύρου με συνέπεια την αύξηση της διαθεσιμότητάς του. Ο ανόργανος υδράργυρος όταν βρίσκεται ροφημένος σε σωματιδιακό υλικό δεν είναι εύκολα εκροφήσιμος.

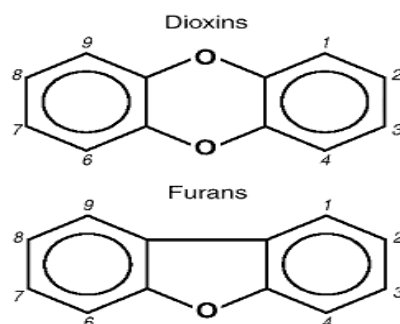
Στο ιζημα, ο υδράργυρος βρίσκεται κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό ή με τα θειούχα. Η μεγάλη τάση του υδραργύρου να προσροφάται στο οργανικό υλικό των σωματιδίων και των κολλοειδών, συντελεί στη μεταφορά του υδραργύρου από την υδάτινη στήλη προς το ιζημα του πυθμένα. Στα ανοξικά ιζήματα, ο υδράργυρος ενώνεται με τα διαθέσιμα θειούχα ώστε να σχηματιστεί θειούχος υδράργυρος (HgS), μία σταθερή ένωση υπό ανοξικές συνθήκες. Ο υδράργυρος που δεσμεύεται από το θείο είναι μη διαθέσιμος στους μικροοργανισμούς. Στα ιζήματα υπό οξειδωτικές συνθήκες, ο θειούχος υδράργυρος (HgS) οξειδώνεται προς θειικός, ο οποίος είναι περισσότερο διαλυτός, με αποτέλεσμα το υδραργυρικό ιόν είτε να γίνεται περισσότερο διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς είτε να δεσμεύεται από το οργανικό υλικό (π.χ. τα χουμικά και φουλβικά οξέα) των ιζημάτων (Environment Canada, 1997).

Ο άνθρωπος εκτίθεται στον υδράργυρο είτε με εισπνοή ρυπασμένου αέρα είτε με την κατάποση νερού ρυπασμένου με υδράργυρο ή φαγητού ή με επαφή. Ο μεταλλικός υδράργυρος δεν συσσωρεύεται στο σώμα. Μια μικρή ποσότητα παραμένει στο σώμα για αρκετό καιρό, βοδομάδες ή και μήνες, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα του μεταλλικού υδραργύρου αποβάλλεται από αυτό. Όμως, όταν γίνει εισπνοή ατμών υδραργύρου, τότε το μεγαλύτερο μέρος (80%) εισέρχεται στο αίμα μέσω των πνευμόνων και γρήγορα μεταφέρεται και συσσωρεύεται σε άλλα όργανα του σώματος όπως στον εγκέφαλο και τα νεφρά. Οι ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου όπως ο χλωριούχος υδράργυρος, δεν εξατμίζονται και εάν γίνει κατάποσή τους, σε ποσοστό μικρότερο από το 10% απορροφάται στη γαστρεντερική οδό. Το δέρμα μπορεί να αποτελέσει μια άλλη είσοδος του ανόργανου υδραργύρου στο σώμα. Ο ανόργανος υδράργυρος συσσωρεύεται κυρίως στα νεφρά και δεν εισέρχεται εύκολα στον εγκέφαλο, όπως οι ατμοί υδραργύρου. Ο μεθυλιωμένος υδράργυρος είναι η μορφή του υδραργύρου που απορροφάται πιο εύκολα από τη γαστρεντερική οδό (95% απορρόφηση). Προέρχεται κυρίως από ρυπασμένα ψάρια μεγάλου μεγέθους. Οι οργανικές ενώσεις του υδραργύρου εξατμίζονται με αργό ρυθμό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και οι ατμοί εισάγονται εύκολα στο σώμα λόγω της εισπνοής τους. Μόλις ο οργανικός υδράργυρος βρεθεί στο αίμα, μεταφέρεται γρήγορα στους ιστούς και εισέρχεται στον εγκέφαλο (USPHS, 1999).

Ο υδράργυρος είναι νευροτοξική ουσία. Προκαλεί μόνιμες βλάβες στον εγκέφαλο και στα νεφρά όπου συσσωρεύεται. Οι ατμοί του μεταλλικού υδραργύρου ή ο οργανικός υδράργυρος επιδρούν σε διάφορες περιοχές του εγκεφάλου και των σχετικών λειτουργιών προκαλώντας συμπτώματα συμπεριλαμβανομένου αλλαγής στην όραση, την κώφωση, την απώλεια αίσθησης, μνήμης, και συντονισμού μυών (USPHS, 1999). Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC), κατατάσσει τον υδράργυρο και τις ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου στην ομάδα 3, δηλαδή, ότι υπάρχουν ανεπαρκή στοιχεία για να ταξινομηθούν ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο, ενώ ο μεθυλιωμένος υδράργυρος κατατάσσεται στην ομάδα 2B, δηλαδή πιθανόν είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο.

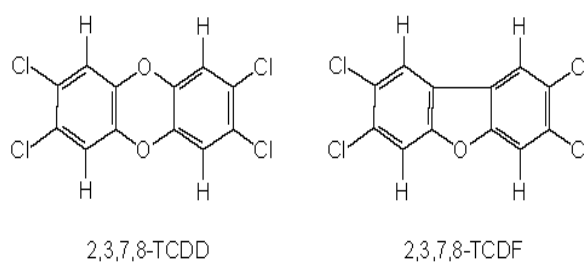
3.2 Πολυχλωριωμένες Διβένζο-π-Διοξίνες και Φουράνια, Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια

Με τον όρο «διοξίνες» αποδίδεται μια ομάδα χημικών συστατικών, η οποία αποτελείται από 75 διοξίνες τύπου PCDD (πολυχλωριωμένες διβένζο-διοξίνες), 135 φουράνια τύπου PCDF (πολυχλωριωμένα διβένζο- φουράνια) και 230 διοξίνες τύπου PCB (πολυχλωριωμένα διφαινύλια). Οι διοξίνες και τα φουράνια κατατάσσονται χημικά στους αλογονομένους υδρογονάνθρακες. Είναι τρικυκλικές αρωματικές ενώσεις, αποτελούμενες από δύο βενζολικούς δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους είτε με δύο άτομα οξυγόνου στην περίπτωση των διοξινών, είτε με ένα, στην περίπτωση των φουρανίων. Όλες περιέχουν στο μόριό τους άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και χλώριο, διαφέρουν δε η μια από την άλλη λόγω της θέσης και του αριθμού των χλωρίων τα οποία είναι στο μόριό τους. Από αυτές, υψηλή τοξικότητα παρουσιάζουν 17 ενώσεις (7 διοξίνες και 10 φουράνια), οι οποίες χαρακτηρίζονται από την παρουσία μορίων χλωρίου στις θέσεις 2,3,7 και 8, ενώ τη μεγαλύτερη τοξικότητα παρουσιάζει η 2,3,7,8- τετραχλωροδιβένζο-π-διοξίνη (TCDD). Επειδή η ικανότητα των διαφόρων μελών της οικογένειας των διοξινών να επάγουν τοξικές επιδράσεις ποικίλει, έχει καθιερωθεί η συνολική, βιολογικά σημαντική, ποσότητα των διοξινών σε κάποιο δείγμα να εκφράζεται σαν το αριθμητικό άθροισμα των “τοξικολογικά ισοδύναμων ποσοτήτων” (TEQ) των επιμέρους ουσιών. Το TEQ κάθε ουσίας είναι το γινόμενο της ποσότητάς της στο συγκεκριμένο δείγμα επί τον “συντελεστή τοξικής ισοδυναμίας” (TEF), που ισούται με την τοξική της ισχύ σαν κλάσμα της 2,3,7,8-TCDD. Η 2,3,7,8-TCDD θεωρούμε ότι έχει τιμή TEF ίση με 1,0 διότι θεωρείται από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, ότι είναι η πλέον καρκινογόνος ουσία με τη μεγαλύτερη τοξικότητα. Στα ισομερή της δόθηκαν τιμές του TEF από 0,0001 έως 0,5, ανάλογα με τη συγγένεια των ισομερών με την παραπάνω διοξίνη. Το μόριο στο οποίο βασίζεται η δομή των πολυχλωριωμένων διβένζο-διοξινών και των πολυχλωριωμένων διβένζο- φουρανίων, έχει τη δομή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 9).



Εικόνα 9. Δομή του μορίου τύπου διβένζο-διοξίνης (PCDD) και διβένζο-φουρανίου (PCDF).

Αυτό το μόριο μπορεί να έχει υποκαταστάτες στο άτομο του άνθρακα, στις θέσεις 1 έως 9, από ένα έως οχτώ άτομα χλωρίου. Αυτό δίνει ένα σύνολο από 75 πιθανά χλωροπαράγωγα (PCDDs). Το πλέον διαδεδομένο και τοξικό παράγωγο είναι η 2,3,7,8- τετραχλωροδιβενζο-π-διοξίνη, η δομή της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 10. Το μόριο του διβενζοφουρανίου μπορεί να έχει, επίσης, υποκαταστάτες ατόμων χλωρίου στις θέσεις 1 έως 9 του ατόμου του άνθρακα, δίνοντας έτσι 135 δυνατά χλωριωμένα παράγωγα (PCDFs).



Εικόνα 10. Δομή της 2,3,7,8- τετραχλωροδιβενζο-π-διοξίνη (2,3,7,8-TCDD) και του 2,3,7,8- τετραχλωροδιβενζο-φουράνιου (2,3,7,8- TCDF).

Υπάρχουν περισσότερα PCDFs από ότι PCDDs, διότι το μοναδικό άτομο του οξυγόνου στα φουράνια τα καθιστά λιγότερο συμμετρικά από τις αντίστοιχες διοξίνες, και γι' αυτό το λόγο υπάρχουν περισσότεροι πιθανοί τύποι υποκατάστασης σ' αυτά.

3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Γενικά οι διοξίνες χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαμηλή τάση ατμών. Είναι εξαιρετικά ανθεκτικές στη χημική αποικοδόμηση κάτω από συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες και, λόγω και της υψηλής διαλυτότητας στα λίπη, έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται. Ενώνονται με ισχυρούς δεσμούς με στερεές ουσίες και μπορούν να μεταφερθούν σε μακρινές αποστάσεις, με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται ίχνη διοξινών ακόμα και σε μέρη στα οποία δεν υπάρχουν πηγές εκπομπής. Αυτές οι ιδιότητες, σε συνδυασμό με την τοξικότητα, κατατάσσουν και τις διοξίνες στους Παραμένοντες Οργανικούς Ρύπους, POPs (Persistent Organic Pollutants).

Οι πολυχλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες και τα πολυχλωριωμένα διβένζο-φουράνια είναι δύο σειρές τρικυκλικών ενώσεων με παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι διοξίνες και τα φουράνια είναι κρύσταλλοι ή άχρωμα στερεά με υψηλό σημείο τήξης και βρασμού. Είναι λιπόφιλες και ημιπτητικές οργανικές ενώσεις και παρουσιάζουν μεγάλη θερμική (μέχρι και 700 °C) και χημική σταθερότητα σε ακραίες οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες. Οι PCDDs και τα PCDFs προσροφώνται γρήγορα και ισχυρά στο έδαφος. Είναι ανθεκτικές στη φωτόλυση και στην υδρόλυση σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (Γκέκας Β., 2002).

3.2.2 Πηγές εκπομπής στο περιβάλλον

Οι διοξίνες και τα φουράνια δεν αποτελούν σκόπιμα προϊόντα αλλά παράγονται κατά τη διάρκεια διαφόρων διεργασιών, σε βιομηχανικό αλλά και σε ατομικό επίπεδο. Αποτελούν παραπροϊόντα της καύσης και της θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες, κάθε είδους σύνθετης οργανικής ύλης παρουσία χλωριωμένων ενώσεων. Έτσι, σχηματίζονται κατά την παραγωγή φυτοφαρμάκων, χρωστικών, χάρτου, στα διυλιστήρια και στη μεταλλουργία. Επίσης, σχηματίζονται κατά τη διάρκεια καύσης, κάθε είδους αποβλήτων (αστικά, βιομηχανικά, νοσοκομειακά), ξύλου (πυρκαγιές δασών) και κατά την αποτέφρωση πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs). Εκπομπή διοξινών έχει ανιχνευτεί στα καυσαέρια των αυτοκινήτων και στα καπναέρια από τις καμινάδες σπιτιών.

Σχετικά πρόσφατα, ως σημαντική πηγή σχηματισμού διοξινών, χαρακτηρίστηκε και η διαδικασία παραγωγής αερίου. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά την καύση λιθάνθρακα και κατά τη διάρκεια όλης της διαδικασίας παραγωγής αερίου σε μία βιομηχανική μονάδα (η παρουσία άνθρακα, χλωρίου, καταλυτών, υψηλές θερμοκρασίες) ευνοούν το σχηματισμό PCDDs και PCDFs. Η παραγωγή αερίου έχει μειωθεί σημαντικά τα τελευταία 25 χρόνια. Αν όμως αναλογιστούμε, πως για τις Ηνωμένες Πολιτείες η παραγωγή αερίου με θερμικές διεργασίες άνθρακα και κωκ αποτελούσε φτηνή πηγή αερίου για τους καταναλωτές για πάνω από 200 χρόνια, και λάβουμε υπόψη μας την υψηλή ανθεκτικότητα των διοξινών στην αποικοδόμηση, τότε είναι εμφανής η συμβολή αυτών των διεργασιών στην ρύπανση του περιβάλλοντος με διοξίνες (Walker W.J. et Huntley S.L., 1997).

Τον Φεβρουάριο του 1993 στα πλαίσια του 5^{ου} Ευρωπαϊκού Προγράμματος Αστυνόμευσης και Δράσης (5th European Program of Policy and Action), το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο έβαλε ως στόχο, για την προστασία του περιβάλλοντος και των ανθρώπων, τη μείωση των εκπομπών διοξινών μέχρι το 2005 κατά 90% από ότι ήταν το 1985. Στα πλαίσια αυτού του προγράμματος προσδιορίστηκαν οι σημαντικότερες πηγές εκπομπής διοξινών και διαπιστώθηκε πως κύρια πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας με διοξίνες στην Ευρώπη, είναι η αποτέφρωση αποβλήτων. Οι εκπομπές από εγκαταστάσεις πυράκτωσης σιδήρου, αποτελούν την δεύτερη πιο σημαντική πηγή διοξινών για το περιβάλλον, ενώ η κατάταξη των υπολοίπων πηγών εκπομπής με βάση τις ποσότητες διοξινών που εκπέμπονται ανά έτος έχει ως εξής: Οικιακή καύση ξύλου, καύση αποβλήτων νοσοκομείων, διεργασίες συντήρησης ξύλου, πυρκαγιές, επεξεργασία μετάλλων, καυσαέρια μέσων μεταφοράς. Ο κύριος όγκος διοξινών που εκπέμπεται καταλήγει στο χερσαίο περιβάλλον, καθώς έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν σταθερούς δεσμούς με στερεές ουσίες (Quass U. et al., 2000).

3.2.3 Περιβαλλοντική τύχη

Από τη στιγμή που απελευθερώνονται οι διοξίνες στο περιβάλλον, μεταφέρονται από τη μία φάση στην άλλη. Στην ατμόσφαιρα μπορούν να υπάρχουν στην αέρια φάση ή προσροφημένες σε στερεά σωματίδια, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι διοξίνες που είναι ενωμένες με σωματίδια μπορούν με ξηρή ή υγρή απόθεση να καταλήξουν στο υδάτινο και στο χερσαίο περιβάλλον, από τα πετρώματα μπορούν με έκπλυση να καταλήξουν σε υδάτινους αποδέκτες και εκεί να καταλήξουν στον πυθμένα, δημιουργώντας ισχυρούς δεσμούς με το ίζημα. Οι κύριες πηγές ρύπανσης με διοξίνες για υδάτινους αποδέκτες είναι η ξηρή και υγρή απόθεση και η απευθείας απόθεση βιομηχανικών αποβλήτων. Μετά την απόθεσή τους, οι διοξίνες μπορούν είτε να εξατμιστούν και να επιστρέψουν στην ατμόσφαιρα, να απορροφηθούν από τα πετρώματα του πυθμένα ή να βιοσυσσωρευτούν στους ζωντανούς οργανισμούς. Οι διοξίνες είναι εξαιρετικά λιπόφιλες, και έχουν την τάση να συσσωρεύονται στους λιπαρούς ιστούς των ψαριών, και να εισέρχονται έτσι και στην τροφική μας αλυσίδα, σε ότι αφορά το υδάτινο περιβάλλον. Οι μηχανισμοί με τους οποίους συγκεντρώνονται οι διοξίνες στα ψάρια είναι δύο, η απευθείας κατανάλωση χημικών (βιοσυγκέντρωση, bioconcentration), ενώ η εισαγωγή των διοξινών στα ψάρια μέσω της τροφικής τους αλυσίδας αναφέρεται ως βιοσυσσώρευση (bioaccumulation).

3.2.4 Τρόποι παραγωγής

Οι διοξίνες είναι γενικά σταθερές ενώσεις μέχρι τη θερμοκρασία των 750°C και καταστρέφονται πλήρως στους 850°C για διάρκεια καύσης 2 sec, ή στους 1000°C για διάρκεια καύσης 1 sec. Έχουν προταθεί τέσσερις δυνατοί τρόποι για να εξηγήσουν την παρουσία διοξινών και φουρανίων στις εκπομπές αποτεφρωτήρων:

- Οι διοξίνες και τα φουράνια είναι ήδη παρόντα στα εισερχόμενα απόβλητα στα οποία καταστρέφονται ημιτελώς ή μετασχηματίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης.
- Με σχηματισμό τους σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Τα PCDDs και PCDFs παράγονται από σχετικές χλωριωμένες οργανικές πρόδρομες ενώσεις (προ-διοξίνες) όπως τα PCBs, οι χλωριωμένες φαινόλες και τα χλωριωμένα βενζόλια. Οι πρόδρομες αυτές ενώσεις μπορούν να σχηματιστούν κατά τη διάρκεια της ελλιπούς καύσης και να συνενωθούν ετερογενώς και καταλυτικά στη μήτρα της τέφρας.
- Τα PCDDs και PCDFs σχηματίζονται από την πυρόλυση των χημικά άσχετων ενώσεων όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) ή άλλων χλωροανθράκων, ή από την καύση μη-χλωριωμένων οργανικών ουσιών όπως η κυτταρίνη και ο σωματιδιακός άνθρακας παρουσία ενώσεων, που είναι δότες χλωρίου οι οποίες είναι παρούσες στην τέφρα (Everaert K. et Baeyens J., 2002).

Οι παράγοντες που επιδρούν στο σχηματισμό των PCDDs και PCDFs στις θερμικές διεργασίες είναι:

- Ταχύτητες αερίων της πρώτης ζώνης που επηρεάζουν την παραγωγή σωματιδίων.
- Ροή αέρα για την καύση στην πρώτη ζώνη που καθορίζει την ταχύτητα αέρα και τη στοιχειομετρία.
- Θερμοκρασία της δεύτερης ζώνης που καθορίζει το επίπεδο καταστροφής των οργανικών.
- Σταθερότητα της θερμοκρασίας (χωρική και χρονική) στη δεύτερη ζώνη.
- Καθυστέρηση σωματιδίων σε θερμοκρασίες που ευνοούν το σχηματισμό των διοξινών-φουρανίων.
- Θερμοκρασία της συσκευής ελέγχου σωματιδίων που καθορίζει τη συμπύκνωση των PCDD/PCDF σε σωματίδια.
- Έλεγχος των λεπτών σωματιδίων που καθορίζει την ποσότητα των PCDD/PCDF σε σωματίδια που απομακρύνονται από τα απαέρια του σωλήνα.
- Ο χρόνος παραμονής που σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία καθορίζουν την αποδοτικότητα της καταστροφής των οργανικών ουσιών. Ισχύει ο γενικός κανόνας ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες απαιτούν τους πιο μικρούς χρόνους παραμονής των αέριων μορίων.

3.2.5 Τεχνικές ελέγχου παραγωγής

Η ΚΥΑ 22912/1117/2005 επιβάλλει ελάχιστη θερμοκρασία καύσης 850 °C και διάρκεια 2 sec τουλάχιστον, εάν η περιεκτικότητα σε αλογονούχες ενώσεις εκφρασμένες σε χλώριο είναι κάτω του 1%, ή εναλλακτικά 1100 °C και διάρκεια 2 sec τουλάχιστον, εάν η περιεκτικότητα στις ενώσεις αυτές υπερβαίνει το 1% και ανώτατο όριο εκπομπής διοξινών την τιμή των 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Τα κυριότερα πρωτογενή μέτρα για τον περιορισμό του σχηματισμού διοξινών κατά την αποτέφρωση είναι τα ακόλουθα :

- Κατάλληλη θερμοκρασία καύσης στον περιστροφικό κλίβανο και κατάλληλες συνθήκες καύσης για τη διασφάλιση της πλήρους καταστροφής των οργανικών ενώσεων. Οι σύγχρονοι κλίβανοι επιτυγχάνουν καλές συνθήκες ανάμιξης και εγγυώνται την καύση όλων των οργανικών ενώσεων.
- Παρακολούθηση και σταθεροποίηση των κρίσιμων παραμέτρων της παραγωγικής διαδικασίας, όπως η ομοιόμορφη μίξη των αποβλήτων, η τροφοδοσία καυσίμου, η κανονική δοσολογία και η περίσσεια οξυγόνου.
- Ταχεία ψύξη των απαερίων από τους 450 °C σε θερμοκρασίες μικρότερες από 200 °C.

Από τα παραπάνω πρωτογενή μέτρα, τα σημαντικότερα θεωρείται ότι είναι η ταχεία ψύξη των απαερίων στην κρίσιμη θερμοκρασιακή περιοχή (450 °C -200 °C) και η διατήρηση της θερμοκρασίας στα φίλτρα κατακράτησης σωματιδίων κάτω από 200 °C. Επισημαίνεται, ότι η γνώση για τα μέτρα μείωσης της εκπομπής διοξινών έχει αποκτηθεί κατά βάση από την αποτέφρωση αστικών και επικίνδυνων αποβλήτων, και έχει εκδοθεί σχετική έκθεση Καλύτερων

Διαθέσιμων Τεχνικών (BREFs) από τον οργανισμό IPPC/EE (European Commission-IPPC, 2006). Όπως αναφέρεται στην παραπάνω έκθεση, οι εγκαταστάσεις αποτέφρωσης αστικών αποβλήτων που διαθέτουν συστήματα ταχείας ψύξης των απαερίων (quick quench cooling), παρουσιάζουν κατά κανόνα μειωμένες εκπομπές διοξινών, και στις περιπτώσεις αυτές είναι δυνατόν να αποφεύγεται η εφαρμογή περαιτέρω τεχνικών κατακράτησης διοξινών.

Με βάση τα παραπάνω, για την εφαρμογή του μέτρου της ταχείας ψύξης απαερίων, η διάταξη ψύξης θα πρέπει να καλύπτει απαραίτητως το θερμοκρασιακό φάσμα 450 °C- 200 °C, και ο χρόνος παραμονής των απαερίων θα πρέπει να είναι της τάξης των μερικών δευτερολέπτων. Κατά την καύση προϊόντων που περιέχουν PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο) μπορούν να σχηματιστούν διοξίνες εξαιτίας του ατόμου του χλωρίου που υπάρχει στο βινυλοχλωρίδιο και των κατάλληλων συνθηκών αποτέφρωσης. Ένα μέτρο που μπορεί να ληφθεί για την πρόληψη της δημιουργίας διοξινών είναι η χρήση εναλλακτικών προϊόντων, τα οποία δεν περιέχουν PVC. Για τις μονάδες αποτέφρωσης που λειτουργούν σε διάφορες ευρωπαϊκές χώρες, οι εκπομπές διοξινών και φουρανίων δεν πρέπει να υπερβαίνουν το όριο των 0,1 ng TEQ/m³. Δεν υπάρχει όμως ανάλογο όριο στις τιμές διοξινών και φουρανίων στα στερεά απόβλητα, όπως είναι η υπολειμματική τέφρα, που οδηγούνται σε ειδικούς χώρους ταφής αποβλήτων.

3.2.6 Επιδράσεις στην υγεία

Ο μηχανισμός καρκινογένεσης που προκαλεί η διοξίνη δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως. Πάντως, δεν είναι γενοτοξική, δεν προκαλεί δηλαδή βλάβες στο DNA, οδηγώντας σε μεταλλάξεις, όπως τα περισσότερα καρκινογόνα. Η δράση της έγκειται σε παρατεταμένη απορρύθμιση της γονιδιακής έκφρασης, η οποία μέσω αλληπάλληλων αλληλεπιδράσεων μεταξύ δικτύων γονιδίων, οδηγεί σε μόνιμες κυτταρικές αλλοιώσεις. Έκθεση σε υψηλά επίπεδα διοξινών προκαλεί δερματικές παθήσεις, χλωρακμή, ενώ μπορεί να προκαλέσει και το θάνατο. Μακροχρόνια έκθεση έχει σαν αποτέλεσμα την συσσώρευση διοξινών στον ανθρώπινο οργανισμό με νευροαναπτυξιακές επιδράσεις, όπως αύξηση καταθλιπτικής συμπεριφοράς, υπερκινητικής συμπεριφοράς, μετάλλαξη των αντισωμάτων και πρόκληση δυσλειτουργιών στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Επίσης, είναι πιθανό να προκληθούν διαταραχές στο συκώτι, το έντερο και να αλλοιωθούν τα επίπεδα έκκρισης ορμονών όπως θυρεοειδούς, τεστοστερόνης και οιστρογόνου (Κυρτόπουλος Σ., 1999). Σε ορισμένα είδη ζώων, η 2,3,7,8 - TCDD είναι ιδιαίτερα επιβλαβής και μπορεί να προκαλέσει θάνατο ακόμη και μετά από μία έκθεση. Η έκθεση σε μικρότερα επίπεδα μπορεί να προκαλέσει μία ποικιλία επιπτώσεων στα ζώα, όπως απώλεια βάρους, βλάβη στο ήπαρ, διαταραχή στο ενδοκρινολογικό σύστημα και αποδυνάμωση του ανοσοποιητικού συστήματος.

3.3 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίου. Όλοι οι ΠΑΥ σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος βρίσκονται σε στερεά μορφή. Οι ΠΑΥ είναι οι λιγότερο πτητικοί από τους υδρογονάνθρακες και τα σημεία ζέσεώς τους είναι πολύ υψηλότερα από των n-αλκανίων με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Οι μεγάλες σχετικές μοριακές μάζες καθώς και η έλλειψη πολικών υποκατάστατων στα μόριά τους, τους καθιστά δυσδιάλυτους στο νερό. ΠΑΥ σχηματίζονται κάθε φορά που ουσίες με άνθρακα και υδρογόνο θερμαίνονται σε θερμοκρασίες πάνω από 700°C, όπως συμβαίνει κατά τις διαδικασίες πυρόλυσης ή ατελούς καύσης. Η συγκεκριμένη, κάθε φορά, θερμοκρασία επηρεάζει το μίγμα των ΠΑΥ που θα σχηματιστεί. Ο μηχανισμός (ή οι μηχανισμοί) σχηματισμού των ΠΑΥ κατά την ατελή καύση οργανικών υλών δεν έχει πλήρως ερμηνευθεί. Γενικά, πιστεύεται ότι πρόκειται για συνδυασμό δύο αντιδράσεων: πυρόλυσης και πυροσύνθεσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οργανικές ενώσεις διασπώνται, σε μικρότερα ασταθή προϊόντα (πυρόλυση). Αυτά τα προϊόντα, κυρίως δραστικές ρίζες με μικρό χρόνο ζωής, επανασυνδέονται, για να σχηματίσουν μεγαλύτερους και σχετικά σταθερότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (πυροσύνθεση) (Mastral A. M. et Callen M. S., 2000). Η καταλληλότερη περιοχή θερμοκρασιών για το σχηματισμό των ΠΑΥ είναι μεταξύ 660 και 740 °C. Καθώς οι διαδικασίες ατελούς καύσης ή πυρόλυσης είναι πολύ διαδεδομένες τόσο σε ανθρωπογενείς, όσο και σε φυσικές δραστηριότητες, οι ΠΑΥ ανιχνεύονται σε όλα τα περιβαλλοντικά συστήματα (ατμόσφαιρα, νερά, ιζήματα, έδαφος, βλάστηση, ζώντες οργανισμοί).

Οι ΠΑΥ εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Όσον αφορά τις ανθρωπογενείς πηγές ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα, αυτές μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: τις κινητές πηγές και τις σταθερές. Στις κινητές πηγές υπάγονται κυρίως τα μέσα μεταφοράς, δηλαδή τα βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα, τα τρένα, τα πλοία και τα αεροπλάνα, ενώ στις σταθερές υπάγονται διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, η καύση αποβλήτων, η οικιακή θέρμανση και γενικότερα όλες οι εγκαταστάσεις, όπου γίνεται καύση κάποιων καυσίμων, με σκοπό την παραγωγή ενέργειας. Η καύση των στερεών αποβλήτων, όπως κι αν γίνεται (φυσικά, τυχαία ή ελεγχόμενα), προκαλεί σημαντικές εκπομπές ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα. Το είδος των ενώσεων που εκπέμπονται εξαρτάται από τη φύση των αποβλήτων που καίγονται. Στην περίπτωση αποτέφρωσης σε εργοστάσιο αποτέφρωσης αποβλήτων, σημαντικό ρόλο για το είδος και την ποσότητα των εκπεμπόμενων ενώσεων, παίζουν επίσης, ο τύπος του αποτεφρωτήρα και οι συνθήκες καύσης. Στα αερολύματα των αποτεφρωτήρων βρίσκονται, κυρίως, οι πιο πτητικοί ΠΑΥ. Όταν χρησιμοποιούνται πύργοι καταιονισμού και ηλεκτροστατικά φίλτρα, παρατηρείται σημαντική κατακράτηση των ΠΑΥ. Κατά την αποτέφρωση σχηματίζονται, επίσης, ως στερεά απόβλητα, υπολείμματα τέφρας, τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες ΠΑΥ (Nikolaou K. et al., 1984). Φυσικές πηγές εκπομπής ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα είναι οι πυρκαγιές δασών, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η διαγένεση των ιζημάτων, η βιοαποσύνθεση διαφόρων ουσιών, κυρίως βιολογικών και η βιοσύνθεση των ΠΑΥ από βακτήρια. Πάντως, γενικά οι ποσότητες των ΠΑΥ, που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από φυσικές πηγές, είναι μικρότερες από αυτές, που εκπέμπονται από ανθρωπογενείς πηγές.

Η έκθεση των πειραματόζων σε ΠΑΥ συνδέεται με την εμφάνιση τοξικών δράσεων στο αναπαραγωγικό σύστημα, στο καρδιαγγειακό σύστημα, στο συκώτι, στο μυελό των οστών, με αναστολή της δράσης του ανοσοποιητικού συστήματος, αλλά κυρίως με πρόκληση καρκίνου. Οι άνθρωποι εκτίθενται στους ΠΑΥ μέσω της τροφής, της επιδερμίδας και της εισπνοής. Πολλές εκτιμήσεις της επικινδυνότητας για πρόκληση καρκίνου έχουν γίνει με βάση δεδομένα από πειραματόζωα και χορήγησης μέσω διαφόρων οδών. Για τους περισσότερους ΠΑΥ έχει αποδειχθεί ότι η θέση ανάπτυξης όγκου συνδέεται στενά με την οδό χορήγησης.

3.4 Παθογόνα και κυτταροτοξικές συνθέσεις

Τα παθογόνα σε μολυσματικά απόβλητα είναι πολύπλοκα μίγματα βακτηρίων, μυκητοβακτηρίων, παρασίτων, ιών, και μυκήτων. Κάτω από τις σφοδρές συνθήκες που επικρατούν σε έναν αποτεφρωτήρα, οι παθογόνοι οργανισμοί είναι αρκετά ευάλωτοι και καταστρέφονται εύκολα. Από έρευνες σε σύγχρονους αποτεφρωτήρες διαπιστώθηκε ότι δεν επιβιώνουν πάνω από τους 1100°F ($\approx 600^{\circ}\text{C}$). Παρόλα αυτά, παθογόνα που κυκλοφορούν γύρω από τον αποτεφρωτήρα είναι δυνατό να εισέλθουν στην καμινάδα, προσπερνώντας έτσι τη ζώνη καύσης, με αποτέλεσμα να επιβιώνουν. Τα παθογόνα αυτά πιθανώς να απελευθερώνονται στον αέρα κατά την προεπεξεργασία των αποβλήτων γύρω από τον αποτεφρωτήρα. Πρέπει να διασφαλίζεται ότι όλα τα διαφυγόντα αέρια εισέρχονται στο σύστημα αποτέφρωσης και διέρχονται τη ζώνη καύσης.

Οι κυτταροτοξικές συνθέσεις είναι ουσίες, οι οποίες γενικά χρησιμοποιούνται στη χημειοθεραπεία και είναι ιδιαίτερα τοξικές για τα κύτταρα. Εξαιτίας των ιδιαίτερα δριμύων κινδύνων που σχετίζονται με αυτές τις ουσίες, σκοπός της αποτέφρωσης είναι η πλήρης καταστροφή τους. Εφόσον πρόκειται για οργανικές συνθέσεις, οι τεχνικές ελέγχου είναι ίδιες με εκείνες για τα λοιπά οργανικά και τα παθογόνα. Για την αποτελεσματική καταστροφή των κυτταροτοξικών ουσιών απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης των 900°C.

3.5 Τοξικά αέρια

Ως τοξικά θεωρούνται τα αέρια των οξειδίων του αζώτου, θειικών οξειδίων, το υδροχλώριο, το μονοξείδιο του άνθρακα κ.ά. Τα ιατρικά απόβλητα περιέχουν τυπικά σε μικρές ποσότητες θείο, χλώριο και άζωτο. Σημαντικές ποσότητες θείου και χλωρίου μετατρέπονται σε SO_2 και HCl , αντίστοιχα, χωρίς κάποια εξάρτηση από τις συνθήκες καύσης. Για τον περιορισμό παραγωγής αυτών των οξέων είναι σημαντικό να απομακρύνονται πριν την καύση υλικά εμποτισμένα με θείο ή χλώριο. Ο σχηματισμός οξειδίων NO_x εξαρτάται από τη μέγιστη θερμοκρασία καύσης, το μίγμα καυσίμου-αέρα και τη στοιχειομετρία της κύριας ζώνης.

Μονοξείδιο του άνθρακα

Κατά την καύση, η μετατροπή του άνθρακα (C) σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), περνά από το ενδιάμεσο προϊόν της καύσης, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Για να μετατραπεί το CO σε CO₂ πρέπει να πληρούνται συγχρόνως περισσότερες προϋποθέσεις, δηλαδή να υπάρχει αρκετό οξυγόνο (O₂), να επικρατεί μία ελάχιστη θερμοκρασία περίπου 600⁰ C, και το CO να παραμένει σε αυτές τις συνθήκες ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Αν μία από τις ανωτέρω συνθήκες δεν πληρούται, τότε ένα μέρος του CO δε θα μεταβληθεί σε CO₂. Η αιμοσφαιρίνη του αίματος ενώνεται περίπου 240 φορές πιο εύκολα με το CO παρά με το O₂. Έτσι, αν ο αέρας που αναπνέουμε περιέχει CO, τότε ανάλογα με την ποσότητα του CO η αιμοσφαιρίνη μπορεί να έχει δεσμεύσει τόσο πολύ CO, ώστε το O₂, που φτάνει στους ιστούς μέσω της αιμοσφαιρίνης, να είναι λιγότερο από ότι είναι αναγκαίο μέχρι και καθόλου. Αποτέλεσμα είναι να εμποδίζεται η μεταφορά οξυγόνου στο αίμα και να προκαλείται δυσλειτουργία του κυκλοφοριακού συστήματος. Η τοξική επίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα γίνεται εμφανής σε όργανα και ιστούς που καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου, όπως ο πνεύμονας, η καρδιά, οι σκελετικοί μύες και τα αναπτυσσόμενα έμβρυα. Ανάλογο αποτέλεσμα αυτού, μπορεί να είναι πονοκέφαλος, ίλιγγος, κούραση, λιποθυμία, ασφυξία, μέχρι και ο θάνατος.

Οξείδια του αζώτου

Οξείδια του αζώτου σχηματίζονται όταν, το άζωτο των αποβλήτων ή το άζωτο του ατμοσφαιρικού αέρα, αντιδράσει με ένα ή και περισσότερα άτομα οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Το οξείδιο του αζώτου δημιουργείται με οξείδωση του ατμοσφαιρικού αέρα κατά τη διεργασία της καύσης ακαριαία, είτε με καταλύτη τη θερμοκρασία. Όταν ο αέρας θερμανθεί στους περίπου 1100⁰ C αντιδρούν το N₂ και το O₂ του, και ενώνονται σε μονοξείδιο του αζώτου (NO). Αν λοιπόν κατά τη διάρκεια της αποτέφρωσης επικρατούν θερμοκρασίες άνω των 1100⁰ C, τότε δημιουργείται από το N₂ και το O₂ του αέρα NO. Κύρια αρνητική ιδιότητα του είναι ότι, αν με την αναπνοή καταλήξει μέσω των πνευμόνων στο αίμα, ενώνεται πιο εύκολα από ότι το O₂ με την αιμοσφαιρίνη του αίματος, αλλά πολύ πιο δύσκολα από ότι το μονοξείδιο του άνθρακα CO. Το πρόβλημα με το NO είναι κυρίως, ότι σταδιακά μετατρέπεται όλο σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂) , το οποίο μπορεί να δημιουργήσει περισσότερα προβλήματα στο περιβάλλον. Τα προβλήματα, που μπορεί να δημιουργήσει το NO₂ στον άνθρωπο και στο περιβάλλον είναι:

- Ερεθισμό των ματιών και των αναπνευστικών οργάνων. Επειδή έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό, φτάνει όταν το εισπνέσει κάποιος μέχρι τα όργανα του κάτω αναπνευστικού συστήματος, δηλαδή τους βρόγχους και τους πνεύμονες. Εκεί διαλυόμενο στο υγρό που εκκρίνεται από τους βλεννογόνους δημιουργεί νιτρικό οξύ και μπορεί να τα προσβάλλει. Ιδιαίτερα κινδυνεύουν ασθματικοί και μικρά παιδιά.
- Είναι μία από τις κύριες αιτίες της δημιουργίας της «όξινης βροχής». Το NO₂ στην ατμόσφαιρα ενώνεται με τους υδρατμούς και σχηματίζεται νιτρικό οξύ, το οποίο, αν δεν

απορροφηθεί από επιφάνειες (κτίρια, βλάστηση κ.λπ.), απορροφάται από τις σταγόνες της βροχής καθιστώντας την βροχή «όξινη».

- Στην ατμόσφαιρα υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να παίζει ιδιαίτερο ρόλο κατά τον σχηματισμό της φωτοχημικής ρύπανσης.
- Σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προξενήσει «ευτροφία» του εδάφους, όπου πολλές φορές παρατηρούνται μεγάλες αλλαγές των συστημάτων χλωρίδας.

Διοξείδιο του θείου

Το διοξείδιο του θείου (SO_2) είναι ένας αρκετά τοξικός αέριος ρύπος για το φυσικό περιβάλλον. Το SO_2 είναι αποτέλεσμα της χρήσης ορυκτών καυσίμων με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο, καθώς και των εκπομπών ηφαιστειών. Με τη βελτίωση των καυσίμων (αποθείωση) οι εκπομπές SO_2 έχουν μειωθεί σημαντικά. Το SO_2 εκτός από τις επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου σε αστικές περιοχές με αυξημένη ατμοσφαιρική ρύπανση, προκαλεί βλάβες στις επιφάνειες των κτιρίων, και διαλυόμενο σε υδρατμούς δημιουργεί όξινη βροχή που καταστρέφει δασικές εκτάσεις και προκαλεί την αύξηση οξύτητας λιμνών με επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Όπως κατά την τέλεια καύση του C ενός καυσίμου προκύπτει CO_2 , έτσι και κατά την τέλεια καύση του S προκύπτει διοξείδιο του θείου (SO_2). Το SO_2 είναι ένα άχρωμο αέριο με οξεία οσμή. Αν λάβουμε υπόψη τόσο τις ποσότητες SO_2 που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, όσο και τις επιπτώσεις, που έχει το SO_2 τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον, τότε το SO_2 μπορεί να θεωρηθεί ως ο κυριότερος ρύπος στην ατμόσφαιρα. Οι κυριότερες επιπτώσεις του SO_2 είναι:

- Λόγω της μεγάλης διαλυτότητάς του στο νερό (μεγαλύτερη από την διαλυτότητα του NO_2) διαλύεται στις εκκρίσεις των βλεννογόνων σχηματίζοντας το ελαφρύ θειώδες οξύ (H_2SO_3). Έτσι μπορεί να προσβάλλει του βλεννογόνους των ματιών και των οργάνων του άνω αναπνευστικού συστήματος, δηλαδή της μύτης, του στόματος, του λάρυγγα, της τραχείας και των πρωτευνόντων βρόγχων. Οι εξογκωμένοι βλεννογόνοι έχουν σαν συνέπεια την αύξηση της αντίστασης της ροής του αέρα που αναπνέουμε με αποτέλεσμα την δύσπνοια. Με τις εκκρίσεις των βλεννογόνων μπορεί να φτάσει μέχρι τα όργανα του κάτω αναπνευστικού, τους τερματικούς βρόγχους και πνεύμονες, έχοντας όμως μεταβληθεί στο ισχυρότερο, σε σχέση με το θειώδες, θειικό οξύ (H_2SO_4).
- Είναι μία από τις κύριες αιτίες της όξινης βροχής. Όξινη βροχή από SO_2 δημιουργείται με δύο τρόπους. Με τον ένα τρόπο το αέριο SO_2 αντιδρά, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, με άλλα αέρια σχηματίζοντας θειικό οξύ (H_2SO_4). Με τον άλλο τρόπο το αέριο SO_2 οξειδώνεται απ' ευθείας στις σταγόνες της βροχής σχηματίζοντας θειικό οξύ (H_2SO_4).
- Το SO_2 σε μικρή συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα προκαλεί ελάττωση της δραστηριότητας του μεταβολισμού των φυτών. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα φτάνει μέχρι και την νέκρωση των φύλλων των φυτών.

Χλώριο

Ορισμένα απόβλητα περιέχουν χλώριο (Cl_2), το οποίο συναντάμε στα καυσαέρια κυρίως σαν υδροχλώριο (HCl). Τόσο το Cl_2 , όσο και οι ενώσεις του, καταλήγουν με τα καυσαέρια στην ατμόσφαιρα, όπου σε αντίστοιχες δόσεις μπορούν να προξενήσουν προβλήματα τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον. Παραδείγματα τέτοιων προβλημάτων είναι:

- Επειδή διαλύονται εύκολα στο νερό, ενώνονται γρήγορα με τα υγρά των βλεννογόνων των οργάνων του ανωτέρου αναπνευστικού συστήματος, ερεθίζοντας τα και δημιουργώντας σπασμωδικό βήχα και βρογχική καταρροή. Μπορούν επίσης να δημιουργήσουν μόνιμα προβλήματα στους πνεύμονες.
- Το υδροχλώριο (HCl) είναι μία από τις αιτίες δημιουργίας της όξινης βροχής. Η σειρά σπουδαιότητας των ουσιών, που δημιουργούν την όξινη βροχή είναι: οξείδια του θείου, οξείδια του αζώτου και ενώσεις του χλωρίου.
- Τα φυτά αντιδρούν ιδιαίτερα ευαίσθητα στο χλώριο και τις ενώσεις του.
- Το χλώριο και οι ενώσεις του διαβρώνουν μέταλλα και ξεθωριάζουν βαφές.

Φθόριο

Ορισμένα απόβλητα περιέχουν φθόριο (F_2), το οποίο συναντάμε στα καυσαέρια κυρίως σαν υδροφθόριο (HF). Το HF καταλήγει με τα καυσαέρια στην ατμόσφαιρα, όπου μπορεί να προξενήσει προβλήματα τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον. Παραδείγματα τέτοιων προβλημάτων είναι:

- Το HF προξενεί στον άνθρωπο ερεθισμό των βλεννογόνων του αναπνευστικού συστήματος. Αν η επιβάρυνση του ανθρώπου με HF είναι χρόνια τότε, επειδή προξενεί διαταραχή στο μεταβολισμό του ασβεστίου, μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα οστά και στα δόντια.
- Η φθορίαση είναι μία ασθένεια των βοοειδών και άλλων μηρυκαστικών ζώων, που την αποκτούν, αν η τροφή τους για περισσότερο χρόνο περιέχει πολύ F_2 . Η φθορίαση εκδηλώνεται κυρίως με αλλαγή στα οστά, βλάβες στα δόντια και διαταραχή των κινήσεων.
- Τα φυτά παίρνουν HF κυρίως μέσω των φύλλων τους και πολύ λιγότερο μέσω της ρίζας τους. Επειδή το HF μεταφέρεται μέσα στα φυτά μόνο προς τα επάνω, τα πρώτα βλαβερά συμπτώματα παρουσιάζονται στις άκρες των φύλλων ή και των βελονών τους. Η ευαισθησία των φυτών στο φθόριο εξαρτάται από το είδος των φυτών.

Απορροφήσιμες αλογονούχες οργανικές ενώσεις

Οι απορροφήσιμες αλογονούχες οργανικές ενώσεις (Absorbable Organically bound halogens, AOX) είναι μία ομάδα οργανικών ενώσεων που περιέχουν στο μόριό τους φθόριο, χλώριο, βρώμιο ή ιώδιο. Οι πηγές των AOX είναι αρκετές. Υπάρχουν στη φύση και συγκεκριμένα στους ωκεανούς (οργανοχλωριωμένες ενώσεις), εκπέμπονται από τις πυρκαγιές των δασών, και προκύπτουν από τη δραστηριότητα ποικίλων μικροοργανισμών. Παράλληλα, παράγονται και από ανθρώπινες δραστηριότητες και χρησιμοποιούνται στην καθημερινή ζωή.

Χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες για την κατασκευή διαφόρων προϊόντων, ως απολυμαντικά, σε μεθόδους ασφαλείας και πυρόσβεσης, στην ηλεκτρονική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στις κατασκευές, στην τεχνολογία τροφίμων και αλλού. Επίσης, βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην ιατρική, ως συστατικά σε ορισμένες φαρμακευτικές ουσίες και στους μεταβολίτες τους, ως απολυμαντικά, κυρίως με παράγοντες χλωρίου, ή ως μέσο contrast στις ακτίνες X. Ο τοξικός τους χαρακτήρας συνδέεται με προβλήματα υγείας όπως ο καρκίνος, γενετικές ανωμαλίες και υπολειμματική εμβρυακή ανάπτυξη.

3.6 Υγρά απόβλητα αποτέφρωσης

Κατά την αποτέφρωση, νερό είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σε τέσσερα σημεία:

- Σβέση τέφρας ($0,1 \text{ m}^3$ νερού/ τόνο αποβλήτων)
- Ψύξη αερίων (2 m^3 νερού/ τόνο αποβλήτων)
- Πύργοι υγρής απορρόφησης (2 m^3 νερού / τόνο αποβλήτων)
- Σε μερικούς ηλεκτροστατικούς κατακρημνιστές για απομάκρυνση των σωματιδίων από τα σημεία συλλογής.

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν αιωρούμενα σωματίδια, όπως επίσης ανόργανα και οργανικά σε διάλυση. Το προϊόν των υγρών αποβλήτων της αποτεφρωτικής μονάδας είναι διαβρωτικό, και πριν την απόρριψη του στην αποχέτευση απαιτείται συχνά η επεξεργασία του. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι η καθίζηση και κατόπιν η ρύθμιση του pH.

3.7 Στερεά απόβλητα αποτέφρωσης

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις στο έδαφος έχουν σχέση με τη διάθεση των στερεών υπολειμμάτων της αποτέφρωσης. Τα στερεά κατάλοιπα από την αποτέφρωση διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- *Υπολειμματική τέφρα (bottom ash)*: το υλικό το οποίο συλλέγεται από τον πυθμένα του θαλάμου καύσης και αποτελείται κυρίως από αδρά άκαυστα υλικά και την υπολειμματική άκαυστη οργανική ύλη.
- *Εσχαρίσματα (grate siftings)*: τα σχετικά μικρού μεγέθους (ή λεπτόκοκκα) υλικά τα οποία διαπερνούν τη σχάρα και συλλέγονται στον πυθμένα του θαλάμου καύσης (συχνά μαζί με την υπολειμματική τέφρα σε περίπτωση απουσίας σχάρας). Μαζί η υπολειμματική τέφρα και τα εσχαρίσματα αντιστοιχούν στο 20-25% κατά βάρος των αρχικών αποβλήτων.
- *Τέφρα από το σύστημα ενεργειακής αξιοποίησης*: το υλικό το οποίο συλλέγεται από το τμήμα ενεργειακής αξιοποίησης, και το οποίο περιέχει το πιο αδρό κλάσμα της σωματιδιακής ύλης το οποίο μεταφέρεται από τα καυσάερια και αντιστοιχεί συνήθως σε 2-10% κατά βάρος των αρχικών αποβλήτων.

- *Ιπτάμενη τέφρα (fly ash)*: το λεπτόκοκκο ή λιγότερο αδρό κλάσμα της σωματιδιακής ύλης το οποίο απομακρύνεται πριν την όποια επεξεργασία των καυσαερίων, και αντιστοιχεί σε 1-3% κατά βάρος των αρχικών αποβλήτων.
- *Υπολείμματα από την επεξεργασία των καυσαερίων*: η σωματιδιακή ύλη η οποία συλλέγεται μετά την κατεργασία των όξινων αερίων της καύσης. Μπορεί να είναι σε στερεά ή υδαρή μορφή ανάλογα με την εφαρμοζόμενη επεξεργασία των όξινων καυσαερίων (ξηρή, υγρή ή ημίξηρη), και αντιστοιχεί σε 2-5% κατά βάρος των αρχικών αποβλήτων (Vehlow J. et al., 2007).

Όλες οι κατηγορίες υπολείμματος από τη θερμική επεξεργασία της αποτέφρωσης απαιτούν προσεκτική διαχείριση. Υψηλή είναι η συγκέντρωση των PCDD/PCDF στην τέφρα. Παθογόνα δεν παρατηρούνται γενικά στην τέφρα των αποτεφρωτήρων που λειτουργούν πάνω από τους 600 °C. Τα ανόργανα υλικά δεν καταστρέφονται κατά τη διεργασία της αποτέφρωσης, για το λόγο αυτό εφαρμόζονται τεχνικές ώστε να συγκρατηθούν τα τοξικά και καρκινογενή μέταλλα στην τέφρα. Αυτό επιτυγχάνεται διατηρώντας τις ελάχιστες θερμοκρασίες στον πρωταρχικό θάλαμο καύσης. Από την άλλη πλευρά, τα περισσότερα ραδιενεργά υλικά είναι εύτηκτα και αεριοποιούνται κατά την αποτέφρωση. Διαλύονται από τον αέρα της καύσης και εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, αν δεν απομακρυνθούν αποτελεσματικά.

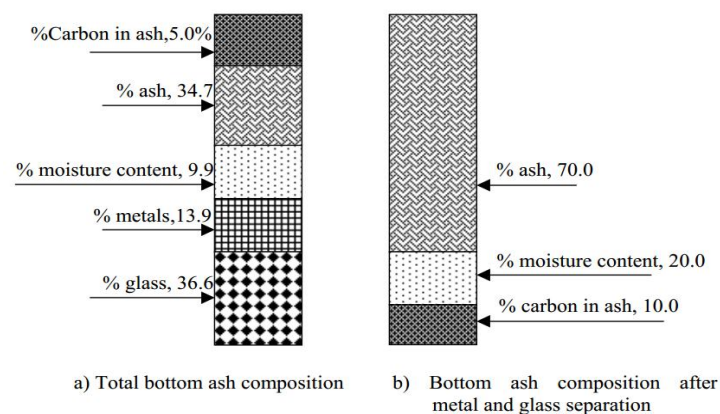
Η διάθεση σε χώρο ταφής πρέπει να λαμβάνει υπόψη την εκπλυσιμότητα των διαφόρων συστατικών που περιέχουν τα υπολείμματα αυτά. Κατά τη σύγκριση με αδρανή υλικά, τα παρακάτω συστατικά μπορούν να θεωρηθούν «κρίσιμα» για την συμπεριφορά της υπολειμματικής τέφρας: Zn, Ba, Cu, Pb, Mn, Cr, Ni, χλωρίοντα και θειικά. Η μείωση μάζας και όγκου κατά την αποτέφρωση, οδηγεί σε «εμπλουτισμό» των στερεών υπολειμμάτων σε βαρέα μέταλλα. Από τα στοιχεία μέχρι τώρα, προκύπτει ότι, οι τέφρες από τον καθαρισμό των αερίων και η σκόνη από τα φίλτρα, περιέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων και στοιχείων όπως As, Cd, και Hg, με εξαίρεση τον λιθοφιλικό χαλκό (Cu). Επίσης, η υπολειμματική τέφρα ή τέφρα πυθμένα, περιέχει μικρότερες ποσότητες φουρανίων, διοξινών και άλλων οργανικών ενώσεων. Το επίπεδο διοξινών και φουρανίων κυμαίνεται από ppt έως ppb. Η ιπτάμενη τέφρα περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, διαλυτών αλάτων, οργανικών, καθώς και την υψηλότερη περιεκτικότητα από όλα τα κατάλοιπα σε χλωριωμένες οργανικές ενώσεις. Σε ανάπτυξη βρίσκεται τεχνολογία αδρανοποίησης της ιπτάμενης (πηκτηκής) τέφρας, η οποία θεωρείται επικίνδυνο απόβλητο, που τη μετατρέπει σε υλικό χρήσιμο για οδοποιία, δομικές εφαρμογές κλπ. Η χρήση της υπολειμματικής τέφρας στην οδοποιία και οδοστρωσία είναι πολύ συνηθισμένη στην Ευρώπη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ ΤΕΦΡΑ

4.1 Χαρακτηριστικά υπολειμματικής τέφρας

Η υπολειμματική τέφρα, ή τέφρα πυθμένα ενός αποτεφρωτήρα αποτελεί ένα ιδιαίτερα ετερογενές μείγμα έκκαυσης αποτελούμενο από σκωρία, σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα, κεραμικά υλικά, γυαλί, άλλες μη εύφλεκτες και υπολειμματικές οργανικές ουσίες (Chimenes J.M. et al., 1999; Pfrang-Stotz G. et al., 2000). Όπως προαναφέρθηκε, ως υπολειμματική τέφρα, ορίζεται το παραπροϊόν της αποτέφρωσης αποβλήτων το οποίο συγκεντρώνεται στον πυθμένα του θαλάμου καύσης. Κυρίως αποτελείται από αδρανή άκαυστα υλικά και από υπολειμματική άκαυστη οργανική ύλη. Η υπολειμματική τέφρα είναι χονδροειδής, με μέγεθος κόκκων που εκτείνονται από ψιλή άμμο έως μεγάλου χαλικιού. Για τον λόγο, αυτό η υπολειμματική τέφρα καθιζάνει και δεν μπορεί να μεταφερθεί στα απαέρια της καύσης. Η επιφάνεια αυτής της μορφής τέφρας, είναι πορώδης και το χρώμα της συνήθως μαύρο.

Από δειγματοληψία τέφρας πυθμένα από εγκαταστάσεις αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων στη Νέα Υόρκη, μετά την ανάλυση της σύνθεσης της υπολειμματικής τέφρας, διαπιστώθηκε ότι αποτελείται από: διοξείδιο του άνθρακα κατά 5%, τέφρα κατά 34,7%, έχει περιεκτικότητα σε υγρασία 9,9%, από γυαλί κατά 36,6% και από μέταλλα κατά 13,9%. Μετά τον διαχωρισμό των ογκωδών αντικειμένων, όπως τα μέταλλα και το γυαλί, η σύνθεση της υπολειμματικής τέφρας τελικά αποτελείται από: άνθρακα κατά 10%, τέφρα κατά 70% και περιεκτικότητα σε υγρασία κατά 20%, όπως προκύπτει και από το Διάγραμμα 6.



Διάγραμμα 6. Σύγκριση της α) συνολικής υπολειμματικής τέφρας και β) υπολειμματικής τέφρας μετά από διαχωρισμό μετάλλου και γυαλιού (Hasselriis and Consantine, 1992)

Η υπολειμματική τέφρα αντιπροσωπεύει περίπου το 75-90% της συνολικής ποσότητας της τέφρας που παράγεται από τους αποτεφρωτήρες ιατρικών αποβλήτων, ενώ η ιπτάμενη τέφρα αντιπροσωπεύει το 2-3% (Chang F-Y & Wey M-Y, 2006). Η υπολειμματική τέφρα περιέχει το 20-

30 % του αρχικού βάρους του αποβλήτου, αλλά μόνο το 5-10 % του όγκου του, και είναι τυπικά αργιλοπυριτικής σύστασης, ενώ περιέχει σημαντική ποσότητα βαρέων μετάλλων. Το γεγονός αυτό πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη για την τελική της διάθεση, η οποία θα πρέπει να γίνεται με τρόπο τέτοιο, ώστε να ελαχιστοποιείται η περιβαλλοντική ρύπανση. Εκτός των βαρέων μετάλλων, η υπολειμματική τέφρα ενδέχεται να περιέχει κάποιες ποσότητες οργανικών (PAHs, PCBs, PCDD/Fs) και ανόργανων ρύπων, αλλά οι σημαντικότεροι είναι τα βαρέα μέταλλα, που συχνά απαντώνται σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις. Αναφορικά με τα βαρέα μέταλλα σημειώνεται πως δεν καταστρέφονται με την αποτέφρωση, αλλά μεταφέρονται στην δημιουργούμενη τέφρα ή εκλύονται στην ατμόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις αυτών στην τέφρα είναι πολύ υψηλές. Το τελευταίο είναι κάτι που εξαρτάται από τα απόβλητα από τα οποία έχει προκύψει η τέφρα (Kumar et al., 2004).

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στην Ινδία λειτουργούν 170 ιατρικές μονάδες, εκ των οποίων οι 140 διαθέτουν μονάδες αποτέφρωσης των ιατρικών αποβλήτων που παράγονται. Η ποσότητα των τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων που παράγονται στην Ινδία κάθε χρόνο είναι 4,16 εκατ. τόνοι, εκ των οποίων τα 3,28 εκατ. τόνοι αποτεφρώνονται, αφήνοντας στερεό υπόλειμμα 0,82 εκατ. τόνους τέφρας ετησίως (CPCB, 2008). Επί του παρόντος, η αποτέφρωση έχει γίνει η κύρια μέθοδος για τη διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων στην Κίνα, και σχεδόν κάθε μεγάλη πόλη διαθέτει τουλάχιστον μία μονάδα αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων. Εκτιμάται ότι σήμερα υπάρχουν πάνω από 300 μονάδες αποτέφρωσης και ο αριθμός τους συνεχίζει να αυξάνεται (Yan G. et al., 2003). Γενικά, στην Κίνα, μια μεγάλης κλίμακας εγκατάσταση αποτέφρωσης μπορεί να διαχειριστεί περίπου 30-40 τόνους ιατρικών αποβλήτων ανά ημέρα, και μια μεσαίου μεγέθους μονάδα περίπου 20 τόνους. Έτσι, δημιουργούνται μεγάλες ποσότητες υπολειμματικής τέφρας, που υπολογίζονται περίπου στους 0,16 εκατ. τόνους ετησίως. Στην Ταϊβάν σύμφωνα με έρευνα καθημερινά παράγονται 2.250 τόνοι τέφρας πυθμένα, ενώ σε ετήσια βάση παράγονται, κατά μέσο όρο, 856 χιλιάδες τόνοι (Chang F-Y and Wey M-Y, 2006).

Σε μια τυπική κεντρική μονάδας αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων της Ελλάδας, τα εισερχόμενα απόβλητα στην μονάδα ανέρχονται σε 11-12 τόνους ημερησίως. Το 12% της μάζας των αποβλήτων μετατρέπεται σε υπολειμματική τέφρα. Συνεπώς, σε ημερήσια βάση παράγονται περίπου 1,44 τόνοι υπολειμματικής τέφρας (Αποτεφρωτήρας Α.Ε., 2010). Μελέτη, η οποία έλαβε χώρα στο Γενικό Νοσοκομείο Χανίων με δυναμικότητα 460 κλίνες, έδειξε ότι 880 kg νοσοκομειακών αποβλήτων οδηγούνται καθημερινά στον ιδιόκτητο κλίβανο του νοσοκομείου. Επίσης, εκτιμήθηκε ότι η παραγόμενη υπολειμματική τέφρα αποτελεί το 10% της αρχικής μάζας των αποβλήτων. Συνεπώς, η μέση ετήσια παραγόμενη τέφρα δεν ξεπερνά τους 32 τόνους (Τσάκωνα Μ., 2004).

4.1.1 Παράμετροι που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της τέφρας

Η **θερμοκρασία καύσης** επηρεάζει σημαντικά το βαθμό παρουσίας διαφόρων βαρέων μετάλλων στα προϊόντα της καύσης. Μέταλλα με υψηλή πτητικότητα, όπως ο υδράργυρος και το κάδμιο, αρχίζουν να εξαερώνονται σε θερμοκρασίες μόλις 200 °C. Έτσι, η αύξηση της θερμοκρασίας καύσης προκαλεί την αύξηση του ρυθμού μεταφοράς τους από την υπολειμματική στην ιπτάμενη τέφρα. Ο μόλυβδος, ο χαλκός και το χρώμιο έχουν υψηλότερα σημεία βρασμού και είναι, σε σχέση με τα παραπάνω μέταλλα, πιο σταθερά στοιχεία με αποτέλεσμα να παραμένουν και να ανιχνεύονται στην υπολειμματική τέφρα. Στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας του κλίβανου στη παρουσία βαρέων μετάλλων στην υπολειμματική τέφρα, συγκρίνοντας την παρουσία μετάλλων στον περιστρεφόμενο κλίβανο με μέσες θερμοκρασίες καύσης 927-1133°C, και στο θάλαμο μετάκαυσης με μέσες θερμοκρασίες 1112-1186°C σε οκτώ περιόδους δειγματοληψίας της τέφρας. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, παρατηρείται μικρή διακύμανση της συγκέντρωσης των μετάλλων σε ποσοστό 10-20%. Το νικέλιο (Ni) έχει την ίδια τιμή σχεδόν σε όλες τις θερμοκρασίες, η συγκέντρωση του χαλκού (Cu) αυξάνεται σε μικρό ποσοστό αυξάνοντας τη θερμοκρασία, και η συγκέντρωση του μαγγανίου (Mn), του θαλλίου (Tl), του κοβάλτιου (Co) και του χρωμίου (Cr) φαίνεται να μειώνονται, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Η συγκέντρωση του υδραργύρου (Hg) δεν διαφοροποιείται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Όσον αφορά το **είδος του κλιβάνου**, στη σύγκριση της παρουσίας των βαρέων μετάλλων στους δύο κλιβάνους, τα μέταλλα Cd, Tl, Pb και Cr είχαν παρόμοιες τιμές συγκέντρωσης και στους δύο κλιβάνους, ενώ στα βαρέα μέταλλα As, Co και Cu παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις στο κλίβανο μετάκαυσης. Θεωρείται ότι αυτά τα είδη μετάλλων και οι ενώσεις τους, μετατρέπονται σε άλλους τύπους μεταλλικών ενώσεων, καθώς λαμβάνουν χώρα περαιτέρω αντιδράσεις στο κλίβανο μετάκαυσης. Αντιθέτως, τα μέταλλα Sb, Mn και Ni ανιχνεύονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στην υπολειμματική τέφρα του περιστρεφόμενου κλιβάνου. Όσο η θερμοκρασία στο δεύτερο θάλαμο μετάκαυσης αυξάνεται, πολλά είδη μετάλλων εξατμίζονται και στη συνέχεια, ακολουθεί εμπλουτισμός των μικρομορίων της τέφρας με μεταλλικά στοιχεία, με τη διαδικασία συμπίκνωσης, κατά τη διάρκεια της ψύξης αερίων. Επιπλέον, χαρακτηριστικά της τέφρας, όπως το μέγεθος των κόκκων της, η χημική της σύσταση καθώς και η συγκέντρωση εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων, επηρεάζονται σημαντικά από τον τρόπο μεταφοράς και ανάμειξης των αποβλήτων που αποτεφρώνονται μέσα στον κλίβανο. Στις περιπτώσεις κλιβάνων κινούμενων εσχάρων και περιστρεφόμενου κλιβάνου, το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας βρέθηκε να έχει μέγεθος μικρότερο των 250μm. Τέλος, σε έρευνα σύγκρισης τριών τύπων αποτεφρωτήρων διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων βρέθηκαν εντός ορίων μόνο για τον κλίβανο τύπου ρευστοποιημένης κλίνης (Chang F-Y and Wey M-Y, 2006). Στον τύπο τέτοιου αποτεφρωτήρα μέσα στο θάλαμο καύσης υπάρχει ένα στρώμα άμμου ή αλουμίνας, πάνω στο οποίο εισάγονται τα προς επεξεργασία απόβλητα. Κάτω

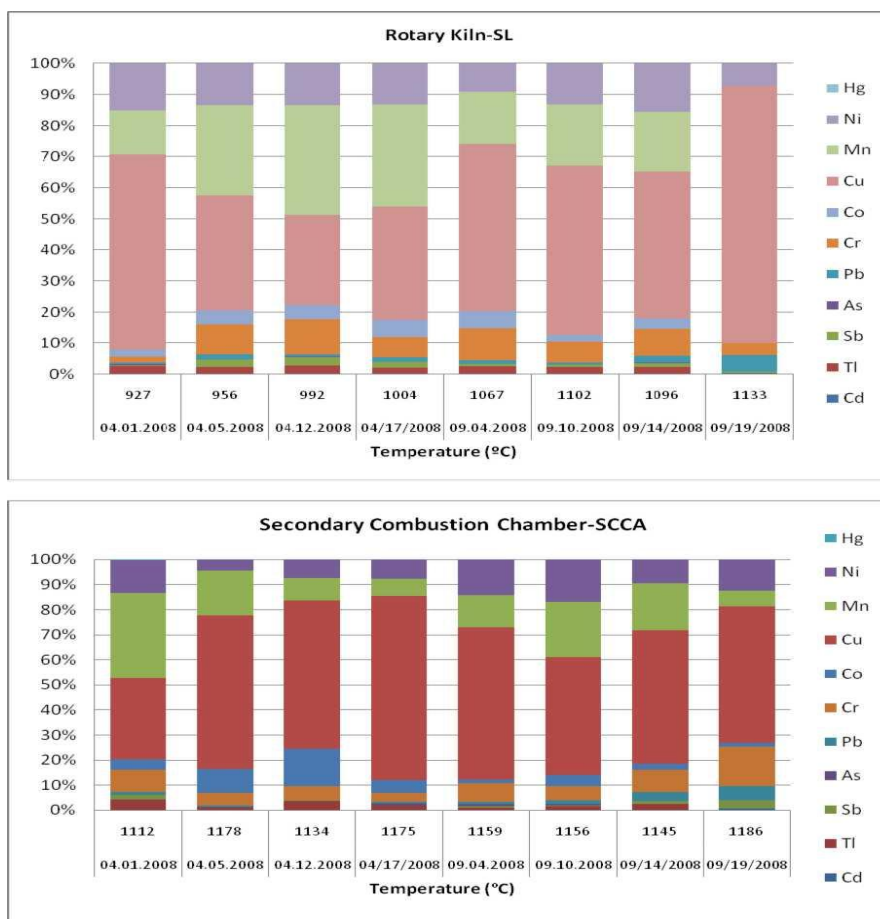
από το στρώμα αυτό διοχετεύεται αέρας με παροχή, ώστε ολόκληρη η κλίνη να βρίσκεται σε αιώρηση, ώστε τα απόβλητα να έρχονται πιο εύκολα σε θερμοκρασία ανάφλεξης (Γιδαράκος Ε., 2006).

Η **διαμόρφωση του αντιδραστήρα** είναι ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την παρουσία των μετάλλων στην υπολειμματική τέφρα. Συχνά παρατηρείται ελλιπής ανάμιξη και τοπικές διαφοροποιήσεις στη θερμοκρασία και στη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων μέσα στον κλίβανο, που προκαλούνται από ετερογενές περιβάλλον στη ζώνη ανάμιξης (Bakoglu M. et al., 2003). Τα μέταλλα που έχουν τα χαμηλότερα σημεία τήξης, όπως Hg, Cd, Sb και Pb, παρουσίασαν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις και στη τέφρα του περιστρεφόμενου κλιβάνου και στη τέφρα του κλιβάνου μετάκαυσης (Διάγραμμα 7). Θεωρείται ότι αυτά τα μέταλλα δημιουργήθηκαν στην πιο κρύα ζώνη των κλιβάνων. Οι μεγαλύτερες ποσότητες των μετάλλων αποσυντίθενται χωρίς εξάτμιση και μετατρέπονται σε οξείδια, στις υψηλές θερμοκρασίες, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποτέφρωσης. Αντίθετα, όταν κάποια χημικά στοιχεία που υπάρχουν στη σύσταση των ιατρικών αποβλήτων αντιδρούν μεταξύ τους, εντοπίζονται με τη μορφή κραμάτων και αλάτων, και επηρεάζουν την αεριοποίηση των μετάλλων, καθώς επιφέρουν αλλαγές στα σημεία βρασμού και τήξης των μετάλλων. Γενικά, τα νιτρικά άλατα, τα χλωρίδια, τα θειικά άλατα και τα οξείδια, έχουν αυξημένα σημεία βρασμού. Για παράδειγμα, το σημείο βρασμού του μολύβδου είναι 1740 °C, ενώ το σημείο βρασμού του PbCl₂ είναι 950 °C. Εν τω μεταξύ, υψηλή κινητικότητα βαρέων μετάλλων, όπως Cd, Ni και Pb, στην τέφρα ιατρικών αποβλήτων έχει παρατηρηθεί δεδομένου ότι αυτά τα στοιχεία εμφανίζονται κυρίως σε μορφές ανθρακικού άλατος.

Η **σύσταση των αποβλήτων** είναι ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την παρουσία των μετάλλων στην υπολειμματική τέφρα. Το χρώμιο, το νικέλιο, το κοβάλτιο και το μαγγάνιο χρησιμοποιούνται ευρέως στα νοσοκομεία και στα ιατρικά εργαστήρια. Αυτά τα μέταλλα χρησιμοποιούνται στα ιατρικά και χειρουργικά υλικά, όπως βελόνες, σύριγγες και πλαστικά. Ο χαλκός και ο μόλυβδος, χρησιμοποιούνται επίσης στα χειρουργικά υλικά, όπως τα μίας χρήσεως ιατρικά υλικά, που η χρήση τους έχει αυξηθεί ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες (Kuo M.W. et al., 1999, Shim Y.S. et al., 2005).

Ο **χρόνος παραμονής των αποβλήτων** στον θάλαμο καύσης είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη παρουσία των βαρέων μετάλλων στην τέφρα. Αποτελεί σημαντική παράμετρο καλής λειτουργίας ενός αποτεφρωτήρα, και καθορίζεται με βάση το ρυθμό τροφοδοσίας των προς επεξεργασία ιατρικών αποβλήτων. Ο χρόνος παραμονής παίζει καθοριστικό ρόλο στο βαθμό ανάμιξης των αποβλήτων που αποτεφρώνονται εντός του κλιβάνου (Γιδαράκος Ε., 2006). Για μεγαλύτερο χρόνο παραμονής παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις στα βαρέα μέταλλα As, Co και Cu, ενώ τα μέταλλα Cd, Tl, το Pb και Cr, είχαν

παρόμοιες τιμές συγκέντρωσης για διαφορετικούς χρόνους παραμονής στον κλίβανο (Bakoglu M. et al., 2003).



Διάγραμμα 7. Ποσοστά βαρέων μετάλλων ανάλογα με τις θερμοκρασίες σε (α) περιστρεφόμενο κλίβανο και (β) κλίβανο μετάκαυσης.

4.1.2 Φυσικά χαρακτηριστικά της τέφρας

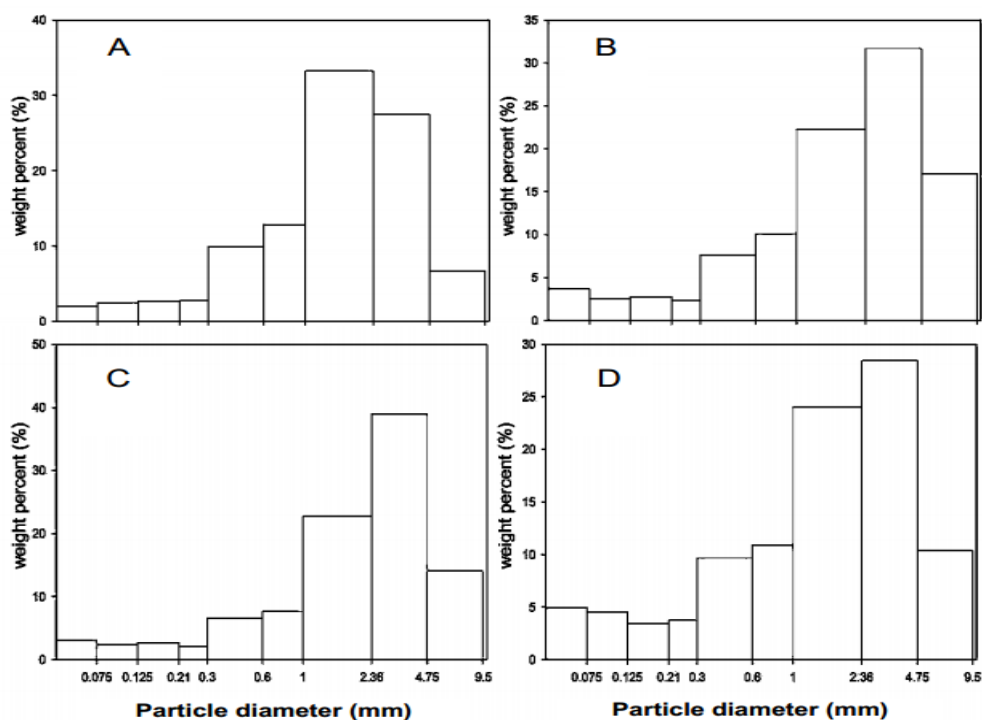
Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων ποικίλλει, ανάλογα με τη σύνθεση των αποβλήτων που αποτεφρώνονται, την ανάμειξη των σωματιδίων των αποβλήτων ανάλογα με το τύπο κλιβάνου που χρησιμοποιείται, καθώς και από την μετέπειτα επεξεργασία της τέφρας πυθμένα.

Σε μελέτη που έγινε στην Ταϊβάνη (Chen C-K et al., 2008), ελήφθησαν δείγματα υπολειμματικής τέφρας από τέσσερις διαφορετικούς αποτεφρωτήρες οικιακών αποβλήτων. Η λειτουργία του αποτεφρωτήρα Α ξεκίνησε το 2000 και έχει δυναμικότητα της τάξεως των 1200 τόνων/ημέρα. Η λειτουργία του αποτεφρωτήρα Β άρχισε το 1992 με δυναμικότητα 900 τόνων/ημέρα. Ο αποτεφρωτήρας Γ εγκαινιάστηκε το 1995 και έχει δυναμικότητα 1350 τόνων/ημέρα, και τέλος, η αποτεφρωτική μονάδα Δ, αποτελείται από δυο αποτεφρωτικές μονάδες, και λειτουργεί από το 2000, με δυναμικότητα 900 τόνων/ημέρα. Επιπλέον, όλοι οι

αποτεφρωτήρες παράγουν ηλεκτρική ενέργεια (3460-13800 MWh). Τα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας, για τις ανάγκες της κοκκομετρικής ανάλυσης, πέρασαν από κόσκινα της τάξης μεγέθους των:

- 0,075 mm
- 0,075 – 0,125 mm
- 0,125 – 0,21 mm
- 0,21 – 0,3 mm
- 0,3 – 0,6 mm
- 0,6 – 1,0 mm
- 1,0 – 2,36 mm
- 2,36 – 4,75 mm
- 4,75 – 9,5 mm.

Στο Διάγραμμα 8 διακρίνεται η κατανομή μεγέθους της μάζας των σωματιδίων στην τέφρα των τεσσάρων αποτεφρωτήρων (Α-Δ). Παρατηρούμε ότι για τον αποτεφρωτήρα Α, το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων κυμαινόταν στην περιοχή των 1,0 – 2,36 χιλιοστών, το οποίο αντιστοιχεί στο 33% του βάρους της υπολειμματικής τέφρας. Το υψηλότερο ποσοστό μάζας σωματιδίων των αποτεφρωτήρων Β, Γ, Δ κυμαίνεται στην περιοχή των 2,36 – 4,75 mm, όπου τα ποσοστά βάρους ήταν 32, 39 και 28%, αντίστοιχα.

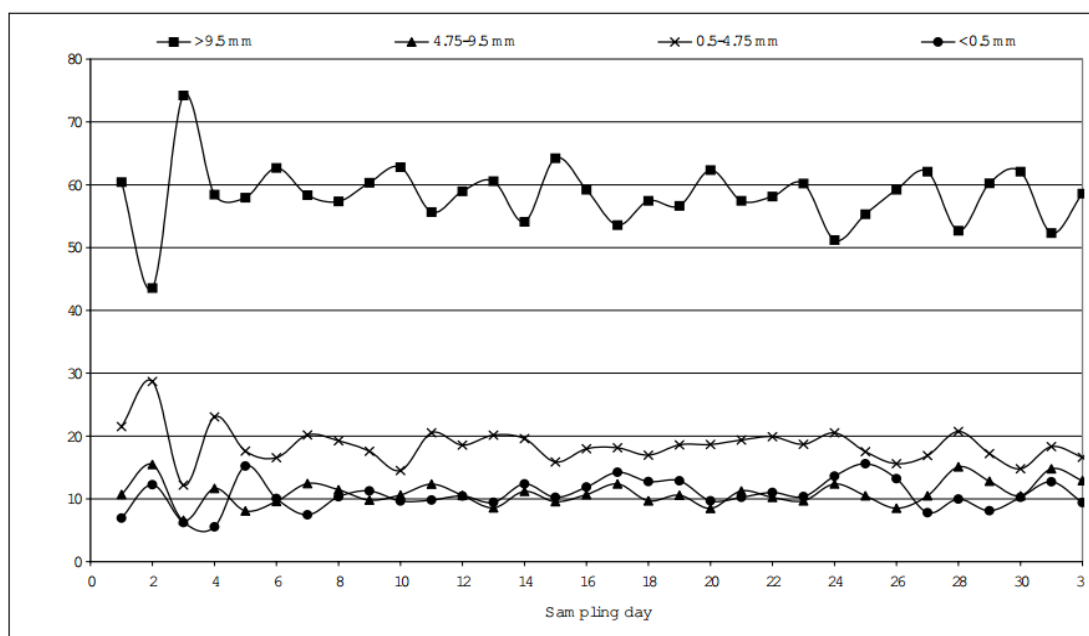


Διάγραμμα 8. Κατανομή μεγέθους της μάζας των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας των αποτεφρωτήρων Α, Β, Γ και Δ (Chen C-K et al., 2008).

Σε μελέτη που διεξήχθη σε νοσοκομειακή μονάδα σε πόλη της Ταϋλάνδης, 32 δείγματα υπολειμματικής τέφρας ελήφθησαν για ανάλυση από τον αποτεφρωτήρα του τοπικού νοσοκομείου. Η νοσοκομειακή μονάδα έχει δυναμικότητα 300 κλινών και παράγονται σε αυτήν 0,09 kg/ ημέρα/ ασθενή κατά μέσο όρο. Η νοσοκομειακή μονάδα διαθέτει πυρολυτικό κλίβανο αποτέφρωσης δυναμικότητας 60 kg/hr και η θερμοκρασία του θαλάμου καύσης κυμαίνεται στους 550-950 °C (Patcharin R., 2002). Τα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας, για τις ανάγκες της κοκκομετρικής ανάλυσης, πέρασαν από κόσκινα της τάξης μεγέθους των:

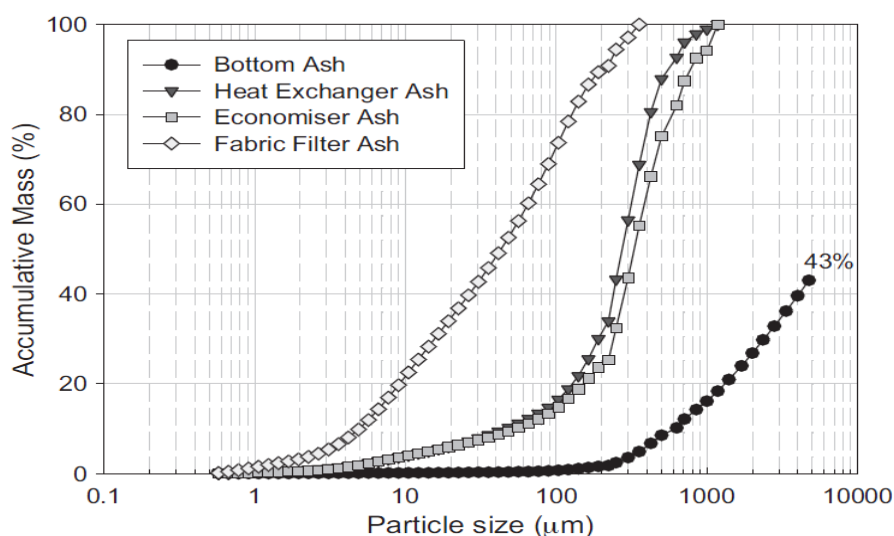
- 9,5 mm
- 9,5 - 4,75 mm
- 4,75 - 0,5 mm
- <0,5 mm

Στο Διάγραμμα 9 διακρίνεται η κατανομή μεγέθους της μάζας των σωματιδίων στην τέφρα. Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο μέρος της τέφρας πυθμένα (58,39% κατά βάρος) ανήκει στο φάσμα των σωματιδίων μεγέθους μεγαλύτερων των 9,5 χιλιοστών. Το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό (18,50% κατά βάρος) των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας του νοσοκομείου, κυμαίνεται μεταξύ 0,5 έως 4,75 mm. Ένα ποσοστό των σωματιδίων μάζας της τάξεως του 10,92% είναι στο φάσμα 4,75 έως 9,5 mm, και το υπόλοιπο 10,65% είναι σωματίδια τέφρας μεγέθους μικρότερων των 0,5 χιλιοστών.



Διάγραμμα 9. Κατανομή μεγέθους μάζας των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας νοσοκομείου στην Ταϋλάνδη.

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε, σε μια μεγάλης κλίμακας εγκατάσταση αποτέφρωσης αστικών αποβλήτων με παράλληλη παραγωγή ενέργειας (Phongrhiphat A. et al, 2011), έγινε κοκκομετρική ανάλυση των σωματιδίων της τέφρας των αποβλήτων. Κατά τη διάρκεια περιόδου έξι μηνών, συλλέχθηκαν δείγματα τέφρας, τα οποία περιελάμβαναν υπολειμματική τέφρα και υπολείμματα τέφρας από τους λέβητες, καθώς και ιπτάμενης τέφρας που κατακρατείται από τα φίλτρα και από τα συστήματα καθαρισμού των αερίων. Η τέφρα που κατακρατείται από τα φίλτρα αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια, παρόλο που τόσο η τέφρα προερχόμενη από τον εναλλάκτη θερμότητας, όσο και η τέφρα από τους λέβητες αποτελείται από επίσης μικρού μεγέθους σωματίδια, συνήθως κάτω από 1000 μm (1 mm). Η υπολειμματική τέφρα που μελετήθηκε, ήταν ένα ετερογενές μείγμα από χονδρόκοκκη μαύρη σκόνη και από μεγαλύτερα στερεά αντικείμενα. Περίπου το 57% της τέφρας πυθμένα αποτελούνταν από σωματίδια μεγαλύτερα από 4750 μm ή 4,7 mm (Διάγραμμα 10).



Διάγραμμα 10. Κατανομή μεγέθους μάζας των σωματιδίων τέφρας (Phongrhiphat et al, 2011)

4.1.3 Ορυκτολογικές μελέτες

Από μελέτη που διεξήχθη στην Καταλονία της Ισπανίας (Alba N. et al., 1997) σε δυο αποτεφρωτήρες οικιακών αποβλήτων, η τέφρα πυθμένα φαίνεται να περιέχει κυρίως αλίτη (NaCl), ανυδρίτη (CaSO_4), ασβεστίτη (CaCO_3), χαλαζία (SiO_2), αυγίτη ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), ανορθίτη ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), αλβίτη ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), μαγνητίτη (Fe_3O_4) και αιματίτη (Fe_2O_3). Τα δείγματα της μελέτης προέρχονταν από αποτεφρωτήρες με δυναμικότητα 1080 τόνοι/ημέρα (MSWIa) και 480 τόνοι/ημέρα (MSWIb) αντίστοιχα, ο αποτεφρωτήρας MSWIa είναι τύπου περιστρεφόμενου κλιβάνου, λειτουργεί σε θερμοκρασία έως 850°C και ως στερεό υπόλειμμα παράγει συνδυασμένη

τέφρα, δηλαδή μείγμα υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας, ενώ στον δεύτερο (MSWIb) συλλέγεται ξεχωριστά η υπολειμματική και η ιπτάμενη τέφρα. Η δεύτερη αποτεφρωτική μονάδα οικιακών αποβλήτων διαθέτει κλίβανο κινούμενων εσχαρών στον οποίο κυριαρχούν θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 850°C. Στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου X-Ray Περιθλασιμετρίας (X-Ray Diffraction analysis), όσον αφορά την συνδυασμένη τέφρα, την υπολειμματική τέφρα καθώς και τα απαέρια καύσης που συλλέγονται με την ιπτάμενη τέφρα της συγκεκριμένης μελέτης.

Πίνακας 17. Ορυκτολογική μελέτη XRD των αποτεφρωτήρων MSWIa και MSWIb. (Alba N. et al., 1997)

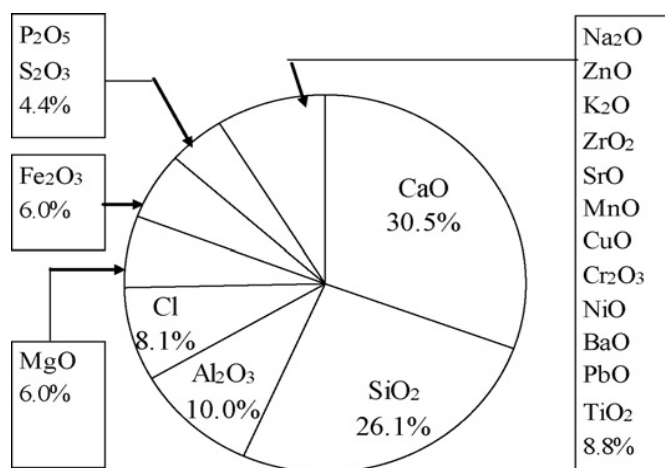
Crystalline phases	MSWIa		MSWIb	
	Combined Ash	Fly Ash	Bottom Ash	APC residue
Halite (NaCl)	X	X	X	X
Sylvite (KCl)		X		X
Anhydrite (CaSO ₄)		X	X	X
Calcite (CaCO ₃)	X	X	X	X
Portlandite (Ca(OH) ₂)		X		
Quartz (SiO ₂)	X	X	X	X
Gehlenite (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	X	X	X	
Tricalcium aluminate (Ca ₃ Al ₂ O ₆)			X	
Bassanite (CaSO ₄ ·0.5H ₂ O)		X		X
Ingersonite (Ca ₂ SiO ₄)		X		
Iron (Fe)		X		
Anorthite (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	X			
Illite	X			
Muscovite	X			
Calcium Chloride Hydroxide (CaClOH)				X
Gismondine (CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ·4H ₂ O)				X
Albite (NaAlSi ₃ O ₈)			X	
Microcline (KAlSi ₃ O ₈)			X	
Magnetite (Fe ₃ O ₄)			X	
Hematite (Fe ₂ O ₃)			X	

Άλλη μελέτη (Chang F.Y. & M.Y. Wey, 2006) επίσης δείχνει ότι η υπολειμματική τέφρα αποτελείται κυρίως από χαλαζία (SiO₂), ασβεστίτη (CaCO₃), αιματίτη (Fe₂O₃), γκελενίτη (Ca₂Al₂SiO₇), γυψίτη (Al(OH)₃), καθώς και αλίτη (NaCl). Τα κύρια συστατικά της τέφρας πυθμένα, κατά τους Izquierdo M. et al (2001), είναι ένα άμορφο υαλώδες υλικό, χαλαζίας και ασβεστίτης. Ο αιματίτης και ο μαγνητίτης βρίσκονται συνήθως σε επίπεδο ιχνών, ενώ εντοπίζονται και στοιχεία όπως διοσιδίδιο (MgCaSi₂O₆) και δολομίτης (CaMg(CO₃)₂). Στο λεπτόκοκκο κλάσμα της τέφρας περιέχονται σε διαφορετικές αναλογίες θειικά ιόντα, όπως ορυκτός γύψος, ανυδρίτης και πολυχαλίτης. Σε συμφωνία με αυτή τη μελέτη, σε προηγούμενη μελέτη, των Idris A. and Saed K. (2002), η XRD ανάλυση της υπολειμματικής τέφρας των νοσοκομειακών αποβλήτων, προσδιόρισε τις κύριες κρυστάλλινες φάσεις της τέφρας,

αποδुकνύοντας ότι αποτελείται από χαλαζία ως (SiO_2), καολινίτη ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), αλβίτη ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) και γυψίτη ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

4.1.4 Παρουσία Οξειδίων

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο φασματομετρίας με ακτίνες-X φθορισμού (X-Ray Fluorescence), μελέτη που διεξήχθη στην Κίνα, δείχνει ότι η σύσταση της υπολειμματικής τέφρας από μια τυπική μονάδα αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων, αποτελείται από CaO κατά 30,5%, SiO_2 σε ποσοστό 26,1%, και Al_2O_3 κατά 10,0% (Zhao L. et al, 2010). Στο σύνολό τους, τα άλλα οξείδια μετάλλων που περιέχονται στην τέφρα αποτελούν περίπου το 21%. Στο Διάγραμμα 11 απεικονίζεται η χημική σύνθεση της υπολειμματικής τέφρας της συγκεκριμένης νοσοκομειακής μονάδας στη Κίνα.



Διάγραμμα 11. Χημική σύνθεση της υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων όπως προσδιορίζεται με τη μέθοδο ανάλυσης XRF (Zhao L. et al, 2010).

Σε τέφρα που παράγεται από αποτεφρωτήρα νοσοκομειακών αποβλήτων στη Μαλαισία, το μεγαλύτερο ποσοστό οξειδίων καταλαμβάνει το SiO_2 σε ποσοστό 58,28%, ακολουθεί το CaO (11,56%) και το Al_2O_3 (10,32%), ενώ το περιεχόμενο άλλων οξειδίων μετάλλων, είναι λιγότερο από 10% (Idris A. & K. Saed, 2002). Στη μελέτη της Andreola F. et al (2008), η συνολική περιεκτικότητα των δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας σε SiO_2 , Al_2O_3 και CaO ήταν 79,86%. Επιπλέον, στις μελέτες των Gines O. et al (2009) και Alba N. et al (1997), τα σημαντικότερα οξείδια της τέφρας πυθμένα ήταν SiO_2 , Al_2O_3 και CaO , και ήταν παρόντα σε ποσοστά 49,38%, 14,68%, 6,58% και 39,2%, 14,8% και 17% αντίστοιχα. Στον Πίνακα 18 παρουσιάζονται τα ποσοστά των συγκεντρώσεων όλων των οξειδίων που ανιχνεύθηκαν, στην υπολειμματική τέφρα δειγμάτων από επτά διαφορετικές μελέτες που διεξήχθησαν στο διάστημα 2003-2009.

Πίνακας 18. Ποσοστά συγκεντρώσεων οξειδίων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα (% w/w)

Συγγραφέας	Gupta et al., 2005	Shih et al., 2003	Saika et al., 2007	Qian et al., 2006	Pan et al., 2008	Andreola et al., 2008	Gines et al., 2009
SiO ₂	27.8	29.4	12.01	5.44	13.44	46.7	49.38
Al ₂ O ₃	9.9	18	8.1	3.1	1.26	6.86	6.58
CaO	25.9	27.2	13.86	42.55	50.39	26.3	14.68
Fe ₂ O ₃	4	13.3	1.21	1.69	8.84	4.69	8.38
MgO	3.3	1.6	2.62	1.83	2.26	2.22	2.32
K ₂ O	1.8	0.9	7.41	4.31	1.78	0.888	1.41
Na ₂ O	3.3	3.6	17.19	4.82	12.66	4.62	7.78
SO ₃	Δ/Α	Δ/Α	Δ/Α	12.73	0.5	2.18	0.57
P ₂ O ₅	6.9	Δ/Α	Δ/Α	1.62	Δ/Α	0.855	Δ/Α
TiO ₂	2	Δ/Α	Δ/Α	0.92	2.36	0.77	Δ/Α

Συμπερασματικά, συγκρίνοντας τις παραπάνω μελέτες, διαπιστώνεται συμφωνία στα υψηλά ποσοστά των οξειδίων του πυριτίου (SiO₂), ασβεστίου (CaO), αργιλίου (Al₂O₃) και σιδήρου (Fe₂O₃). Στις περισσότερες περιπτώσεις το συνολικό ποσοστό αυτών των τεσσάρων οξειδίων κυμαίνεται από 67,6% φτάνοντας μέχρι και το ποσοστό του 87,9% (Shih P.H. et al., 2003). Τα οξείδια του ασβεστίου και πυριτίου διαπιστώνονται στα μεγαλύτερα ποσοστά αγγίζοντας το 50,39% (Pan J.R. et al., 2008) και 49,38% (Gines O. et al., 2009) αντίστοιχα. Στα υπόλοιπα οξείδια υπάρχει σχετική ταύτιση στο είδος των οξειδίων, αλλά όχι στα ποσοστά κατανομής τους, που ενδεχομένως να οφείλεται στην διαφορετική σύσταση των αποβλήτων που αποτεφρώθηκαν και των συνθηκών καύσης τους.

4.1.5 Παρουσία Βαρέων Μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα εκπέμπονται από όλους τους τύπους των αποτεφρωτικών κλιβάνων και πολλά από αυτά είναι γνωστό ότι είναι τοξικά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ μερικά είναι ανθεκτικά και βιοσυσσωρεύονται στον ανθρώπινο οργανισμό (Singh S. et Prakash V., 2007). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που ανιχνεύονται στην τέφρα διαφέρουν αρκετά μεταξύ διαφορετικών μονάδων αποτέφρωσης και διαφορετικών τύπων κλιβάνων αποτέφρωσης. Το είδος των βαρέων μετάλλων που ανιχνεύεται σε κάθε τέφρα είναι στενά συνδεδεμένο με τη σύσταση και το είδος των αποβλήτων που έχουν αποτεφρωθεί. Στα ιατρικά απόβλητα υπάρχουν ποσότητες υδραργύρου που παράγονται συνήθως από την έκχυση υδραργύρου από σπασμένο κλινικό εξοπλισμό (θερμόμετρα, πιεσόμετρα κ.α.). Τα υπολείμματα από την οδοντιατρική περιέχουν επίσης υψηλή περιεκτικότητα σε υδράργυρο. Μεγάλες ποσότητες βαρίου, ψευδαργύρου και καδμίου ανιχνεύονται επίσης στις νοσοκομειακές τέφρες, που οφείλονται στην αποτέφρωση πλαστικών και ελαστικών ιατρικών απόβλητων, όπως γάντια μιας χρήσεως, πλαστικά αναλώσιμα και εξοπλισμός (Sabiha-Javied et al., 2008). Οι

ποσότητες καδμίου προέρχονται επίσης από τις απορριφθείσες μπαταρίες. Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται για τη θωράκιση των διαγνωστικών τμημάτων, ώστε να μην εκπέμπεται ραδιενέργεια στους γύρω χώρους, ενώ το χρώμιο και το νικέλιο χρησιμοποιούνται σε χειρουργικά υλικά, όπως βελόνες και σύριγγες. Τέλος, διάφορα φάρμακα που καταλήγουν στον αποτεφρωτήρα μαζί με τα νοσοκομειακά απόβλητα εμπλουτίζουν την τέφρα με αρσενικό (Pruss E. et al., 1999).

Η κατάταξη των διαφόρων στοιχείων, που μπορεί να εμπεριέχονται στην τέφρα αποτέφρωσης, γίνεται με βάση την τάση εξαέρωσής τους (Demir I. et al., 2001; Xu M. et al., 2003). Στη συγκεκριμένη περίπτωση διακρίνονται τρεις κατηγορίες:

- i) στοιχεία τα οποία δεν εξαερώνονται στη ζώνη καύσης, αλλά τήκονται και κατά συνέπεια κατανέμονται εξίσου στην ιπτάμενη τέφρα και στην τέφρα πυθμένα (π.χ. Al, Ba, Ca, Ce, Co, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Mn, Pb, Sc, Sm, Sr, Ta, Th, Ti).
- ii) στοιχεία τα οποία εξαερώνονται κατά την καύση, και συμπυκνώνονται ή προσροφώνται στην ιπτάμενη τέφρα καθώς ψύχονται τα καυσαέρια, παρουσιάζοντας έτσι υψηλότερες συγκεντρώσεις στην ιπτάμενη τέφρα σε σχέση με την τέφρα πυθμένα (As, Ce, Cu, Ca, Pb, Sb, Se, Zn).
- iii) στοιχεία τα οποία παραμένουν σχεδόν εξ ολοκλήρου στην αέρια φάση (Hg, Se, Cl, Br).

Στοιχεία όπως Cr, Sc, Na, Ni, U και V, παρουσιάζουν μια ενδιάμεση κατάσταση και κατατάσσονται μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης κατηγορίας.

Για τις αναλύσεις των συστατικών των τεφρών χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι. Στην εργασία των Zhao L. et al. (2010), αναλύεται η υπολειμματική τέφρα ιατρικών αποβλήτων, και εξετάζονται βαρέα μέταλλα και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της φασματοσκοπίας εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy). Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι η τέφρα περιείχε υψηλές ποσότητες βαρέων μετάλλων, όπως Zn, Ti, Ba, Cu, Pb, Mn, Cr, Ni και Sn. Στον Πίνακα 19 παραθέτονται οι συγκεντρώσεις μετάλλων τριών δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας ιατρικών αποβλήτων, από την αποτεφρωτική μονάδα στην Κίνα (Zhao L. et al, 2010). Τα δεδομένα δείχνουν επίσης ότι η τέφρα εμπλουτίστηκε με διάφορα μεταλλικά στοιχεία. Τα σημαντικότερα μεταλλικά στοιχεία στη τέφρα ήταν Ca, Fe, Al, Mg, Na και K. Άλλα μέταλλα, όπως Li, Co, Ag και Bi, υπήρχαν σε πολύ χαμηλές ποσότητες. Τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα (π.χ. Cd και Sb) ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της τέφρας, λόγω της αυξημένης πτητικότητάς τους, η οποία τα οδηγεί συνήθως στην ιπτάμενη τέφρα. Σε σύγκριση με τις τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν σε άλλη μελέτη (Idris A. et Saed K., 2002) για την υπολειμματική τέφρα ιατρικών αποβλήτων από μονάδα στην Μαλαισία, διαπιστώνεται ότι το Ba ανιχνεύεται σε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αυτή μελέτη. Μια πιθανή αιτία

ενδέχεται να είναι η διαφορετική σύνθεση των ιατρικών αποβλήτων προς αποτέφρωση. Τα απόβλητα νοσοκομείων συνήθως στην Κίνα περιέχουν μεγάλη ποσότητα πλαστικών υλικών, και ως γνωστόν το βάριο χρησιμοποιείται συνήθως ως πρόσθετη ύλη σε αυτά τα πλαστικά (Zhao L. et al, 2010).

Πίνακας 19. Ποσότητες μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακής μονάδας στην Κίνα (Zhao L. et al., 2010)

	Δείγμα I	Δείγμα II	Δείγμα III		Δείγμα I	Δείγμα II	Δείγμα III
	(g/kg)				(mg/kg)		
Al	36.42	62.90	54.63	Ag	24.24	21.43	27.36
Ba	2.09	1.69	2.08	As	22.06	39.18	34.27
Ca	97.63	185.76	182.92	Bi	1.10	Δ/Α	0.87
Cu	1.16	1.45	1.26	Cd	Δ/Α	Δ/Α	Δ/Α
Fe	47.51	52.75	44.63	Co	36.34	49.87	35.77
K	8.51	6.79	6.73	Cr	895.37	515.19	916.50
Mg	15.18	19.24	17.03	Ga	154.42	306.17	282.90
Mn	0.53	1.50	1.25	Li	50.75	76.26	88.90
Na	13.07	15.16	16.84	Ni	667.31	500.49	519.32
Pb	0.33	0.07	0.24	Sb	Δ/Α	Δ/Α	Δ/Α
Ti	7.10	15.50	7.57	Sn	368.47	405.91	375.39
Zn	8.43	12.70	13.72	Sr	163.88	165.10	144.76

Δ/Α : Δεν ανιχνεύθηκε

Όπως παρατηρείται και στον Πίνακα 20, τα μέταλλα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στη λάσπη υπολειμματικής τέφρας σε νοσοκομειακή μονάδα της Μαλαισίας, ήταν ο κασσίτερος, ο χαλκός, το νικέλιο και το βάριο (Idris A. and Saed K., 2002).

Πίνακας 20. Ποσότητες βαρέων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακής μονάδας στην Μαλαισία (Idris A. et Saed K., 2002)

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)
As	6,1 ± 0,3
Ag	0,04 ± 0,01
B	186,6 ± 15,58
Ba	222,81 ± 29,36
Cd	0,17 ± 0,02
Cr	94,6 ± 8,32
Cu	697,9 ± 44,23
Co	4,6 ± 0,14
Ni	278,4 ± 23,35
Pb	15,7 ± 2,58
Sn	1410,0 ± 241,02
Zn	72,0 ± 9,63
Hg	0,05 ± 0,01

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Πακιστάν σε δείγματα υπολειμματικής τέφρας από τρεις μονάδες αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όλα τα δείγματα τέφρας περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως Pb, Cu, Zn και Ni σε υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν Cr και Cd στα δείγματα (Sabiha-Javied et al., 2008). Η παρουσία αυτών των μετάλλων στην τέφρα, αποδεικνύει την ύπαρξή τους ως συστατικά ή ως ρυπαντικό φορτίο στα ιατρικά απόβλητα που προορίζονται για αποτέφρωση, αλλά και υποδηλώνει τα επίπεδα μόλυνσης που συνδέονται με την απόθεση της τέφρας στο περιβάλλον. Η μετρούμενη συγκέντρωση του Cd σε όλα τα δείγματα τέφρας είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα άλλα βαρέα μέταλλα, αν και είναι το κύριο συστατικό των πλαστικών. Το κάδμιο είναι ιδιαίτερα πτητικό μέταλλο και εξαερώνεται εύκολα στην ατμόσφαιρα, και ως εκ τούτου, η συγκέντρωσή του εμφανίζεται μειωμένη στην υπολειμματική τέφρα των υπό μελέτη νοσοκομείων, και υψηλότερη στην τέφρα των απαερίων της καύσης. Συνολικά, μελετήθηκαν έξι είδη μετάλλων, οι ποσότητες των οποίων διαφέρουν μεταξύ νοσοκομειακών μονάδων, γεγονός που αποδόθηκε στις παραμέτρους αποτέφρωσης, στα διαφορετικά είδη κλιβάνων αποτέφρωσης αλλά και στη σύσταση των αποβλήτων (Πίνακας 21).

Πίνακας 21. Ποσότητες βαρέων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα τριών νοσοκομειακών μονάδων στο Πακιστάν (Sabiha-Javied et al., 2008).

Δείγμα (A/A)	Zn (μg/g)	Ni (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)	Cu (μg/g)	Cr (μg/g)
Νοσοκομείο 1						
1	6.8	2.723	0.0537	29.808	21.844	0.628
2	99.338	2.644	0.07	120.835	107.322	0.7925
3	108.978	31.521	0.0933	23.611	19.282	0.9976
4	26.517	0.3911	0.3159	16.014	19.589	0.4279
5	95.034	27.463	0.2519	50.114	12.063	0.985
6	16.913	0.4272	0.4839	1.125	0.1944	0.321
7	93.171	0.4989	0.5407	0.592	0.3236	0.8542
8	2.894	0.5292	10.434	105.793	0.2654	0.4151
9	49.935	0.4255	0.0925	0.4757	0.2171	0.5293
10	85.128	25.195	0.2598	34.132	0.792	0.942
11	54.756	20.549	0.1484	15.903	17.631	0.7245
12	77.053	14.265	0.173	37.234	3.95	0.9725
13	136.301	0.791	0.0554	14.911	20.658	10.325
14	12.962	0.5329	0.2421	17.536	45.073	0.2518
15	40.708	0.9711	0.1799	110.388	2.093	0.5259

Νοσοκομείο 2						
16	22.999	0.745	0.1692	25.213	89.718	0.3215
17	42.238	0.8659	0.1856	34.159	191.086	0.4298
18	62.551	0.9251	0.2351	32.902	108.935	0.6704
19	74.291	25.725	0.1517	32.192	121.642	0.6524
20	62.517	16.211	0.1729	34.132	11.993	0.5479
Νοσοκομείο 3						
21	93.178	12.603	0.1792	65.359	76.043	0.9282
22	3.857	0.9457	0.0921	47.946	26.347	0.4117
23	82.576	12.592	0.1592	41.208	8.47	0.7252
24	79.211	10.079	0.0825	19.669	28.034	0.5134
25	35.991	13.245	0.1859	57.925	171.397	0.4093

Σε άλλη έρευνα που διεξήχθη στην Ταϊλάνδη (Racho P. and Jindal R., 2004) μεγάλες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου, αργιλίου, σιδήρου και μολύβδου βρέθηκαν σε τέφρα καύσης ιατρικών αποβλήτων, ενώ σε μελέτη της τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων όπου εξετάστηκε η παρουσία βαρέων μετάλλων, αναφέρθηκε υψηλή συγκέντρωση των Pb, Cr, Cu, Cd, Ni, Mn, Zn, και άλλων λιθοφιλικών μετάλλων όπως Fe, Mg, Ba, Al, Ca, K και Na, τόσο στην ιπτάμενη όσο και στην υπολειμματική τέφρα (Valavanidis A. et al., 2008). Τα μέταλλα αυτά χαρακτηρίζονται ως λιθοφιλικά και επομένως στις θερμοκρασίες καύσης που συχνά χρησιμοποιούνται στην αποτέφρωση νοσοκομειακών αποβλήτων, δεν είναι ικανά να σχηματίσουν ενώσεις σε αέρια μορφή. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η συγκέντρωση των τοξικών βαρέων μετάλλων στην τέφρα ήταν κατά φθίνουσα σειρά Zn> Cu> Ni> Cr> Pb> Cd. Οι παράμετροι λειτουργίας της διαδικασίας αποτέφρωσης, όπως η θερμοκρασία, η σύνθεση του αερίου μέσα στο θάλαμο καύσης, ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων στο θάλαμο καύσης και μετάκαυσης, καθώς και η παρουσία δραστικών ενώσεων, όπως το χλώριο, το θείο ή πυριτικά στοιχεία, εξηγούν μια τέτοια τάση (Sukandar S. et al, 2006).

Τα βαρέα μέταλλα Cr, Cu, Hg, Ni, Cd, Zn και Pb είναι τα πιο συχνά ανιχνεύσιμα στην τέφρα από την αποτέφρωση οικιακών αποβλήτων. Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται στοιχεία των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν στην υπολειμματική τέφρα οικιακών αποβλήτων από πέντε διαφορετικές μελέτες. Συμπερασματικά, συγκρίνοντας τις συγκεκριμένες μελέτες, διαπιστώνεται συμφωνία στα υψηλά ποσοστά ψευδαργύρου, μολύβδου, χαλκού, βαρίου και χρωμίου. Τα μέταλλα αυτά ενδέχεται να εμφανίσουν υψηλά ποσοστά και κατά τη διαδικασία έκπλυσής τους και να αποδειχθούν επιβλαβή για το περιβάλλον, αν πριν την διάθεσή τους δεν έχει προηγηθεί κατάλληλη επεξεργασία (Lam C. et al., 2010).

Πίνακας 22. Ποσότητες βαρέων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην υπολειμματική τέφρα οικιακών αποβλήτων.

Συγγραφέας	Hjelmar et al., 1996	NRC, 2000	TEPA, 2004	Saikia et al., 2007	Forteza et al., 2004
Ag	4.1-14	2-38	8.5-10.7	Δ/Α	Δ/Α
As	19-80	1.3-45	209-227	160	13
Ba	900-2,700	47-2,000	1,104-1,166	Δ/Α	Δ/Α
Cd	1.4-40	0.3-61	6.8-7.8	110	3
Co	<10-40	22-706	49.6-53.1	Δ/Α	Δ/Α
Cr	230-600	13-1,400	323-439	260	900
Cu	900-4,800	80-10,700	4,139-4,474	Δ/Α	500
Hg	<0.01-3	0.003-2	Δ/Α	Δ/Α	2.6
Mn	<0.7-1.7	50-3,100	869-894	Δ/Α	280
Ni	60-190	9-430	216-242	Δ/Α	180
Pb	1,300-5,400	98-6,500	2,474-2,807	Δ/Α	2,700
Se	0.6-8	3.4	230-265	130	Δ/Α
Zn	1,800-6,200	200-12,400	4,261-4,535	Δ/Α	600
Sn	<100-1,300	Δ/Α	Δ/Α	840	960
Sr	170-350	Δ/Α	Δ/Α	Δ/Α	Δ/Α
V	36-90	Δ/Α	Δ/Α	Δ/Α	Δ/Α

Δεδομένα σχετικά με τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στην τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων από αποτεφρωτήρες διαφόρων χωρών του πλανήτη, έχουν συγκεντρωθεί από τη βιβλιογραφία και παρουσιάζονται στον Πίνακα 23. Τα συγκριτικά στοιχεία δείχνουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, όπως Zn, Pb, Cd, Cu. Υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου και χαλκού ανιχνεύονται σε νοσοκομειακές τέφρες στην Μαλαισία, ενώ αυξημένα ποσοστά τοξικών βαρέων μετάλλων περιέχουν και τα αποτεφρωμένα ιατρικά απόβλητα σε χώρες όπως η Ιταλία, η Ινδία και η Ταϊβάν.

Πίνακας 23. Ποσότητες βαρέων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στην τέφρα νοσοκομειακών μονάδων διαφόρων χωρών.

Χώρα/Πόλη	Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (μg/g)						Πηγή
	Zn	Ni	Cd	Pb	Cu	Cr	
Αργεντινή	12.0-40.0	ND	0.8-2.5	4.0-5.0	4.0-10.0	14-20	Genazzini C. et al., 2003
Ινδία	320-5000	26-580	0.8-9.0	8.4-75	145-230	72-88	Kumar R. et al., 2004
Ιταλία	180-790	45-125	1.0-8.0	121-430	60-150	106-250	Santarsiero A. et al., 1995
Μαλαισία	63.6-81.6	255-301	0.15-0.19	13.1-18.3	653-742	86.3-102.9	Idris A. et Saed K., 2002
Ρωσία	144-2609	6-298	1.0-24	7-431	16-711	27-593	Labunska I. et al., 2001
Ταϊβάν	150-5700	100-400	12-200	15-1800	15-660	100-330	Chen S. et al., 2004
Ταϊλάνδη	1461-5384	23-51	7.8-21.6	165.7-1051	322-407	50-72.5	Labunska I. et al., 2000
Πακιστάν	1.3-13.6	0.39-3.15	0.05-1.04	0.592-12.08	0.19-19.11	0.25-1.03	Sabiha-Javied et al., 2008

Το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας (National Research Council) υπέδειξε το κάδμιο (Cd), τον μόλυβδο (Pb), τον υδράργυρο (Hg), το χρώμιο (Cr) και το αρσενικό (As) ως τα τοξικά μέταλλα που συνδέονται ισχυρότερα με την αποτέφρωση των ιατρικών αποβλήτων και εξέδωσε λεπτομερή περιγραφή της τοξικότητάς τους και των σχετικών επιπτώσεων αυτών στην υγεία του ανθρώπου (NRC, 2000).

4.1.6 Παρουσία Οργανικών Στοιχείων

Από τη στιγμή που παρατηρήθηκε η εκπομπή των πολυχλωριωμένων διβενζο-π-διοξινών (PCDD) και διβενζο-φουρανίων (PCDF) από εγκαταστάσεις αποτέφρωσης αποβλήτων το 1977 (Olie K. et al., 1977), μια σειρά από έρευνες έχουν δείξει ότι η διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας είναι μια από τις κυριότερες πηγές PCDD/F's, δίνοντας μεγαλύτερο βάρος στη διαδικασία της αποτέφρωσης των αποβλήτων (UNEP, 1999; Kulkarni P.S. et al., 2008; PR, 2007). Μετά από την εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα, οι PCDD/F's, δύναται να μεταφερθούν σε αρκετά μεγάλες αποστάσεις και να επικαθίσουν στην επιφάνεια της γης, προκαλώντας σοβαρό περιβαλλοντικό κίνδυνο. (Lohmann R. et al., 1998).

Ο έλεγχος εκπομπής των διβενζο-π-διοξινών και διβενζο-φουρανίων από εγκαταστάσεις αποτέφρωσης αποβλήτων, καθώς και η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεών τους, έχουν τύχει μεγάλης προσοχής και έρευνας από την επιστημονική κοινότητα (Zhu J. et al., 2008; Ruokojarvi P.H. et al., 2004; Liljelind P. et al., 2001; Schuhmacher M. et al., 2002). Εκτός από τις χλωριωμένες οργανικές ενώσεις PCDD/PCDF, η τέφρα περιέχει αρκετούς άλλους οργανικούς ρύπους όπως π.χ. πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και χλωριούχα οργανικά. Είναι γνωστή, επίσης, η παρουσία πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) στην ιπτάμενη τέφρα, τόσο νοσοκομειακών, όσο και οικιακών μονάδων αποτέφρωσης (EEA, 2000).

Η καύση της οργανικής ύλης αποβλήτων, με ταυτόχρονη παρουσία χλωρίου και μετάλλων, έχει αναγνωριστεί ως η κύρια πηγή διοξινών και φουρανίων στο περιβάλλον (Singh S. and Prakash V., 2007). Δυστυχώς, λίγα στοιχεία είναι διαθέσιμα σχετικά με συγκεντρώσεις διοξινών και φουρανίων στην τέφρα από την καύση αποτεφρωτήρων κλινικών ή επικινδύνων αποβλήτων (Labunska I. et al., 2000). Αποτελέσματα από θεωρητικές και ερευνητικές μελέτες, δείχνουν ότι περισσότερο από το 97% των διοξινών που παράγονται βρίσκονται στην τέφρα, σε σχέση με άλλα υποπροϊόντα που παράγονται κατά την αποτέφρωση, όπως οι εκπομπές απαερίων (Gidarakos E. et al., 2009). Οι συγκεντρώσεις των PCDD/F's, όπως διαπιστώθηκε σε προηγούμενες μελέτες, μπορούν να κυμανθούν σε επίπεδα, μεταξύ 36 (Unsworth J.F.) και 82400 ng I-TEQ/kg ξηράς ύλης (Bonte J.L. et al., 2001).

Η συνδυασμένη τέφρα μπορεί να περιέχει υψηλά επίπεδα διοξινών, έως και 2300 ng I-TEQ/kg ξηρού βάρους (Xu Z., 2000), ενώ η υπολειμματική τέφρα δεν περιέχει τόσο υψηλά επίπεδα,

συνήθως κυμαίνονται από 0,64 - 150 ng I-TEQ/kg ξηρού βάρους, όπως αποδείχθηκε από μελέτη σε αποτεφρωτήρες αστικών αποβλήτων στην Αγγλία και την Ουαλία (Andersson S. et al., 2002). Στην Ισπανία οι μέσες τιμές συγκεντρώσεων από τρεις αποτεφρωτήρες αστικών αποβλήτων κυμαίνονται από 6 έως 98 ng I-TEQ/kg ξηρού βάρους (Fabrellas et al. 1999), ενώ στον Καναδά σε μελέτη που έγινε σε 30 νοσοκομεία, και εξετάστηκαν δείγματα υπολειμματικής τέφρας, η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 50-100 pg I-TEQ/g (Chandler A.J., 2007).

Πίνακας 24. Συγκέντρωση PCDD/F's στην υπολειμματική τέφρα οικιακών και νοσοκομειακών αποβλήτων

Χώρα	Είδος αποβλήτου	Χρονολογία μέτρησης	Είδος τέφρας	Συγκέντρωση ng/kg (I-TEQ)	Πηγή
Ταϊλάνδη	οικιακά απόβλητα	1997-2001	υπολειμματική	10	Federal Register, 1994
Ταϊλάνδη	ιατρικά απόβλητα	1997-2001	συνδυασμένη	1410-2300	Fiedler H., 2001
Ταϊλάνδη	οικιακά απόβλητα	1997-2001	υπολειμματική	8	Fiedler H., 2001
Ταϊλάνδη	ιατρικά απόβλητα	1997-2001	συνδυασμένη	1390-1980	Fiedler H., 2001
Ρωσία	οικιακά απόβλητα	1998	υπολειμματική	30-55	Semesov S. et al., 1998
Τσεχία	οικιακά απόβλητα	2000	υπολειμματική	4,37	Tuma M., 2000
Αγγλία	οικιακά απόβλητα	2001	υπολειμματική	0,64-23	EA 2002
Σουηδία	οικιακά απόβλητα	1999	υπολειμματική	13,25-27	RVF report
Αγγλία	οικιακά απόβλητα	2001	υπολειμματική	122-150	EA 2002
Τσεχία	οικιακά απόβλητα	2000	συνδυασμένη	213,6	Ecochem 2000
Τσεχία	οικιακά απόβλητα	2000	συνδυασμένη	62	Tuma M., 2000

Στον Πίνακα 24 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των PCDD/F's στην υπολειμματική τέφρα οικιακών και νοσοκομειακών αποβλήτων από διαφορετικές χώρες. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των PCDD/F's ανιχνεύονται στην τέφρα των νοσοκομειακών αποβλήτων, εν συγκρίσει με την τέφρα των αστικών στερεών αποβλήτων. Επιπλέον, είναι φανερό ότι το ρεύμα αποτεφρωτήρων που δεν διαχωρίζει την υπολειμματική από την ιπτάμενη τέφρα, και δεν τις συλλέγει ξεχωριστά, αλλά παράγει ως στερεό κατάλοιπο αποτέφρωσης η συνδυασμένη τέφρα, έχει υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης PCDD/F's, πράγμα που φανερώνει την αυξημένη παρουσία των PCDD/F's στην ιπτάμενη τέφρα, από ότι στην υπολειμματική.

Οι υψηλές εκπομπές PCDD/PCDF από την αποτέφρωση ιατρικών αποβλήτων οφείλονται στις συνθήκες που επικρατούν κατά την διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας τους, οι οποίες συχνά οδηγούν σε μεγάλης διάρκειας φάσεις θέρμανσης και ψύξης των ιατρικών αποβλήτων εντός του κλιβάνου, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πυρολυτικές συνθήκες στον κλίβανο για εκτεταμένο χρονικό διάστημα. Σε συνδυασμό με την υψηλή θερμαντική αξία των νοσοκομειακών αποβλήτων, και την συχνά υψηλή περιεκτικότητά τους σε αλογονωμένα

πλαστικά, η δυνατότητα δημιουργίας και εκπομπής των PCDD/PCDF's, είναι γενικά υψηλότερη από ότι για τα αστικά στερεά απόβλητα. Μελέτη επίσης την επιστημονική προσοχή σε αυτόν τον τομέα, όταν τα αποτελέσματά της έδειξαν ότι τα επίπεδα αναφοράς των PCDD/F στην ιπτάμενη τέφρα που συλλέχθηκε από αποτεφρωτήρα ιατρικών αποβλήτων στη Γερμανία, ήταν 2 τάξεις μεγέθους υψηλότερα από τα επίπεδα που ανιχνεύθηκαν στην ιπτάμενη τέφρα από μονάδες αποτέφρωσης αστικών αποβλήτων (Hagenmaier H. et al., 1987).

Οι κυριότεροι φορείς αποδέσμευσης των διοξινών και φουρανίων, είναι μέσω της αέριας εκπομπής και της κατακάθισής τους στα στερεά κατάλοιπα της αποτέφρωσης, με σχεδόν μηδαμινή απελευθέρωσή τους στα υγρά απόβλητα της διαδικασίας της αποτέφρωσης (UNEP, 2001). Στον Πίνακα 25 φαίνεται, από σχετική έρευνα, ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των PCDD/PCDF βρίσκονται κυρίως στην ιπτάμενη τέφρα και στην αιωρούμενη τέφρα των απαερίων (Bohlmann J., 1995).

Πίνακας 25. Συγκέντρωση PCDD/F's σε διαφορετικά στερεά απόβλητα αποτέφρωσης (Bohlmann J., 1995)

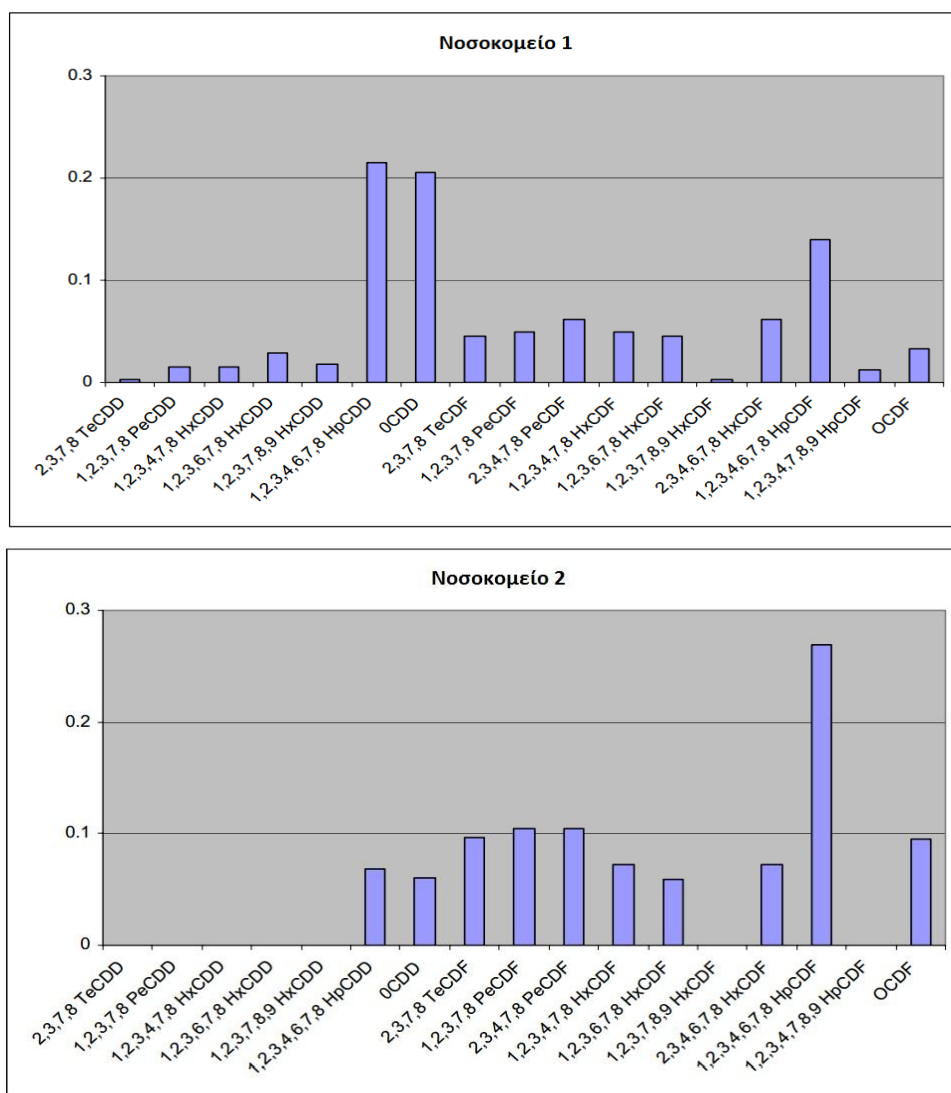
Είδος τέφρας	PCDD/F ng/kg (I-TEQ)
Υπολειμματική τέφρα	0,6-10
Συνδυασμένη τέφρα	380-830
Τέφρα από σύστημα ενεργειακής αξιοποίησης	100-800
Ιπτάμενη τέφρα	1000-28000
Τέφρα απαερίων	2000-31000

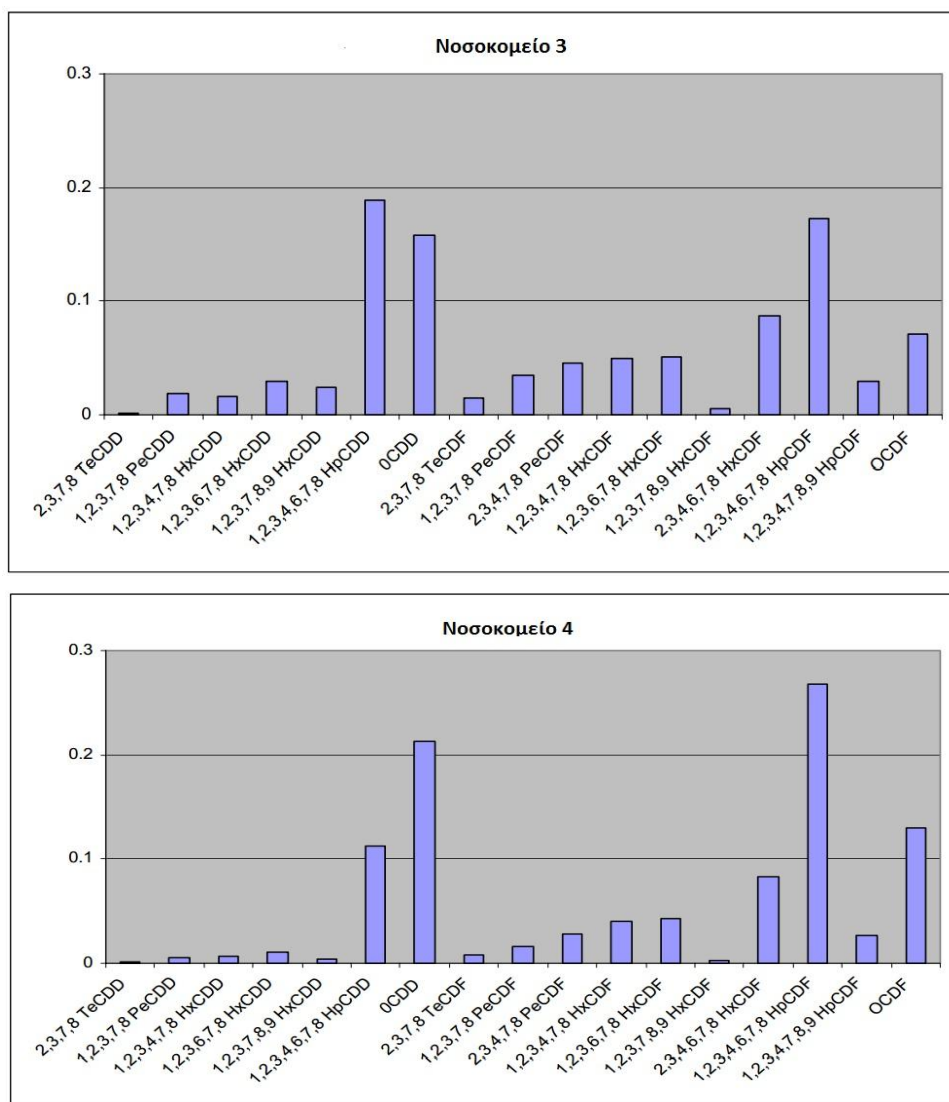
Οι διοξίνες και τα φουράνια που ανιχνεύθηκαν σε υπολειμματική τέφρα από τέσσερις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων στο Πακιστάν, κυμάνθηκαν σε επίπεδα από 50,57 έως 2290,30 pg I-TEQ/g. Παρόμοια με τις διοξίνες, τα PCB παρατηρήθηκαν σε επίπεδα 0,12 έως 146,45 pg I-TEQ/g. Τα αποτελέσματα της έρευνας των μετρήσεων των PCB και PCDD/F συνοψίζονται στον Πίνακα 26.

Πίνακας 26. Συγκέντρωση PCDD/F's και PCB's στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων στο Πακιστάν σε pg I-TEQ/g (IPEP, 2006)

	Νοσοκομείο 1	Νοσοκομείο 2	Νοσοκομείο 3	Νοσοκομείο 4
CDD/F's (I-TEQ)	2290.30	50.57	1328.70	1205.60
PCB's (I-TEQ)	146.45	0.12	0.12	78.33
% of PCDD/F's	94.49	99.77	99.99	94.20
% of PCBs	5.51	0.23	0.01	5.80

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρέχονται σχηματικά οι συγκεντρώσεις όλων των διοξινών και των φουρανίων που μετρήθηκαν στις υπολειμματικές τέφρες των ιατρικών αποβλήτων από τα τέσσερα νοσοκομεία που μελετήθηκαν. Παρατηρούμε ότι στα Νοσοκομεία 1, 3 και 4 αυξημένες είναι οι συγκεντρώσεις των διοξινών 1,2,3,4,6,7,8 HxCDD και 1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD, καθώς και του φουρανίου 1,2,3,4,6,7,8 HxCDF. Στο νοσοκομείο 2 ανιχνεύονται υψηλότερες συγκεντρώσεις εκτός από το 1,2,3,4,6,7,8 HxCDF και στα 2,3,7,8 TeCDF, 1,2,3,7,8 PeCDF και 1,2,3,4,7,8 PeCDF, καθώς και στο Νοσοκομείο 4 στο 1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF.





Διάγραμμα 12. PCDD/F's στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων στο Πακιστάν (IPEP, 2006)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) συναντώνται κυρίως στη τέφρα πυθμένα και στην τέφρα από τα εσχάρσματα. Η τιμή τους συνήθως είναι συνάρτηση της τεχνολογίας καύσης που χρησιμοποιείται, και είναι ένας δείκτης για το βαθμό στον οποίο πραγματοποιείται σωστά η αποτέφρωση, με τέλεια καύση των αποβλήτων. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε αποτεφρωτήρες αστικών στερεών αποβλήτων στον Καναδά. Στον Πίνακα 27 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των PAHs που μετρήθηκαν στα στερεά κατάλοιπα αποτέφρωσης από τη συγκεκριμένη μελέτη (Chandler A.J. et al., 1997), ενώ στον Πίνακα 28 παρουσιάζονται οι τιμές των 7 PCBs που μετρήθηκαν σε τέσσερις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων στο Πακιστάν (IPEP, 2006). Το σύνολο των στοιχείων των PCBs που μετρήθηκαν κυμαίνεται

από 1,07-3,81 ng/g για το Νοσοκομείο 3, φτάνοντας την υψηλότερη τιμή των 7,51 ng/g για το Νοσοκομείο 4.

**Πίνακας 27. Συγκέντρωση PAH's σε διαφορετικά στερεά απόβλητα αποτέφρωσης
[Bohlmann J., 1995]**

Υπολειμματική τέφρα	Τέφρα από σύστημα ενεργειακής αξιοποίησης	Ιπτάμενη τέφρα
125-19000 ng/g	12-6430 ng/g	30-1050 ng/g

**Πίνακας 28. PCB's στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων στο Πακιστάν
(IPEP, 2006)**

PCB	Νοσοκομείο 1	Νοσοκομείο 2	Νοσοκομείο 3	Νοσοκομείο 4
PCB # 28	1.3	0.3	0.55	1.0
PCB # 52	< 0.28	0.22	< 0,21	2.6
PCB #101	< 0.72	< 0,73	Δ/Α	1.2
PCB #118	0.63	0.21	< 0.16	0.44
PCB #138	< 0.69	0.76	Δ/Α	< 0,69
PCB #153	< 0.89	1.3	Δ/Α	< 0,89
PCB #180	0.53	0.94	0.52	0.69
Σύνολο PCB's (ng/g) (min-max)	2.46 - 5.04	3.73 - 4.46	1.07 - 3.81	5.93 - 7.51

Σε μελέτη οι Zhao L. et al (2008), ανέφεραν τα επίπεδα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, σε διάφορους τύπους τέφρας που μελέτησαν από αποτεφρωτήρα νοσοκομειακών αποβλήτων, σε επίπεδα ΣΡΑΗ που ποικίλλουν από 4,16 έως 198,92 mg/kg. Σε άλλη μελέτη της υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων (Wheatley A.D. and Sadhra S., 2004), βρέθηκαν οι μέσες συγκεντρώσεις 11 πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων να κυμαίνονται μεταξύ 2,8 και 173 μg/kg. Παραδόξως, οι συγγραφείς δεν διαπίστωσαν την παρουσία PAH's στο δείγμα ιπτάμενης τέφρας που εξέτασαν, κι αυτό πιθανόν να οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα ασβεστίου που ανιχνεύθηκε σε αυτό. Οι Valavanidis A. et al (2008) πραγματοποίησαν μια παρόμοια μελέτη χρησιμοποιώντας την μέθοδο HPLC, για την ανάλυση 17 πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, σε δείγμα υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας

από αποτεφρωτήρα νοσοκομειακών αποβλήτων. Στη μελέτη αυτή οι συγκεντρώσεις των PAH's στην ιπτάμενη τέφρα, ήταν ιδιαίτερα χαμηλές (όριο ανίχνευσης $5,0 \leq \text{mg/kg}$), με εξαίρεση μόνο τα στοιχεία B[b]F και B[a]P που εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις των 32 και 28 mg/kg αντίστοιχα, ενώ στην υπολειμματική τέφρα κλιβάνου, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν μεταξύ 10-120 mg/kg.

4.2 Επεξεργασία και διάθεση υπολειμματικής τέφρας

Αν και η αποτέφρωση οδηγεί σε δραστική μείωση του όγκου των αποβλήτων, παραμένει ωστόσο κάποια ποσότητα τέφρας η οποία θα πρέπει να διατεθεί και η διάθεσή της αυτή δημιουργεί συχνά προβληματισμό. Η τέφρα που απομακρύνεται από τον κυρίως θάλαμο καύσης, ψύχεται με καταιονισμό νερού και είναι δυνατόν να διακινηθεί σε ξηρή ή υγρή φάση. Στην πρώτη περίπτωση, κύριο ζήτημα αποτελεί η πρόληψη και ο περιορισμός των αιωρούμενων σωματιδίων, ενώ στην δεύτερη των στραγγισμάτων. Η επαναιώρηση σωματιδίων ελέγχεται με ψεκασμό, έτσι ώστε να δημιουργείται επιφανειακός υμένας, και με εγκλεισμό των ψυχρών ποσοτήτων της τέφρας σε αεροστεγή δοχεία, για την περαιτέρω διακίνησή της. Κατά τη διακίνηση της υγρής τέφρας, αυτή πρέπει να αφυδατώνεται πριν από την έξοδό της από την εγκατάσταση. Σε κάθε περίπτωση τα εξερχόμενα φορτία πρέπει να μεταφέρονται με κλειστά δοχεία. Η πληρέστερη δυνατή σταθεροποίηση της τέφρας του θαλάμου καύσης εξασφαλίζεται με μακρά παραμονή των αποβλήτων στο θάλαμο καύσης (ως και 6 hr), ή πρόσθετη παραμονή σε ειδικό θάλαμο απανθράκωσης, ή στο τέλος της διαδρομής εντός της κύριας εγκατάστασης σε θερμοκρασία ανώτερη των 850°C (Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε, ΟΔΗΓΙΑ 96/61/EK). Τις τελευταίες δεκαετίες έχει προταθεί ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών επεξεργασίας της τέφρας, οι οποίες μπορούν να ομαδοποιηθούν ανάλογα με τη βασική αρχή της διεργασίας στις ακόλουθες κατηγορίες (Reijnders L., 2005).

4.2.1 Έκπλυση και Διαχωρισμός (Extraction and separation)

Πρόκειται για διαδικασίες που περιλαμβάνουν την έκπλυση και την αφαίρεση συγκεκριμένων συστατικών από την τέφρα. Χρησιμοποιούν απλές τεχνικές, αλλά το βασικό μειονέκτημα είναι η παραγωγή υγρών προϊόντων που περιέχουν μέταλλα και άλατα. Η διαδικασία αυτή αποσκοπεί στη μείωση του χλωρίου, των αλάτων, των αλκαλίων και της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα, χρησιμοποιώντας ένα υγρό διάλυμα ως εκχυλιτή (π.χ. νερό ή οξύ). Οι ρύποι βρίσκονται τόσο στην τέφρα πυθμένα, όσο και στην ιπτάμενη τέφρα, ανάλογα με τη διαδικασία αποτέφρωσης και ιδιαίτερα τη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια αυτής, αλλά συνήθως τα βαρέα μέταλλα και τα αλκάλια κυρίως παραμένουν στην τέφρα πυθμένα, ενώ τα χλωριούχα ιόντα και τα άλατα εντοπίζονται στην ιπτάμενη τέφρα. Μείζονος ενδιαφέροντος, είναι η απομάκρυνση του χλωρίου, διότι επηρεάζει την ποιότητα της τέφρας για επαναχρησιμοποίηση (Boghetich G. et al., 2005). Σε μελέτη έως και 72,8% απομάκρυνση του Ca,

Na, K και Cl έχει επιτευχθεί με λόγο L/S 10:01, καθώς και απομάκρυνση 12,3% επιτεύχθηκε για το Cr (Jiang Y. et al., 2009).

Για την ανάκτηση των βαρέων μετάλλων από την τέφρα ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι ο έλεγχος του pH, και ακολούθως η αναλογία υγρού προς στερεού (Aguilar del Torro M., 2009). Σε μελέτη οι Ito R. et al. (2008), επεσήμαναν ότι με τη χρήση φουσαλίδων CO₂ αυξάνεται η απομάκρυνση των αδιάλυτων χλωριόντων στην ιπτάμενη τέφρα (Ito R. et al., 2006). Παρά το γεγονός ότι η έκπλυση με οξύ έχει υψηλή αποτελεσματικότητα, δεν είναι ούτε οικονομική, ούτε φιλική προς το περιβάλλον. Η έκπλυση με χρήση νερού θα μπορούσε να είναι μια εφικτή εναλλακτική λύση, ωστόσο, ένα μειονέκτημα είναι ότι ένα μεγάλο μέρος των βαρέων μετάλλων αποδεσμεύεται με τα διαλυτά άλατα (Kirby C.S. et Rimstidt S.D., 1994). Η προσθήκη χημικών πρόσθετων ή ο έλεγχος του pH, μπορεί να αντιμετωπίσει το πρόβλημα αυτό.

Μια υδροθερμική διαδικασία έχει μελετηθεί για την επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση μετάλλων. Η τέφρα είχε ήδη υποστεί προ-επεξεργασία με έκπλυση με νερό, με αποτέλεσμα την εξαγωγή και ανάκτηση του 67% του Na, του 76% του K και του 48% του Ca, και στη συνέχεια στην τέφρα έγινε επεξεργασία με οξύ υπό υδροθερμικές συνθήκες. Αυτό επιτάχυνε τη διαλυτοποίηση της τέφρας και προώθησε την αντίδραση του οξέος με τοξικά μέταλλα, όπως το χρώμιο, το κάδμιο και ο μόλυβδος. Οι προτεινόμενες βέλτιστες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν παρουσία υδροχλωρικού οξέος, αναλογία υγρού/στερεού 10:01 και θερμοκρασία κάτω από 150 °C, για πέντε ώρες. Κάτω από τις υδροθερμικές συνθήκες, το οξύ αντιδρά με όλα τα μέταλλα στην τέφρα, ενώ εκλεκτικά αντιδρά με το Ca σε συνθήκες περιβάλλοντος (Zhang F.S. et Itoh H., 2006).

4.2.2 Χημική σταθεροποίηση (Chemical stabilization)

Πρόκειται για διαδικασίες που περιλαμβάνουν τη δέσμευση και την ακινητοποίηση των ρυπογόνων συστατικών μέσω χημικών αντιδράσεων, χρησιμοποιώντας σχετικά απλές τεχνικές. Οδηγούν σε σημαντική μείωση της εκχυλισιμότητας της τέφρας, μετατροπή ρύπων σε δυσδιάλυτες ενώσεις, καθώς και μείωση της τοξικότητας και κινητικότητας διάφορων ρύπων. Το βασικό μειονέκτημα είναι η παραγωγή υγρών προϊόντων που περιέχουν μέταλλα και άλατα. Μια αρκετά γνωστή και εφαρμόσιμη μέθοδος είναι η σταθεροποίηση με χρήση φωσφορικών αλάτων. Είναι γνωστό ότι ο φώσφορος αντιδρά με αρκετά βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή προς σχηματισμό δευτερευόντων φωσφορικών ιζημάτων, που θεωρούνται σταθερά κάτω από ένα μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών. Για παράδειγμα, οι φωσφορικές ενώσεις του μολύβδου παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα, γενικά αρκετές τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από τα αντίστοιχα οξείδια, υδροξείδια, ανθρακικά και θειικά. Επιπρόσθετα, μπορούν να σχηματιστούν ταχύτατα υπό την παρουσία επαρκούς ποσότητας μολύβδου και φωσφορικών (Ξενίδης Α. κ.α., 2009).

4.2.3 Στερεοποίηση (Solidification)

Είναι η διεργασία κατά την οποία προστίθενται επαρκείς ποσότητες μέσων στερεοποίησης για να εγκλωβίσουν τα ρυπασμένα υλικά σε ένα στερεό σώμα υψηλής αντοχής. Χρησιμοποιώντας σχετικά απλές τεχνολογίες οδηγούν σε μείωση της εκχυλισιμότητας και σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Το στερεό μέσο το οποίο προκύπτει, έχει σχετικά μεγάλη αντοχή και συμπιέζεται δύσκολα. Η διεργασία αυτή δεσμεύει τους ρύπους με μηχανικό τρόπο και όχι χημικό. Λόγω του εγκλωβισμού των ρύπων στο στερεό σώμα, μειώνεται η κινητικότητα τους και φυσικά η διαπερατότητά τους στο περιβάλλον. Τα κύρια μειονεκτήματα είναι η πιθανή διάβρωση των δομών στο πέρασμα του χρόνου, κυρίως λόγω της περιεκτικότητας της τέφρας σε άλατα, και η αύξηση της μάζας και του όγκου μετά την επεξεργασία.

4.2.4 Θερμική επεξεργασία (Thermal treatment)

Η θερμική επεξεργασία περιλαμβάνει τη θέρμανση της τέφρας, με συνέπεια την αλλαγή στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της. Από αυτή την επεξεργασία παράγεται ένα πολύ σταθερό προϊόν, με καλή συμπεριφορά κατά την έκπλυση, ενώ καταστρέφονται οι ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι, όπως οι διοξίνες. Τα κύρια μειονεκτήματα είναι η ενέργεια που απαιτείται για τη διαδικασία και η παραγωγή αερίου που περιέχει πτητικά μέταλλα. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι θερμικών επεξεργασιών, η υαλοποίηση, η τήξη και η συσσωμάτωση (vitrification, melting και sintering). Η θερμοσυσσωμάτωση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να μετατρέψει τα ανόργανα απόβλητα, σε προϊόντα πιο φιλικά προς το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Μια σειρά ερευνητών έχουν αποδείξει τη μειωμένη έκπλυση των θερμοσυσσωματωμένων προϊόντων σε σύγκριση με τα αρχικά απόβλητα (Selinger A. et al., 1997; Wang K.S. et al., 1998; Soronsen M.A. et al., 2001).

Στην Ιαπωνία, η υαλοποίηση και η συσσωμάτωση της υπολειμματικής τέφρας χρησιμοποιείται ως μέθοδος επεξεργασίας σε ορισμένες εγκαταστάσεις, και εν συνεχεία επαναχρησιμοποιούν τα επεξεργασμένα απόβλητα ως δευτερογενείς πρώτες ύλες. Η επεξεργασία υαλοποίησης της υπολειμματικής τέφρας, μπορεί να μετατρέψει μια ιδιαίτερα ανομοιογενή τέφρα, σε ομογενές υαλώδες υλικό σε θερμοκρασία μεταξύ 1360 και 1500 °C. Μετά την επεξεργασία υαλοποίησης, η τέφρα πυθμένα περιέχει κατά μέσο όρο 52,1 SiO₂, 16,2 CaO, 12,2 Al₂O₃ και 7,7% Fe₂O₃. Επιπλέον, η ανάκτηση μετάλλων συνίσταται σε περίπου 82% για τον σίδηρο, 12% για τον χαλκό, και μικρότερα ποσοστά ανάκτησης του φώσφορου, του άνθρακα και του θείου. Η υαλοποιημένη τέφρα πυθμένα έχει μικρότερη τιμή εκπλυσιμότητας μετάλλων από την αρχική τέφρα. Αυτή η διαδικασία αν και καταναλώνει μεγάλες ποσότητες ενέργειας, θα μπορούσε να αποτελέσει αειφόρο επιλογή για την επεξεργασία τέφρας (Xiao Y. et al., 2008).

Σε μελέτη οι Muchova L. et al (2009), πρότειναν μια διαφορετική μέθοδο επεξεργασίας της τέφρας για ανάκτηση μετάλλων, τη χρήση του μαγνητικού διαχωρισμού, βάση της πυκνότητας

για την ανάκτηση των μετάλλων υψηλής αξίας, όπως το ασήμι και ο χρυσός, από την τέφρα πυθμένα αστικών αποβλήτων. Η τέφρα πυθμένα πρέπει προηγουμένως να διαχωριστεί σε κλάσματα διαφορετικής κοκκομετρίας, προκειμένου να διαχωριστούν τα πολύτιμα μέταλλα. Ο μαγνητικός διαχωρισμός πυκνότητας διαχωρίζει το κλάσμα σε ένα συμπύκνωμα χαλκού-ψευδαργύρου, και ένα συμπύκνωμα από πολύτιμα μέταλλα, από το οποίο γίνεται και η ανάκτησή τους. Η διαδικασία είναι κατάλληλη οικονομικά μόνο για την υπολειμματική τέφρα με κοκκομετρία μεγαλύτερη από 2 mm, και βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της έρευνας.

Μόνο ένα μικρό μέρος των προτεινόμενων τεχνικών επεξεργασίας έχουν βρει εμπορική εφαρμογή, ενώ κατά κύριο λόγο οι περισσότερες έχουν εξεταστεί μόνο σε εργαστηριακές ή πιλοτικές εφαρμογές. Επίσης, πολλές από τις τεχνολογίες επεξεργασίας περιλαμβάνουν συνδυασμό των παραπάνω τεχνικών. Πρέπει να σημειωθεί ότι η έρευνα και ανάπτυξη των τεχνολογιών επεξεργασίας έχει επικεντρωθεί στη βελτίωση των περιβαλλοντικών ιδιοτήτων της τέφρας, πριν την υγειονομική ταφή της. Αυτό σημαίνει ότι οι περισσότερες διαδικασίες στοχεύουν στο να μειώσουν την εκχυλισσιμότητα των μετάλλων, και σε μερικές περιπτώσεις και των αλάτων που περιέχονται σε αυτήν, καθώς υπάρχει μεγαλύτερη τάση για εκχυλισσιμότητα στο περιβάλλον των μετάλλων που προέρχονται από τέφρες που φυλάσσονται σε χώρους υγειονομικής ταφής, από αυτά των κοινών αποβλήτων.

Δεδομένου ότι επιτυγχάνεται μία σημαντική μείωση των στερεών κατά την αποτέφρωση, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην τέφρα είναι συνήθως υψηλότερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στα απόβλητα. Η διαδικασία της αποτέφρωσης ενισχύει την κινητικότητα των μετάλλων στο έδαφος σε σχέση με αυτή των μετάλλων των αποβλήτων που δεν έχουν αποτεφρωθεί. Επομένως, ο κίνδυνος ρύπανσης του εδάφους, αλλά και των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, είναι υπαρκτός. Ο σημαντικότερος παράγοντας που οδηγεί στην εκπυσιμότητα των βαρέων μετάλλων, συνδέεται με την υιοθετούμενη μέθοδο διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Η συνδιάθεση της τέφρας με αστικά απόβλητα μπορεί να ενισχύσει την διήθηση των βαρέων μετάλλων, λόγω δημιουργίας οργανικών οξέων προερχομένων από την αναερόβια αποσύνθεση των αστικών αποβλήτων, αν και η παραγωγή υδρόθειου και η συνεπαγόμενη δημιουργία αδιάλυτων θειούχων ενώσεων των μετάλλων, εν μέρει εξισορροπεί τις επιπτώσεις από τα οργανικά οξέα. Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερθέντα, πρέπει η συνδιάθεση να αποφεύγεται και η τέφρα από την εγκατάσταση αποτέφρωσης να διατίθεται σε χωριστό Χ.Υ.Τ.Α.. Πριν την διάθεση της τέφρας θα πρέπει να υποστεί επεξεργασία ώστε να μειωθεί η μελλοντική έκπλυση ρυπογόνων συστατικών, και να συμμορφωθεί με τα σχετικά κριτήρια αποδοχής.

Σε περίπτωση που η τέφρα δεν καταλήξει σε ένα χώρο υγειονομικής ταφής, και έχει υποστεί μια από τις προαναφερθείσες τεχνικές επεξεργασίας, τότε υπάρχουν τρόποι αξιοποίησής της, όπως

η ανάκτηση υλικών από αυτή, η χρήση της ως πρόσθετο στη παρασκευή σκυροδέματος, σε έργα οδοποιίας ή κεραμικά υλικά.

4.2.5 Ανάκτηση υλικών

Συγκεκριμένα συστατικά της τέφρας μπορούν να ανακτηθούν και να χρησιμοποιηθούν πάλι σε άλλες βιομηχανικές διαδικασίες. Το ενδιαφέρον συγκεντρώνεται γύρω από τα μέταλλα και τα άλατα, αλλά σε εμπορική εφαρμογή βρίσκεται επίσης η ανάκτηση υδροχλωρικού οξέος και γύψου.

4.2.6 Χρήση ως πρόσθετο υλικό

Η τέφρα εμφανίζει ιδιότητες συγκρίσιμες, ως ένα ορισμένο βαθμό, με το τσιμέντο (π.χ. ποζολανική συμπεριφορά και περιεκτικότητα σε Ca, S, Al, Si), και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό υλικό (filler material) ή πρόσθετο (aggregates). Δεδομένου ότι η τέφρα περιέχει CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , και του γεγονότος ότι σημαντική ποσότητα τσιμέντου χρησιμοποιείται για την παραγωγή κονιαμάτων και σκυροδέματος, η σύνθεση της ιπτάμενης τέφρας και της τέφρας πυθμένα είναι παρόμοια με αυτή της σύνθεσης των πρώτων υλών για παραγωγή τσιμέντου. Συνεπώς, θα μπορούσε η τέφρα να αντικαταστήσει τις πρώτες ύλες στην παραγωγή τσιμέντου Portland (Pan J.R. et al., 2008; Huang W.J. and Chu S.C., 2003). Η παραγωγή τσιμέντου καταναλώνει σημαντικές ποσότητες ενέργειας, και εκπέμπει μεγάλη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, η οποία είναι η κύρια αιτία της υπερθέρμανσης του πλανήτη, όσον αφορά δραστηριότητες της βιομηχανίας. Ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης τέφρας ως πρώτη ύλη για παραγωγή τσιμέντου, είναι η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, ελαχιστοποιώντας έτσι την επίδραση στην παγκόσμια υπερθέρμανση. Καθώς μεγάλη ποσότητα ενέργειας χρησιμοποιείται για να διασπαστεί το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO), πολύ μεγάλη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα εκπέμπεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Λόγω του γεγονότος, ότι η τέφρα πυθμένα και η ιπτάμενη τέφρα αποτελούνται από οξείδιο του ασβεστίου, αντί του ανθρακικού ασβεστίου, μπορεί έτσι να μειωθεί η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα. Υπάρχουν διάφορα τεχνικά προβλήματα που αποθαρρύνουν βέβαια αυτή την εφαρμογή, με χαρακτηριστικό την υψηλή περιεκτικότητα της τέφρας σε χλώριο, το οποίο επηρεάζει την ποιότητα των προϊόντων (Hui C.W. et al., 2002). Η υψηλή συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων αποτελεί επίσης περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Επίσης, μια άλλη εφαρμογή της τέφρας είναι η χρήση της ως αδρανές σκυροδέματος. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η επεξεργασμένη υπολειμματική τέφρα (βύθιση σε καυστικό νάτριο για 15 ημέρες), μπορεί να αντικαταστήσει μέχρι και το 50% του αμμοχάλικου που χρησιμοποιείται στο μπετόν χωρίς να επηρεάζεται η αντοχή του σκυροδέματος. Εάν η τέφρα δεν υποστεί κατάλληλη επεξεργασία, ενδέχεται να προκληθεί ρηγμάτωση και διόγκωση, λόγω της αντίδρασης μεταξύ των μεταλλικών στοιχείων αργιλίου και του τσιμέντου (Pera J. et al., 1997). Απόπειρες στην χρήση μεγάλων ποσοτήτων τέφρας στη παραγωγή τσιμέντου έχουν γίνει στην

Ιαπωνία, όπου το τσιμέντο που παράγεται με χρήση τέφρας είναι γνωστό ως ecocement (Saikia N. et al., 2007; Ampadu K.O. and Torii K., 2001).

4.2.7 Χρήση σε έργα οδοποιίας

Η υπολειμματική τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε έργα οδοποιίας, ως υπόβαση αδρανών υλικών (όπως στη Γαλλία, το Ηνωμένο Βασίλειο και τις ΗΠΑ), σε ηχοπετάσματα, σε ανεμοφράγματα, ως πληρωτικό υλικό σε αναχώματα κ.α. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους ΧΥΤΥ, ως υλικό επικάλυψης ΑΣΑ (μερική υποκατάσταση χώματος ημερήσιας κάλυψης). Η χρήση της υπολειμματικής τέφρας που προέρχεται από την αποτέφρωση αστικών αποβλήτων οδοστρώματος, παρέχει μια απλή και άμεση μέθοδο για την επαναχρησιμοποίηση της τέφρας. Αρκετά τμήματα του οδικού δικτύου έχουν χρησιμοποιήσει τέφρα πυθμένα από αστικά απόβλητα στην οδοποιία (Aberg A. et al., 2006; Francois D. and Pierson K., 2009). Ένας δοκιμαστικός δρόμος κατασκευάστηκε στη Σουηδία και ως υλικό χρησιμοποιήθηκε υπολειμματική τέφρα (Ore S. et al., 2007).

Διαπιστώθηκε ότι, αντικαθιστώντας το αμμοχάλικο στην κατασκευή του δρόμου με την τέφρα πυθμένα, δεν επηρεάζεται η απελευθέρωση του Ca, Co, Fe, Mn, Ni, NO₃, N και Pb στο περιβάλλον. Μια άλλη μελέτη διάρκειας τριών ετών για την αξιοποίηση της υπολειμματικής τέφρας αστικών αποβλήτων στην κατασκευή οδοστρώματος στη Γαλλία, έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, τα φθοριούχα και οι τιμές του pH στο έκπλυμα, ήταν κάτω από τα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό (Bruder-Hubscher C. et al., 2001). Συμπερασματικά, οι παραπάνω μελέτες επισημαίνουν ότι είναι ασφαλές να χρησιμοποιείται η υπολειμματική τέφρα για την κατασκευή οδών.

Στην Ολλανδία η αξιοποίηση της τέφρας πυθμένα από την αποτέφρωση αστικών αποβλήτων, ανέρχεται σχεδόν στο 100% της παραγόμενης τέφρας. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 10 ετών, περίπου 600.000 τόνοι χρησιμοποιήθηκαν ετησίως ως βασικά υλικά σε έργα οδοποιίας και ως πληρωτικό υλικό σε αναχώματα. Τα έργα με χρήση τέφρας από αποτέφρωση αστικών αποβλήτων που υλοποιήθηκαν, ποικίλλουν από 30 τόνους έως 1.000.000 τόνους και διενεργήθηκαν τόσο από ιδιωτικές εταιρείες όσο και από το δημόσιο τομέα.

4.2.8 Χρήση σε παραγωγή γυαλιού και κεραμικών υλικών

Δεδομένου ότι η υπολειμματική και η ιπτάμενη τέφρα περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂, Al₂O₃ και CaO, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν ώστε να αντικαταστήσουν μέρος του πηλού για την παραγωγή κεραμικών, χωρίς να υποστούν προ-επεξεργασία. Οι Andreola F. et al. (2001), μελέτησαν τη δυνατότητα χρήσης τέφρας πυθμένα και ιπτάμενης τέφρας από μονάδα αποτέφρωσης αστικών αποβλήτων, για την παραγωγή των κεραμικών πλακιδίων. Διαπίστωσαν ότι, η εισαγωγή έως και 20% κ.β. της τέφρας πυθμένα στο κεραμικό μίγμα, δεν μετέβαλε ουσιαστικά την ορυκτολογική και θερμική συμπεριφορά του. Έχει επίσης καταγραφεί η χρήση

της στερεάς τέφρας του αποτεφρωτήρα δημοτικών στερεών αποβλήτων για την παραγωγή γυαλιού και υαλοκεράμων (Barbieri L. et al., 2000; Boccaccini A.R. et al., 1997; Romero M. et al., 2001). Η διαδικασία αυτή, σε γενικές γραμμές, αφορούσε στη θέρμανση των αποβλήτων σε υψηλές θερμοκρασίες (>1300°C), ώστε να προκληθεί αλάωση πριν από την επόμενη θερμική επεξεργασία για την πρόκληση ελεγχόμενης κρυσταλλοποίησης.

Σε άλλη μελέτη, το κλάσμα της υπολειμματικής τέφρας από αποτεφρωτήρα δημοτικών στερεών αποβλήτων στο Λονδίνο, με μέγεθος σωματιδίου μικρότερο των 8 mm, δέχθηκε επεξεργασία χρησιμοποιώντας συμβατική επεξεργασία κεραμικών υλικών, που περιλαμβάνει άλεση, ξήρανση, συμπίεση σκόνης και θερμοσυσσωμάτωση, για την παραγωγή νέων «κεραμικού τύπου υλικών» με βελτιωμένες ιδιότητες σε σύγκριση με το αρχικό υλικό (Μπεθάνη Σ., 2004). Τα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας, αύξησαν την πυκνότητά τους σε θερμοκρασίες θερμοσυσσωμάτωσης έως και 1080°C, και η μέγιστη πυκνότητα που επιτεύχθηκε ήταν 2,6 g/cm³. Το ψήσιμο σε θερμοκρασία άνω των 1080°C είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητας και τη διαστολή του δείγματος, που συνδέεται με το σχηματισμό μιας εκτεταμένης σφαιρικής πορότητας, εξαιτίας του σχηματισμού SO₄, παρουσία μιας υαλώδους φάσης χαμηλού ιξώδους. Ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης ήταν οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις της αλεσμένης τέφρας του πυθμένα του αποτεφρωτήρα.

4.2.9 Χρήση ως προσροφητικό υλικό

Οι τεχνικές προσρόφησης χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση ρυπογόνων ουσιών από τα ύδατα, και οι ερευνητές αναζητούν συνεχώς χαμηλού κόστους εναλλακτικές επιλογές. Η υπολειμματική τέφρα από αστικά απόβλητα έχει χρησιμοποιηθεί, για την αφαίρεση χρωστικών ουσιών και βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα (Shim Y.S. et al., 2003). Σε μελέτη οι Gupta V.K. et al. (2005), μελέτησαν την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών από υγρά απόβλητα με τη χρήση υπολειμματικής τέφρας από αποτεφρωτήρα στο Βέλγιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι η απομάκρυνση των χρωστικών φτάνει έως και 98% και η ικανότητα προσρόφησης είναι συγκρίσιμη με τεχνικές που χρησιμοποιούν άλλα διαθέσιμα προσροφητικά υλικά. Το ιδανικό pH για την προσρόφηση των χρωστικών ουσιών κυμαίνεται από 5 έως 8, και εξαρτάται από τη χημική δομή των μορίων της εκάστοτε χρωστικής ουσίας, και σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η χαμηλού κόστους υπολειμματική τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση της χρωστικής από τα λύματα.

Εκτός από τη χρήση της ως προσροφητικό υλικό στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, η τέφρα πυθμένα μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για τον καθαρισμό αερίου από χώρους υγειονομικής ταφής (Ducot G. et al., 2009). Στη συγκεκριμένη μελέτη, διαπιστώθηκε ότι η τέφρα πυθμένα ήταν σε θέση να απομακρύνει ικανοποιητικές ποσότητες υδρόθειου, μεθυλομερκαπτάνης και διμεθυλο-σουλφιδίου, χωρίς να επηρεάζει το ενεργειακό περιεχόμενο του

αερίου υγειονομικής ταφής. Επίσης, από την έρευνα αυτή αποδεικνύεται ότι ένα χιλιόγραμμα τέφρας πυθμένα, είναι σε θέση να δεσμεύσει πάνω από 3,0 g υδρόθειου, 44 mg της μεθυλομερκαπτάνης και 86 mg διμεθυλο-σουλφιδίου. Στον Πίνακα 29 αναφέρονται εφαρμογές της υπολειμματικής τέφρας, της ιπτάμενης τέφρας, καθώς και συνδυασμού των δυο ειδών, σε διάφορες χώρες παγκοσμίως.

Πίνακας 29. Εφαρμογές τέφρας από αποτεφρωτήρες αστικών στερεών αποβλήτων σε διάφορες χώρες.

Τύπος τέφρας	Εφαρμογή	Σύσταση %	Χώρα	Πηγή
Υπολειμματική	πρόσθετο σκυροδέματος	μεγαλύτερη του 50%	Γαλλία	Pera J. et al., 1997
Υπολειμματική	πρόσθετο σκυροδέματος	αντικατάσταση 15% του τσιμέντου	Σλοβενία	Juric B et al., 2006
Υπολειμματική	οδόστρωμα		Ισπανία	Forteza R. et al., 2004
Υπολειμματική	προσροφητικό χρωστικών		Ινδία	Gupta V.K. et al., 2005
Υπολειμματική	σκυρόδεμα		Ιταλία	Ferraris M., 2009
Συνδυασμένη	κλίνκερ τσιμέντου	μεγαλύτερη του 50%	Πορτογαλία	Kikuchi R., 2001
Συνδυασμένη	κλίνκερ τσιμέντου	44%	Ιαπωνία	Saikia N et al., 2007
Συνδυασμένη	κλίνκερ τσιμέντου	15%	Ταϊβάν	Shih P.H. et al., 2003
Συνδυασμένη	κλίνκερ τσιμέντου	1.75% Ιπτάμενη, 3.5% Υπολειμματική	Ταϊβάν	Pan J.R. et al., 2008
Συνδυασμένη	πρόσθετο σκυροδέματος		Ισπανία	Gines O. et al., 2009
Ιπτάμενη	σκυρόδεμα	50%	Γαλλία	Aubert J.E. et al., 2004
Ιπτάμενη	Eco-τσιμέντο	50%	Ιαπωνία	Ampadu K.O. et al., 2001
Ιπτάμενη	σταθεροποιητής λυματολάσσης	45%	Κίνα	Qian G. et al., 2006
Ιπτάμενη	κεραμικά υλικά	75% τέφρα, 20% SiO ₂ , 5% MgO, 2% TiO ₂	Κορέα	Park Y.J. et al., 2002
Ιπτάμενη	ανάμιξη με τσιμέντο	μεγαλύτερη του 45%	Αγγλία	McCarthy M. et al., 2005

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Όταν στερεά υλικά έρχονται σε επαφή με διαλύματα, μερικά συστατικά τους αναμένεται να διαλυτοποιηθούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό. Ο βαθμός και ο ρυθμός διαλυτοποίησης των στοιχείων των στερεών υλικών εξαρτάται από έναν αριθμό φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων. Η διαδικασία της διαλυτοποίησης των στοιχείων ονομάζεται *εκχύλιση*, το μέσο στο οποίο εκχυλίζονται οι ρύποι (συνήθως νερό ή υδατικό διάλυμα) ονομάζεται *εκχυλιστικό μέσο*, το ρυπασμένο υγρό που περνά από το στερεό υλικό ονομάζεται *εκχύλισμα*, και η ικανότητα οποιουδήποτε στερεού υλικού να εκχυλίζεται ονομάζεται *εκχυλισιμότητα*.

Οι δοκιμές εκχύλισης συχνά εφαρμόζονται έτσι ώστε, να προσομοιάζουν σενάρια εκχύλισης επί τόπου, ή για να προσδιορίσουν ειδικές ιδιότητες του υλικού, όπως για παράδειγμα την κινητικότητα των ρύπων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος, ή την αποδέσμευση συστατικών από το στερεό υλικό. Δεκάδες δοκιμές εκχύλισης έχουν αναπτυχθεί διεθνώς που αφορούν διάφορους τύπους υλικών, καθώς επίσης τα σενάρια διαχείρισής τους και τις συνθήκες έκθεσης. Η διεργασία της εκχύλισης βασίζεται στα φαινόμενα ισορροπίας φάσεων και μεταφοράς μάζας. Κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά μάζας των συστατικών του αρχικού μίγματος στο εκχύλισμα, είναι η διαφορά της συγκέντρωσης που παρουσιάζουν στο αρχικό μίγμα και στο διαλύτη εκχύλισης, σε σχέση με τις συγκεντρώσεις ισορροπίας. Με τον διαχωρισμό που επιτυγχάνεται κατά την εκχύλιση, δημιουργούνται δυο διακριτές φάσεις, και η ολοκλήρωση της διεργασίας επέρχεται με την αποκατάσταση ισορροπίας ανάμεσα σε αυτές.

Όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες, η τέφρα αποτελεί ένα πολύπλοκο μίγμα συστατικών που πολλά από αυτά, ενδέχεται να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον κατά τη διάθεση ή την αξιοποίησή της. Επίσης, παρά το γεγονός ότι οι ιδιότητες της τέφρας την καθιστούν ένα χρήσιμο υλικό προς αξιοποίηση, ένα σχετικά μικρό ποσοστό αξιοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, ενώ το υπόλοιπο διατίθεται σε χώρους απόθεσης. Το βασικότερο πρόβλημα που προκύπτει κατά τη διάθεση της τέφρας σε χώρους απόθεσης ή ακόμη κατά την αξιοποίησή της, είναι η μεταφορά ορισμένων συστατικών από τη στερεή στην υγρή φάση όταν η τέφρα έρθει σε επαφή με το νερό. Η μεταφορά των συστατικών περιλαμβάνει μια σειρά μηχανισμών, η δράση των οποίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH, η φάση στην οποία είναι δεσμευμένα τα συστατικά στην τέφρα, διάφοροι μηχανισμοί προσρόφησης/εκρόφησης, η διαλυτότητα των συστατικών, καθώς και η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης. Για το λόγο αυτό, η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση της τέφρας, και γενικότερα των στερεών αποβλήτων, περιλαμβάνει την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών εκχύλισης (Kosson D.S. et al., 2002).

Οι δοκιμές εκχύλισης βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές σε διάφορα πεδία, όπως η επεξεργασία και διάθεση των στερεών αποβλήτων, η καύση στερεών αποβλήτων και αποβλήτων, η καύση στερεών καυσίμων, η αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, η ανακύκλωση στερεών αποβλήτων κ.ά.. Διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες, οι οποίες περιλαμβάνουν στατικές και δυναμικές δοκιμές εκχύλισης, καθώς και δοκιμές εκχύλισης σε όξινες συνθήκες (Van der Sloot H.A., 1996). Επιπλέον, οι δοκιμές εκχύλισης περιλαμβάνονται σε διάφορες οδηγίες για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων (ΕΚ 2002, US EPA 2003).

5.1 Νομοθετικό πλαίσιο

Στα κριτήρια απόθεσης, και λιγότερο σε κριτήρια αξιοποίησης της τέφρας, επικεντρώνεται η περιβαλλοντική νομοθεσία για την τέφρα. Μέρος της νομοθεσίας κατατάσσει τα στερεά απόβλητα σε επικίνδυνα ή μη επικίνδυνα υλικά. Η κατάταξη των αποβλήτων καθορίζει και τον τρόπο απόθεσης ή επαναχρησιμοποίησής τους σε διάφορες εφαρμογές. Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία για τα στερεά απόβλητα έως τον Ιανουάριο του 2002 βασιζόταν στην Οδηγία για τα στερεά απόβλητα 1975/442/ΕΚ (η οποία τροποποιήθηκε με την Οδηγία 1991/156/ΕΚ), στην Οδηγία 1991/689/ΕΚ για τα επικίνδυνα απόβλητα και στην Απόφαση 1994/904/ΕΚ, σύμφωνα με την οποία θεσπίζεται κατάλογος επικίνδυνων αποβλήτων. Στη σχετική απόφαση τα απόβλητα από διαδικασίες αποτέφρωσης ανήκουν στην κατηγορία με τίτλο «Απόβλητα από τις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εκτός σημείου παραγωγής και την προετοιμασία ύδατος προοριζομένου για κατανάλωση από τον άνθρωπο και ύδατος για βιομηχανική χρήση» και φέρουν την κεφαλίδα με το νούμερο 19.

Η κατευθυντήρια Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 1991/689/ΕΚ θέτει 14 ιδιότητες (κωδικοποιημένες ως H1 έως H14) που θα πρέπει να καθοριστούν, για το χαρακτηρισμό της επικινδυνότητας ενός στερεού απόβλητου. Η 14η ιδιότητα (H14) της οδηγίας αναφέρεται στα οικοτοξικολογικά χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων. Το υπουργείο περιβάλλοντος της Γαλλίας χρησιμοποιεί μια μεθοδολογία προσδιορισμού των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων των στερεών αποβλήτων, και θέτει οριακές τιμές χαρακτηρισμού με βάση τις οικοτοξικολογικές ιδιότητες. Η μεθοδολογία βασίζεται στη μέτρηση της τοξικότητας των υγρών εκχύλισης που προκύπτουν με την εφαρμογή της πρότυπης Ευρωπαϊκής δοκιμής εκχύλισης EN 12457-2. Επίσης, στην Ισπανία οι οικοτοξικολογικές ιδιότητες (H14) των στερεών αποβλήτων προσδιορίζονται με τη μέτρηση της τοξικότητας των υγρών εκχύλισης που προκύπτουν με την εφαρμογή της πρότυπης Αμερικάνικης δοκιμής εκχύλισης TCLP.

Το 2000 η Ευρωπαϊκή Ένωση επικυρώνει έναν αναθεωρημένο κατάλογο στερεών αποβλήτων τα οποία θα πρέπει να θεωρούνται επικίνδυνα. Ένας νέος κατάλογος που τέθηκε σε ισχύ τον Ιανουάριο του 2002, ενσωματώνει στον κατάλογο των στερεών επικίνδυνων αποβλήτων, τα μη επικίνδυνα στερεά απόβλητα. Έτσι, με την απόφαση 2000/532/ΕΚ δημιουργείται ένας απλός

ενιαίος κατάλογος στερεών αποβλήτων, ενώ στην μεταγενέστερη απόφαση 2001/118/EK για την τροποποίηση της απόφασης 2000/532/EK, η υπολειμματική τέφρα φέρει τον κωδικό 19.01.11 (τέφρα και σκωρία κλιβάνου που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες) και θεωρείται ως επικίνδυνο απόβλητο όταν αυτή περιέχει επικίνδυνες ουσίες. Βασικός στόχος της συγκεκριμένης Οδηγίας είναι η ελαχιστοποίηση της παραγόμενης ποσότητας των αποβλήτων, μέσω της βελτίωσης της παραγωγικής διαδικασίας και της αναζήτησης μεθόδων ανακύκλωσης.

Για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων έχει εκδοθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση η απόφαση 2000/532/EK, με την οποία όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, θεσπίζεται κατάλογος στερεών αποβλήτων, ενώ σαφή όρια χαρακτηρισμού των στερεών αποβλήτων καθορίζονται με την απόφαση 2003/33/EK. Σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EK, ο χαρακτηρισμός των στερεών αποβλήτων γίνεται βάσει χημικών αναλύσεων των υγρών εκχύλισης που προκύπτουν από τα στερεά απόβλητα, μέσω συγκεκριμένων δοκιμών εκχύλισης. Στους Πίνακες 30 και 31, παρουσιάζονται οι οριακές τιμές για τις διάφορες κατηγορίες αποβλήτων, με βάση την εφαρμογή στατικών δοκιμών εκχύλισης αναλογίας L/S= 2 και 10 L/kg, αντίστοιχα.

Με την απόφαση 2003/33/EK θεσπίζεται μια ενιαία διαδικασία ταξινόμησης και αποδοχής των αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής, με βάση την ποιότητα των υγρών εκχύλισής τους. Στην απόφαση διακρίνονται οριακές τιμές για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων ως αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα. Στην περίπτωση που οι δοκιμές εκχύλισης ενός στερεού αποβλήτου δώσουν κάποια τιμή υψηλότερη από την οριακή τιμή που ισχύει για τα επικίνδυνα απόβλητα, τότε το απόβλητο θα πρέπει να υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία με στόχο τον περιορισμό της αποδέσμευσης των συστατικών του. Στη συνέχεια, εφαρμόζονται εκ νέου οι δοκιμές εκχύλισης για να διερευνηθεί ο βαθμός στον οποίο το απόβλητο ακολουθεί τις επιθυμητές οριακές τιμές. Σύμφωνα με τους Ευρωπαϊκούς κανονισμούς, η αποδοχή ενός στερεού αποβλήτου σε έναν χώρο υγειονομικής ταφής θα πρέπει να περιλαμβάνει το βασικό χαρακτηρισμό του, τον έλεγχο συμμόρφωσης και την επιτόπια επαλήθευση. Ο βασικός χαρακτηρισμός επικεντρώνεται στην κατανόηση της μακροχρόνιας συμπεριφοράς εκχύλισης του στερεού αποβλήτου και των παραμέτρων που επηρεάζουν την εκχύλισή του (π.χ. το pH). Όταν ένα στερεό απόβλητο γίνεται αποδεκτό σε έναν χώρο απόθεσης αδρανών ή μη επικίνδυνων αποβλήτων, ή σε έναν χώρο απόθεσης επικίνδυνων αποβλήτων, θα πρέπει να ακολουθούν τακτικοί έλεγχοι για τη συμμόρφωση των προδιαγραφών ποιότητας του αποβλήτου με τις αρχικές εκτιμήσεις.

Επιπλέον, στην απόφαση τίθενται οριακές τιμές για το πρώτο κλάσμα εκχύλισης δυναμικής δοκιμής, όπου το υγρό μέσο εκχύλισης τροφοδοτείται σε στήλη αποβλήτου με συνεχόμενη ανοδική ροή. Στον Πίνακα 32 παρουσιάζονται οι οριακές τιμές της απόφασης 2003/33/EK για το πρώτο κλάσμα εκχύλισης της δυναμικής δοκιμής.

Πίνακας 30. Οριακές τιμές εκχύλισης της απόφασης 2003/33/EK για αναλογία υγρού/στερεού L/S= 2 L/kg (εκφραζόμενες ως mg/kg ξηράς ουσίας).

Συστατικό	Αδρανή απόβλητα	Μη επικίνδυνα απόβλητα	Επικίνδυνα απόβλητα
As	0.1	0.4	6
Ba	7	30	100
Cd	0.03	0.6	3.0
Cr (ολικό)	0.2	4	25
Cu	0.9	25	50
Hg	0.003	0.05	0.5
Mo	0.3	5	20
Ni	0.2	5	20
Pb	0.2	5	25
Sb	0.02	0.2	2.0
Se	0.06	0.3	4.0
Zn	2.0	25	90

Πίνακας 31. Οριακές τιμές εκχύλισης της απόφασης 2003/33/EK για αναλογία υγρού/στερεού L/S= 10 L/kg (εκφραζόμενες ως mg/kg ξηράς ουσίας).

Συστατικό	Αδρανή απόβλητα	Μη επικίνδυνα απόβλητα	Επικίνδυνα απόβλητα
As	0.5	2	25
Ba	20	100	300
Cd	0.04	1	5
Cr (ολικό)	0.5	10	70
Cu	2	50	100
Hg	0.01	0.2	2
Mo	0.5	10	30
Ni	0.4	10	40
Pb	0.5	10	50
Sb	0.06	0.7	5
Se	0.1	0.5	7
Zn	4	50	200

**Πίνακας 32. Οριακές τιμές εκχύλισης της απόφασης 2003/33/EK για αναλογία L/S= 0.1
L/kg της δυναμικής δοκιμής έκπλυσης (εκφραζόμενες ως mg/L).**

Συστατικό	Αδρανή απόβλητα	Μη επικίνδυνα απόβλητα	Επικίνδυνα απόβλητα
As	0.06	0.3	3
Ba	4	20	60
Cd	0.02	0.3	1.7
Cr (ολικό)	0.1	2.5	15
Cu	0.6	30	60
Hg	0.002	0.03	0.3
Mo	0.2	3.5	10
Ni	0.12	3	12
Pb	0.15	3	15
Sb	0.1	0.15	1
Se	0.04	0.2	3
Zn	1.2	15	60

Σχετικά με το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής έχει θέσει οριακές τιμές για τα τοξικά απόβλητα, με βάση τη συγκέντρωση διαφόρων συστατικών που ανιχνεύονται στα υγρά εκχύλισης της δοκιμής TCLP (US EPA, 2003). Στον Πίνακα 33 παρουσιάζονται οι οριακές τιμές για τα βαρέα μέταλλα σύμφωνα με την USEPA.

**Πίνακας 33. Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για τα τοξικά απόβλητα,
βάσει της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (US EPA, 2003).**

EPA WW No	Συστατικό	Οριακή τιμή, mg/L
D004	As	5.0
D005	Ba	100.0
D006	Cd	1.0
D007	Cr	5.0
D008	Pb	5.0
D009	Hg	0.2
D010	Se	1.0
D011	Ag	5.0

5.2 Κατηγορίες δοκιμών εκχύλισης

Η δημιουργία του υγρού εκχύλισης μπορεί να γίνει είτε με έκθεση του στερεού σε φυσικές συνθήκες διήθησης ή κατείσδυσης του νερού, είτε στο εργαστήριο με την εφαρμογή στατικών και δυναμικών δοκιμών εκχύλισης. Συνήθως, οι δοκιμές εκχύλισης σχεδιάζονται για να ανταποκρίνονται στις συνθήκες έκθεσης του στερεού στο περιβάλλον. Τα συστατικά που θα διαλυθούν, καθώς και ο βαθμός διάλυσής τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το pH, τα χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του στερεού αποβλήτου, η μορφολογία του, η διαλυτότητα των συστατικών, καθώς και η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης. Η διαδικασία εφαρμογής μιας τεχνικής εκχύλισης μπορεί να γίνεται με βάση κάποια διεθνή πρότυπα δοκιμών (π.χ. CEN, ISO, DIN) ή μπορεί να προσαρμόζεται στο συγκεκριμένο πεδίο εφαρμογής. Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται διάφορες δοκιμές εκχύλισης σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή και συγκρίνονται τα αποτελέσματα. Υπάρχει μεγάλος αριθμός δοκιμών εκχύλισης που ακολουθούν διάφορα διεθνή και εθνικά πρότυπα. Ωστόσο, πολλές δοκιμές στηρίζονται στις ίδιες βασικές αρχές, έχοντας μικρές διαφοροποιήσεις. Οι δοκιμές εκχύλισης, ανάλογα με τα βασικά τους χαρακτηριστικά ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες (Van der Sloot H.A. et al., 1997):

- Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου σε ισορροπία ή μερική ισορροπία.
Στατικές δοκιμές ενός σταδίου με ή χωρίς ρύθμιση του pH.
Στατικές δοκιμές με μερικό σχηματισμό συμπλόκων μέσω οργανικών συστατικών.
Στατικές δοκιμές με χαμηλή αναλογία υγρού/στερεού.
- Δυναμικές δοκιμές εκχύλισης.
Σειριακές δοκιμές διαλείποντος έργου.
Δοκιμές διείσδυσης ή δοκιμές πολλαπλών σταδίων.
Δοκιμές περιφερειακής ροής.
- Ειδικές δοκιμές εστιασμένες σε θέματα χημικής φάσης συστατικών που περιέχονται στα στερεά απόβλητα.
Δοκιμές σταθερού pH.
Δοκιμές διαδοχικής-εκλεκτικής εκχύλισης.

Μία σύνοψη των δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου και των δυναμικών δοκιμών που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη και στη Β. Αμερική δίνεται στον Πίνακα 34.

Πίνακας 34. Σύνοψη των δοκιμών εκχύλισης (US EPA, 1989a, Van der Sloot et al., 1997)

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

Οι δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου (Single extraction tests) περιλαμβάνουν την ισορροπία του εξεταζόμενου στερεού υλικού (το οποίο πρέπει να θραυστεί έως ένα απαιτούμενο μέγεθος κόκκων) με ένα διάλυμα εκχύλισης σε συγκεκριμένη αναλογία στερεού - υγρού, θερμοκρασία και χρόνο επαφής. Στη συνέχεια, ο πολφός διηθείται και προσδιορίζεται η ποιότητα του εκχυλίσματος (pH, συγκέντρωση βαρέων μετάλλων κλπ.). Παραδείγματα δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου που έχουν θεσμοθετημένα όρια είναι η δοκιμή US EPA TCLP, το Γερμανικό πρότυπο DIN 38414-S4 και το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 12457/1-4 τα οποία έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται για την εκτίμηση των ιδιοτήτων εκχυλισιμότητας κοκκωδών αποβλήτων και ιλύων.

Στις δυναμικές δοκιμές το εκχυλιστικό διάλυμα ανανεώνεται, είτε συνεχώς είτε κατά διαλλείματα, προκειμένου να ολοκληρωθεί η εκχύλιση. Εξαιτίας του ότι η φυσική ακεραιότητα του υλικού συνήθως διατηρείται κατά τη διάρκεια της δοκιμής και τα δεδομένα που λαμβάνονται είναι συνάρτηση του χρόνου, οι δυναμικές δοκιμές παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την κινητική της κινητοποίησης των ρύπων. Σε μία σειριακή δοκιμή διαλείποντος έργου, μία ποσότητα θραυσμένου, κοκκώδους δείγματος, αναμειγνύεται με το εκχύλισμα και αναδεύεται για συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Στο τέλος της περιόδου το εκχύλισμα διαχωρίζεται, προστίθεται φρέσκο εκχυλιστικό μέσο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να ολοκληρωθεί

ένας επιθυμητός αριθμός εκχυλιστικών περιόδων. Οι συγκεντρώσεις των μετρούμενων ρύπων στα εκχυλίσματα μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την κινητική της διαλυτοποίησης των ρύπων. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν τη δοκιμή Multiple Extraction Procedure (US EPA Method 1320), καθώς και τις δοκιμές Availability Test (NEN 7341) και Serial Batch Test (NEN 7349) από την Ολλανδία.

Οι δοκιμές περιφερειακής ροής (Flow-around tests) χρησιμοποιούν είτε μονολιθικά δείγματα, είτε δείγματα που με κάποιο τρόπο περικλείονται από κάποιο συνδετικό μέσο. Το δείγμα τοποθετείται στο δοχείο δοκιμής με αρκετό χώρο γύρω του, και το εκχυλιστικό μέσο προστίθεται έτσι ώστε να ρέει περιφερειακά του δείγματος. Το εκχυλιστικό μέσο μπορεί να ανανεώνεται συνεχώς, και να δειγματίζεται περιοδικά, είτε μπορεί να αντικαθίσταται ασυνεχώς. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, η αναλογία υγρών προς στερεά, εκφράζεται ως η αναλογία του όγκου του εκχυλιστικού μέσου προς την επιφάνεια του δείγματος. Παραδείγματα δοκιμών περιφερειακής ροής περιλαμβάνουν τις δοκιμές ANSI 16-1 και Monolithic Diffusion test (NEN 7345) από την Ολλανδία.

Οι δοκιμές διείσδυσης (Flow-through tests) διαφοροποιούνται από τις δοκιμές περιφερειακής ροής καθώς το εκχυλιστικό μέσο ρέει διαμέσου του δείγματος και όχι γύρω του, συνθήκες που προσομοιάζουν αποτεθειμένα απόβλητα ή ρυπασμένα εδάφη. Οι δοκιμές διείσδυσης συνήθως πραγματοποιούνται σε κολώνες ή λυσίμετρα, και μπορούν να διαμορφωθούν έτσι ώστε να μιμούνται τις ειδικές συνθήκες που επικρατούν σε μία περιοχή. Στις δοκιμές αυτές όμως μπορεί να υπάρξουν διαφοροποιήσεις στην εκτίμηση της εκχυλισιμότητας, για διάφορους λόγους, όπως η επιλεκτική ροή μέσω καναλιών που σχηματίζονται στις στήλες (channeling), διαφοροποιήσεις ροής που προκαλούνται από την υδραυλική αγωγιμότητα του υλικού, έμφραξη του συστήματος από λεπτομερή σωματίδια και ανάπτυξη βιολογικού υλικού εντός του συστήματος. Παραδείγματα δοκιμής διείσδυσης είναι η πρότυπη Ολλανδική δοκιμή σε κολώνα Dutch standard column test (NEN 7343) και η πρότυπη ευρωπαϊκή δοκιμή ανοδικής διήθησης (EN 14405 upflow percolation test).

Ο χαρακτηρισμός ενός μεγάλου εύρους υλικών για διάφορες εφαρμογές και πρακτικές διάθεσης δεν μπορεί να καθορισθεί μόνο με την εφαρμογή μιας απλής δοκιμής. Αναφέρεται ότι ο σκοπός της κάθε δοκιμής θα πρέπει να καθορίζεται από την αρχή με ακρίβεια, πριν ληφθεί οποιαδήποτε απόφαση για το ποια δοκιμή θα χρησιμοποιηθεί σε μια συγκεκριμένη περίπτωση. Οι συνθήκες της κάθε δοκιμής θα πρέπει να αντιπροσωπεύουν σε όσο γίνεται μεγαλύτερο βαθμό την κατάσταση που θα πρέπει να αποτιμηθεί.

Στο πλαίσιο της ανάπτυξης δοκιμών χαρακτηρισμού αποβλήτων έχουν καθορισθεί τρεις ομάδες δοκιμών (CEN Technical Committee 292.1994):

- Δοκιμές "βασικού χαρακτηρισμού" που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τη βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη συμπεριφορά κατά την εκχύλιση, και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των αποβλήτων. Στις δοκιμές αυτές εξετάζονται οι λόγοι υγρού/στερεό (L/S), η σύσταση των εκχυλισμάτων, οι παράγοντες που ελέγχουν την εκχυλισσιμότητα όπως το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η ικανότητα συμπλοκοποίησης και διάφορες φυσικές παράμετροι.
- Δοκιμές "συμμόρφωσης ή συμβατότητας" που χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν εάν τα απόβλητα είναι συμβατά με βάση ειδικές τιμές αναφοράς. Οι δοκιμές αυτές επικεντρώνονται σε βασικές παραμέτρους και στη συμπεριφορά διαφόρων υλικών κατά την εκχύλιση.
- Δοκιμές "επί τόπου επαλήθευσης ή επιβεβαίωσης" που χρησιμοποιούνται ως ένας γρήγορος τρόπος για την επιβεβαίωση της συμπεριφοράς ενός αποβλήτου στο πεδίο σε σχέση με τις δοκιμές συμβατότητας που πραγματοποιούνται στο εργαστήριο.

Η ομαδοποίηση αυτή επιτρέπει επίσης τη διασταύρωση πληροφοριών μεταξύ των διαφόρων δοκιμών και τον ακριβέστερο χαρακτηρισμό ενός υλικού. Τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης εκφράζονται ως συγκέντρωση ενός συστατικού στο υγρό εκχύλισης (mg/L) ή ως μάζα του συστατικού που απελευθερώνεται από το στερεό ανά μονάδα μάζας στερεού (mg/kg στερεού υλικού). Ο τρόπος έκφρασης των αποτελεσμάτων που ακολουθείται εξαρτάται από τους στόχους της δοκιμής εκχύλισης, και από την επιθυμητή διαχείριση των δεδομένων που προκύπτουν από την εκχύλιση. Αποτελέσματα εκφρασμένα σε συγκεντρώσεις (mg/L) επιτρέπουν τη σύγκριση της διαλυτότητας των συστατικών που ανταποκρίνεται στη χημική τους φάση και στις συνθήκες του υγρού εκχύλισης (π.χ. pH). Η μετατροπή των συγκεντρώσεων σε μάζα του συστατικού που απελευθερώνεται ανά μονάδα μάζας στερεάς ύλης (mg/kg) είναι απαραίτητη για τη σύγκριση των δεδομένων εκχύλισης που προκύπτουν για διαφορετικές αναλογίες υγρού/στερεού και για τον προσδιορισμό της διαθεσιμότητας των συστατικών.

Η ποσότητα του υγρού μέσου εκχύλισης που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση συγκεκριμένης μάζας στερεού αποβλήτου, σε σχέση με τη μάζα του συστατικού που είναι διαθέσιμη για εκχύλιση, επηρεάζουν σημαντικά τη συγκέντρωση του συστατικού στο υγρό εκχύλισης. Αυτή η σχέση καθορίζεται από την αναλογία υγρού (Liquid, L) προς στερεού (Solid, S), αναφερόμενη και ως αναλογία L/S. Σε χαμηλές αναλογίες υγρού/στερεού (L/S) τα συστατικά χαμηλής διαλυτότητας εμφανίζουν χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ τα συστατικά υψηλότερης διαλυτότητας εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις. Υψηλές αναλογίες L/S μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα όχι μόνο τις υψηλές συγκεντρώσεις ορισμένων συστατικών, αλλά και την αποδέσμευση άλλων συστατικών, τα οποία δεν θα εμφανίζονταν στην υγρή φάση σε χαμηλές αναλογίες L/S. Γενικά, η αθροιστική ποσότητα ενός συστατικού που μεταφέρεται από τη στερεή στην υγρή φάση αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας L/S (Van der Sloot H.A., 1996). Παρακάτω αναφέρονται

οι βασικότερες στατικές και δυναμικές δοκιμές εκχύλισης που εφαρμόζονται για τη διερεύνηση των συστατικών που μπορεί να μεταφερθούν από τη στερεή στην υγρή φάση.

- *Δοκιμή συμμόρφωσης για κοκκώδη στερεά απόβλητα και λάσπες (EN 12457/1 -4)*

Σκοπός αυτής της δοκιμής είναι να προσδιοριστούν οι εκχυλίστηκες ιδιότητες των αποβλήτων. Τα μέρη από το 1 έως το 3 εφαρμόζονται σε απόβλητα και λάσπες που έχουν υψηλό περιεχόμενο στερεών, δηλαδή τα στερεά θα πρέπει να περιέχονται σε ποσοστό υψηλότερο από 33%. Σε όλες τις παραλλαγές, εφαρμόζεται αποσταγμένο ή απιονισμένο νερό και ο χρόνος επαφής είναι 24 ώρες, εκτός από το τμήμα 3. Το τμήμα 3 πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Οι τέσσερις επιμέρους διεργασίες περιλαμβάνουν:

EN 12457-1 δοκιμή διήθησης ενός σταδίου σε αναλογία υγρού στερεού 2 L/kg για υλικά με υψηλή περιεκτικότητα στερεού και με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 4 mm (με ή χωρίς μείωση του μεγέθους των σωματιδίων).

EN 12457-2 δοκιμή διήθησης ενός σταδίου σε αναλογία υγρού στερεού 10 L/kg για υλικά με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 4 mm (με ή χωρίς μείωση του μεγέθους των σωματιδίων).

EN 12457-3 δοκιμή διήθησης δύο σταδίων σε αναλογία υγρού στερεού 2 και αθροιστική αναλογία L/S= 10 L/kg για υλικά με υψηλή περιεκτικότητα στερεού και με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 4 mm (με ή χωρίς μείωση του μεγέθους των σωματιδίων).

EN 12457-4 δοκιμή ενός σταδίου σε αναλογία υγρού στερεού 10 L/kg για υλικά με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 10 mm (με ή χωρίς μείωση του μεγέθους των σωματιδίων).

Οι παραπάνω δοκιμές εφαρμόζονται με περιστροφική ανάδευση του μίγματος υγρού/στερεού για 24 ώρες. Επίσης, το pH του υγρού έκπλυσης καθορίζεται από το ίδιο το δείγμα, χωρίς την προσθήκη οξέος ή βάσης. Τα αποτελέσματα των δοκιμών συνήθως εκφράζονται ως μάζα συστατικού που ανιχνεύτηκε στο υγρό εκχύλισης ανά μάζα στερεού δείγματος (mg/kg). Συνήθως, οι δοκιμές εφαρμόζονται για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων με βάση την απόφαση 2003/33/EK (ΕΚ, 2002).

- *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP): Method 1311*

Πρόκειται για μία ευρέως εφαρμοζόμενη τυποποιημένη διαδικασία έκπλυσης που έχει αναπτυχθεί από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) ως μία γρήγορη δοκιμή ελέγχου συμμόρφωσης με τη νομοθεσία, ώστε να προσδιοριστεί η κινητικότητα οργανικών και ανόργανων στοιχείων σε υγρά, στερεά και πολυφασικά απόβλητα και να προσδιοριστεί εάν τα απόβλητα είναι κατάλληλα για να αποτεθούν σε ΧΥΤΑ, μαζί με αστικά απόβλητα. Το εκχυλιστικό

μέσο που εφαρμόζεται είναι διάλυμα οξικού οξέος, ώστε να γίνει προσομοίωση των συνθηκών που επικρατούν σε έναν ΧΥΤΑ. Το εκχυλιστικό υγρό που εφαρμόζεται, επιλέγεται σε σχέση με την αλκαλικότητα του δείγματος και είναι, διάλυμα αραιού οξικού οξέος με NaOH με pH $4,93 \pm 0,05$, και αραιό οξικό οξύ με pH $2,88 \pm 0,05$, με αναλογία L/S 20:1, για ανάδευση 18 h. Η δοκιμή TCLP αντικατέστησε τη δοκιμή εκχύλισης EP-tox (Extraction Procedure toxicity test) της EPA που αποτελούσε μια απλή εκχυλιστική δοκιμή όπου εφαρμοζόταν διάλυμα 0,5 N οξικού οξέος ώστε να διατηρηθεί το pH του εκχυλιστικού μέσου σταθερό, pH: 5, με αναλογία L/S 20:1, και ανάδευση για 24 h.

Ως εναλλακτική δοκιμή της TCLP, εφαρμόζεται η εκχυλιστική διαδικασία SPLP (The Synthetic Precipitation Leaching Procedure) της EPA (USEPA, 2003) για τις περιπτώσεις όπου η εναπόθεση των αποβλήτων γίνεται εκτός χώρων ταφής αστικών αποβλήτων, ώστε να εκτιμηθεί η εκπλυσιμότητα των μετάλλων στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Αυτή η μέθοδος αποτελεί μια περισσότερο ρεαλιστική εκτίμηση της εκπλυσιμότητας των μετάλλων λόγω βροχόπτωσης καθώς το εκχυλιστικό μέσο προσομοιάζει την όξινη βροχή ή τη βροχόπτωση. Χρησιμοποιείται μείγμα οξέων, όπου περιέχεται θειικό και νιτρικό οξύ με αρχικό pH 4,2 ή 5, με αναλογία L/S 20:1 και ανάδευση για 18 h.

- *Δοκιμή διαθεσιμότητας (NEN 7341)*

Η δοκιμή διαθεσιμότητας αποτελεί μια μέθοδο εκχύλισης που εφαρμόζεται σε δύο στάδια με ανάδευση και συνεχή έλεγχο του pH και αναλογία υγρού/στερεού 50 L/kg. Στο πρώτο στάδιο το μίγμα υγρού/στερεού αναδεύεται για 3 h σε pH 7, και στη συνέχεια διαχωρίζεται το στερεό από το υγρό και ακολουθεί εκχύλιση του στερεού για άλλες 3 ώρες σε pH 4. Το pH και στα δύο στάδια εκχύλισης ρυθμίζεται με την προσθήκη διαλύματος νιτρικού οξέος 1 ή 0.1 N, ανάλογα με την αλκαλικότητα του στερεού δείγματος. Τα δύο υγρά εκχύλισης αναμιγνύονται για να προκύψει τελικά ένα υγρό εκχύλισης που αντιστοιχεί σε συνολική αναλογία υγρού/στερεού 100 L/kg. Η μέθοδος εφαρμόζεται για τη διερεύνηση της μέγιστης ποσότητας των ανόργανων συστατικών που μπορεί να μεταφερθούν από τη στερεή στη υγρή φάση (διαθεσιμότητα ανόργανων συστατικών).

- *pH στατικές δοκιμές έκπλυσης (pH static leaching procedures) EN 14429, EN 14927 και EN 14997*

Πρόκειται για απλές δοκιμές ανάδευσης όπου το pH διατηρείται σε σταθερή τιμή με προσθήκη οξέος ή βάσης. Το εκχυλιστικό μέσο και το δείγμα με αναλογία (L/S) 5:1 έως 20:1 και σε θερμοκρασία δωματίου (25 ± 1 °C) αναδεύονται συνεχώς για 18, 24 ή 48 h, ώστε να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία, και τα στερεά να βρίσκονται σε αιώρηση. Το εφαρμοζόμενο pH κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 4 και 13, και ρυθμίζεται με διάλυμα 1 M HNO_3 ή NaOH, ώστε να παραμένει σταθερή η τιμή του.

Μετά την ανάδευση, το αιώρημα διηθείται με φίλτρο μεμβράνης 0,45 µm. Εφαρμόζεται το νιτρικό οξύ αντί κάποιου άλλου οξέος, όπως του υδροχλωρικού οξέος, διότι παρουσιάζει μικρότερη τάση να δημιουργεί σύμπλοκα με τα μέταλλα (Townsend et al., 2002). Επίσης, για τη ρύθμιση του pH όταν εξετάζεται η επίδραση του pH στην κινητικότητα των μετάλλων, θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων. Τα ρυθμιστικά διαλύματα ενδέχεται να περιέχουν συμπλοκοποιούς παράγοντες, οι οποίοι μπορεί να δημιουργήσουν σύμπλοκες ενώσεις με τα μέταλλα, με αποτέλεσμα να οδηγήσουν σε ασυνήθιστα υψηλή κινητικότητα των μετάλλων.

- *Δυναμική δοκιμή (NEN 7343 και EN 14405)*

Η δυναμική δοκιμή εφαρμόζεται σε στήλες διαμέτρου συνήθως 5 cm. Στη στήλη προστίθεται ποσότητα δείγματος που αντιστοιχεί σε ύψος τουλάχιστον 4 φορές μεγαλύτερο από τη διάμετρο της στήλης. Ως διαλύτης εκχύλισης χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό (στην περίπτωση της δοκιμής EN 14405 σε pH 4, με προσθήκη νιτρικού οξέος). Ο διαλύτης εκχύλισης (απιονισμένο νερό) τροφοδοτείται από τον πυθμένα της στήλης με συνεχόμενη ανοδική ροή. Η δοκιμή διαρκεί περίπου τρεις εβδομάδες, ενώ η συνολική ποσότητα του υγρού που διαπερνά τη στήλη στο τέλος της δοκιμής θα πρέπει να είναι 10 φορές μεγαλύτερη από τη μάζα του στερεού δείγματος. Από το επάνω μέρος της στήλης λαμβάνονται κλάσματα εκχύλισης σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, τα οποία αντιστοιχούν σε αναλογίες υγρού/στερεού L/S= 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 και 10 L/kg. Στόχος της δοκιμής είναι η προσομοίωση της εκχύλισης των στερεών αποβλήτων από το νερό της βροχής κατά τη διάθεσή τους στο περιβάλλον.

- *Δοκιμή για τον προσδιορισμό της ικανότητας εξουδετέρωσης οξέων (The Acid Neutralisation Capacity (ANC) test)*

Η ικανότητα ενός περιβαλλοντικού υλικού να εξουδετερώνει οξέα, αποτελεί παράμετρο κλειδί για την εκτίμηση της συμπεριφορά υλικού μακροπρόθεσμα, καθώς επηρεάζει την κατακρήμνιση των μετάλλων. Οι μετρήσεις των ρύπων στις διάφορες τιμές pH μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμηθεί η διαθεσιμότητά τους στις τιμές του pH που ενδιαφέρουν. Αυτή η προσέγγιση είναι παρόμοια με αυτή που εφαρμόζεται σε άλλες δοκιμές διαθεσιμότητας όπως τα NEN 7431 και prEN 14429.

- *Η δοκιμή έκπλυσης κατά ASTM D3987*

Στην προκειμένη περίπτωση, η δοκιμή έκπλυσης χρησιμοποιείται ως νομοθετικό εργαλείο και αποτελεί μία γρήγορη εκχυλιστική διαδικασία στον τομέα της βιομηχανίας. Στις δοκιμές εφαρμόζεται αποσταγμένο νερό με αναλογία (L/S) 20:1 για 18 ώρες (ASTM D3987, 2002).

- *Η Γερμανική Δοκιμή έκπλυσης (DIN 38414 S4)*

Η Γερμανική πρότυπη δοκιμή έκπλυσης DIN 38414 S4 αναπτύχθηκε ώστε να εκτιμηθεί η εκπλυσιμότητα των ιζημάτων και της λάσπης που προκύπτει σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας

νερού και λυμάτων. Δεν προσομοιάζονται οι συνθήκες που επικρατούν στον χώρο διάθεσης. Πραγματοποιούνται περισσότερες από μία εκχυλίσεις ώστε να διαχωριστούν τα εύκολα από τα δύσκολα διαλυτά στοιχεία. Χρησιμοποιείται αποσταγμένο νερό με αναλογία L/S 10:1 για 24 ώρες. Το pH δεν ελέγχεται σε αυτή τη δοκιμή. Η δοκιμή αντικαταστήθηκε από το EN 12457 για νομοθετική χρήση, αλλά και από άλλες δοκιμές που αναπτύχθηκαν από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης CEN TC/292 (DIN 38414 S4, 1984).

- Δοκιμές WET και MEP

Στην Καλιφόρνια εφαρμόζεται η δοκιμή έκπλυσης αποβλήτων WET (Waste Extraction Test) όπου, όπως στη διαδικασία TCLP, χρησιμοποιείται ρυθμιστικό διάλυμα οργανικού οξέος (κιτρικό οξύ). Η δοκιμή MEP (Multiple Extraction Procedure) διαδικασία πολλαπλών εκχυλίσεων διαρκεί 7 ημέρες και συνδυάζει στοιχεία από τις δοκιμές TCLP και SPLP (Townsend et al., 2002).

5.3 Παράμετροι των δοκιμών εκχύλισης

Στις δοκιμές εκχύλισης χρησιμοποιείται ένα πλήθος αντιδραστήρων και λαμβάνονται υπόψη αρκετές παράμετροι, οι δοκιμές διεξάγονται για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους χρησιμοποιώντας μεγάλο αριθμό διαλυμάτων εκχύλισης και πρέπει να επιλεγούν έτσι ώστε να περιγράφουν το προς μελέτη σύστημα και να μπορούν να μοντελοποιηθούν.

5.3.1 Χρόνος επαφής

Ο χρόνος επαφής σχετίζεται με τη διάμετρο των σωματιδίων του στερεού αποβλήτου, καθώς όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια, τόσο μεγαλύτερη επιφάνεια είναι διαθέσιμη σε επαφή με το υγρό μέσο εκχύλισης. Έτσι, στα μικρού μεγέθους σωματίδια, συστατικά που είναι άμεσα διαθέσιμα για εκχύλιση περνούν σε μικρότερο χρονικό διάστημα στην υγρή φάση, σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια. Όταν τα σωματίδια του αποβλήτου είναι μεγαλύτερα από τη διάμετρο που προτείνεται στις πρότυπες δοκιμές, τότε θα πρέπει να επιμηκύνεται ο χρόνος εκχύλισης. Ο χρόνος επαφής του υγρού με το στερεό απόβλητο πρέπει να είναι αρκετός, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ισορροπία κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Οι Kosson et al. (2002), προτείνουν για απόβλητα με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων, διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης, έτσι ώστε σε κάθε περίπτωση να επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεής φάσης.

Η ανάμιξη του υγρού με το στερεό στις δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου γίνεται συνήθως με περιστροφική ανάδευση ή με μαγνητικό αναδευτήρα. Στη δυναμική δοκιμή, η ανάμιξη γίνεται με σκοπό την προσομοίωση της διείσδυσης του νερού της βροχής μέσα από τη μάζα του απόβλητου. Η ανάμιξη γίνεται με την τροφοδοσία του διαλύτη εκχύλισης, ο οποίος διέρχεται από τη στήλη του στερεού αποβλήτου με ανοδική ή καθοδική ροή. Στην περίπτωση αυτή οι συνθήκες ισορροπίας ελέγχονται μέσω της ογκομετρικής παροχής του διαλύτη εκχύλισης. Εάν η

ογκομετρική παροχή είναι μεγάλη, τότε δεν επιτυγχάνεται η ισορροπία μεταξύ υγρού και στερεού.

5.3.2 Επίδραση της αναλογίας υγρού/στερεού

Η αναλογία υγρού/στερεού (L/S) στις δοκιμές εκχύλισης συνήθως κυμαίνεται από 2 έως 200 L/kg. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιημένοι λόγοι L/S είναι περίπου 10. Αυτή η επιλογή σχετίζεται με πρακτικά ζητήματα που μπορεί να περιλαμβάνουν τον ευκολότερο διαχωρισμό των στερεών από τα υγρά (κυρίως με διήθηση) σε υψηλότερους λόγους L/S, και την παραλαβή μεγαλύτερου όγκου εκχυλίσματος που θα χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις. Όταν στόχος είναι να προκύψουν δεδομένα για συμπυκνωμένα συστήματα, ο λόγος L/S πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Αύξηση της αναλογίας L/S, αυξάνει το ενδεχόμενο να μεταφερθούν τα ευδιάλυτα συστατικά από τη στερεή στην υδατική φάση. Όσο χαμηλότερη είναι η αναλογία L/S, τόσο καλύτερα προσομοιώνεται η συμπεριφορά του στερεού αποβλήτου σε πραγματικές συνθήκες εναπόθεσης. Επίσης, με την αύξηση της αναλογίας L/S, μπορεί να αυξηθεί και ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το μίγμα υγρού/στερεού σε συνθήκες ισορροπίας ή μπορεί να επηρεασθούν οι αντιδράσεις μεταξύ της υδατικής και στερεής φάσης. Στις στατικές δοκιμές εκχύλισης, όταν σε διαφορετικές αναλογίες υγρού/στερεού η συνολική αποδέσμευση ενός συστατικού είναι σταθερή, τότε ο μηχανισμός που ελέγχει τη μεταφορά του από τη στερεή στην υγρή φάση, είναι η διαθεσιμότητα του συστατικού για εκχύλιση. Όταν αύξηση της αναλογίας υγρού/στερεού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής αποδέσμευσης ενός συστατικού, τότε η διαλυτότητά του, είναι ο μηχανισμός που ελέγχει τη μεταφορά του από τη στερεή στην υγρή φάση.

5.3.3 pH

Σε πολλές δοκιμές εκχύλισης το pH δεν ελέγχεται και συνεπώς καθορίζεται από το υλικό που υποβάλλεται στη δοκιμή. Πρέπει να αναφερθεί όμως ότι το pH ενός διαλύματος μπορεί να επηρεαστεί κατά τρόπο ανεξέλεγκτο όταν το σύστημα εκτεθεί στην ατμόσφαιρα λόγω της επίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα η οποία ενισχύεται ακόμη περισσότερο με την ανάδευση. Τέτοιες αλλαγές δεν μπορούν εύκολα να αναπαραχθούν σε ένα σύστημα, εκτός και αν η έκθεση ελέγχεται προσεκτικά. Υλικά με περιορισμένη ρυθμιστική ικανότητα είναι περισσότερο ευαίσθητα σε τέτοιες αλλαγές. Για το λόγο αυτό οι δοκιμές σε κλειστούς αντιδραστήρες παρουσιάζουν πολύ καλύτερη επαναληψιμότητα.

5.3.4 Θερμοκρασία

Οι δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιούνται συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου. Σε μερικές δοκιμές χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες που καθιστούν την πρόβλεψη σε συνθήκες περιβάλλοντος δυσκολότερη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέση θερμοκρασία σε συνθήκες πεδίου είναι συνήθως χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των εργαστηριακών δοκιμών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η διαλυτότητα και ειδικότερα η διάχυση είναι ευαίσθητες σε θερμοκρασιακές μεταβολές, θα

πρέπει να ληφθεί μέριμνα για την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων όταν οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε ψυχρά ή θερμά κλίματα.

5.3.5 Εκχυλιστικό μέσο

Το απιονισμένο νερό είναι το πλέον διαδεδομένο εκχυλιστικό μέσο. Σε εδαφολογικές μελέτες χρησιμοποιούνται ήπια διαλύματα αλάτων για την αξιολόγηση της κινητοποίησης των ασταθών φάσεων ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και περισσότερο ισχυρά εκχυλιστικά μέσα όπως το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) και το οξικό οξύ. Για ειδικές καταστάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδικά εκχυλιστικά μέσα, όπως για παράδειγμα θαλασσινό νερό, ώστε να αξιολογηθεί η απελευθέρωση συστατικών από υλικά που εκτίθενται σε θαλάσσια περιβάλλοντα.

5.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση στερεών αποβλήτων

Οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τη μεταφορά των συστατικών από τη στερεή στην υγρή φάση ποικίλλουν ανάλογα με το είδος του στερεού αποβλήτου και τη μέθοδο εκχύλισης που χρησιμοποιείται. Η αποδέσμευση των συστατικών μπορεί να επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες οι οποίοι περιλαμβάνουν το pH, τη διαλυτότητα των συστατικών, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, τη μορφολογία των στερεών αποβλήτων, τη φάση στην οποία είναι δεσμευμένα τα συστατικά στα στερεά απόβλητα κ.ά. Γενικότερα οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση των συστατικών διακρίνονται σε φυσικούς και χημικούς. Παρακάτω αναφέρονται οι βασικότεροι παράγοντες για τις δύο κατηγορίες.

5.4.1 Φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση

Οι κύριοι φυσικοί παράγοντες είναι οι ακόλουθοι:

- Το μέγεθος των κόκκων και των σωματιδίων του υλικού, επειδή η εκχύλιση επηρεάζεται από την εκτιθέμενη επιφάνεια
- Η ομοιογένεια ή η ανομοιογένεια του στερεού υλικού όσον αφορά τις ορυκτολογικές φάσεις
- Ο χρόνος εκχύλισης
- Ο ρυθμός ροής του εκχυλιστικού μέσου
- Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της εκχύλισης
- Το πορώδες της στερεής ύλης
- Η διαπερατότητα του υλικού κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής δοκιμής ή της δοκιμής πεδίου
- Οι υδρογεωλογικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της δοκιμής πεδίου

5.4.1.1 Μορφολογία και μέγεθος κόκκων

Ο λόγος της επιφάνειας των κόκκων προς τον όγκο, το μέσο μέγεθος των κόκκων και η εσωτερική κατανομή των πόρων ενός υλικού, είναι παράγοντες που επηρεάζουν την επιφάνεια ενός κόκκου από την οποία μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά ιόντων προς ένα διάλυμα. Η

μορφολογία της επιφάνειας των υλικών, το μέγεθος και η εσωτερική πορώδης δομή των σωματιδίων επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη μεταφορά των συστατικών από την επιφάνεια των υλικών στην υδατική φάση. Μεγάλη επιφάνεια ανά μάζα, ή ανά όγκο, ενός υλικού επιτρέπει την ταχύτερη διάλυση διαφόρων συστατικών από την επιφάνεια του υλικού. Σε διαφορετικά υλικά οι κόκκοι παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση ως προς τον λόγο επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, την κατανομή της κοκκομετρίας και το εσωτερικό πορώδες. Οι χημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες των μεμονωμένων κόκκων ενός εδάφους, ιζήματος ή αποβλήτου, συνήθως διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό και κατά συνέπεια συμπεριφέρονται διαφορετικά κατά την εκχύλιση.

5.4.1.2 Μέγεθος σωματιδίων

Το μέγεθος σωματιδίων ενός στερεού απόβλητου αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο στο βαθμό αποδέσμευσης των συστατικών του. Γενικά, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού απόβλητου που έρχεται σε επαφή με το υγρό μέσο εκχύλισης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη αποδέσμευση των διαλυτών συστατικών, και την εμφάνιση σε μεγαλύτερο βαθμό των μηχανισμών προσρόφησης/εκρόφησης των συστατικών. Συνήθως η διάμετρος των σωματιδίων του στερεού αποβλήτου είναι μια περιοριστική παράμετρος για την εφαρμογή των δοκιμών εκχύλισης. Στην ευρωπαϊκή μέθοδο έκπλυσης EN 12457 η διάμετρος των σωματιδίων θα πρέπει να είναι μικρότερη από 4 mm ενώ για τη μέθοδο NEN 7341 μικρότερη από 0,125 mm. Επίσης, η μορφολογία και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων μπορεί να επηρεάσουν την αποδέσμευση των συστατικών.

5.4.1.3 Ροή του υγρού μέσου εκχύλισης

Σε πολλές δοκιμές πεδίου, όπου τα στερεά απόβλητα εκτίθενται στο περιβάλλον, η ροή ενός ρευστού διαμέσου των κόκκων ενός στερεού προκαλείται λόγω της βαρύτητας. Η ταχύτητα με την οποία το υγρό διέρχεται από τη μάζα του υλικού, ελέγχεται από το πορώδες του και από υδραυλικές παραμέτρους. Υλικά με μικρό πορώδες και χαμηλή διαπερατότητα δεν επιτρέπουν την εύκολη δίοδο του υγρού, συνεπώς η ταχύτητα διείσδυσης αναμένεται να είναι μικρή. Σε περιπτώσεις όπου τα υλικά είναι στερεοποιημένα ή χαρακτηρίζονται από μονολιθική δομή η κίνηση του υγρού γίνεται περιμετρικά. Στις περιπτώσεις αυτές το υγρό διέρχεται από την επιφάνεια του υλικού χωρίς να τη διαπερνά. Στις στατικές μεθόδους εκχύλισης με ανάδευση, η σχετική ροή του υγρού που διαβρέχει το υλικό είναι συνάρτηση της ενέργειας που προσδίδεται στο σύστημα υγρού/ στερεού. Σύστηματα ανάδευσης στα οποία τα σωματίδια παραμένουν σε αιώρηση και δεν καθιζάνουν, συνήθως ανταποκρίνονται σε υψηλό βαθμό ανάδευσης και μεταφοράς μάζας.

5.4.1.4 Βαθμός κορεσμού

Οι δοκιμές εκχύλισης γενικά εφαρμόζονται σε συνθήκες κορεσμού, καθώς χρειάζεται ικανοποιητική ποσότητα υγρού για να γίνουν οι φυσικοχημικές αναλύσεις. Πρέπει να ληφθεί

υπόψη ότι ο λόγος υγρού/στερεό (μονάδα όγκου του υγρού που διέρχεται από μονάδα μάζας του στερεού) είναι σημαντικά μικρότερος στο πεδίο σε σχέση με την εργαστηριακή δοκιμή εκχύλισης, και ότι σε ακόρεστες συνθήκες τα υλικά μπορούν να υποστούν εξουδετέρωση από το CO_2 ή το O_2 . Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των εν διαλύσει συστατικών στο νερό των πόρων στις εργαστηριακές δοκιμές είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σε δοκιμές πεδίου. Οι δοκιμές σε στήλες μπορεί να προσομοιάσουν τις συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο σε πολύ καλό βαθμό. Η παρουσία ακόρεστων συνθηκών στο πεδίο έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του pH και την αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε σχέση με τις εργαστηριακές δοκιμές. Εάν η απελευθέρωση γίνεται με διάχυση σε ακόρεστες συνθήκες τότε η μεταφορά των ρύπων αναμένεται να μειωθεί ακόμη περισσότερο.

5.4.2 Χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση

Οι χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση σχετίζονται κυρίως με τις διεργασίες που ελέγχουν τη διαλυτότητα των συστατικών που περιέχονται στο στερεό υλικό, όπως:

- Η επίδραση του pH στον έλεγχο της διαλυτότητας συγκεκριμένων χημικών φάσεων
- Η επίδραση διαλυτών ανόργανων και οργανικών συμπλοκοποιητών που κινητοποιούν τα αδιάλυτα συστατικά
- Ο ρόλος του δυναμικού οξειδοαναγωγής στην αλλαγή της διαλυτότητας διαφόρων συστατικών
- Οι διεργασίες καταβύθισης ή ρόφησης που οδηγούν διάφορα αρχικά εν διαλύσει συστατικά, στη στερεά φάση

Πολλές από τις χημικές αντιδράσεις διάλυσης που συμβαίνουν στη στερεή ύλη είναι σχετικά γρήγορες. Αυτό επιτρέπει τη χρήση χημικών ισορροπιών και σταθερών για την περιγραφή ενός συστήματος εκχύλισης. Ορισμένες αντιδράσεις είναι αργές ή πολύ αργές. Ορισμένα παραδείγματα περιλαμβάνουν αντιδράσεις ρόφησης και αντιδράσεις ανασχηματισμού της ορυκτολογικής σύστασης της στερεής ύλης. Οι χημικές κινητικές συνήθως περιγράφονται από το ρυθμό εμφάνισης της διαλυτής φάσης στο υγρό, ο οποίος είναι συνάρτηση των παραμέτρων του συστήματος όπως το pH, η θερμοκρασία και οι στοιχειομετρικές αναλογίες. Ένας άλλος τύπος μεταβολών που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, οι οποίες είναι περισσότερο δυναμικές παρά κινητικές, σχετίζονται με τις αλλαγές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Τέτοιες μεταβολές μπορεί να καθορίσουν στιγμιαία την ισορροπία εκχύλισης, επηρεάζοντας σε σημαντικό βαθμό τη διάλυση διαφόρων συστατικών. Όταν ένα σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία είναι δυνατό να προσδιορισθεί ποσοτικά η μάζα του συστατικού που είναι διαλυμένη, σε σχέση με τη μάζα που παραμένει σε ισορροπία στη στερεή φάση. Καθώς το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία, επιβραδύνεται η μάζα του συστατικού που μεταφέρεται από τη στερεή στην υγρή φάση. Η τελική κατανομή της μάζας του συστατικού μεταξύ των δύο

φάσεων περιγράφει την κατάσταση ισορροπίας. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατή η εφαρμογή διαφόρων γεωχημικών μοντέλων για την περιγραφή των διεργασιών εκχύλισης.

5.4.2.1 Επίδραση του pH

Το pH του υγρού εκχύλισης, όπως αυτό διαμορφώνεται από το αρχικό pH του υγρού μέσου και από το στερεό υλικό κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, αποτελεί τη βασικότερη παράμετρο που καθορίζει τη συγκέντρωση ενός συστατικού στην υγρή φάση, δηλαδή στο τελικό υγρό εκχύλισης. Το αρχικό pH του υγρού μέσου εκχύλισης μπορεί να διαφέρει σημαντικά από το pH του υγρού εκχύλισης που προκύπτει στις συνθήκες ισορροπίας, κυρίως όταν η αναλογία υγρού/στερεού είναι μικρή. Σε αρκετές δοκιμές εκχύλισης δεν ρυθμίζεται το pH κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, και κατά συνέπεια το τελικό pH του υγρού εκχύλισης που προκύπτει καθορίζεται από το ίδιο το στερεό απόβλητο. Στη δοκιμή εκχύλισης σταθερού pH και στη δοκιμή διαθεσιμότητας, το pH του μίγματος υγρού στερεού ρυθμίζεται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Στις συγκεκριμένες τεχνικές μελετάται η επίδραση του pH στην εκχύλιση των συστατικών που περιέχονται στα στερεά απόβλητα.

Όσον αφορά στην επίδραση του pH πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ συστημάτων απομονωμένων από την ατμόσφαιρα και συστημάτων ανοικτών στην ατμόσφαιρα. Στην τελευταία περίπτωση το pH μπορεί να επηρεαστεί έντονα, λόγω λήψης CO₂ από τον αέρα. Αυτό συμβαίνει συχνά στα διηθήματα που προκύπτουν από πειράματα στηλών εργαστηριακής κλίμακας, λυσιμέτρων και δοκιμών πεδίου. Η επίδραση είναι μεγαλύτερη στην τελευταία περίπτωση, δεδομένου ότι ο χρόνος έκθεσης στην ατμόσφαιρα είναι γενικά μεγαλύτερος. Το pH μπορεί επίσης να επηρεαστεί από βιολογικούς παράγοντες. Επίδραση στο pH μπορεί να προκληθεί έμμεσα από το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα λόγω της βιολογικής αποσύνθεσης οργανικού υλικού. Η συγκέντρωση αέριου διοξειδίου του άνθρακα στο υπέδαφος λόγω αυτής της διεργασίας είναι σε γενικές γραμμές πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη στην ατμόσφαιρα. Το βιολογικά παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα σχετίζεται με την ικανότητα εξουδετέρωσης των αλκαλικών υλικών που προστίθενται ή βρίσκονται σε επαφή με το έδαφος. Μια άλλη διεργασία η οποία επιταχύνεται από βιολογικούς παράγοντες είναι η οξείδωση του θείου και η παραγωγή θειικών ιόντων, η οποία μπορεί να προκαλέσει την παραγωγή όξινων διαλυμάτων.

5.4.2.2 Επίδρασης της συμπλοκοποίησης στην αποδέσμευση και στη διαλυτότητα των συστατικών

Παρουσία συγκεκριμένων συμπλοκοποιητών, συστατικά τα οποία σε διαφορετική περίπτωση θα παρέμειναν αδιάλυτα, μπορούν να κινητοποιηθούν και να αποκτήσουν συγκέντρωση στο εκχύλισμα η οποία υπερβαίνει σημαντικά τη συγκέντρωση ισορροπίας με βάση τις φάσεις που υπάρχουν στο σύστημα. Στην περίπτωση που τα σύμπλοκα είναι σταθερά τότε δεν είναι διαθέσιμα να συμμετάσχουν σε αντιδράσεις διαλυτοποίησης/καταβύθισης, όπως συμβαίνει

στην περίπτωση απουσίας συμπλοκοποιητών. Στην περίπτωση παρουσίας ευδιάλυτων συμπλόκων η υδρολογία του υπό μελέτη συστήματος θεωρείται εξαιρετικά σημαντική, επειδή τα σύμπλοκα αυτά μπορούν να μεταναστεύσουν και να κινητοποιήσουν άλλα συστατικά, ή να εκπλυθούν από τη μήτρα χάνοντας έτσι το δυναμικό τους.

5.4.2.3 Επίδρασης των διεργασιών προσρόφησης

Πολλές ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στα υλικά έχουν προσροφητικές ιδιότητες και μπορούν να δεσμεύσουν διάφορα διαλυμένα συστατικά στην επιφάνειά τους, μέσω μηχανισμών προσρόφησης. Οι αντιδράσεις προσρόφησης περιλαμβάνουν το σχηματισμό δεσμών που μπορεί να είναι από σχετικά ασθενείς έως πολύ ισχυροί. Στους ισχυρούς δεσμούς η πιθανότητα να περάσει η προσροφημένη φάση ξανά στο υγρό είναι πολύ μικρή, εκτός κι αν αλλάξουν οι συνθήκες στο υγρό εκχύλισης σε σχέση με το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής ή τη δυνατότητα σχηματισμού συμπλόκων. Πολλές διεργασίες προσρόφησης εξαρτώνται από το pH, ενώ πολύ σημαντικό είναι το επιφανειακό φορτίο των θέσεων προσρόφησης, το οποίο και καθορίζει το κατά πόσο θα προσροφηθούν ανιόντα ή κατιόντα. Στην περίπτωση της τέφρας, η εμφάνιση των μηχανισμών προσρόφησης εξαρτώνται από τη μορφολογία της και την περιεκτικότητά της σε οξείδια του πυριτίου, του αλουμινίου και του σιδήρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το σύνολο της μεθοδολογίας και των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής, στα πλαίσια της μελέτης των τεχνικών εκχύλισης βαρέων μετάλλων της υπολειμματικής τέφρας ιατρικών αποβλήτων.

6.1 Υλικά

Τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας που εξετάστηκαν προέρχονται από δύο διαφορετικούς κλιβάνους αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων. Η πρώτη αποτεφρωτική εγκατάσταση, από την οποία συλλέχθηκε και μελετήθηκε η υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων, είναι μονάδα υγείας στην Κρήτη με δυναμικότητα 400 κλινών και παραγόμενη ποσότητα μολυσματικών αποβλήτων περίπου 2,2 kg/ημέρα για κάθε κλίνη. Ο κλίβανος αποτέφρωσης είναι πυρολυτικού τύπου, όπου σε πρώτη φάση τα απόβλητα εξαερώνονται με θερμική διάσπαση, και σε δεύτερη φάση καίγονται τα αέρια της διάσπασης. Στο θάλαμο πυρόλυσης επικρατούν συνθήκες έλλειψης οξυγόνου και θερμοκρασίες μεταξύ 650-800°C, οι οποίες προκαλούν τη θερμική διάσπαση των αποβλήτων και τη μετατροπή τους σε στερεά τέφρα και αέρια. Ο αποτεφρωτήρας έχει αποτεφρωτική ικανότητα 180 kg/ώρα, με μέση θερμογόνο δύναμη 3.600 kcal/kg. Η λειτουργία του καυστήρα είναι διακοπτόμενη και για το λόγο αυτό, ο αποτεφρωτήρας πυρόλυσης δεν διαθέτει αυτόματα και συνεχή συστήματα απομάκρυνσης της τέφρας. Κατά συνέπεια, σε καθημερινή βάση παύει η λειτουργία του καυστήρα, για να απομακρύνεται η τέφρα. Η τέφρα συλλέγεται μία φορά την ημέρα πριν από την καθημερινή λειτουργία του κλιβάνου. Η αποτεφρωτική μονάδα της Κρήτης θα αναφέρεται ως *Αποτεφρωτήρας Ι*, και τα αντίστοιχα δείγματα διαφορετικής κοκκομετρίας που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα θα αναφέρονται ως *Δείγμα 1* και *Δείγμα 2* (Πίνακας 35).

Η δεύτερη μονάδα αποτέφρωσης επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων, βρίσκεται στα Άνω Λιόσια Αττικής, και καταστρέφει θερμικά τα ιατρικά απόβλητα τα οποία παράγονται από υγειονομικές μονάδες εγκατεστημένες στην περιφέρεια Αττικής. Η εγκατάσταση αποτελείται από δύο ανεξάρτητες πανομοιότυπες γραμμές παραγωγής δυναμικότητας 15 τόνων/ημέρα έκαστη, και είναι απαρτισμένη από αποτεφρωτήρα, τύπου περιστρεφόμενου κλιβάνου, με ονομαστική θερμική ισχύ 2.000.000 kcal/h. Ο κύλινδρος καύσης έχει σχεδιασθεί με την τεχνολογία της περιστροφικής καμίνου και είναι τοποθετημένος με κεκλιμένο τον άξονά του κατά -25° ως προς τον οριζόντιο, επιτρέποντας έτσι στα απόβλητα να κατέρχονται προς το θάλαμο τέφρας που βρίσκεται στο οπίσθιο τμήμα του κυλίνδρου. Κατά την καύση των αποβλήτων επιτυγχάνονται υψηλές θερμοκρασίες άνω των 1100°C. Με την περιστροφή εξασφαλίζεται συνεχής επαφή μεταξύ των αποβλήτων, του αέρα καύσης και της φλόγας, και εμποδίζεται η προσκόλληση της τέφρας στα τοιχώματα, ενώ η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται στην έξοδο του θαλάμου μετάκαυσης κυμαίνεται στους 900-1200°C. Στο δάπεδο του θαλάμου τέφρας ένα άνοιγμα

επιτρέπει τη πτώση της τέφρας σε ένα μεταφορέα εκκένωσης. Η ποσότητα της τέφρας που ελευθερώνεται σε κάθε γραμμή από τον κλίβανο και τον θάλαμο μετάκαυσης είναι περίπου 71 kg/h. Η αποτεφρωτική μονάδα της Αττικής θα αναφέρεται ως *Αποτεφρωτήρας II*, και τα αντίστοιχα δείγματα διαφορετικής κοκκομετρίας που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα θα αναφέρονται ως *Δείγμα 3* και *Δείγμα 4* (Πίνακας 35).

Πίνακας 35. Παράμετροι λειτουργίας κλιβάνων αποτέφρωσης των υπό μελέτη δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας.

Παράμετροι	Αποτεφρωτήρας I	Αποτεφρωτήρας II
Είδος κλιβάνου	Πυρολυτικού τύπου	Περιστροφικού τύπου
Είδος τέφρας	Υπολειμματική	Υπολειμματική
Κλάσμα < 2 mm	Δείγμα 1	Δείγμα 3
Κλάσμα < 4 mm	Δείγμα 2	Δείγμα 4
Δυναμικότητα (kg/h)	180	625
Θερμοκρασία αποτέφρωσης	650-800 °C	1100-1200 °C

Τα δείγματα μετά τη δειγματοληψία τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία πολυαιθυλενίου, τα οποία είχαν προπλυθεί με διάλυμα 1N HNO₃ και απιονισμένο νερό, έως ότου να φτάσουν στο εργαστήριο.

6.2 Ομογενοποίηση - Συντήρηση - Επεξεργασία δειγμάτων

Αν και καμία μέθοδος αποθήκευσης δεν διατηρεί εντελώς τα αρχικά χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του δείγματος, το δείγμα θα πρέπει να φυλάσσεται με κατάλληλο τρόπο ώστε να διαφυλάσσεται η σταθερότητά του, και να παρεμποδίζεται η χημική και μικροβιακή δραστηριότητα κατά την αποθήκευσή του, διαφορετικά θα επέλθουν σημαντικές αλλαγές σε ορισμένα χημικά είδη. Επιπλέον, δεν θα πρέπει να λάβουν χώρα μεταβολές, π.χ. στο δυναμικό οξειδοαναγωγής και στο pH, που θα προκαλέσουν αλλαγές στα χαρακτηριστικά του δείγματος.

Τα δείγματα, αμέσως μετά τη μεταφορά τους στο εργαστήριο, ομογενοποιήθηκαν. Από κάθε δείγμα απομακρύνθηκαν μη αντιπροσωπευτικά υλικά και τοποθετήθηκαν σε μία μεγάλη προπλυμένη πλαστική λεκάνη. Η ανάμειξη έγινε χειρωνακτικά και για μικρή χρονική διάρκεια ώστε να αποφευχθεί οξείδωση του δείγματος και αλλαγές στο μέγεθος των σωματιδίων που μπορεί να προκληθεί λόγω παρατεταμένης μίξης. Η ανάμειξη χειρωνακτικά σε ένα μεγάλο δοχείο θεωρείται επαρκής. Επιπλέον, η ολική σύνθλιψη του δείγματος θα πρέπει να αποφεύγεται, διότι μπορεί να αλλάξει τις ιδιότητες του υλικού και την εκχυλισιμότητα των στοιχείων. Για την

ανάμειξη χρησιμοποιήθηκε γυάλινο ραβδί ή πλαστικό κουτάλι, έως ότου επετεύχθη ομοιόμορφο χρώμα, υφή και υγρασία.

Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε με πλαστική σπάτουλα σε πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 1000 mL. Τα πλαστικά δοχεία, αρχικά, είχαν παραμείνει για τουλάχιστον μία μέρα σε HNO_3 10% (v/v) και έπειτα ξεπλύθηκαν αρκετές φορές με απιονισμένο νερό. Τα δοχεία με το δείγμα αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 4 °C μέχρις ότου να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία και χημική ανάλυση.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον χαρακτηρισμό της υπολειμματικής τέφρας είναι η ακόλουθη:

1. Προσδιορισμός υγρασίας
2. Προσδιορισμός pH
3. Διαχωρισμός του δείγματος και κοκκομετρική ανάλυση
4. Στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X
5. Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών (Ορυκτολογική ανάλυση) - XRD
6. Μετρήσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, PCDD's, PCDF's και PCB's

6.3 Αντιδραστήρια και συσκευές

- Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις ήταν απιονισμένο νερό ποιότητας υπερκάθαρου νερού. Η παραγωγή του συγκεκριμένου απιονισμένου νερού γίνεται σε δύο στάδια: αρχικά παράγεται αποσταγμένο νερό χρησιμοποιώντας συσκευή απόσταξης νερού, και έπειτα το αποσταγμένο νερό διέρχεται από τη συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού.
- Ρυθμιστικά διαλύματα pH 4, 7, 10 του οίκου Metrohm.
- Διάλυμα 3 M KCl του οίκου Metrohm για τα ηλεκτρόδια.
- Φίλτρα ενισχυμένα με PTFE (PolyTetraFluoroEthylene) μέγεθος πόρων 0,45 μm (Whatman).
- Τα γυαλικά αρχικά πλένονταν με νερό, στη συνέχεια εμβυθίζονταν σε λουτρό μπάνιου HNO_3 1N για τουλάχιστον 24 h, και έπειτα ξεπλένονταν και διαβρέχονταν με απιονισμένο νερό.
- Για τη μέτρηση του pH των δειγμάτων και των ιζημάτων αλλά και για τη διόρθωση του pH των διαλυμάτων και των εκχυλιστικών μέσων, χρησιμοποιήθηκε συσκευή pH meter του οίκου Metrohm.
- Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε με χρήση φούρνου-ξηραντήρα με ψηφιακή προβολή θερμοκρασίας.
- Για τη ζύγιση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αναλυτικός εργαστηριακός ζυγός (ακρίβεια $\pm 0,01$ γραμμάρια).

- Συσκευή ανάδευσης.
- Υδατόλουτρο με ανάδευση και ρυθμιστή θερμοκρασίας .
- Συσκευή διήθησης.
- Για την στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων X φθορισμού της Siemens, μοντέλο SRS303.
- Η μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 με χρήση λυχνίας Co ή τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu.
- Η ανάλυση των βαρέων μετάλλων των δειγμάτων έγινε με τη χρήση του οργάνου ICP-MS 7500 cx coupled με αυτόματο δειγματολήπτη Series 3000, by Agilent Technologies.
- Για την χώνευση των στερεών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 3051A της EPA στον χωνευτή Multiwave 3000, ισχύος 1400W, αποτελούμενο από ρότορα, vessel και αισθητήρα.

6.4 Προσδιορισμός υγρασίας

Ο προσδιορισμός της υγρασίας για τα δείγματα έγινε σύμφωνα με μέθοδο της American Society for Testing and Materials (ASTM). Το περιεχόμενο υγρασίας του υλικού καθορίζεται από την μέθοδο αυτή σαν ο λόγος, εκφρασμένος σε ποσοστό, της μάζας του «ελεύθερου νερού» σε μία δεδομένη μάζα υλικού προς την μάζα του στερεού αυτού υλικού. Αντιπροσωπευτικό δείγμα και από τα δύο είδη της υπολειμματικής τέφρας ζυγίσθηκε σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος για 24 ώρες. Στη συνέχεια φυλάχθηκε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας έως ότου έρθει σε θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου και κατόπιν ζυγίστηκε ξανά. Η απώλεια μάζας του δείγματος μετά την ξήρανση θεωρείται ότι οφείλεται στην απώλεια ελεύθερου νερού. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από την διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση. Η υγρασία υπολογίζεται από τη Εξίσωση (1):

$$\text{Υγρασία \%} = \left[\frac{(W - B)}{W} \right] \times 100 \quad (1)$$

Όπου, W = το αρχικό βάρος του δείγματος σε g

B = το τελικό βάρος του δείγματος μετά ξήρανση σε g (Γιδαράκος Ε., 2010).

6.5 Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης βάσει της πρότυπης μεθόδου D 4972-01. Η μέτρηση του pH έγινε με τη χρήση πεχάμετρου, με ένα σύστημα ευαίσθητου ηλεκτροδίου. Αφού ζυγίστηκε ποσότητα 10 gr από κάθε ξηρό δείγμα υπολειμματικής τέφρας, τοποθετήθηκε το κάθε ένα μαζί με 30 mL απιονισμένου νερού σε πλαστικό σωληνάριο. Ακολούθησε ανάδευση του κάθε δείγματος για 20 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για περίπου 10 min, ώστε να καθιζάνει το στερεό, και έπειτα μετρήθηκε το pH.

6.6 Διαχωρισμός του δείγματος και κοκκομετρική ανάλυση

Για την κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του κοσκίνισματος. Η τεχνική είναι ιδιαίτερα χρήσιμη αφού τα σωματίδια κατατάσσονται σε κατηγορίες με μοναδικό κριτήριο το μέγεθός τους, ανεξάρτητα από άλλες ιδιότητες (πυκνότητα, επιφάνεια κτλ). Το κοσκίνισμα χρησιμοποιείται για να αναλύσουμε τα μεγέθη σωματιδίων σε υγρές και ξηρές τέφρες. Το κοσκίνισμα περιλαμβάνει την τοποθέτηση ενός δείγματος τέφρας σε ένα κόσκινο, το οποίο έχει οπές σταθερού μεγέθους, και τη δόνηση του κόσκινου με τέτοιο τρόπο ώστε τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από τις οπές να περνούν. Η κλασματοποίηση με κοσκίνισμα είναι μια λειτουργία δύο διαστάσεων μόνο, για μέγιστο πλάτος και μέγιστο πάχος, και εκτός αν τα σωματίδια δεν είναι υπερβολικά επιμήκη, το μήκος δεν επηρεάζει τον τρόπο διέλευσης των κόκκων από το κόσκινο. Σωματίδια με τις δύο διαστάσεις μικρότερες από τα ανοίγματα θα περάσουν όταν το κόσκινο δονείται, ενώ τα μεγάλα σωματίδια θα κατακρατηθούν. Το δείγμα κοσκινίζεται με το πιο χονδρό διαθέσιμο κόσκινο και η ποσότητα που διέρχεται κάθε φορά μεταφέρεται σε κόσκινα αυξανόμενης λεπτότητας. Αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθείται είναι η παρακάτω (Allen T., 1997):

- Το κόσκινο με τις μεγαλύτερες οπές τοποθετείται πάνω σε ένα δοχείο συλλογής.
- Το δείγμα ζυγίζεται και τοποθετείται στο κόσκινο.
- Το κόσκινο σφραγίζεται με ένα καπάκι για αποφυγή απώλειας σωματιδίων.
- Το κόσκινο, το οποίο πρέπει να είναι ελαφρώς κεκλιμένο, δονείται ελαφρά και γρήγορα με το χέρι. Ο ρυθμός των χτυπημάτων πρέπει να είναι περίπου 150 το λεπτό, το κόσκινο πρέπει να περιστρέφεται κατά περίπου 45° κάθε 25 χτυπήματα.
- Μετά από 5 λεπτά επεξεργασίας, το υπόλειμμα μεταφέρεται στο πιο λεπτόκοκκο κόσκινο, το οποίο τοποθετείται σε άλλο δοχείο συλλογής.
- Η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε κύκλους των 5 λεπτών με κόσκινα αυξανόμενης λεπτότητας.
- Με ένα μαλακό πινέλο αφαιρούνται τα λεπτόκοκκα σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στο κόσκινο και προστίθενται στην υπόλοιπη ποσότητα.
- Συλλέγεται και ζυγίζεται η ποσότητα που συγκεντρώνεται σε κάθε κόσκινο.

Όταν τελειώσει η διαδικασία κοσκίνισματος ένα πολύ σημαντικό θέμα αποτελεί ο καθαρισμός των κόσκινων. Ο καθαρισμός αυτός γίνεται με απιονισμένο νερό, με πεπιεσμένο αέρα ή με μαλακά πινέλα.

Τέσσερα συνολικά δείγματα των τριανταπέντε περίπου κιλών συλλέχθηκαν, σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, από τους κλιβάνους αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων του Αποτεφρωτήρα Ι και του Αποτεφρωτήρα ΙΙ και αφέθηκαν να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας αρχικά αφαιρέθηκαν με χειρονακτική διαλογή και με τη βοήθεια κόσκινου διαμέτρου 9,5 mm τα ορατά και μεγάλα σχετικά αντικείμενα όπως μέταλλα, άκαυστα πλαστικά ή γυάλινα μπουκάλια. Τα δείγματα της τέφρας που πέρασαν από το κόσκινο των 9,5 mm, στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης, και οδηγήθηκαν διαδοχικά για κοσκίνισμα σε τρία κόσκινα διαμέτρου οπών 4 mm, 2 mm και 63 μm , αντίστοιχα. Δημιουργούνται επομένως πέντε δείγματα με μεγέθη σωματιδίων :

- Δείγμα Α > 9,5 mm
- 9,5 mm > Δείγμα Β > 4 mm
- 4 mm > Δείγμα Γ > 2 mm
- 2 mm > Δείγμα Δ > 63 μm
- Δείγμα Ε < 63 μm

6.7 Στοιχειακή ποιοτική & ποσοτική ανάλυση με Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ

Η φασματοσκοπία XRF είναι μια αναλυτική μέθοδος η οποία στηρίζεται στην εκπομπή «δευτερεύουσας» (ή φθορισμού) ακτινοβολίας Χ από κάποιο υλικό το οποίο έχει διεγερθεί από βομβαρδισμό με ακτίνες Χ υψηλής ενέργειας ή ακτίνες γ. Η φασματοσκοπία XRF είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιολογικών, βιομηχανικών αλλά και αρχαιολογικών καθώς και άλλων δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και Επαγωγικώς Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι είναι μη καταστροφική, πολυστοιχειακή, ταχεία και οικονομικώς συμφέρουσα. Επιπλέον, παρέχει σταθερά όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων.

Αρχή λειτουργίας

Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων Χ που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Μια τυπική διάταξη

φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος. Κατόπιν το σήμα αυτό επεξεργάζεται από κάποιον Η/Υ και έτσι προκύπτει το φάσμα των ακτίνων X, το οποίο παρέχει και την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση. Στο φάσμα ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ποσοτική ανάλυση).

Δείγματα

Τα δείγματα τα οποία μπορεί να μετρήσει μια τυπική διάταξη XRF είναι στερεά και υγρά, ενώ γενικά δεν μπορεί να μετρήσει δείγματα πολύ μικρού μεγέθους (2-5 microns). Συνεπώς η XRF μετράει μεγαλύτερου μεγέθους δείγματα, χωρίς να τα καταστρέφει, ενώ έχει και μεγάλη ακρίβεια. Στην παρούσα διατριβή μετρήθηκαν μόνο στερεά δείγματα.

Προετοιμασία δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων ποικίλει και είναι ανάλογη με τι και που πρέπει να μετρηθεί (στο πεδίο ή στο εργαστήριο). Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ακρίβεια της ανάλυσης. Τα δείγματα αν είναι χονδρόκοκκα μπορούν να πιεστούν και διασπαστούν πριν την ανάλυση, ώστε να μειωθούν τα διάκενα μεταξύ τους και να υπάρξει καλύτερη κατανομή των στοιχείων. Κατόπιν τα δείγματα τοποθετούνται σε λεπτά δισκία, τα οποία μπορούν να τοποθετηθούν απευθείας στην διάταξη XRF. Η ξήρανση του περιεχομένου των δισκίων είναι απαραίτητη εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται σε 20%, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος. Τα στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να έχουν λεία επιφάνεια. Οι βασικές μονάδες ενός συστήματος φασματοσκοπίας ακτίνων X φθορισμού είναι:

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

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

προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία στις τέφρες όλων των δειγμάτων. Τα λειοτριβημένα σε μέγεθος κόκκου κάτω από 60 μm δείγματα πυρώθηκαν στους 1050 °C και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν ανθεκτικά δισκία με λεία επιφάνεια μέσα σε ειδική μήτρα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων X φθορισμού της Siemens, μοντέλο SRS303.

6.8 Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών - Ορυκτολογική ανάλυση

Η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων-X χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων και διαφόρων γεωλογικών υλικών. Είναι επίσης χρήσιμη όσον αφορά στον προσδιορισμό της αναλογίας διαφόρων ορυκτών που πιθανόν να βρίσκονται σε ένα δείγμα και παρέχει πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας των ορυκτών, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων καθώς και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, και έχει ως αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες-X είναι μεταξύ άλλων ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων-X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας α) ίδιας συχνότητας όπως της πρωτογενούς ακτινοβολίας και β) μικρότερης συχνότητας σε σχέση με την πρωτογενή ακτινοβολία, ως συνεπακόλουθο αλμάτων τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες. Η περίθλαση των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους ερμηνεύεται ως ανάκλαση των ακτίνων-X, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρείται ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d . Η ανάκλαση στην προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, στο ότι λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης η προσπίπτουσα στον κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων-X διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν απορροφηθεί.

Θεωρώντας ότι παράλληλες ακτίνες-X (A_1 , A_2) προσπίπτουν υπό γωνία θ πάνω σε ομάδα ισαπεχόντων κατά απόσταση d και παράλληλων μεταξύ τους πλεγματικών επιπέδων (E_1 , E_2 , E_3), παρατηρείται ότι κατά την ανάκλαση αποκτούν μια διαφορά πορείας. Μετρώντας τη διαφορά αυτή με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων-X, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση γνωστή ως εξίσωση του BRAGG:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \eta \mu \theta \quad (2)$$

Για κάθε ακέραιο αριθμό n προκύπτει κατά την ανάκλαση θετική συμβολή των ακτίνων- X . Όταν το μήκος κύματος των ακτίνων- X είναι σταθερό (μονοχρωματική ακτινοβολία), είναι δυνατό να προσδιοριστεί η απόσταση d υπολογίζοντας τη γωνία θ στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή. Η μέθοδος του περιθλασιμέτρου ακτίνων- X χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων, στην παρούσα διατριβή. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών, όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων- X που προσπίπτουν πάνω σε ένα δείγμα τέφρας. Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων- X είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων- X , το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων- X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή.

Τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε μορφή λεπτόκοκκης τέφρας μέσα στην κοιλότητα μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου, σε ποσότητα περίπου 1 g το κάθε ένα. Το επίπεδο παρασκευάσμα που προκύπτει σε κάθε περίπτωση τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων- X . Το επίπεδο του παρασκευάσματος είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min , ώστε ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων- X της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων- X προερχόμενων από τη λυχνία, ώστε να ισχύει η εξίσωση του BRAGG. Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων- X με σταθερή ταχύτητα είναι δυνατό να καταγραφούν επακριβώς οι ανακλάσεις και οι εντάσεις αυτών, που προέρχονται από πλεγματικά επίπεδα διαφόρων d .

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 με χρήση λυχνίας Co ή τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Το φάσμα σάρωσης κυμαίνεται από 3 έως $70^\circ 2\theta$, με βήμα 0.03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/ βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.

6.9 Δοκιμές έκπλυσης υπολειμματικής τέφρας για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της τοξικότητας της υπολειμματικής τέφρας που παράγεται από την αποτέφρωση των ιατρικών αποβλήτων, με την εφαρμογή μιας σειράς πρότυπων δοκιμών έκπλυσης. Η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση της υπολειμματικής τέφρας και γενικότερα των στερεών αποβλήτων αποτελεί μια δύσκολη και πολύπλοκη διαδικασία. Η βασικότερη δυσκολία στην προσέγγιση του συγκεκριμένου θέματος είναι το γεγονός ότι ο προσδιορισμός της σύστασης της τέφρας δεν επαρκεί για την εκτίμηση της επικινδυνότητάς της.

Κατά την επαφή της τέφρας με το νερό μπορεί διάφορα συστατικά να μεταφερθούν από την τέφρα στην υγρή φάση. Μάλιστα, η μεταφορά των συστατικών από την τέφρα στην υγρή φάση περιλαμβάνει μια σειρά μηχανισμών, η δράση των οποίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH, η φάση στην οποία είναι δεσμευμένα τα συστατικά στην τέφρα, διάφοροι μηχανισμοί προσρόφησης/εκρόφησης, η διαλυτότητα των συστατικών, καθώς και η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης. Λόγω λοιπόν, της πολυπλοκότητας αλλά και της σοβαρότητας του θέματος, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εκδώσει την απόφαση 2003/33/EK για τα στερεά απόβλητα, βάσει της οποίας ο χαρακτηρισμός των στερεών αποβλήτων γίνεται με την εφαρμογή συγκεκριμένων δοκιμών έκπλυσης. Επιπλέον, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής έχει θέσει οριακές τιμές για τα τοξικά απόβλητα με βάση τη συγκέντρωση διαφόρων συστατικών που ανιχνεύονται στο υγρό έκπλυσης της δοκιμής TCLP (US EPA, 2003).

Έτσι, η πρακτική που εφαρμόζεται συνήθως, περιλαμβάνει την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών έκπλυσης και τη φυσικοχημική ανάλυση των υγρών έκπλυσης που προκύπτουν. Σκοπός της εφαρμογής των δοκιμών έκπλυσης είναι η εκτίμηση της αποδέσμευσης των συστατικών από το στερεό δείγμα στην υγρή φάση, έτσι ώστε να προβλεφθούν οι πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη διάθεση και αξιοποίηση της τέφρας. Οι βασικές παράμετροι που εξετάζονται κατά τον προσδιορισμό της αποδέσμευσης των συστατικών από την τέφρα, περιλαμβάνουν συνήθως το pH του υγρού μέσου έκπλυσης, την αναλογία υγρού/στερεού (L/S) και τη διαλυτότητα των συστατικών μέσω διαδοχικών σταδίων έκπλυσης.

Επιπλέον, η μεταφορά των συστατικών στο περιβάλλον μελετάται με την εφαρμογή δοκιμών πεδίου ή την εφαρμογή διαφόρων μοντέλων που προσομοιώνουν συγκεκριμένες συνθήκες διαχείρισης ενός αποβλήτου. Συνήθως για την εκτίμηση της αποδέσμευσης των συστατικών κατά την απόθεση των στερεών αποβλήτων στο περιβάλλον, χρησιμοποιούνται οι δυναμικές δοκιμές έκπλυσης. Στις δυναμικές δοκιμές το υγρό μέσο έκπλυσης τροφοδοτείται σε μια στήλη αποβλήτου με συνεχόμενη ανοδική ή καθοδική ροή, προσομοιώνοντας έτσι την μακροχρόνια έκθεση του αποβλήτου στο περιβάλλον. Πολλές μελέτες έδειξαν ότι οι δυναμικές δοκιμές

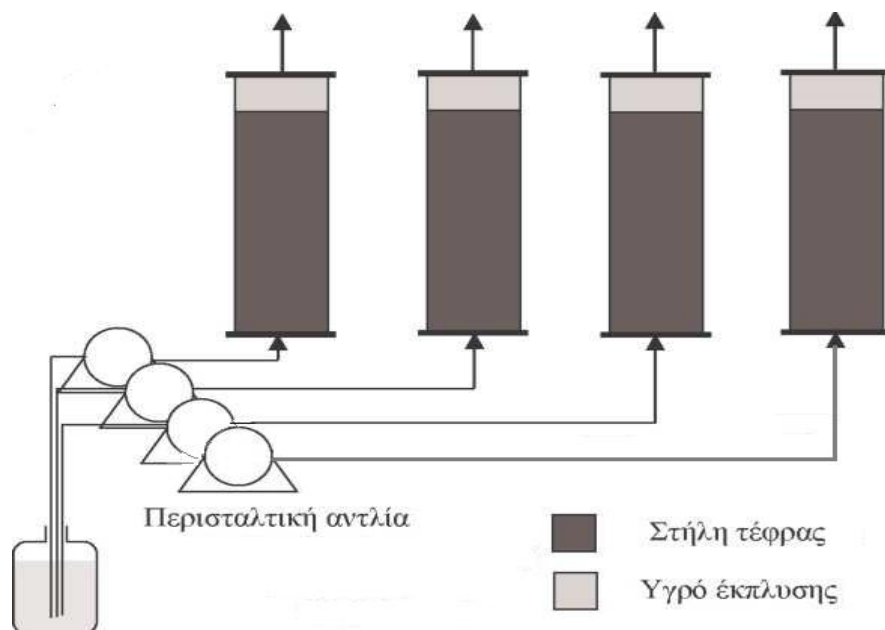
έκπλυσης μπορούν να προσομοιώσουν με επιτυχία τη μακροχρόνια έκθεση του αποβλήτου στο περιβάλλον, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις η αποδέσμευση των συστατικών στις δυναμικές δοκιμές παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά με τις δοκιμές πεδίου (Schreurs J.P. et al., 2000; van der Sloot H.A., 1996). Στην παρούσα διατριβή η έκπλυση των δειγμάτων έγινε με την εφαρμογή:

- της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 που περιλαμβάνεται στην απόφαση 2003/33/EK
- της στατικής δοκιμής σε όξινες συνθήκες TCLP
- της δοκιμής επίδρασης του pH στην εκχύλιση prCEN/TS 14429

Πριν από την εφαρμογή κάθε μεθόδου όλος ο εξοπλισμός καθώς και τα δοχεία αποθήκευσης των εκχυλισμάτων τοποθετούνταν σε διάλυμα νιτρικού οξέος 1 N για χρονικό διάστημα 24 ωρών και έπειτα ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό.

6.9.1 Δυναμική δοκιμή ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405

Η δυναμική δοκιμή των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας έγινε σε στήλες διαμέτρου 5 cm, σύμφωνα με τη μέθοδο prCEN/TS 14405 (Environment Agency, 2005). Χρησιμοποιήθηκε διάταξη 2 ζευγών εργαστηριακών στηλών από πλεξιγκλάς, μήκους 40 εκατοστών και εσωτερικής διαμέτρου 5 εκατοστών η καθεμιά. Σε όλες τις στήλες τοποθετήθηκε στρώμα υαλοβάμβακα στη βάση τους, όπως επίσης και ένα στρώμα χαλαζιακής άμμου (SiO_2), ούτως ώστε να αποφευχθεί η διαφυγή λεπτομερών σωματιδίων στην απορροή. Σε κάθε στήλη εισήχθησαν 500 g υπολειμματικής τέφρας, ποσότητα που αντιστοιχούσε σε ύψος τουλάχιστον 4 φορές μεγαλύτερο από τη διάμετρο της στήλης. Επίσης, μετά την πλήρωση των στηλών, τοποθετήθηκε ένα στρώμα χαλαζιακής άμμου στο ανώτερο τμήμα τους, το οποίο λειτουργεί ως φίλτρο και αποτρέπει πιθανή εξάτμιση του εκχυλιστικού διαλύματος. Ως υγρό μέσο έκπλυσης χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό, του οποίου το pH ρυθμίσθηκε περίπου στο 4 με την προσθήκη διαλύματος HNO_3 1 N. Το διάλυμα διερχόταν από την στήλη με την υπολειμματική τέφρα και συλλεγόταν στην έξοδο του συστήματος. Στα άκρα κάθε στήλης τοποθετήθηκαν ειδικά σωληνάκια για την τροφοδοσία του διαλύματος και τη συλλογή της εκροής. Για την τροφοδοσία του διαλύματος στην στήλη αλλά και για την διατήρηση συνεχούς ροής χρησιμοποιήθηκε ειδική περισταλτική αντλία πολλαπλών κεφαλών (Watson Marlow 505U). Στην Εικόνα 12 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της δυναμικής δοκιμής.



Εικόνα 11. Σχηματική πειραματική διάταξη της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης
prCEN/TS 14405.



Εικόνα 12. Πειραματική διάταξη της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS
14405.

Η δοκιμή εφαρμοζόταν παράλληλα στα τέσσερα διαφορετικά δείγματα υπολειμματικής τέφρας Δείγμα 1, Δείγμα 2, Δείγμα 3 και Δείγμα 4. Η τροφοδοσία του υγρού μέσου έκπλυσης γινόταν με συνεχόμενη ανοδική ροή από τον πυθμένα της στήλης με παροχή περίπου 10 mL/h. Η συγκεκριμένη παροχή του διαλύτη έκπλυσης προέκυψε από την Εξίσωση (3):

$$q < a \cdot M_o \quad (3)$$

Όπου:

q: η ογκομετρική παροχή της αντλίας, L/h

M_o: η μάζα του δείγματος στη στήλη, kg ξηράς ουσίας (ίση με 0,5 kg)

a: συντελεστής, (a= 0,025 L/kg*h).

Το υγρό έκπλυσης λαμβανόταν από το επάνω μέρος της στήλης σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, τα οποία αντιστοιχούσαν σε αθροιστικές αναλογίες υγρού/στερεού L/S= 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 και 10 L/kg. Στον Πίνακα 36 παρουσιάζονται η ποσότητα των κλασμάτων έκπλυσης και ο χρόνος που μεσολαβούσε για τη συλλογή τους, για κάθε αναλογία L/S, με βάση τη μάζα του στερεού δείγματος (0,5 kg) και τη ροή του υγρού μέσου έκπλυσης (10 mL/h).

Πίνακας 36. Ποσότητα κλασμάτων έκπλυσης και απαιτούμενος χρόνος για τη συλλογή τους (για αθροιστική αναλογία L/S από 0.1 έως 10 L/kg).

Υγρό έκπλυσης	Ποσότητα (mL)	Χρόνος	L/S (L/kg)
K1	50 ±5	5 ±0.5 h	0.1 ±0.01
K2	50 ±5	5 ±0.5 h	0.2 ±0.02
K3	150 ±15	15 ±1.5 h	0.5 ±0.05
K4	250 ±25	25 ±2.5 h	1.0 ±0.1
K5	500 ±50	2.1 d ±5 h	2.0 ±0.2
K6	1500 ±150	6.3 d ±15 h	5.0 ±0.5
K7	2500 ±250	10.5 ±1 d	10.0 ±2

Το πρώτο κλάσμα της δυναμικής δοκιμής (L/S= 0.1 L/kg) λαμβανόταν σε 5 h, ενώ το τελευταίο κλάσμα (L/S= 10 L/kg) σε περίπου 21 ημέρες από την έναρξη της δοκιμής. Μια ποσότητα υγρού έκπλυσης, 20 με 100 mL (ανάλογα με την ποσότητα που προέκυπτε από τη δοκιμή έκπλυσης), ρυθμιζόταν με πυκνό διάλυμα HNO₃ (σε pH~2) και μαζί με τη υπόλοιπη ποσότητα φυλασσόταν στη συντήρηση (~4 °C) μέχρι να γίνουν οι χημικές αναλύσεις.

6.9.2 Στατική δοκιμή σε όξινες συνθήκες TCLP

Η πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων. Η δοκιμή αυτή αναπτύχθηκε το 1986 από την EPA (Environmental Protection Agency) (TCLP, 1990) ώστε να προκύψουν επαναλήψιμα αποτελέσματα, τόσο για οργανικούς όσο και για ανόργανους ρύπους. Η δοκιμή TCLP βασίζεται στο "χείριστο σενάριο" της συναπόθεσης στερεών βιομηχανικών αποβλήτων με αποσυντιθέμενα οικιακά απόβλητα σε Χ.Υ.Τ.Α.. Έτσι, αυτή η δοκιμή προσδιορίζει την τοξικότητα των αποβλήτων όταν εκτίθενται στη δράση οργανικών οξέων. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας ιατρικών αποβλήτων.

Η δοκιμή TCLP επιτρέπει την χρησιμοποίηση δύο διαλυμάτων εκχύλισης. Τα διαλύματα επιλέγονται ανάλογα με τη βασικότητα των στερεών αποβλήτων. Μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής, το παραγόμενο εκχύλισμα αναλύεται με σκοπό να προσδιορισθεί, εάν η συγκέντρωση κάποιου επικίνδυνου συστατικού υπερβαίνει σε επίπεδα συναγερμού. Οι απαιτούμενες συσκευές και τα αντιδραστήρια για την πραγματοποίηση της δοκιμής TCLP είναι τα παρακάτω:

1. Εργαστηριακός ζυγός (ακρίβεια $\pm 0,01$ γραμμάρια)
2. Κωνική φιάλη 250 mL
3. Ύαλος ωρολογίου
4. Συσκευή ανάδευσης
5. Υδατόλουτρο με ανάδευση και ρυθμιστή θερμοκρασίας
6. pH-μετρο
7. Συσκευή διήθησης
8. Οξικό οξύ
9. Καυστικό νάτριο, 1N
10. Νιτρικό οξύ, 1N
11. Υδροχλωρικό οξύ, 1N
12. Διαλύματα εκχύλισης

1^ο Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH_3COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L, pH διαλύματος $4,93 \pm 0,05$.

2^ο Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH_3COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1L, pH διαλύματος $2,88 \pm 0,05$.

Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία επιλογής του διαλύματος εκχύλισης (Κομνίτσας Κ., 2007):

1. Το προς μελέτη δείγμα πρέπει να διέρχεται από κόσκινο 9,5 mm, η ειδική επιφάνειά του να είναι ίση ή μεγαλύτερη από 3,1 cm²/g ή το υλικό να είναι μικρότερο από 1 cm στη μικρότερη του διάσταση. Εάν η επιφάνειά του είναι μικρότερη ή το μέγεθός του μεγαλύτερο από αυτό που προαναφέρθηκε, τότε το υλικό πρέπει να λειοτριβηθεί.
2. Ζυγίζονται 5 g του δείγματος (μέγεθος κόκκου <1 mm).
3. Το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 500 mL και ακολουθεί μέτρηση του pH.
4. Προστίθενται 96,5 g απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.
5. Καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1ο διάλυμα εκχύλισης.
6. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική 3,5 mL 1N HCl, ακολουθεί πολυποποίηση και θέρμανση του διαλύματος σε 50°C για 10 min.
7. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν pH<5, τότε χρησιμοποιείται το 1^ο διάλυμα εκχύλισης, εάν pH>5, χρησιμοποιείται το 2^ο διάλυμα εκχύλισης.

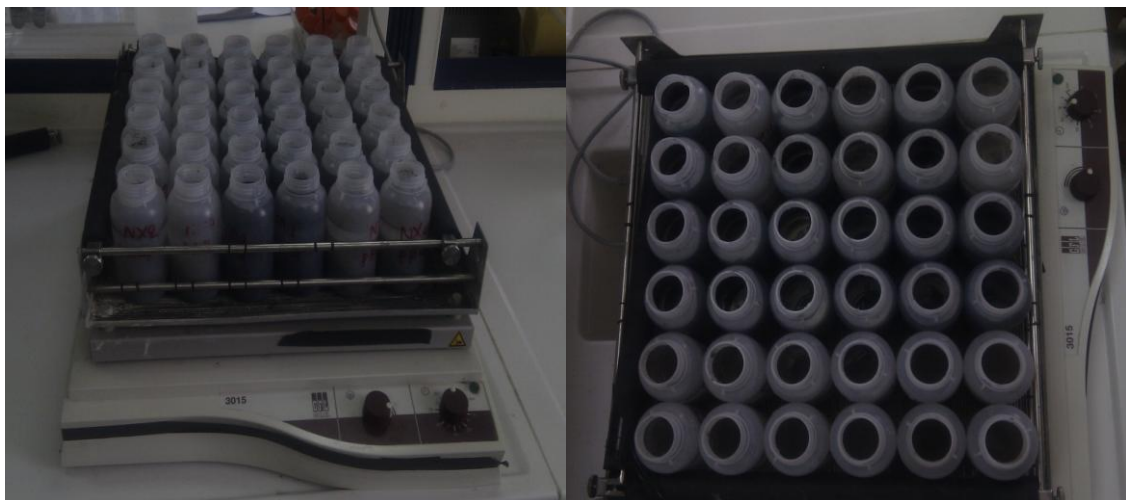
Αφού λοιπόν επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, ακολούθως θα πρέπει να εκτελεσθεί η δοκιμή ακολουθώντας τα στάδια που αναφέρονται στη συνέχεια:

1. Ζυγίζονται τουλάχιστον 100 g του υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε φιάλη εξαγωγής (πλαστικό δοχείο).
2. Προστίθεται το διάλυμα που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος.
3. Το πλαστικό δοχείο τοποθετείται στη συσκευή ανάμιξης και περιστρέφεται με 30±2 rpm για 18±2 ώρες.
4. Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται με μικρο-διήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών (σε συσκευή ατομικής απορρόφησης ή σε υγρό/αέριο φασματογράφο).
5. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου.

6.9.3 Δοκιμή επίδρασης του pH στην εκχύλιση prCEN/TS 14429

Σκοπός της μεθόδου είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης της τιμής του pH στην εκχυλισιμότητα στοιχείων κατά την επαφή ενός στερεού αποβλήτου με ένα υδατικό διάλυμα. Επίσης, η μέθοδος επιτρέπει τον προσδιορισμό της ικανότητας εξουδετέρωσης οξέος/βάσεως των εξεταζόμενων δειγμάτων. Η μέθοδος περιλαμβάνει τη ρύθμιση του pH του υδατικού διαλύματος του δείγματος σε τουλάχιστον 8 διαφορετικές τιμές pH στο εύρος τιμών από 4,0

έως 12,0. Η ρύθμιση γίνεται με σταδιακές προσθήκες οξέως (HNO_3) ή βάσης (NaOH) σε τελική αναλογία υγρού:στερεού 10 ± 1 L/kg. Η χρονική διάρκεια της δοκιμής για κάθε τιμή pH είναι 48 ώρες, κατά την διάρκεια των οποίων υπάρχει συνεχής ανάδευση των δειγμάτων από τράπεζα δόνησης με βήμα 10 rpm. Η δοκιμή εφαρμόστηκε σε δείγματα υπολειμματικής τέφρας λειοτριβημένα σε μέγεθος <1 mm, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου. Η ποσότητα του στερεού δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 15 g και το χρησιμοποιούμενο υγρό εκχύλισης ήταν 150 mL απιονισμένου νερού. Η εφαρμογή της δοκιμής στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας περιελάμβανε τη ρύθμιση του pH σε τιμές 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 και 12 με προσθήκη HNO_3 0,1-5 N ή NaOH 0,1-5 N. Η απόκλιση της τιμής του pH ήταν μικρότερη από 0,3 μονάδες από την απαιτούμενη καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής (48 h). Μετά το τέλος της δοκιμής πραγματοποιήθηκε μικροδιήθηση των δειγμάτων με χρήση φίλτρου με μέγεθος πόρων 0,45 μm , και στα διαλύματα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις μέτρησης βαρέων μετάλλων. Για τη μέτρηση του pH των δειγμάτων, αλλά και για τη διόρθωση του pH των διαλυμάτων και των εκχυλιστικών μέσων, χρησιμοποιήθηκε συσκευή pH-meter του οίκου Metrohm.



Εικόνα 13. Πειραματική διάταξη της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14429.

Χρόνος επαφής

Η διαδικασία έκπλυσης αποτελείται από τρία στάδια (CEN, 2003):

- Περίοδος Α (προσθήκη οξέος/βάσης) από t_0 έως t_{0+4} , διάρκειας 0-4 ωρών της συνολικής διάρκειας του πειράματος εκχύλισης, για προσθήκη οξέος ή προσθήκη βάσης σε τρία βήματα.
- Περίοδος Β (περίοδος εξισορρόπησης) από t_{0+4} έως t_{0+44} , διάρκειας 4-44 ωρών της συνολικής διάρκειας του πειράματος εκχύλισης, για να επέλθει στο σύστημα ισορροπία.

- Περίοδος Γ (περίοδος επαλήθευσης/ελέγχου) από t_{0+44} έως και t_{0+48} , διάρκειας 44-48 ωρών της συνολικής διάρκειας του πειράματος εκχύλισης, για τον έλεγχο της κατάστασης ισορροπίας.

Το pH μετράται στο υγρό εκχύλισης μετά το πέρας κάθε μίας από αυτές τις περιόδους. Η συνολική περίοδος επαφής του στερεού δείγματος υπολειμματικής τέφρας με το υγρό εκχύλισης ανέρχεται σε (A + B + Γ) 48 ώρες.

Κλίμακα pH

Η δοκιμή έκπλυσης εκτείνεται σε το εύρος τιμών pH 4-12, στις οποίες πρέπει να συμπεριλαμβάνονται τόσο η χαμηλότερη τιμή ≤ 4 όσο και η υψηλότερη τιμή ≥ 12 , με τουλάχιστον 8 τιμές pH ελέγχου. Σε αυτές πρέπει να συμπεριλαμβάνεται και η τιμή του φυσικού pH, δηλαδή χωρίς προσθήκη οξέος ή προσθήκη βάσης. Η μέγιστη διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών τιμών pH δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 1,5 μονάδες pH.

Διαδικασία έκπλυσης

Η διαδικασία έκπλυσης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 20 ± 5 °C. Επιλέχθηκε μέγεθος μπουκαλιού χωρητικότητας 250 mL, ανάλογο με την ποσότητα δείγματος της υπολειμματικής τέφρας που χρησιμοποιήθηκε. Για ξηρή μάζα δείγματος 15, 30 και 60 g, αντιστοιχεί μέγεθος μπουκαλιού 250, 500 και 1000 mL. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε αρχικά πλύθηκε με νερό, στη συνέχεια εμβυθίστηκε σε λουτρό μπάνιου HNO_3 1M για τουλάχιστον 24 h, και έπειτα ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό.

Τοποθετήθηκε ποσότητα 15 gr, λειοτριβημένων σε μέγεθος <1 mm, από τα 4 διαφορετικά δείγματα υπολειμματικής τέφρας Δείγμα 1, Δείγμα 2, Δείγμα 3 και Δείγμα 4, σε 36 μπουκάλια, έτσι ώστε να καλυφθούν οι 9 διαφορετικές τιμές pH 4-12. Προστέθηκε ο όγκος εκχυλιστικού μέσου V/3 σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές:

- 1ο κλάσμα στο t_0
- 2ο κλάσμα στο $t_0 + 30$ λεπτά
- 3ο κλάσμα στο $t_0 + 2$ ώρες

Μετά από κάθε προσθήκη όγκου V/3 εκχυλιστικού μέσου, το μπουκάλι κλείνει καλά και ανακινείται το περιεχόμενο. Το pH μετράται και καταγράφεται πριν από την προσθήκη V/3 εκχυλιστικού μέσου των κλασμάτων 2 και 3. Συνεχίζεται η ανάδευση μετά την τελευταία προσθήκη εκχυλιστικού μέσου μέχρι $t = t_0 + 48$ ώρες. Μετράται και καταγράφεται το pH στις χρονικές στιγμές $t_0 + 4$ ώρες, $t_0 + 44$ ώρες και $t_0 + 48$ ώρες. Για τη μέτρηση του pH σταματούσε η ανάδευση και αφηνόταν το μίγμα να ηρεμήσει για 5 λεπτά. Η απόκλιση μεταξύ pH στο σημείο $t_0 + 44$ ώρες και $t_0 + 48$ ώρες δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 0,3 μονάδες pH, το οποίο είναι το όριο

για την επίτευξη κατάστασης ισορροπίας. Στο τέλος αφήνουμε τα δείγματα τέφρας να ηρεμήσουν για 15 ± 5 λεπτά και ακολουθεί διήθηση μέσω φίλτρου μεμβράνης $0,45 \mu\text{m}$ χρησιμοποιώντας συσκευή διήθησης. Τέλος, ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, δημιουργήθηκαν και τρία τυφλά δείγματα:

- Το πρώτο δημιουργήθηκε με προσθήκη της μέγιστης ποσότητας οξέος και βάσης που χρησιμοποιήθηκαν για τη ρύθμιση του pH.
- Το δεύτερο με τη προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας οξέος, ώστε να ρυθμιστεί η τιμή στο $\text{pH}=4$.
- Το τρίτο με τη προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας βάσης, ώστε να ρυθμιστεί η τιμή στο $\text{pH}=12$.

Για τον έλεγχο ορθής εφαρμογής της μεθόδου, στα τυφλά δείγματα θα έπρεπε οι συγκεντρώσεις να είναι $\leq 10 \%$ των αντίστοιχων τιμών από ότι στα πραγματικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν (CEN, 2003).

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ			
	prCEN/TS 14405	prCEN/TS 14429	TCLP
Μάζα δείγματος (g)	500	15	100
Υγρό μέσο εκχύλισης	Απιονισμένο νερό σε pH 4 με HNO_3	Απιονισμένο νερό, συνεχής ρύθμιση σε κλίμακα pH 4-12 με HNO_3 ή NaOH	Διάλυμα οξικού οξέος σε pH 2.88
Αριθμός σταδίων	7	9	1
Αναλογία L/S ανά στάδιο (L/kg)	Μεταβαλλόμενο κατά τη διάρκεια της δοκιμής (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 και 10)	10	20
Συνολική αναλογία L/S (L/kg)	10	10	20
Χρόνος επαφής ανά στάδιο	Μεταβαλλόμενος κατά τη διάρκεια της δοκιμής, συνολικά ~21 ημέρες	48 h	18 h
Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	20 ± 5	20 ± 5	20 ± 5
Ανανέωση του υγρού μέσου εκχύλισης	Ναι	Όχι	Όχι
Τρόπος ανάμιξης	Συνεχόμενη ανοδική ροή ~10 mL/h	Περιστροφική (10 rpm)	Περιστροφική (30 rpm)
Φίλτρο Διήθησης	$0.45 \mu\text{m}$	$0.45 \mu\text{m}$	$0.45 \mu\text{m}$

6.10 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Με τη χρήση του ICP-MS υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Hg και Zn, στα υγρά δείγματα εκχύλισης της υπολειμματικής τέφρας. Η ανάλυση των βαρέων μετάλλων των δειγμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, έγινε με τη χρήση του οργάνου ICP-MS 7500cx coupled με αυτόματο δειγματολήπτη Series 3000, by Agilent Technologies, του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry) συνδυασμένη με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma), ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων (μετάλλων και κάποιων αμέταλλων), είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης. Η τεχνική ICP-MS είναι μια από τις πιο ισχυρές αναλυτικές τεχνικές στις ανόργανες αναλύσεις. Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτής της μεθόδου είναι:

- Πολυστοιχειακή δυνατότητα.
- Πολύ μικρά όρια ανιχνευσιμότητας, τα οποία για ορισμένα στοιχεία μπορεί να είναι χαμηλότερα και του $\mu\text{g/mL}$.
- Υψηλή ταχύτητα ανάλυσης που φτάνει και τα 5 λεπτά/δείγμα.

Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS είναι:

1. Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος.

Το υγρό δείγμα εισάγεται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας στον εκνεφωτή με σταθερή ροή, όπου μετατρέπεται σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (aerosol).

2. Το σύστημα ατομοποίησης του ICP.

Εξ' ορισμού το πλάσμα είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα. Με την εφαρμογή ραδιοσυχνότητας το αέριο αργό (Ar) θερμαίνεται επαγωγικά σε υψηλή θερμοκρασία (6000-10000 °K). Επιπλέον, το αέριο εμπλουτίζεται με ηλεκτρόνια, με τη βοήθεια ενός σπινθήρα. Τα ηλεκτρόνια επιταχυνόμενα ιονίζουν τα άτομα του αργού, που με τη σειρά τους συγκρούονται και ιονίζουν άλλα άτομα αργού (συντηρώντας έτσι το πλάσμα). Τέλος, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του πλάσματος και αφορούν στο δείγμα είναι:

- Απομάκρυνση του διαλύτη από το δείγμα
- Διάσπαση των συστατικών του δείγματος
- Ατομοποίηση των στοιχείων
- Διέγερση και ιοντισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού)

3. Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων.

Τα ιόντα που δημιουργούνται στην περιοχή του πλάσματος, οδηγούνται στον αναλυτή μάζας, ως δέσμη ιόντων μέσω δυο κώνων με πολύ μικρή οπή, με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων που λειτουργούν ως φακοί ιόντων (ion lenses) στην είσοδο του αναλυτή μάζας.

4. Ο αναλυτής μάζας.

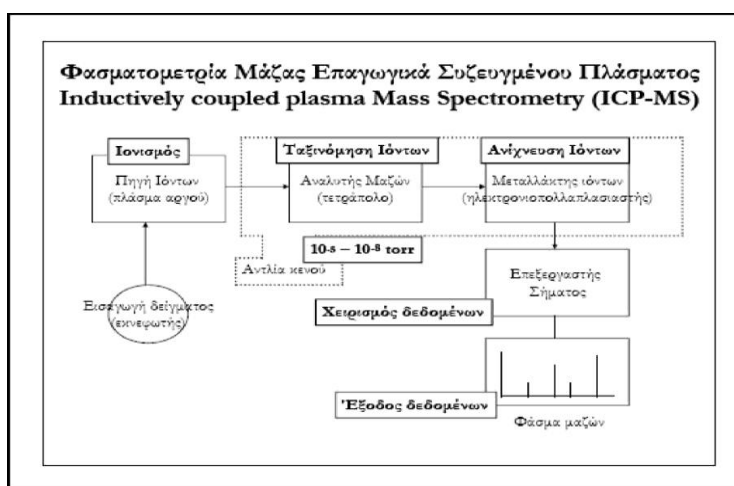
Ο αναλυτής μάζας διαχωρίζει και ταξινομεί τα ιόντα με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z , και έτσι προκύπτει τελικά ένα φάσμα μάζας που ουσιαστικά είναι η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούν σε κάθε τιμή m/z .

5. Ο ανιχνευτής ιόντων.

Πρόκειται για ένα πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων που ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} A. Το σήμα αυτό με μια σειρά από διαδικασίες πολλαπλασιάζεται ώστε να μπορεί να καταγραφεί.

6. Το σύστημα καταγραφής και η έξοδος των αποτελεσμάτων σε H/Y.

Επιτρέπει μόνο σε ιόντα με αναλογία μάζας προς φορτίο ίση με ένα ($m/z=1$), να περάσουν από τον ανιχνευτή. Ο εντοπισμός των ιόντων συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση πολλαπλών ηλεκτρονιακών ανιχνευτών. Η ικανότητα του να εντοπίζει τα μεμονωμένα ιόντα, σε συνδυασμό με το πολύ χαμηλό σήμα του υποβάθρου, έχουν ως αποτέλεσμα την υψηλή ευαισθησία του οργάνου για τα περισσότερα στοιχεία.



Διάγραμμα 13. Διάγραμμα ροής του ICP-MS (Hellerich L.A., 2004)

6.11 Προσδιορισμός συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων μέσω χώνευσης

Για τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων με υγρή διαλυτοποίηση εφαρμόζονται ισχυρά οξέα, όπως το νιτρικό οξύ, το υδροχλωρικό οξύ, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το υπερχλωρικό οξύ και το υδροφθορικό οξύ ή συνδυασμοί ισχυρών οξέων. Η χώνευση με οξέα πολλές φορές συνοδεύεται από την εφαρμογή οξειδωτικών οξέων και εξωτερικής θέρμανσης ώστε να αποσυντεθεί το υπόστρωμα του δείγματος. Η επιλογή του οξέος ή του μείγματος οξέων που θα εφαρμοστεί εξαρτάται από το είδος του δείγματος που επιθυμείται να διαλυτοποιηθεί.

Οι πιο χαρακτηριστικές και συνήθεις μέθοδοι χώνευσης είναι:

- Χώνευση ιζημάτων με νιτρικό και υδροφθορικό οξύ

Κατά τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων εφαρμόζοντας νιτρικό και υδροφθορικό οξύ, περιλαμβάνονται και τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα με τα πυριτικά (τα πιο σταθερά κλάσματα). Το υδροφθορικό οξύ χρησιμοποιείται για τη διαλυτοποίηση των πυριτικών, ενώ γενικά η διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού γίνεται με την εφαρμογή του νιτρικού οξέος.

Εξαιτίας της τοξικότητας, της επικινδυνότητας και της διαβρωτικότητας του υδροφθορικού οξέος, θα πρέπει να χρησιμοποιείται η μικρότερη δυνατή, αλλά απαραίτητη ποσότητα. Η χρήση του υδροφθορικού οξέος δεν συνιστάται σε αναλύσεις ρουτίνας. Το υδροφθορικό οξύ δημιουργεί προβλήματα όταν χρησιμοποιούνται υάλινα σκεύη ή μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στον πυρσό της ICP-MS ή στην ατομική απορρόφηση (AAS). Αυτά τα προβλήματα μπορεί να αντιμετωπιστούν χρησιμοποιώντας μικρότερο όγκο υδροφθορικού οξέος, προσθέτοντας κορεσμένο διάλυμα βορικού οξέος μετά το στάδιο χώνευσης με το υδροφθορικό οξύ ώστε να απομακρυνθεί η πλεονάζουσα ποσότητα του υδροφθορικού οξέος, και με αραίωση του δείγματος πριν την ανάλυση (Nemati et al., 2010).

- Χώνευση ιζημάτων με μείγμα *aqua-regia*

Στην προκειμένη περίπτωση προσδιορίζονται τα μέταλλα που χαρακτηρίζονται ως 'ψευτοολικά' και δεν περιλαμβάνονται τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα με τα πυριτικά. Τα 'ψευτοολικά' προσδιορίζονται μετά από χώνευση του δείγματος με μείγμα ισχυρών οξέων, το *aqua-regia*. Το *aqua-regia* αποτελείται από πυκνό υδροχλωρικό και πυκνό νιτρικό οξύ με αναλογία 3:1. Ο προσδιορισμός των μετάλλων με *aqua-regia* χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί το μέγιστο περιεχόμενο των δυνητικά ευκίνητων μετάλλων, το οποίο χαρακτηρίζεται και ως περιβαλλοντικά διαθέσιμο (Smith et al., 2011) και στην περίπτωση των περιβαλλοντικών ρύπων αποτελεί μέτρο του μέγιστου δυνητικού κινδύνου που μπορεί να παρουσιαστεί μακροπρόθεσμα ή υπό ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες.

- Χώνευση ιζημάτων υποβοηθούμενη από μικροκύματα

Η χώνευση των ιζημάτων μπορεί να γίνει είτε με συμβατικά μέσα, π.χ. χρησιμοποιώντας θερμαινόμενες πλάκες, ατμόλουτρα, ανοικτές συσκευές χώνευσης αλλά μπορεί να υποβοηθηθεί με την εφαρμογή μικροκυμάτων. Σε αρκετές δημοσιεύσεις (Nemati et al., 2010, Sastre et al., 2002, Tuzen et al., 2004) γίνεται σύγκριση της χώνευσης σε ανοικτό σύστημα με τη χώνευση υποβοηθούμενη από μικροκύματα σε διάφορα περιβαλλοντικά υλικά (π.χ. ίζημα, ιπτάμενη τέφρα, προϊόν κομποστοποίησης). Γενικά διαπιστώνεται ότι υπάρχει συμφωνία αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο μεθόδων, όμως με την εφαρμογή των μικροκυμάτων επιτυγχάνεται καλύτερη ανάκτηση, οπότε καταλήγουν ότι εάν υπάρχει η δυνατότητα, προτιμάται η χώνευση των ιζημάτων υποβοηθούμενη από μικροκύματα. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι για χώνευση με μικροκύματα που μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορα περιβαλλοντικά υλικά π.χ. από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), όπου η μέθοδος 3051A (USEPA, 1995) αφορά τη χώνευση ιζημάτων, λάσπης και χώματος με φούρνο μικροκυμάτων και προτείνεται η εφαρμογή

νιτρικού οξέος ή συνδυασμός νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος, ενώ η μέθοδος 3052 (USEPA, 1996) αφορά τη χώνευση πυριτικών υλικών και χρησιμοποιείται νιτρικό και υδροφθορικό οξύ. Οι μέθοδοι διαφοροποιούνται ως προς τους χημικούς παράγοντες και τις λειτουργικές συνθήκες που προτείνονται.

Η εφαρμογή της χώνευσης με μικροκύματα, σε σχέση με τον συμβατικό τρόπο χώνευσης, παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα (Agazzi and Pirola, 2000):

- Η θέρμανση με τα μικροκύματα διαρκεί μικρότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο ανάλυσης. Η διαφορά στη διάρκεια της χώνευσης μεταξύ μικροκυμάτων και συμβατικών μεθόδων οφείλεται στον διαφορετικό μηχανισμό μεταφοράς θερμότητας που εφαρμόζεται. Το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται κλειστά δοχεία καθιστά δυνατή την επίτευξη υψηλότερων θερμοκρασιών μέσω αυξανόμενης πίεσης, κάτι που είναι πολύ σημαντικό για δείγματα που διαλυτοποιούνται δύσκολα.
- Μειώνεται σημαντικά ο όγκος του εφαρμοζόμενου διαλύτη και δείγματος.
- Η χώνευση των δειγμάτων πραγματοποιείται υπό ασφαλείς και ελεγχόμενες συνθήκες, μειώνοντας σημαντικά τον όγκο των παραγόμενων αποβλήτων.
- Η χώνευση με μικροκύματα πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες, οπότε και τα αποτελέσματα είναι περισσότερο επαναλήψιμα σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους.
- Μειώνεται σημαντικά η απώλεια πτητικών στοιχείων και μετάλλων του δείγματος κατά την εκτέλεση της χώνευσης.

Επομένως, στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων έγινε με χώνευση υποβοηθούμενη από μικροκύματα εφαρμόζοντας πυκνό νιτρικό και πυκνό υδροχλωρικό οξύ.

6.11.1 Σύστημα Χώνευσης Microwave 3000

Για την μέτρηση των βαρέων μετάλλων As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Hg και Zn στα στερεά δείγματα υπολειμματικής τέφρας που εξετάστηκαν, απαραίτητη είναι η προηγούμενη χώνευσή τους, για την εξαγωγή όλων των μετάλλων στην υδατική φάση. Για την χώνευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 3051A της EPA στον χωνευτή Multiwave 3000, και πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η μέθοδος αυτή είναι εφαρμόσιμη για χώνευση εδαφών, ιζημάτων και ελαίων σε διάλυμα οξέων, υποβοηθούμενη από τεχνολογία μικροκυμάτων. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα χώνευσης με μικροκύματα Microwave 3000 (Εικόνα 14).



Εικόνα 14. Multiwave 3000 - Microwave Sample Preparation Platform System.

Ο χωνευτής Multiwave 3000 είναι ισχύος 1400W, και αποτελείται από τον ρότορα, τα vessel, και τον αισθητήρα. Το σύστημα εξασφαλίζει τον συνεχή έλεγχο των συνθηκών που επικρατούν μέσα στα vessel, μέσω ενός vessel αναφοράς στο οποίο μέσα υπάρχει ένας αισθητήρας, που ελέγχει συνεχώς την πίεση και την θερμοκρασία του συστήματος κατά την διεξαγωγή της χώνευσης. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζονται διεργασίες με ελεγχόμενη θερμοκρασία και πίεση καθώς επίσης παρέχεται προστασία από υπερθέρμανση ή υπερβολική αύξηση της πίεσης. Το σύστημα Microwave 3000, έχει ενσωματωμένο λογισμικό το οποίο παρέχει την δυνατότητα επιλογής ανάμεσα σε πλήθος μεθόδων, συμπεριλαμβανομένων μεθόδων της EPA, καθώς επίσης παρέχει την δυνατότητα δημιουργίας καινούριων μεθόδων. Ο χειρισμός του συστήματος γίνεται από μία απλή οθόνη, μέσω της οποίας ελέγχονται οι επιλογές του συστήματος, η παρακολούθηση της διεξαγωγής της χώνευσης, η συλλογή δεδομένων καθώς και λειτουργίες βαθμονόμησης.

6.11.2 Μέθοδος 3051A EPA - Χώνευση ιζήματος

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για χώνευση εδαφών, ιζημάτων και ελαίων σε διάλυμα οξέος για πολλά στοιχεία. Σκοπός της μεθόδου είναι η γρήγορη πολυστοιχειακή όξινη χώνευση με εκχύλιση δειγμάτων, για την μετέπειτα ανάλυσή τους.

Περίληψη της μεθόδου

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα περίπου 0,5 g εκχυλίζεται και/ή διαλύεται σε 10 mL πυκνού νιτρικού οξέος ή εναλλακτικά σε 9 mL πυκνού νιτρικού οξέος και 3 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος για 10 λεπτά με τη βοήθεια θέρμανσης σε μικροκύματα (microwave heating) στην κατάλληλη συσκευή (π.χ. microwave 3000). Το δείγμα και το οξύ (ή τα οξέα) τοποθετούνται στα vessels τα οποία είναι κατασκευασμένα από PFA, TFM ή quartz και αφού σφραγιστούν θερμαίνονται στην συσκευή μικροκυμάτων. Αφού κρυώσουν τα περιεχόμενα των vessels

φιλτράρονται, φυγοκεντρούνται ή αφήνονται να καθιζάνουν και στη συνέχεια τα δείγματα αναλύονται με την κατάλληλη μέθοδο.

Απαραίτητα αντιδραστήρια

- Πυκνό νιτρικό οξύ
- Πυκνό υδροχλωρικό οξύ

Διαδικασία

- Ζυγίζονται τα vessels, τα καπάκια και η βαλβίδα πριν την χρήση.
- Ζυγίζονται 0,5 gr καλά αναμεμιγμένου δείγματος με ακρίβεια χιλιοστού και τοποθετούνται μέσα στο vessel.
- Προστίθενται $10 \pm 0,1$ mL νιτρικού οξέος. Το δείγμα με το οξύ αντιδρούν και αφού τελειώσει η αντίδραση κλείνει το vessel και ζυγίζεται. Τα vessel τοποθετούνται στο χωνευτή και μπορεί να αρχίσει η χώνευση, η οποία διαρκεί 30 λεπτά.
- Αφού τελειώσει η χώνευση και αφού τα vessels αφεθούν να κρυώσουν για 5 λεπτά, ζυγίζονται. Αν το βάρος του οξέος και του δείγματος έχει ελαττωθεί περισσότερο από 10% του αρχικού βάρους, το δείγμα απορρίπτεται και πρέπει να προσδιοριστεί ο λόγος απώλειας βάρους.
- Η διαδικασία ολοκληρώνεται με το άνοιγμα των vessel και την εξαγωγή τυχόν αερίων. Το δείγμα μεταφέρεται σε καθαρό φιαλίδιο. Εάν το δείγμα περιέχει στερεά τα οποία μπορεί να αποτελέσουν παρεμβολή για την μέτρηση θα πρέπει να γίνει διαχωρισμός των φάσεων με φυγοκέντρηση, καθίζηση ή φίλτρωση.

Διαδικασία χώνευσης

Η διεξαγωγή της χώνευσης με τη χρήση του συστήματος Microwave 3000 περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Επιλέγεται από την οθόνη του οργάνου και το κύριο μενού, την Βιβλιοθήκη (Library) με τις μεθόδους που έχει το όργανο.
- Επιλέγεται η μέθοδος 3051A της EPA.
- Το σύστημα, βάσει της επιλογής που έγινε, γνωρίζει τα mL των αντιδραστηρίων που απαιτούνται καθώς και το βάρος του δείγματος που πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Συγκεκριμένα απαιτούνται 0,5 gr δείγματος και 10 mL νιτρικού οξέος.
- Αφού τοποθετηθούν οι σωστές ποσότητες των αντιδραστηρίων και του δείγματος στον κάθε άσπρο κύλινδρο, οι κύλινδροι τοποθετούνται μέσα στο κατάλληλο σκεύος (vessel). Τα δείγματα εισάγονται ανά τέσσερα, ένα εκ των οποίων είναι τυφλό (blank) δηλαδή περιέχει μόνο 10 mL HNO_3 . Το τυφλό δείγμα τοποθετείται στην θέση 1, όπου είναι ο αισθητήρας.
- Τα vessels τοποθετούνται σε αντιδιαμετρικές θέσεις μέσα στον ρότορα και αφού κλείσουν πολύ καλά οι βαλβίδες εξαερισμού, μπορεί να αρχίσει η διαδικασία της

χώνευσης, πατώντας το Start από το Menu της οθόνης του οργάνου. Η τοποθέτηση των vessel γίνεται με αυτόν τον τρόπο γιατί έτσι εξασφαλίζεται ισοστάθμιση της ενέργειας καθώς η απορροφούμενη ενέργεια μικροκυμάτων είναι ανάλογη προς την ολική μάζα του κενού.

- Αφού τελειώσει η χώνευση, μεταφέρεται ο ρότορας σε απαγωγό, όπου γίνεται η αποσυμπίεση των vessels. Στη συνέχεια ανοίγονται τα vessels και λαμβάνεται το περιεχόμενο τους. Για την λήψη ολόκληρης της ποσότητας, ξεπλένεται το καπάκι με απιονισμένο νερό, όπως και ο άσπρος κύλινδρος.
- Το λαμβανόμενο δείγμα φιλτράρεται με φίλτρα 0,45mm και χρησιμοποιείται για περαιτέρω ανάλυση.

6.12 Προσδιορισμός συγκέντρωσης πολυχλωριωμένων Διβένζο-Διοξινών, Φουρανίων & Διφαινυλίων

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των πολυχλωριωμένων Διοξινών, Φουρανίων και Διφαινυλίων, στα στερεά δείγματα της υπολειμματικής τέφρας των νοσοκομειακών αποβλήτων, απαιτείται αρχικά εκχύλιση των στερεών του δείγματος ώστε να διαλυτοποιηθεί και να αποδεσμευθούν τα στοιχεία που είναι δεσμευμένα στις διάφορες φάσεις του δείγματος της τέφρας. Σύμφωνα με τη συμβατική μέθοδο της εκχύλισης το νερό των υδατικών διαλυμάτων πρέπει να αντικατασταθεί από μη πολικό οργανικό διαλύτη, π.χ. εξάνιο. Αυτό γίνεται με διαδοχικές εκχυλίσσεις του προς εξέταση δείγματος. Ακολουθεί συμπύκνωση του εκχυλισμένου διαλύματος, ώστε οι συγκεντρώσεις να είναι ανιχνεύσιμες από τον ανιχνευτή. Το συμπυκνωμένο, εκχυλισμένο διάλυμα εισάγεται στο χρωματογράφο για ανάλυση. Οι εν λόγω αναλύσεις έγιναν σε εμπιστευμένο εργαστήριο της Γερμανίας (AGROLAB Labor, Accreditation acc.: ISO/IEC 17025:2005).

6.12.1 Μέθοδος DIN 38414

Χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος εκχύλισης με απιονισμένο νερό DIN 38414 (S4) για κάθε δείγμα τέφρας ξεχωριστά. Η μέθοδος της εκχύλισης αυτής περιλαμβάνει:

- Παρασκευή διαλύματος ξηρού δείγματος τέφρας και απιονισμένου νερού σε αναλογία 1:10.
- Ανάδευση για 24 ώρες στις 250 rpm στροφές/λεπτό.
- Φυγοκέντρωση του δείγματος στις 3500 στροφές/λεπτό για 15 λεπτά.
- Διήθηση του δείγματος υπό πίεση κενού με φίλτρο 0,45 µm.
- Αποθήκευση των εκχυλισμάτων στους 4°C.

Αρχικά, το δείγμα υπολειμματικής τέφρας υφίσταται την ακόλουθη προεπεξεργασία: ήπια ξήρανση σε μέγιστη θερμοκρασία 40 °C για τουλάχιστον 48 h ώστε να καταστεί δυνατή η

κοσκίνιση του δείγματος με κόσκινο 4 mm, όπως προτείνεται και στη μέθοδο. Έτσι, το ίζημα που θα έρθει σε επαφή με το υγρό θα έχει μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 4 mm. Σε καμία περίπτωση το ίζημα δεν θα πρέπει να είναι κονιορτοποιημένο. Στη συνέχεια, ακολουθεί ανάμειξη υγρού - ιζήματος τέφρας με αναλογία υγρού και στερεών 10 L/kg ξηρό βάρος. Το υγρό που χρησιμοποιήθηκε για την έκπλυση είναι απιονισμένο νερό. Τα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (high density polyethylene: HDPE) των 500 mL ώστε να ελαχιστοποιείται το υπερκείμενο κενό. Το μείγμα (υγρό - στερεό) υφίσταται ανάμειξη για 24 h σε συσκευή roller-mixer το οποίο προκαλεί περιστροφή του κάθε δοχείου με ταχύτητα περίπου 250 rpm. Για την παραλαβή του εκπλύματος διαχωρίστηκε το υγρό από το στερεό, αρχικά, με φυγοκέντρηση και στη συνέχεια με διήθηση υπό κενό με φίλτρο μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45 μm.

6.12.2 Μέθοδος USEPA 613

Προετοιμασία δείγματος

Ο προσδιορισμός των πολυχλωριωμένων διοξινών, φουρανίων και διφαινυλίων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο 613 της USEPA (EPA, Method 613). Το pH του δείγματος ρυθμίστηκε σε τιμή μικρότερη του 2 με θειικό οξύ και ακολούθησε υγρή-υγρή εκχύλιση 1000 mL του δείγματος, 3 διαδοχικές φορές με 60 mL διχλωρομεθάνιου σε διαχωριστική χοάνη και αλλαγή του διαλύτη σε εξάνιο. Στη συνέχεια έγινε ξήρανση του εκχυλίσματος με άνυδρο θειικό νάτριο και συμπύκνωση σε rotary evaporator μέχρις όγκου 0,5 mL. Τέλος, ποσότητα 2 μL του συμπυκνωμένου εκχυλίσματος εισήχθη στον αέριο χρωματογράφο. Ο προσδιορισμός των πολυχλωριωμένων διοξινών, φουρανίων και διφαινυλίων έγινε με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας.

Εκχύλιση Υγρής-Υγρής Φάσης (Liquid-Liquid Extraction (LLE))

Η Εκχύλιση Υγρής-Υγρής Φάσης βασίζεται στον διαχωρισμό των οργανικών στοιχείων μεταξύ της υδατικής φάσης του δείγματος και μιας μη αναμίξιμης οργανικής φάσης. Η αποδοτικότητα της εκχύλισης από το διαλύτη εξαρτάται από τη συγγένεια του συστατικού με το διαλύτη, όπως μετράται από το συντελεστή διαχωρισμού. Η επιλογή του διαλύτη για μια εκχύλιση σε περιβαλλοντικά δείγματα συνδέεται άμεσα με τη φύση του διαλύτη. Γενικά, επιλέγονται μη πολικοί ή ελαφρώς πολικοί διαλύτες. Οι τυπικοί διαλύτες για να εκχυλίσουμε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και άλλους μη πολικούς ρύπους, όπως οργανοχλωριωμένες ή οργανοφωσφορικές ενώσεις, είναι το εξάνιο και το κυκλοεξάνιο. Το διχλωρομεθάνιο (DCM) και το χλωροφόρμιο είναι οι πιο κοινοί διαλύτες για εκχύλιση μη πολικών έως μεσαίας πολικότητας οργανικών ρύπων. Μεγάλη ευχέρεια επιλογής έχουμε στους καθαρούς διαλύτες, οι οποίοι παρέχουν μεγάλο εύρος διαλυτότητας και εκλεκτικών ιδιοτήτων, το οποίο είναι και το κύριο πλεονέκτημα της υγρής-υγρής εκχύλισης. Στην πραγματικότητα κάθε διαλύτης είναι εξειδικευμένος απέναντι σε μια ομάδα ενώσεων και η υγρή-υγρή εκχύλιση χρησιμοποιείται για ένα ευρύ φάσμα εκχυλίσεων. Η υγρή-υγρή εκχύλιση μπορεί να εφαρμοστεί απλά με τη χρήση

διαχωριστικής χοάνης (funnels). Ο συντελεστής διαχωρισμού των δυο φάσεων (δείχνει το πόσο διαχωρίζεται η οργανική από την υδατική φάση) πρέπει να είναι μεγάλος ώστε να είναι ευδιάκριτη η γραμμή διαχωρισμού. Όταν ο συντελεστής διαχωρισμού είναι μικρός και το δείγμα πολύ αραιό (dilute), μεγάλος όγκος πρέπει να υποστεί πολλές συνεχόμενες εκχυλίσσεις, για πιο ακριβή διαχωρισμό. Η διεργασία εκχύλισης μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες που περιλαμβάνουν τη ρύθμιση του pH, ώστε να αποφευχθεί ο ιονισμός των οξέων ή των βάσεων. Επίσης, η εκχύλιση υγρού-υγρού εμφανίζει κάποια προβλήματα, σημαντικότερο από τα οποία είναι ο σχηματισμός γαλακτωμάτων, ειδικά σε δείγματα που περιέχουν απορρυπαντικά ή λιπαρές ύλες. Είναι δυνατόν αυτές οι ουσίες να απομακρυνθούν πλήρως ή μερικώς μέσω φυγοκέντρησης, διήθησης διαμέσου φίλτρου, ψύξης και διήθησης, καθώς και με την προσθήκη άλατος ή μικρής ποσότητας ενός διαφορετικού οργανικού διαλύτη. Ακόμη, όπως και σε κάθε αναλυτική διεργασία έτσι και στην εκχύλιση υγρού-υγρού πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στο επίπεδο μόλυνσης. Για το λόγο αυτό θα πρέπει οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται να είναι υψηλής καθαρότητας και τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιούνται να πλένονται με προσοχή. Επίσης, θα πρέπει να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες του αναλυτή, ώστε ο τελικός ποσοτικός προσδιορισμός να είναι αξιόπιστος.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στη συνέχεια για τη δέσμευση των πολυχλωριωμένων διοξινών, φουρανίων και διφαινυλίων από τα υδατικά διαλύματα της υπολειμματικής τέφρας, βασίστηκε στη μέθοδο EPA 613 και ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν το διχλωρομεθάνιο CH_2Cl_2 και το εξάνιο $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$. Πιο αναλυτικά τα βήματα της διεργασίας εκχύλισης είναι:

1. Λαμβάνεται 1 λίτρο του δείγματος, το οποίο έχει εμπλουτιστεί με 1 mL εσωτερικό πρότυπο 2,3,7,8-TCDD, που πρόκειται να αναλυθεί. Το τελικό εκχύλισμα θα πρέπει να περιέχει το μέγιστο 25 ng/mL εσωτερικού προτύπου κατά τον χρόνο ανάλυσης. Αν στο δείγμα δεν είχε προστεθεί οξύ τη στιγμή της περισυλλογής, προστίθενται 5 mL διαλύματος HCL στο δοχείο δειγματοληψίας, γίνεται ανάδευση και έλεγχος του pH ώστε να είναι ίσο ή μικρότερο του 2. Αν είναι απαραίτητο προστίθεται επιπλέον οξύ μέχρι να τηρείται η συνθήκη του pH.
2. Το δείγμα μεταφέρεται σε εκχυλιστική χοάνη των 2 λίτρων.
3. Το δοχείο που περιείχε το δείγμα πλένεται με 60 mL διχλωρομεθάνιο και το ξέπλυμα μεταφέρεται στην εκχυλιστική χοάνη για την εκχύλιση.
4. Γίνεται ανάδευση για 2 λεπτά και αφήνονται οι δύο φάσεις (υδατική πάνω – οργανική κάτω) σε ηρεμία να διαχωριστούν για τουλάχιστον 10 λεπτά.
5. Περιοδικά ανακουφίζουμε την πρόσθετη πίεση που παράγεται κατά τη διάρκεια της ανάδευσης με το άνοιγμα του πώματος της εκχυλιστικής χοάνης.
6. Η φάση του διχλωρομεθανίου μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL αφού διηθηθεί από φίλτρο Whatman No 42.

7. Τα βήματα 3, 4, 5 και 6 επαναλαμβάνονται δυο φορές ακόμη με 60 mL διχλωρομεθάνιο κάθε φορά, συλλέγοντας όλο το διάλυμα στην ογκομετρική φιάλη.
8. Με τη χρήση καθαρού διχλωρομεθάνιου πλένεται το άκρο της εκχυλιστικής χοάνης καθώς και το φίλτρο (προσοχή η ποσότητα του διχλωρομεθάνιου που θα χρησιμοποιηθεί για πλύσεις δεν πρέπει να είναι πάνω από 20 mL) και το διήθημα συλλέγεται στην ογκομετρική φιάλη.
9. Στην ογκομετρική φιάλη που περιέχει το εκχύλισμα προστίθεται (αν χρειάζεται) επιπλέον ποσότητα διχλωρομεθάνιου 20-30 mL.
10. Συναρμολογείται ένας Kuderna-Danish (KD) συμπυκνωτής προσκολλώντας μια Snyder στήλη σε μία σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 500 mL, με βαθμονομημένο σωλήνα συμπύκνωσης των 10 mL. Τα μέρη της Kuderna-Danish διάταξης ευθυγραμμίζονται κάθετα.
11. Το περιεχόμενο της ογκομετρικής φιάλης μεταφέρεται στον Kuderna-Danish (KD) συμπυκνωτή, ο οποίος εμβαπτίζεται σε ένα μπάνιο νερού (υδατόλουτρο). Το υδατόλουτρο ρυθμίζεται σε κατάλληλη θερμοκρασία (60-65 °C) για να διατηρηθεί σωστά η απόσταξη, για 15-20 λεπτά.
12. Όταν ο φαινόμενος όγκος του διαλύματος φθάσει το 1 mL, αφαιρούμε τον Kuderna-Danish (KD) συμπυκνωτή, και τον αφήνουμε να κρυώσει για τουλάχιστον 10 λεπτά.
13. Αφαιρούμε τη στήλη Snyder από τον συμπυκνωτή, προσθέτουμε 50 mL εξανίου, τη συναρμολογούμε ξανά στο Kuderna-Danish (KD) συμπυκνωτή και το επανατοποθετούμε στο υδατόλουτρο, αυξάνοντας τη θερμοκρασία σε 85-90 °C.
14. Όταν ο φαινόμενος όγκος του διαλύματος φθάσει το 1 mL, αφαιρούμε τον Kuderna-Danish (KD) συμπυκνωτή, και τον αφήνουμε να κρυώσει για τουλάχιστον 10 λεπτά.
15. Αδειάζουμε το εκχύλισμα εξανίου από το σωλήνα συμπύκνωσης σε μια διαχωριστική χοάνη χωρητικότητας 125 mL.
16. Ξεπλύνουμε το σωλήνα συμπύκνωσης με ποσότητα 10 mL εξανίου τέσσερις διαδοχικές φορές, και μεταφέρουμε τα εκπλύματα στη χοάνη διαχωρισμού.
17. Προσθέτουμε 50 mL διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) στη χοάνη και αναδεύουμε επί 30-60 δευτερόλεπτα. Απορρίπτουμε την υδατική φάση.
18. Εκτελούμε μια δεύτερη έκπλυση του οργανικού στρώματος με 50 mL απιονισμένου νερού. Απορρίπτουμε την υδατική φάση.
19. Εκπλύνουμε τη στοιβάδα του εξανίου με τουλάχιστον δύο κλάσματα πυκνού θειικού οξέος των 50 mL. Συνεχίζουμε την έκπλυση της στοιβάδας του εξανίου με 50 mL κλάσματος πυκνού θειικού οξέος, έως ότου η όξινη στιβάδα παραμένει άχρωμη. Απορρίπτουμε όλα τα κλάσματα οξέος.
20. Εκτελούμε δυο επιπλέον εκπλύσεις της στοιβάδας εξανίου με 50 mL απιονισμένου νερού. Απορρίπτουμε την υδατική φάση.
21. Μεταφέρουμε το εκχύλισμα εξανίου σε φιάλη χωρητικότητας 125 mL που περιέχει ποσότητα 1-2 g άνυδρου θειικού νατρίου (Na₂SO₄). Ανακινούμε τη φιάλη για 30 δευτερόλεπτα και

μεταφέρουμε το εκχύλισμα εξανίου στον Kuderna-Danish (KD) συμπυκνωτή. Εκτελούμε δύο εκπλύσεις των 10 mL με εξάνιο της φιάλης, και μεταφέρουμε τα εκπλύματα στον συμπυκνωτή.

22. Τοποθετούμε τη συσκευή συμπύκνωσης στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 85-90 °C.
23. Όταν ο φαινόμενος όγκος του διαλύματος φθάσει τα 0,5 mL, αφαιρούμε τον Kuderna-Danish (KD) συμπυκνωτή, και τον αφήνουμε να κρυώσει για τουλάχιστον 10 λεπτά. Ξεπλένουμε τον σωλήνα συμπύκνωσης με 0,2 mL εξανίου.
24. Ρυθμίζουμε τον τελικό όγκο του εκχυλίσματος σε 1 mL με εξάνιο και προχωράμε στην ανάλυση με χρήση της φασματομετρίας μαζών σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία (GC-MS).

6.12.3 Θεωρία της αέριας χρωματογραφίας (GC)

Η αέρια χρωματογραφία είναι μία μέθοδος συνεχόμενου χημικού διαχωρισμού ενός ή περισσότερων ξεχωριστών ενώσεων μεταξύ δύο φάσεων. Η μία φάση παραμένει ακίνητη (stationary phase) και η άλλη η κινητή φάση (αέριο μεταφοράς, carrier gas) ρέει πάνω από τη στατική φάση. Το σύστημα του αποτελείται από τα εξής λειτουργικά μέρη:

- Φιάλη φέροντος αερίου
- Ρυθμιστής πίεσης
- Εισαγωγέας (injector port)
- Χρωματογραφική στήλη
- Ανιχνευτής (detector)
- Καταγραφέας

Το δείγμα εισάγεται με τη βοήθεια μικροσύριγγας μέσω ενός διαφράγματος “septum” στον εισαγωγέα (τύπου split-splitless) ο οποίος συνδέεται με τη χρωματογραφική τριχοειδή στήλη. Το δείγμα προς ανάλυση αραιώνεται σε ρεύμα φέροντος αερίου (He), και μόνο μία μικρή ποσότητα δείγματος εισέρχεται στην τριχοειδή χρωματογραφική στήλη όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στις διαφορετικές ταχύτητες ανάλογα με την τάση ατμών του κάθε συστατικού. Τα συστατικά μετά το διαχωρισμό διέρχονται από τον ανιχνευτή που στέλνει σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής (injector port) και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο. Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ήλιο (He), άζωτο (N₂), υδρογόνο (H₂) ή αργό (Ar). Τα αέρια αυτά είναι διαθέσιμα στο εμπόριο και δεν παρουσιάζουν κινδύνους κατά τη χρήση τους με εξαίρεση το υδρογόνο το οποίο είναι εύφλεκτο και απαιτεί ειδικές προφυλάξεις. Το ήλιο είναι το πιο κοινό φέρον αέριο που χρησιμοποιείται στους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς. Το υδρογόνο δεν παρουσιάζει υψηλό κόστος και έχει χαμηλό ιξώδες. Το άζωτο χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος, δεν είναι εύφλεκτο αλλά έχει υψηλό ιξώδες. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές ώστε να μην είναι δυνατές οι αντιδράσεις των μορίων του δείγματος με αυτά του μίγματος που αναλύεται.

Η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να γίνει ακαριαία για να αποφευχθεί η αύξηση του πλάτους του μετώπου κίνησής του το οποίο οδηγεί σε μείωση της διαχωριστικής ικανότητας της στήλης. Η συνηθέστερη τεχνική είναι η εισαγωγή με την βοήθεια μικροσύριγγας μέσω ενός “septum” στον εισαγωγέα, ο οποίος βρίσκεται σε θερμοκρασία αρκετά υψηλή ώστε να εξασφαλίζεται η εξάτμιση όλων των συστατικών του δείγματος. Συνήθως η θερμοκρασία του εισαγωγέα είναι 50 °C πάνω από το σημείο βρασμού του λιγότερο πτητικού συστατικού. Επιπλέον, η ποσότητα του δείγματος πρέπει να είναι αρκετά μικρή ώστε να μην προκαλείται υπερφόρτωση στην χρωματογραφική στήλη, καθώς επίσης να μην επηρεάζεται η ευαισθησία του ανιχνευτή. Όσον αφορά τη θερμοκρασία ανάλυσης είναι από τους κύριους παράγοντες στην αέρια χρωματογραφία. Η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Η θερμοστάτηση με ακρίβεια 0,1 °C ή ακόμη και 0,01 °C είναι απαραίτητη για την χρωματογραφική ανάλυση διότι κάθε μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει τους χρόνους συγκράτησης των συστατικών. Ακόμη η θερμοκρασία επηρεάζει την διαχωριστική ικανότητα της στήλης. Πιο συγκεκριμένα, μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαχωριστικής ικανότητας, αλλά και αύξηση του χρόνου συγκράτησης.

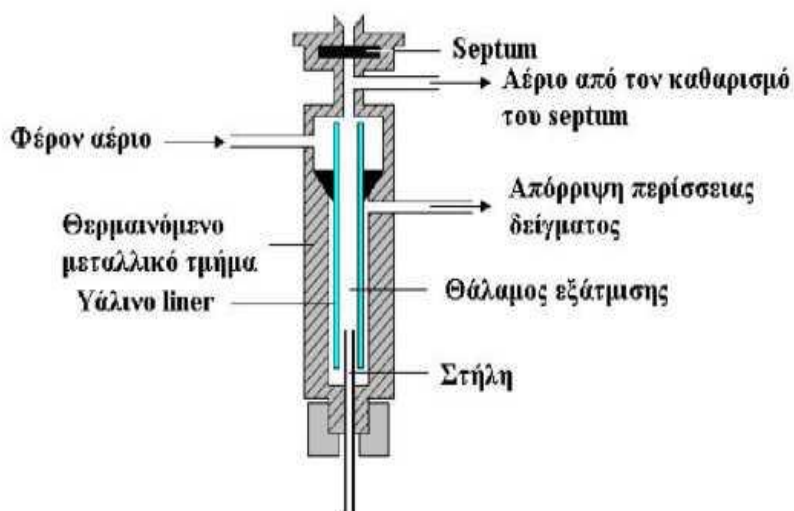
6.12.4 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS)

Οι συνηθέστερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων οργανικών ενώσεων είναι οι συνδυασμένες τεχνικές GC/MS ή LC/MS. Εδώ γίνεται αναφορά στην τεχνική GC/MS όπου το έκλουσμα της χρωματογραφικής στήλης οδηγείται στην πηγή ιόντων, αφού προηγουμένως απαλλαγεί από τη μεγαλύτερη ποσότητα φέροντος αερίου.

Η χρήση της φασματομετρίας μαζών σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία έγινε γιατί η φασματομετρία μαζών παρουσιάζει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα. Καταρχήν, εμφανίζει πολύ αυξημένη ευαισθησία συγκριτικά με άλλες αναλυτικές τεχνικές και επιπλέον παρουσιάζει υψηλή εξειδίκευση κατά την ταυτοποίηση ουσιών ή την επιβεβαίωση της παρουσίας ανεπιθύμητων ουσιών. Η αέρια χρωματογραφία-χρωματογραφία μάζας είναι πολύ ισχυρή τεχνική ενόργανης ανάλυσης, γιατί αφενός διαχωρίζει τα συστατικά του δείγματος, και αφετέρου ταυτοποιεί κάθε ένα από τα συστατικά αυτά. Η σύνδεση του αερίου χρωματογράφου και του φασματογράφου μάζας γίνεται με την μονάδα διασύνδεσης (interface module). Μεταφέρεται το δείγμα από τον αέριο χρωματογράφο μέσα στον φασματογράφο μάζας χωρίς να αναμειγνύονται τα διαχωρισμένα συστατικά.

Ο σκοπός της χρήσης του ανιχνευτή μάζας ήταν η ταυτοποίηση των κορυφών των πολυχλωριωμένων διοξινών, φουρανίων και διφαινυλίων, και η σειρά έκλουσής τους. Χρησιμοποιήθηκε στήλη με 60 m μήκος, 0,25 mm εσωτερική διάμετρο και 0,2 μm πάχος

πληρωτικού υλικού. Η προστήλη ήταν από απενεργοποιημένη silica, με μήκος 1 m, με εσωτερική διάμετρο 0,32 mm και χωρίς στατική φάση. Το φέρον αέριο ήταν αέριο ήλιο, με ροή 0,8 mL/min. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή μάζας ήταν στους 290 °C. Ο ιονισμός έλαβε χώρα με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων στα 70 eV. Σε γενικές γραμμές προτιμάται η έγχυση μικρών όγκων δείγματος, αλλά αυτό έχει ως συνέπεια την μείωση του ορίου ανίχνευσης. Πολύ μεγάλοι όγκοι στον υποδοχέα μπορούν να προκαλέσουν μέχρι και εξαφάνιση των κορυφών που εμφανίζονται στην αρχή του χρωματογραφήματος. Για την εισαγωγή του δείγματος στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε σύστημα splitless (Εικόνα 15). Αφού ανιχνεύτηκαν τα ιόντα και καταγράφηκαν οι χρόνοι έκλουσης των πολυχλωριωμένων διοξινών, φουρανίων και διφαινυλίων από τη στήλη, εφαρμόστηκε η τεχνική της σάρωσης επιλεγμένων ιόντων (Selective Ion Mass mode, S.I.M.).



Εικόνα 15. Σύστημα εισαγωγής δείγματος σε αεριοχρωματογραφική στήλη με split/splitless.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 Υγρασία

Για το προσδιορισμό της υγρασίας αντιπροσωπευτικά δείγματα και από τα δύο είδη της υπολειμματικής τέφρας ζυγίσθηκαν σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο θερμοκρασίας $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος τους για 24 ώρες. Στη συνέχεια φυλάχθηκαν σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας έως ότου έρθουν σε θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου και κατόπιν ζυγίστηκαν ξανά. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από την διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση. Από κάθε αποτεφρωτική μονάδα, μετρήθηκε η υγρασία δειγμάτων από δυο διαφορετικές δειγματοληψίες. Από τον Αποτεφρωτήρα Ι, υπολογίστηκε η υγρασία των δειγμάτων Δείγμα 1 και Δείγμα 2, ενώ αντίστοιχα από τον Αποτεφρωτήρα ΙΙ των δειγμάτων Δείγμα 3 και Δείγμα 4.

Το αρχικό βάρος των δειγμάτων που εξετάστηκαν και το τελικό βάρος μετά την ξήρανση, καθώς και το ποσοστό της υγρασίας σε ποσοστό επί τοις εκατό, παρουσιάζονται στον Πίνακα 37.

Πίνακας 37. Ποσοστό της υγρασίας σε ποσοστό επί τοις εκατό δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας.

Δείγμα	Αρχικό βάρος του δείγματος (g)	Τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση (g)	Ποσοστό υγρασίας (%)
Δείγμα 1	20,55	18,82	8,42
Δείγμα 2	20,78	19,02	8,47
Δείγμα 3	20,45	12,56	38,58
Δείγμα 4	20,92	13,13	37,24

Η υγρασία των δειγμάτων Δείγμα 1 και Δείγμα 2 της υπολειμματικής τέφρας από τον Αποτεφρωτήρα Ι, είναι κατά μέσο όρο 8,45%, ενώ των δειγμάτων από τον Αποτεφρωτήρα ΙΙ, Δείγμα 3 και Δείγμα 4, η υγρασία είναι αντίστοιχα 38,58 και 37,24%. Η υγρασία των δειγμάτων από την αποτεφρωτική μονάδα στα Άνω Λιόσια, με μέσο όρο 37,91%, είναι πολύ υψηλή, αν συγκριθεί με την υγρασία των αντίστοιχων δειγμάτων από την αποτεφρωτική μονάδα του νοσοκομείου της Κρήτης. Κάτι τέτοιο ερμηνεύεται λόγω του γεγονότος ότι η υπολειμματική τέφρα, σύμφωνα με τους εργαζομένους στον Αποτεφρωτήρα ΙΙ, μετά την αφαίρεσή της από τον περιστρεφόμενο κλίβανο, ψύχεται σε δεξαμενή και διαβρέχεται με νερό..

Το νερό που χρησιμοποιείται είναι περίπου $0,1 \text{ m}^3$ για κάθε τόνο αποβλήτων, και με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η οποιαδήποτε διαφυγή ρύπων από την υπολειμματική τέφρα προς την ατμόσφαιρα. Ένα στοιχείο που σχετίζεται με την υψηλή τιμή της υγρασίας της τέφρας αυτής αποτελεί το γεγονός ότι στην μονάδα αποτέφρωσης από την οποία προέρχεται, οι εργαζόμενοι, την αποκαλούν εμπειρικά «υγρή τέφρα». Στον Αποτεφρωτήρα Ι το χαμηλό ποσοστό υγρασίας της υπολειμματικής τέφρας, φανερώνει ότι η τέφρα δεν έρχεται σε επαφή με το νερό καθόλη την διάρκεια της παραγωγής και απομάκρυνσής της από τον κλίβανο της μονάδας.

7.2 Κοκκομετρική ανάλυση

Για την κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του κοσκινίσματος. Τέσσερα συνολικά δείγματα των τριανταπέντε περίπου κιλών συλλέχθηκαν, σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, από τους κλιβάνους αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων του Αποτεφρωτήρα Ι και του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, και αφέθηκαν να κρυσώσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας αρχικά αφαιρέθηκαν με χειρονακτική διαλογή και με τη βοήθεια κόσκινου διαμέτρου $9,5 \text{ mm}$ τα ορατά και μεγάλα σχετικά αντικείμενα όπως μέταλλα, άκαυστα πλαστικά ή γυάλινα μπουκάλια. Τα δείγματα της τέφρας που πέρασαν από το κόσκινο των $9,5 \text{ mm}$ στη συνέχεια μπήκαν σε φούρνο ξήρανσης, και οδηγήθηκαν διαδοχικά για κοσκίνισμα σε κόσκινα διαμέτρου 4 mm , 2 mm και $63 \mu\text{m}$, αντίστοιχα. Δημιουργούνται επομένως πέντε δείγματα με μεγέθη σωματιδίων:

- Δείγμα Α $> 9,5 \text{ mm}$
- $9,5 \text{ mm} >$ Δείγμα Β $> 4 \text{ mm}$
- $4 \text{ mm} >$ Δείγμα Γ $> 2 \text{ mm}$
- $2 \text{ mm} >$ Δείγμα Δ $> 63 \mu\text{m}$
- Δείγμα Ε $< 63 \mu\text{m}$

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται το δείγμα από τον Αποτεφρωτήρα Ι της νοσοκομειακής μονάδας στην Κρήτη. Το δείγμα είναι αντιπροσωπευτικό από τις δύο δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν, στο πρωταρχικό στάδιο, αμέσως μετά την εισαγωγή του στο Εργαστήριο Τοξικών και επικινδύνων Αποβλήτων και δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία ακόμα. Όπως φαίνεται από τις παρακάτω εικόνες, **διακρίνονται με γυμνό μάτι μεγάλα μέρη άκαυστων αντικειμένων, ολόκληρα γυάλινα μπουκάλια και φιαλίδια που χρησιμοποιούνται για την εισαγωγή και εξέταση μολυσμένου αίματος, πλαστικά μπουκάλια, γάζες άκαυστες καθώς και πλήθος βελόνες, τα οποία όχι μόνο δεν έχουν καεί αλλά διατηρούν το αρχικό σχήμα και τη μορφή τους.**



Εικόνα 16. Δείγμα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι πριν τον κοκκομετρικό διαχωρισμό.

Στον Πίνακα 38, που ακολουθεί παρουσιάζεται η μάζα κάθε κλάσματος καθώς και το ποσοστό που κατέχει σε σχέση με την ολική μάζα της υπολειμματικής τέφρας, στην οποία εφαρμόστηκε η κοκκομετρική ανάλυση για τα Δείγματα 1 και 2 του Αποτεφρωτήρα Ι.

Πίνακας 38. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι.

Μέγεθος σωματιδίων	Δείγμα 1 - Αποτεφρωτήρας Ι		Δείγμα 2 - Αποτεφρωτήρας Ι	
	Βάρος (kg)	Ποσοστό (%)	Βάρος (kg)	Ποσοστό (%)
$\Delta > 9,5 \text{ mm}$	17,16	51,67	21,73	59,40
$9,5 \text{ mm} < \Delta < 4 \text{ mm}$	3,39	10,22	3,50	9,58
$4 \text{ mm} < \Delta < 2 \text{ mm}$	4,1	12,36	3,98	10,87
$2 \text{ mm} < \Delta < 63 \mu\text{m}$	8,18	24,64	6,79	18,56
$\Delta < 63 \mu\text{m}$	0,37	1,11	0,58	1,59
Σύνολο	33,21	100	36,58	100

Με βάση τον προηγούμενο πίνακα, προκύπτουν τα Διαγράμματα 14 και 15, όπου παρουσιάζεται σχηματικά η κατανομή σωματιδίων για τα Δείγματα 1 και 2.



Διάγραμμα 14. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας στα διάφορα κλάσματα του Δείγματος 1.



Διάγραμμα 15. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματική τέφρας στα διάφορα κλάσματα του Δείγματος 2.

Τα περισσότερα από τα σωματίδια της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι, κυμαίνονται στην περιοχή μεγέθους μεγαλύτερου των 9,5 χιλιοστών. Τα σωματίδια αυτά αποτελούν για το Δείγμα 1 ποσοστό της τάξης του 51,67%. Πραγματοποιήθηκε και δεύτερη δειγματοληψία σε διαφορετικό χρονικό διάστημα, επειδή το ποσοστό των μεγάλων και άκαυστων αντικειμένων ήταν ιδιαίτερος υψηλό, με ποσοστό για το Δείγμα 2 των σωματιδίων που ξεπερνούν τα 9,5 χιλιοστά, να φτάνει το 59,4%. Όπως προκύπτει ο μέσος όρος των άκαυστων αντικειμένων για τον Αποτεφρωτήρα Ι ανέρχεται στο 55,54%. Το υψηλό ποσοστό των άκαυστων στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα Ι αποτελεί ένδειξη μη ορθής λειτουργίας της διαδικασίας της αποτέφρωσης. Πιθανά αίτια μπορεί να είναι ο μη επαρκής χρόνος καύσης και η μη επαρκής ποσότητα αέρα στον πρωτογενή θάλαμο καύσης. Επίσης, χαρακτηριστικά της τέφρας όπως το μέγεθος των κόκκων της και η χημική της σύσταση επηρεάζονται σημαντικά από τον τρόπο μεταφοράς και ανάμειξης των αποβλήτων που αποτεφρώνονται μέσα στον κλίβανο. Στις περιπτώσεις κλιβάνων κινούμενων εσχάρων και περιστρεφόμενου κλιβάνου το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας βρέθηκε να έχει μέγεθος μικρότερο από 250 μm. Στα αυξημένα επίπεδα υγρασίας των αποβλήτων που οδηγήθηκαν προς αποτέφρωση ή στις χαμηλότερες θερμοκρασίες καύσεις από τις απαιτούμενες θα μπορούσε τέλος να αποδοθεί το υψηλό ποσοστό άκαυστων αντικειμένων. Ο υπεύθυνος για τη λειτουργία του κλιβάνου έδωσε στοιχεία για θερμοκρασίες καύσης κυμαινόμενες στους 650 - 800 °C, οι οποίες όμως δεν ανταποκρίνονται στις βέλτιστες απαιτήσεις για θερμοκρασία μέχρι και 1100 °C, προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης αποτέφρωση. Προκύπτει όμως ξεκάθαρα ότι οι ανωτέρω θερμοκρασίες δεν έχουν επιτευχθεί καν. Τα αποτελέσματα των άκαυστων οδηγούν μάλιστα σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες των 500 °C. Το γεγονός αυτό αναμένεται να ευνοήσει τη παρουσία στην υπολειμματική τέφρα πολυχλωριωμένων διβενζο-π-διοξινών και διβένζο-φουρανίων, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη θερμική (μέχρι και 700 °C) και χημική σταθερότητα

σε ακραίες οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες. Οι διοξίνες είναι γενικά σταθερές ενώσεις μέχρι τη θερμοκρασία των 750°C και καταστρέφονται πλήρως στους 850°C για διάρκεια καύσης 2 sec, ή στους 1000°C για διάρκεια καύσης 1 sec, δηλαδή σε θερμοκρασίες που δεν επικρατούσαν στον κλίβανο του Αποτεφρωτήρα Ι.

Το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα Ι, ανήκει σε σωματίδια μικρότερου μεγέθους διαμέτρου 2 mm - 63 μm, και αντιστοιχεί σε ποσοστό 24,64% για το Δείγμα 1 και αντίστοιχα 18,56% για το Δείγμα 2. Σημαντικά μειωμένο δείχνει το ποσοστό των σωματιδίων που ανήκει στην περιοχή μεταξύ 4 mm - 2 mm. Αποτελεί κατά μέσο όρο μόλις το 11,62% του συνολικού βάρους των δειγμάτων. Τα σωματίδια της περιοχής μεγέθους 9,5 mm - 4 mm εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, με ποσοστιαίο επί τοις εκατό βάρος 10,22 και 9,58%, για τα Δείγματα 1 και 2, αντίστοιχα. Τα σωματίδια μικρότερα των 63 μm καλύπτουν ποσοστό κατά μέσο όρο μόλις 1,35%. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα Ι έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχα αποτελέσματα από μελέτη που διεξήχθη σε νοσοκομειακή μονάδα σε πόλη της Ταϋλάνδης, όπου 32 δείγματα υπολειμματικής τέφρας ελήφθησαν για ανάλυση από τον αποτεφρωτήρα του νοσοκομείου. Η συγκεκριμένη νοσοκομειακή μονάδα διαθέτει πυρολυτικό κλίβανο αποτέφρωσης δυναμικότητας 60 kg/hr και η θερμοκρασία του θαλάμου καύσης κυμαίνεται στους 550 - 950 °C (Patcharin R., 2002). Το μεγαλύτερο μέρος της τέφρας πυθμένα ανέρχεται σε ποσοστό 58,39% κατά βάρος, και ανήκει στο φάσμα των σωματιδίων μεγέθους μεγαλύτερων των 9,5 χιλιοστών. Το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό (18,50% κατά βάρος) των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας του νοσοκομείου κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 4,75 mm. Ένα ανάλογο ποσοστό των σωματιδίων μάζας της τάξεως του 10,92% κυμαίνεται στο φάσμα 4,75 έως 9,5 mm και το υπόλοιπο 10,65% αφορά σωματίδια τέφρας μεγέθους μικρότερων των 0,5 χιλιοστών. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται δείγματα της υπολειμματικής τέφρας των δειγμάτων του Αποτεφρωτήρα Ι, όπως διήλθαν από τα κόσκινα των 9,5 mm, 4 mm, 2 mm και 63μm.



Τέφρα πριν τον κοκκομετρικό διαχωρισμό



Διαδικασία κοσκινίσματος



Αποτεφρωτήρας Ι - $\Delta > 9,5 \text{ mm}$



Αποτεφρωτήρας Ι - $\Delta < 9,5 \text{ mm}$



Αποτεφρωτήρας Ι - $\Delta < 4 \text{ mm}$



Αποτεφρωτήρας Ι - $\Delta < 2 \text{ mm}$



Αποτεφρωτήρας Ι - $\Delta < 63 \mu\text{m}$

Εικόνα 17. Δείγματα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι στα κόσκινα 9.5 mm, 4 mm, 2 mm και 63 μm.

Στον πίνακα και στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μάζες κάθε κλάσματος καθώς και το ποσοστό που κατέχουν σε σχέση με την ολική μάζα της υπολειμματικής τέφρας, στην οποία εφαρμόστηκε η κοκκομετρική ανάλυση για τα Δείγματα 3 και 4 του Αποτεφρωτήρα II.

Πίνακας 39. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα II.

	Δείγμα 3 - Αποτεφρωτήρας II		Δείγμα 4 - Αποτεφρωτήρας II	
Μέγεθος σωματιδίων	Βάρος (kg)	Ποσοστό (%)	Βάρος (kg)	Ποσοστό (%)
$\Delta > 9,5 \text{ mm}$	1,28	3,46	1,01	2,99
$9,5 \text{ mm} < \Delta < 4 \text{ mm}$	4,86	13,15	4,26	12,56
$4 \text{ mm} < \Delta < 2 \text{ mm}$	9,06	24,51	8,81	26,01
$2 \text{ mm} < \Delta < 63 \mu\text{m}$	20,56	55,63	18,99	56,03
$\Delta < 63 \mu\text{m}$	1,2	3,25	0,82	2,41
Σύνολο	36,96	100,00	33,89	100,00



Διάγραμμα 16. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας στα διάφορα κλάσματα του Δείγματος 3.



Διάγραμμα 17. Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματική τέφρας στα διάφορα κλάσματα του Δείγματος 4.

Το υψηλότερο ποσοστό σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα II, σύμφωνα με τον κοκκομετρικό διαχωρισμό, εντοπίζεται στην περιοχή μεγέθους αρκετά μικρού μεγέθους σωματιδίων, μεταξύ 2 mm και 63 μm. Τα σωματίδια αυτά αποτελούν για το Δείγμα 3 ποσοστό της τάξης του 55,63% και για το Δείγμα 4 56,03%, αντίστοιχα. Το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα II, ανήκει σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους, διαμέτρου 4 mm – 2 mm, και αντιστοιχεί σε ποσοστό 24,51% για το Δείγμα 3 και αντίστοιχα 26,01% για το Δείγμα 2. Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της τέφρας του Αποτεφρωτήρα II, περιέχει σωματίδια μεγέθους 4 mm έως 63 μm, σε ποσοστό κατά μέσο όρο 81,09%, σε αντίθεση με τον Αποτεφρωτήρα I, που το αντίστοιχο ποσοστό ανέρχεται μόλις στο 33,22%.

Τα αποτελέσματα του Αποτεφρωτήρα II έρχονται σε συμφωνία με μελέτη που έγινε στην Ταϊβάν (Che-Kuan Chen et al., 2008), στην οποία ελήφθησαν δείγματα υπολειμματικής τέφρας από τέσσερις διαφορετικούς αποτεφρωτήρες οικιακών αποβλήτων. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, το υψηλότερο ποσοστό μάζας σωματιδίων και των τεσσάρων διαφορετικών αποτεφρωτηρών βρίσκεται στην περιοχή μεγέθους σωματιδίων 1 mm - 4,75 mm. Χαμηλότερο είναι το ποσοστό των σωματιδίων που ανήκει στην περιοχή μεταξύ 9,5 και 4 χιλιοστών, με κατά μέσο όρο να καταλαμβάνει το 12,86% του συνολικού βάρους των δειγμάτων. Τα μεγάλα άκαυστα σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης των 9,5 χιλιοστών αποτελούν για το Δείγμα 3 ποσοστό 3,46% και για το Δείγμα 4 ποσοστό μόλις 2,99%. Αυτό έρχεται σε μεγάλη αντίθεση με το αντίστοιχο ποσοστό μεγάλων άκαυστων αντικειμένων του Αποτεφρωτήρα I, με ποσοστά ιδιαίτερα υψηλά, τα οποία αποδεικνύουν την μη ορθή λειτουργία του κλιβάνου ή της όλης διαδικασίας αποτέφρωσης των

ιατρικών αποβλήτων. Επιπλέον, είναι αδύνατη η επαναχρησιμοποίηση του μέρους αυτού της τέφρας χωρίς προηγούμενη επεξεργασία, είτε για τη μείωση των μολυσματικών παραγόντων, είτε για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθεί, καθώς θεωρείται ιδιαίτερα επικίνδυνο απόβλητο. Επίσης, πρέπει να απαγορεύεται η διάθεσή της σε χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων, εφόσον δεν διασφαλίζεται η μη μετάδοση μολυσματικών κ.α. παραγόντων στο περιβάλλον.

Τα σωματίδια μικρότερα των 63 μm αποτελούν το 3,25% του Δείγματος 3 και το 2,41% του Δείγματος 4. Στα πειράματα της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν κλάσματα τέφρας μικρότερα των 4 χιλιοστών, δηλαδή μετά τον κοκκομετρικό διαχωρισμό, χρησιμοποιήθηκε το 34,57% της τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι και το 83,92% της τέφρας του Αποτεφρωτήρα ΙΙ. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται δείγματα της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, όπως διήλθαν από τα κόσκινα των 9,5 mm, 4 mm, 2 mm και 63 μm .



Αποτεφρωτήρας ΙΙ – $\Delta > 9,5 \text{ mm}$



Αποτεφρωτήρας ΙΙ – $\Delta < 9,5 \text{ mm}$



Αποτεφρωτήρας ΙΙ – $\Delta < 4 \text{ mm}$



Αποτεφρωτήρας ΙΙ – $\Delta < 2 \text{ mm}$



Αποτεφρωτήρας II – $\Delta < 63 \mu\text{m}$

Εικόνα 18. Δείγματα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα II στα κόσκινα 9.5 mm, 4 mm, 2 mm και 63 μm .

7.3 Στοιχειακή ποιοτική & ποσοτική ανάλυση με Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X

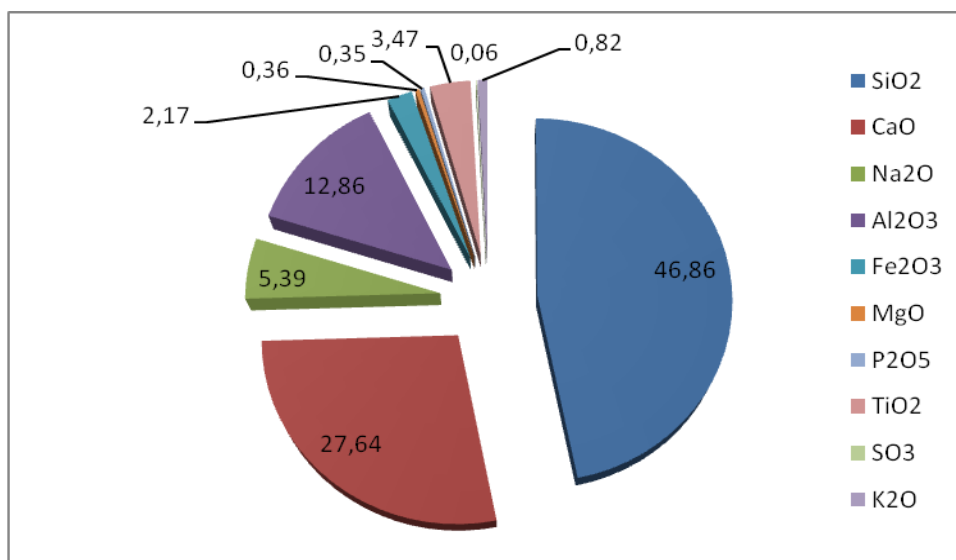
Με την φασματοσκοπία ακτίνων X φθορισμού προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας των δειγμάτων. Τα λειοτριβημένα σε μέγεθος κόκκου κάτω από 60 μm δείγματα πυρώθηκαν στους 1050 °C και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν ανθεκτικά δισκία με λεία επιφάνεια μέσα σε ειδική μήτρα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων X φθορισμού της Siemens, μοντέλο SRS303. Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της φασματομετρίας της με ακτίνες X φθορισμού, στην υπολειμματική τέφρα του Αποτεφρωτήρα I, παρουσιάζονται στον Πίνακα 40.

Πίνακας 40. Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυση-XRF της υπολειμματικής τέφρας από δείγμα του Αποτεφρωτήρα I.

Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)
SiO ₂	46,86
CaO	27,64
Na ₂ O	5,39
Al ₂ O ₃	12,86
Fe ₂ O ₃	2,17

MgO	0,36
P ₂ O ₅	0,35
TiO ₂	3,47
SO ₃	0,06
K ₂ O	0,82

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει το ακόλουθο Διάγραμμα 18 για την κατανομή της στοιχειακής ανάλυσης της υπολειμματικής τέφρας για τον αποτεφρωτήρα Ι.



Διάγραμμα 18. Κατανομή της στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης - XRF της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το δείγμα υπολειμματικής τέφρας από τον αποτεφρωτήρα της νοσοκομειακής μονάδας της Κρήτης αποτελείται κυρίως από SiO₂, CaO και Al₂O₃. Πιο αναλυτικά, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 40, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται από SiO₂ σε ποσοστό 46,86%, CaO σε ποσοστό 27,64%, Al₂O₃ σε ποσοστό 12,86%, και Na₂O (5,39%). Κυρίαρχα στοιχεία είναι τα τρία πρώτα τα οποία καταλαμβάνουν στην υπολειμματική τέφρα συνολικό ποσοστό 87,36%. Σημαντικά είναι επίσης τα ποσοστά του TiO₂ (3,47%) και του Fe₂O₃ (2,17%). Επίσης, στην υπολειμματική τέφρα ανιχνεύθηκε K₂O (0,82%), MgO (0,36%), P₂O₅ (0,35%) και SO₃ (0,06%) που συνολικά αποτελούν το 1,59% των δειγμάτων.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα οξείδια που ανιχνεύθηκαν σε υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων από μονάδα στη Μαλαισία το μεγαλύτερο ποσοστό οξειδίων καταλαμβάνει το SiO₂ σε ποσοστό 58,28%, ακολουθεί το CaO (11,56%) και το Al₂O₃ (10,32%),

ενώ το περιεχόμενο άλλων οξειδίων μετάλλων, είναι λιγότερο από 10% (Idris A. et Saed K., 2002). Το υψηλό ποσοστό του SiO_2 στην τέφρα έρχεται σε συμφωνία με τις μελέτες των Andreola et al. (2008) και Gines et al. (2009), όπου τα αντίστοιχα ποσοστά SiO_2 είναι 46,7% και 49,38%. Στη μελέτη των Shih et al. (2003) το ποσοστό του CaO μετρήθηκε 27,2%, τιμή σχεδόν ίδια με την τιμή που μετρήθηκε και στην τέφρα του Αποτεφρωτήρα Ι.

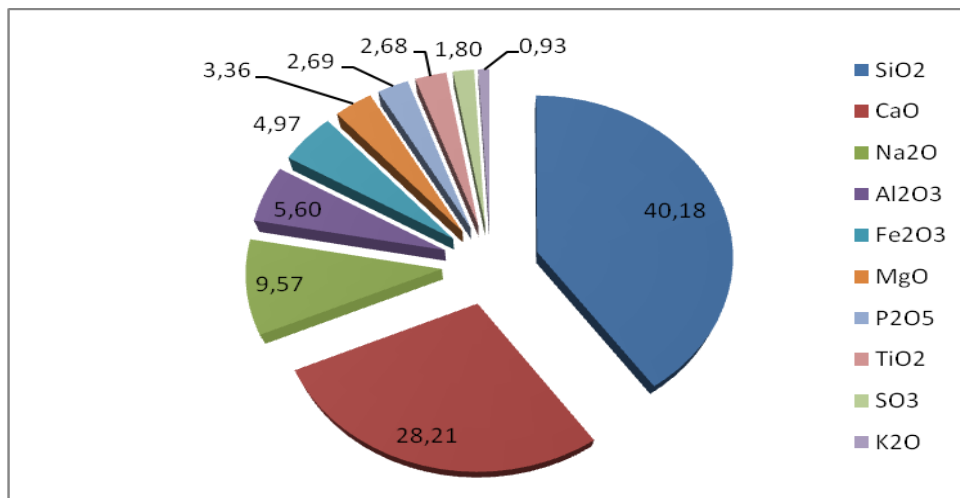
Σε παρόμοιες τιμές για την ποσοστιαία χημική σύσταση της υπολειμματικής τέφρας σε CaO , κυμαίνονται και οι μελέτες των Andreola et al. (2008) και Gupta et al. (2005), με ποσοστά 26,3% και 25,9% αντίστοιχα. Επίσης, διαπιστώνεται μια σχετική συμφωνία ως προς τα ποσοστά που συναντούνται για τα οξείδια Al_2O_3 και Na_2O με τη μελέτη των Shih et al. (2003), όπου έχουν ανιχνεύσει συνολικό ποσοστό των οξειδίων αυτών στη σύσταση της τέφρας κατά 21,6%.

Τα αποτελέσματα της χημικής ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης με φασματομετρία με ακτίνες X φθορισμού, στην υπολειμματική τέφρα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, παρουσιάζονται στον Πίνακα 41.

Πίνακας 41. Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυση - XRF της υπολειμματικής τέφρας από δείγμα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ.

Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)
SiO_2	40,18
CaO	28,21
Na_2O	9,57
Al_2O_3	5,60
Fe_2O_3	4,97
MgO	3,36
P_2O_5	2,69
TiO_2	2,68
SO_3	1,80
K_2O	0,93

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα σύστασης της τέφρας.



Διάγραμμα 19. Κατανομή της στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης - XRF της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα ΙΙ.

Στο δείγμα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, όπως προκύπτει από την ανάλυση, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται κυρίως από τα οξείδια SiO₂, CaO και Na₂O. Το SiO₂, όπως και στο δείγμα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι, είναι παρόν σε αρκετά υψηλό ποσοστό (40,18%), όπως και το CaO που ανιχνεύεται σε ποσοστό 28,21%. Το οξείδιο Al₂O₃ εμφανίζεται σε χαμηλότερο ποσοστό από ότι στην τέφρα του Αποτεφρωτήρα Ι, αλλά έρχεται σε συμφωνία με τις μελέτες των Andreola et al. (2008) και Gines et al. (2009), όπου τα αντίστοιχα ποσοστά ανίχνευσης του Al₂O₃ είναι 6,86% και 6,58%. Σε ποσοστό 4,97% ανιχνεύθηκε το Fe₂O₃ στο δείγμα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, όπως και στην μελέτη των Andreola et al. (2008) σε ποσοστό 4,69%, καθώς και στη μελέτη των Gupta et al. (2005) σε αντίστοιχο ποσοστό του 4%. Σε σημαντικά ποσοστά ανιχνεύτηκαν τα οξείδια MgO (3,36%), P₂O₅ (2,69%), TiO₂ (2,68%). Επίσης, στην υπολειμματική τέφρα ανιχνεύθηκαν σε ποσοστό 2,73% τα οξείδια SO₃ (1,80%) και K₂O (0,93%).

Συμπερασματικά, συγκρίνοντας και με βιβλιογραφικές πηγές, διαπιστώνεται συμφωνία στα υψηλά ποσοστά των οξειδίων του πυριτίου (SiO₂), ασβεστίου (CaO), αργιλίου (Al₂O₃) και σιδήρου (Fe₂O₃). Στα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, το συνολικό ποσοστό αυτών των τεσσάρων οξειδίων για τον Αποτεφρωτήρα Ι ήταν 92,57% και για τον αποτεφρωτήρα ΙΙ 83,56%, αντίστοιχα. Στη βιβλιογραφία τα αντίστοιχα ποσοστά ανέρχονται σε 84,55% (Andreola et al., 2008) και 87,9% (Shih et al., 2003). Τα οξείδια του ασβεστίου και πυριτίου είναι αυτά που ανιχνεύονται και στα δύο δείγματα υπολειμματικής τέφρας στα υψηλότερα ποσοστά. Στα υπόλοιπα οξείδια υπάρχει σχετική ταύτιση στο είδος των οξειδίων, αλλά όχι στα ποσοστά κατανομής τους, που ενδεχομένως να οφείλεται στην διαφορετική

σύσταση των αποβλήτων που αποτεφρώθηκαν και των συνθηκών καύσης που έχουν επικρατήσει.

7.4 Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών - Ορυκτολογική ανάλυση

Για να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (X.R.D.). Για το σκοπό αυτό, τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβήθηκαν μέσα σε αχάτινο γουδί και τοποθετήθηκαν σε μορφή λεπτόκοκκης τέφρας μέσα στην κοιλότητα μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου, σε ποσότητα περίπου 1 g το κάθε ένα και επιπεδοποιήθηκαν. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 με χρήση λυχνίας Co ή τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Το φάσμα σάρωσης κυμάνθηκε από 3° έως 70° 2θ, με βήμα 0,03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/ βήμα. Η περιθλόμενη ακτινοβολία από τις κρυσταλλικές δομές του δείγματος που καταγράφεται από τον απαριθμητή του οργάνου, παρουσιάζεται σε ακτινογράφημα. Με την βοήθεια ειδικού λογισμικού προγράμματος οι κορυφές του ακτινοδιαγράμματος αποκρυπτογραφούνται και εμφανίζονται οι κρυσταλλικές ουσίες που υπάρχουν στο δείγμα.

Σύμφωνα με την ακτινογραφική εξέταση στα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι προσδιορίστηκαν τα ορυκτά αλίτης (NaCl), ανυδρίτης (CaSO₄), χαλαζίας (SiO₂), αυγίτης (Ca₃Al₂O₆), καθώς και διάφορα οξειδία του πυριτίου όπως Ca₅Cr₂SiO₁₂, KAlSi₃O₈ (καλιούχος άστριος), Ca₂MgSi₂O₇ και NaCaAlSi₂O₇. Επίσης, διαπιστώθηκε η παρουσία διαφόρων οξειδίων ή μείγμα αυτών όπως Ca₅Cr₃O₁₂ και CaOAl₂O₃ (ανορθίτης). Επίσης ανιχνεύθηκε, θειούχο νάτριο (Na₂S₂O₃) και φωσφορικά άλατα με παρουσία ιζημάτων σιδήρου (Fe₃(PO₄)₂). Τα αποτελέσματα της εξέτασης των περιθλασιογραμμάτων στο δείγμα του Αποτεφρωτήρα Ι παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 20, το οποίο αποτελεί το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση XRD δείγματος της υπολειμματικής τέφρας.

Η υπολειμματική τέφρα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, σύμφωνα με την ερμηνεία του αντίστοιχου ακτινοδιαγράμματος, αποτελείται κυρίως από άμορφες ουσίες χωρίς συγκεκριμένες κρυσταλλικές δομές. Οι κύριες κρυσταλλικές δομές που υπάρχουν στο συγκεκριμένο δείγμα είναι ο αλίτης (NaCl), ο χαλαζίας (SiO₂) και ο αιματίτης (Fe₂O₃). Επίσης, παραβρίσκονται οξειδία του ασβεστίου, όπως ο ασβεστίτης (Ca(CO₃)) και (CaO). Τέλος, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται και από πιο σύνθετα ορυκτά όπως Ca₂Al(Al_{1,22}Si_{0,78}O_{6,78})(OH) και Cu₁₂Sb₄S₁₃ (Διάγραμμα 21).

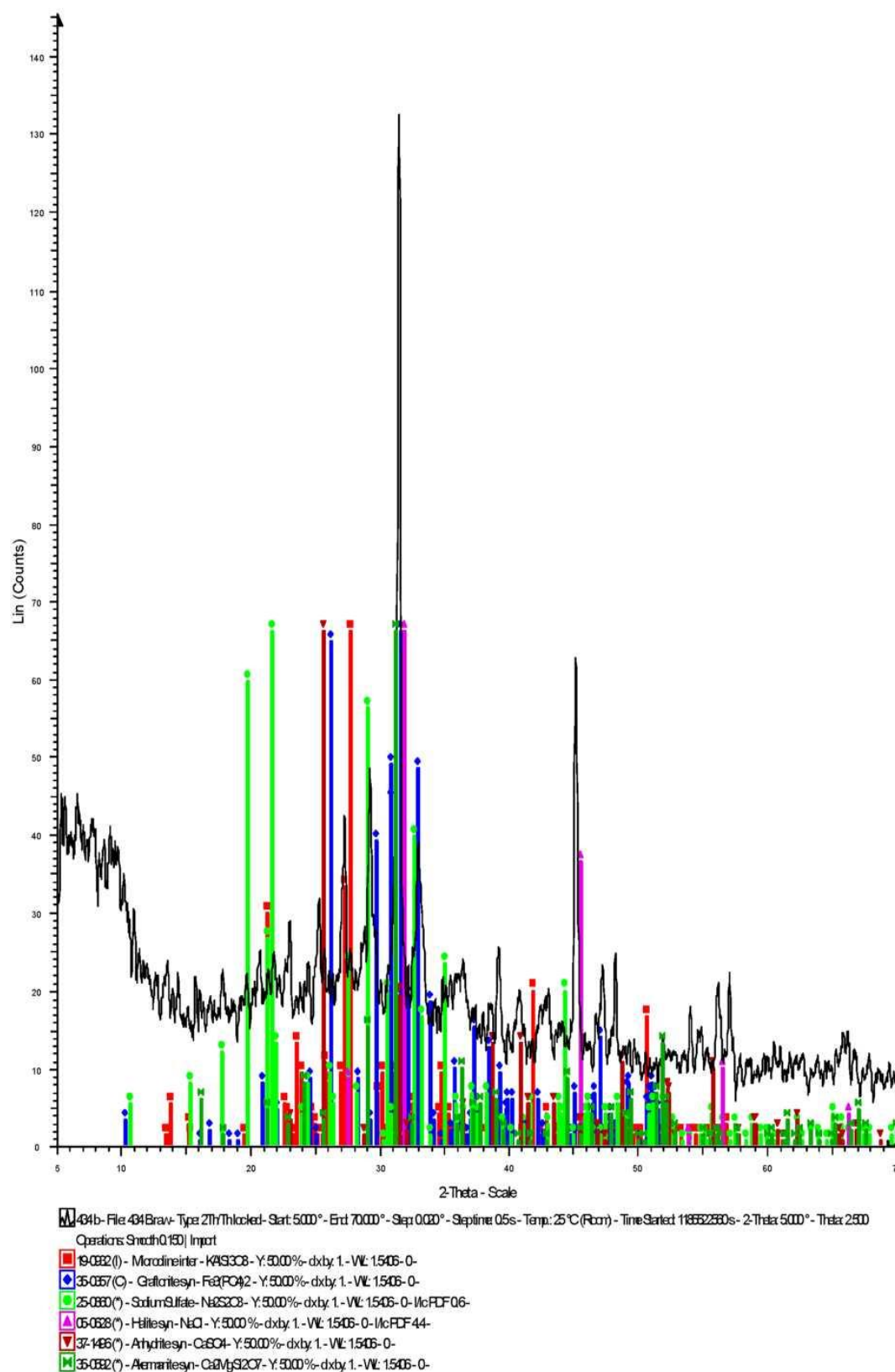
Κατά την καύση οι διάφορες μεταλλικές φάσεις που περιέχονται στο δείγμα τήκονται, αντιδρούν ή μετασχηματίζονται με ταυτόχρονη ανακατανομή των κύριων συστατικών και των ιχνοστοιχείων. Παρατηρούμε ότι οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που απαντώνται στην υπολειμματική τέφρα και των δύο αποτεφρωτήρων περιλαμβάνουν χαλαζία, αλουμινο-πυριτικά

και οξειδία του σιδήρου. Ασβεστούχες αλουμινο-πυριτικές φάσεις και οξειδία του ασβεστίου και του μαγνησίου περιέχονται σε τέφρες υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο. Η προέλευση των ορυκτολογικών συστατικών της τέφρας μπορεί να είναι πρωτογενής, δηλαδή ορυκτά και φάσεις που δεν έχουν υποστεί κάποια μεταβολή κατά την καύση (πυριτικά, οξειδία, ηφαιστειογενές γυαλί και σωματίδια άνθρακα), δευτερογενής, δηλαδή φάσεις που δημιουργούνται κατά την καύση (μαγνητίτης, αιματίτης, μετακαολινίτης, μουλίτης, ανυδρίτης, άσβεστος, πυριτικά Ca-Mg, γυαλί, οπτάνθρακας) ή τριτογενής, δηλαδή ορυκτά και φάσεις που δημιουργούνται κατά τη μεταφορά και αποθήκευση των στερεών αποβλήτων (θειικά, ανθρακικά και οξυ-υδροοξειδία).

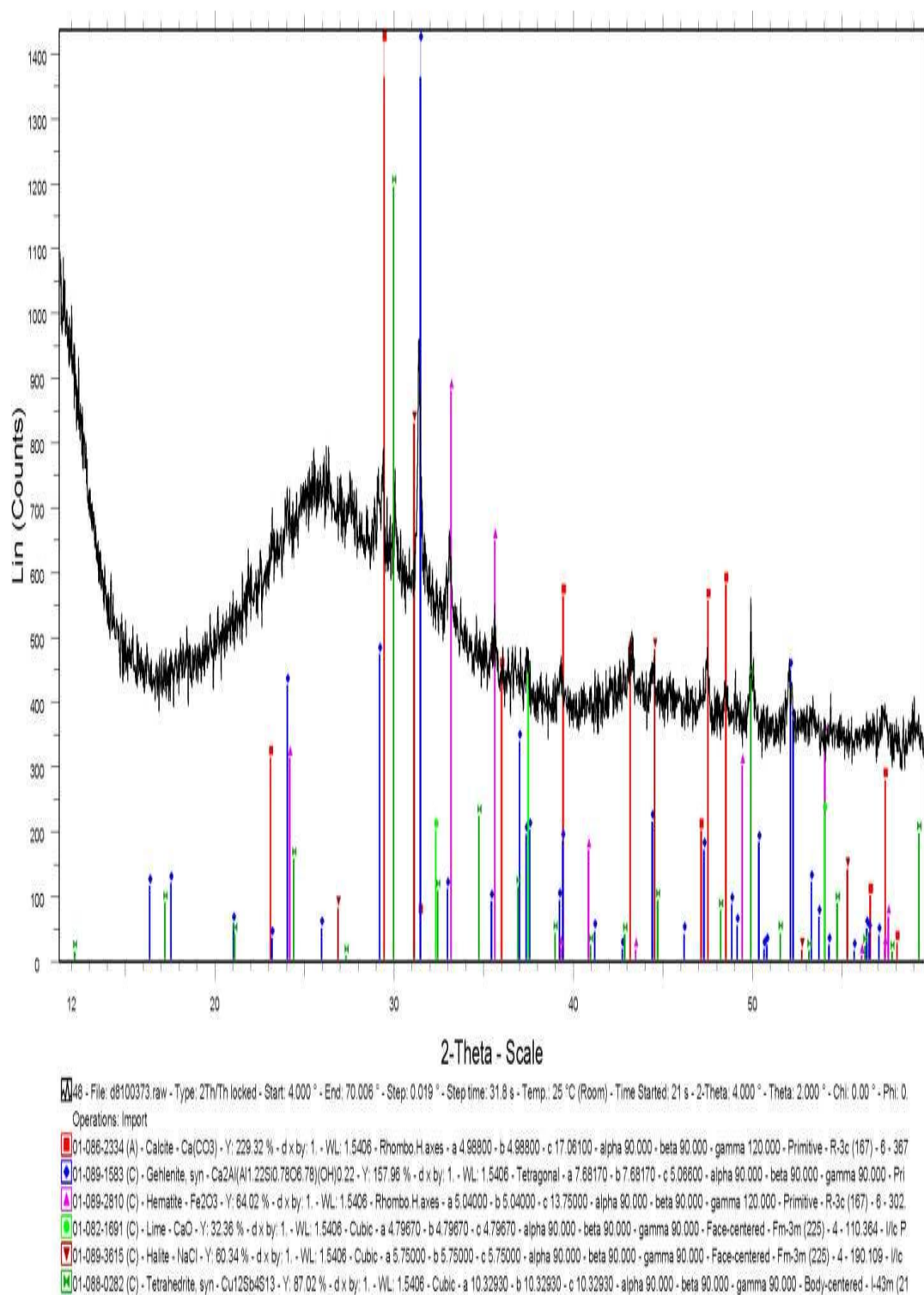
Ο χαλαζίας που είναι παρόν και στα δύο είδη υπολειμματικής τέφρας μπορεί να έχει πρωτογενή και δευτερογενή προέλευση. Ο δευτερογενής χαλαζίας έχει υποστεί πολύμορφους μετασχηματισμούς και έχει σχηματιστεί από το διοξείδιο του πυριτίου που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της μεταβολής των αργιλικών ορυκτών, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 900 °C. Επίσης, ο ανυδρίτης, που ανιχνεύεται στην τέφρα του Αποτεφρωτήρα I, σχηματίζεται από την αντίδραση του οξειδίου του ασβεστίου που περιέχεται στα σωματίδια της υπολειμματικής τέφρας με το διοξείδιο του θείου, ή με τα οξειδία του θείου, που απελευθερώνονται κατά την καύση του οργανικού υλικού.

Οι ορυκτολογικές φάσεις οξειδίων περιλαμβάνουν συνήθως μαγνητίτη, αιματίτη και άσβεστο, ενώ οι συνηθέστερες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχουν θειικά περιλαμβάνουν γύψο και ανυδρίτη. Ο αιματίτης, ο οποίος είναι παρόν στο δείγμα του Αποτεφρωτήρα II, σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω οξειδωσης των σιδηρούχων φάσεων. Αντίστοιχα και ο ασβεστίτης, CaCO_3 , που εντοπίζεται στην τέφρα του Αποτεφρωτήρα II, προκύπτει μετά από αντίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Όταν η υπολειμματική τέφρα θερμαίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη των 700 °C σχηματίζονται οξειδία όπως το $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, από την αντίδραση του CaO , του SiO_2 και του MgO .

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των υπολειμματικών τεφρών συμφωνούν με μελέτη που διεξήχθη στην Καταλονία της Ισπανίας (Alba et al., 1997) σε δυο αποτεφρωτήρες οικιακών αποβλήτων, όπου η τέφρα πυθμένα φαίνεται να περιέχει κυρίως αλίτη (NaCl), ανυδρίτη (CaSO_4), ασβεστίτη (CaCO_3), χαλαζία (SiO_2), αυγίτη ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), μαγνητίτη (Fe_3O_4) και αιματίτη (Fe_2O_3). Άλλη μελέτη (Chang F.Y. & M.Y. Wey, 2006) επίσης δείχνει ότι η υπολειμματική τέφρα αποτελείται κυρίως από χαλαζία (SiO_2), ασβεστίτη (CaCO_3), αιματίτη (Fe_2O_3), γκελνίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) και αλίτη (NaCl). Τα κύρια συστατικά της τέφρας πυθμένα, κατά τους Izquierdo M. & al, (2001) είναι ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης. Ο αιματίτης και ο μαγνητίτης βρίσκονται συνήθως σε επίπεδο ιχνών, ενώ εντοπίζονται και στοιχεία όπως διοψίτης ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$) και δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ανυδρίτης και πολυαλίτης.



Διάγραμμα 20. Ακτινοδιάγραμμα XRD υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι.



Διάγραμμα 21. Ακτινοδιάγραμμα XRD υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα II.

7.5 Βαρέα μέταλλα επί ξηρού

Πρωτίστως παρουσιάζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προέκυψαν από την διαδικασία χώνευσης των τεσσάρων δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας από τους δυο διαφορετικούς αποτεφρωτήρες ιατρικών αποβλήτων. Οι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 42.

Πίνακας 42. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων της υπολειμματικής τέφρας.

Βαρέα Μέταλλα (mg/kg)	Αποτεφρ/ρας 1 Δείγμα 1	Αποτεφρ/ρας 1 Δείγμα 2	Αποτεφρ/ρας 2 Δείγμα 3	Αποτεφρ/ρας 2 Δείγμα 4
As	4,1	6,4	6,8	14
Ba	9800	8400	8700	8280
Pb	940	870	28	68
Cd	0,8	0,5	<0,02	<0,02
Cr	7900	7600	4900	4700
Cu	770	1400	1900	2160
Ni	630	880	670	760
Hg	0,36	0,13	<0,05	<0,05
Zn	1930	2170	240	260

Όπως φαίνεται στον πίνακα τα μέταλλα με την μεγαλύτερη ξηρή συγκέντρωση στην υπολειμματική τέφρα των δειγμάτων του Αποτεφρωτήρα I, είναι το βάριο με 9800 mg/kg και το χρώμιο με 7900 mg/kg. Ακολουθούν ο ψευδάργυρος με 2170 mg/kg και ο χαλκός με 1400 mg/kg. Ο μόλυβδος ανιχνεύεται στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα I με μέγιστη συγκέντρωση 940 mg/kg και το νικέλιο με 880 mg/kg. Με χαμηλότερη συγκέντρωση συναντάται το αρσενικό με 6,4 mg/kg. Τέλος, τα μέταλλα που εμφανίζονται με ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις είναι το κάδμιο και ο υδράργυρος με συγκεντρώσεις 0,8 και 0,36 mg/kg, αντίστοιχα. Το στοιχείο το οποίο κυριαρχεί στην υπολειμματική τέφρα του Αποτεφρωτήρα II είναι επίσης το βάριο (8700 mg/kg). Σημαντική παρουσία έχουν το χρώμιο με 4900 mg/kg και ο χαλκός με 2160 mg/kg. Το νικέλιο και ο ψευδάργυρος κατέχουν συγκέντρωση 760 και 260 mg/kg, αντίστοιχα. Ακολουθεί ο μόλυβδος με συγκέντρωση 68 mg/kg και το αρσενικό με συγκέντρωση 14 mg/kg. Τέλος, τα μέταλλα κάδμιο και υδράργυρος βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου.

Τα μέταλλα που κυριαρχούν στην υπολειμματική τέφρα και των δύο αποτεφρωτήρων φαίνεται να είναι το βάριο, το χρώμιο, ο χαλκός και το νικέλιο, τα οποία και ανιχνεύθηκαν σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα τέφρας. Σημαντική απόκλιση υπάρχει στα μέταλλα ψευδάργυρος και μόλυβδος, τα οποία εμφανίζονται σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι. Αυτό που ενδέχεται να εξηγεί τις προαναφερόμενες αποκλίσεις είναι η διαφοροποίηση στη θερμοκρασία αποτέφρωσης στην κάθε μονάδα ή η διαφορετική σύσταση των ιατρικών αποβλήτων που αποτεφρώθηκαν πριν τις δειγματοληψίες από τον κάθε αποτεφρωτήρα. Η παρουσία ψευδαργύρου μπορεί πιθανότατα να οφείλεται στην καύση οστών, αλλά και πλαστικών. Η υψηλή συγκέντρωση μολύβδου ενδεχομένως να οφείλεται επίσης σε αποτέφρωση, μαζί με άλλα απόβλητα, μεγάλης ποσότητας πλαστικού εξοπλισμού, καθώς ο μόλυβδος χρησιμοποιείται στα πλαστικά ως σταθεροποιητής. Τέλος, σύμφωνα με τα ανώτερα στοιχεία, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα, ότι σε υψηλές θερμοκρασίες καύσης τα μέταλλα κάδμιο και υδράργυρος αποκτούν πτητικές ιδιότητες και μεταφέρονται στην ιπτάμενη τέφρα.

Διεθνώς, τα όρια ποιότητας για τα μέταλλα στα ιζήματα διαφέρουν σημαντικά. Η μεγάλη διακύμανση των ορίων ποιότητας των μετάλλων δείχνει ότι επιδρούν πολλοί παράγοντες στις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, στους κινδύνους και στην αβεβαιότητα όσον αφορά τα 'καλύτερα' πιθανά όρια ποιότητας ιζημάτων. Όλα τα όρια ποιότητας των ιζημάτων (Sediment Quality Values: SQVs) στηρίζονται στην ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα, οπότε δεν λαμβάνονται υπόψη παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα και τοξικότητα των μετάλλων.

Στον Ολλανδικό Κανονισμό τα όρια παρέμβασης δείχνουν πότε οι λειτουργικές ιδιότητες του χώματος/ιζήματος, του ανθρώπου, των ζώων και των φυτών απειλούνται ή εξασθενούν. Τα όρια αυτά χρησιμοποιούνται για μια αρχική εκτίμηση της κατάστασης, ενώ ο χαρακτηρισμός γίνεται μετά τη διενέργεια λεπτομερέστερων χημικών και τοξικολογικών δοκιμών. Τα όρια αναφέρονται σε συγκεντρώσεις μετάλλων σε ιζήματα μετά από χώνευσή τους με ισχυρό οξύ (π.χ. *aqua regia*, νιτρικό οξύ ή υδροχλωρικό οξύ). Επισημαίνεται ότι τα όρια του Ολλανδικού Κανονισμού θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μαζί με άλλες σχετικές πληροφορίες ώστε να είναι πρακτικές και κατατοπιστικές οι αποφάσεις που θα ληφθούν είτε αφορά τη συντήρηση, προστασία ή βελτίωση της ποιότητας των ιζημάτων (Πίνακας 43). Τα όρια παρέμβασης αντιπροσωπεύουν τιμές του επιπέδου ρύπανσης, πάνω από το οποίο πρόκειται για σοβαρή περίπτωση ρύπανσης εδάφους/ιζήματος, και πως πρέπει να ληφθούν μέτρα πρόληψης και επαναφοράς των περιεκτικοτήτων των στοιχείων σε φυσιολογικά επίπεδα. Τα όρια παρέμβασης στηρίζονται σε εκτενείς μελέτες του Εθνικού Ινστιτούτου για τη Δημόσια Υγεία και την Περιβαλλοντική Προστασία των Η.Π.Α. (National Institute for Public Health and Environmental Protection) που αφορούν ανθρώπινες και οικοτοξικολογικές επιπτώσεις ρύπων στο

χώμα/ίζημα. Τα όρια στόχος δείχνουν τα επίπεδα που θα πρέπει να επιτευχθούν ώστε να ανακτηθούν οι λειτουργικές ιδιότητες του χώματος για τους ανθρώπους, τα ζώα και τα φυτά. Τα όρια στόχος υποδηλώνουν πως συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται κοντά σε αυτά τα επίπεδα θεωρούνται φυσιολογικές. Τα όρια παρέχουν μια ένδειξη σημείου αναφοράς της περιβαλλοντικής ποιότητας μακροπρόθεσμα με την υπόθεση των αμελητέων κινδύνων στο οικοσύστημα.

Πίνακας 43. Οριακές τιμές μετάλλων του Ολλανδικού Κανονισμού (VROM, 2000)		
Μέταλλα	Στόχος (mg/kg)	Όριο παρέμβασης (mg/kg)
Αντιμόνιο (Sb)	3	15
Αρσενικό (As)	29	55
Βάριο (Ba)	160	625
Κάδμιο (Cd)	0,8	12
Χρώμιο (Cr)	100	380
Κοβάλτιο (Co)	9	240
Χαλκός (Cu)	36	190
Υδράργυρος (Hg)	0,3	10
Μόλυβδος (Pb)	85	530
Μολυβδαίνιο (Mo)	3	200
Νικέλιο (Ni)	35	210
Ψευδάργυρος (Zn)	140	720

Η σύγκριση των δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας με τα προτεινόμενα όρια του Ολλανδικού Κανονισμού έδειξε ότι το αρσενικό στα δείγματα τέφρας και των δύο αποτεφρωτήρων είναι χαμηλότερο από το Όριο Στόχος των 29 mg/kg που θέτει ο κανονισμός. Σε αντίθεση το βάριο σε όλα τα δείγματα εδαφών όχι μόνο κυμαίνεται πάνω από τα φυσιολογικά επίπεδα (Στόχος) που προτείνονται, αλλά και πάνω από το όριο στο οποίο προτείνεται να ληφθούν ανάλογα μέτρα (Όριο Παρέμβασης). Το βάριο ανιχνεύεται σε σημαντικά υψηλές συγκεντρώσεις στην υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων και στη μελέτη των Zhao L. et al. (2010), καθώς τα απόβλητα νοσοκομείων περιέχουν μεγάλη ποσότητα πλαστικών υλικών και ως γνωστόν το βάριο χρησιμοποιείται συνήθως ως πρόσθετη ύλη σε αυτά τα πλαστικά.

Ο μόλυβδος στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα Ι υπερβαίνει το Όριο Παρέμβασης των 530 mg/kg, με μετρούμενο μέσο όρο στα δείγματα τα 905 mg/kg τέφρας, ενώ στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ είναι χαμηλότερη η μετρούμενη συγκέντρωση των δειγμάτων από τον Στόχο των 85 mg/kg της ολλανδικής λίστας. Το κάδμιο ανιχνεύεται σε συγκέντρωση χαμηλότερη ή κοντά στα φυσιολογικά όρια σε όλα τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, παρόλο που το κάδμιο είναι το κύριο συστατικό των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στον ιατρικό εξοπλισμό, καθώς είναι ιδιαίτερα πτητικό μέταλλο και εξαερώνεται στην ατμόσφαιρα και ως εκ τούτου, η συγκέντρωση του εμφανίζεται μειωμένη στην υπολειμματική τέφρα και υψηλότερη στην τέφρα των απαερίων της καύσης. Το κάδμιο συναντάται στην τέφρα των μονάδων αποτέφρωσης σε αναλογία 23% στο στερεό υπόλειμμα και 75% στην ιπτάμενη τέφρα (Γιδαράκος Ε., 2006).

Πάνω από το Όριο Παρέμβασης, για τα δείγματα και των δύο αποτεφρωτήρων, μετρήθηκαν και οι συγκεντρώσεις του χρωμίου, του χαλκού, του νικελίου και του ψευδάργυρου. Σε αντίθεση, παρόλο που στα ιατρικά απόβλητα υπάρχουν ποσότητες υδραργύρου που παράγονται από την έκχυση υδραργύρου από σπασμένο κλινικό εξοπλισμό (θερμόμετρα, πιεσόμετρα κ.α.), καθώς και από υπολείμματα από την οδοντιατρική, δεν ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του μετάλλου αυτού στην υπολειμματική τέφρα. Αυτό συμβαίνει γιατί με βάση την τάση εξαέρωσης των διαφόρων συστατικών, που μπορεί να εμπεριέχονται στην τέφρα αποτέφρωσης, ο υδράργυρος ανήκει στα συστατικά τα οποία παραμένουν σχεδόν εξ ολοκλήρου στην αέρια φάση, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα που εξετάζονται στη παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, τα οποία δεν εξαερώνονται πλήρως στη ζώνη καύσης, αλλά τήκονται και κατά συνέπεια κατανέμονται εξίσου στην ιπτάμενη τέφρα και στην τέφρα πυθμένα. Οι υψηλές ποσότητες βαρίου και ψευδαργύρου που ανιχνεύονται στις νοσοκομειακές τέφρες οφείλονται στην αποτέφρωση πλαστικών και ελαστικών ιατρικών αποβλήτων, όπως π.χ. γάντια μιας χρήσεως, πλαστικά αναλώσιμα και εξοπλισμός (Sabiha-Javied et al., 2008). Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται για τη θωράκιση των διαγνωστικών τμημάτων ώστε να μην εκπέμπεται ραδιενέργεια στους γύρω χώρους, ενώ το χρώμιο και το νικέλιο χρησιμοποιούνται σε χειρουργικά υλικά, όπως βελόνες και σύριγγες.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν και με την μελέτη των Idris A. et Saed K. (2002), κατά την οποία τα μέταλλα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στη λάσπη υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακής μονάδας της Μαλαισίας ήταν ο χαλκός, το νικέλιο και το βάριο. Επίσης, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Πακιστάν σε δείγματα υπολειμματικής τέφρας από τρεις μονάδες αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όλα τα δείγματα τέφρας περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως μόλυβδο, χαλκό, ψευδάργυρο και νικέλιο σε υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν μέταλλα όπως ο υδράργυρος και το κάδμιο (Sabiha-Javied et al., 2008). Η παρουσία

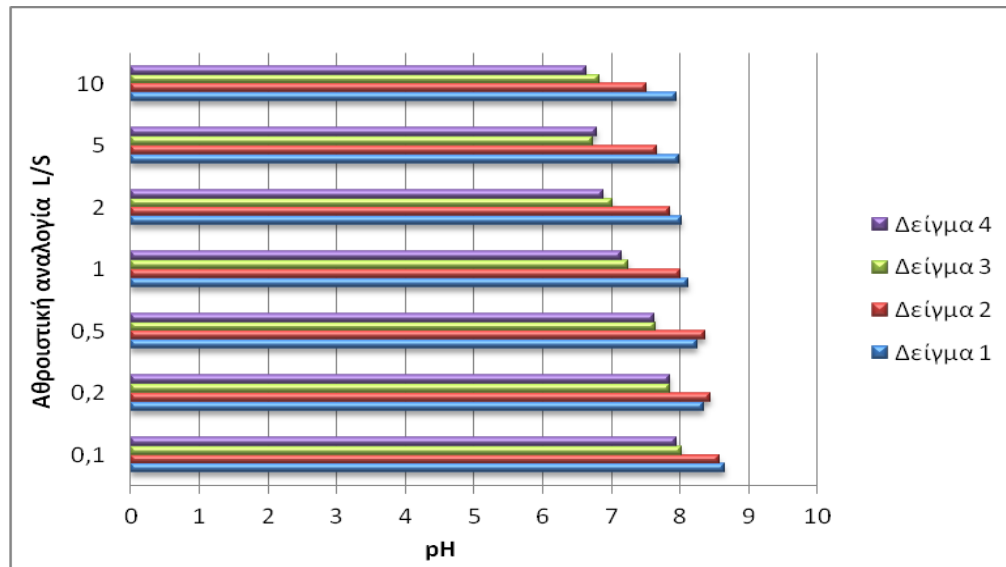
αυτών των μετάλλων στην τέφρα, αποδεικνύει την ύπαρξή τους ως συστατικά ή ως ρυπαντικό φορτίο στα ιατρικά απόβλητα που προορίζονται για αποτέφρωση, αλλά και υποδηλώνει καθαρά τα επίπεδα μόλυνσης που συνδέονται με την απόθεση της τέφρας στο περιβάλλον.

7.6 Εκχύλιση Βαρέων Μετάλλων

Σε αυτή την ενότητα γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων από την εφαρμογή των διαφορετικών μεθόδων εκχύλισης στα εξεταζόμενα δείγματα υπολειμματικής τέφρας. Οι δοκιμές εκχύλισης εφαρμόστηκαν για να εξεταστεί η κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων. Εξετάστηκαν διάφορες δοκιμές εκχύλισης που προτείνονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και άλλους διεθνείς οργανισμούς με στόχο τη σύγκρισή τους ως προς το ποσοστό και τα χαρακτηριστικά των δεσμευμένων μετάλλων που εκλύονται κατά τη δοκιμή. Πιο αναλυτικά, ακολουθεί η παρουσίαση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο εκάστοτε εξεταζόμενο δείγμα τέφρας, καθώς και στα εκχυλίσματα των δειγμάτων, μετά την εφαρμογή των τεχνικών εκχύλισης και η σύγκριση των παραπάνω τιμών με τα τυπικά όρια που έχουν ήδη αναφερθεί, σχετικά με την απόρριψη στερεών αποβλήτων σε εδάφη.

7.6.1 Αποτελέσματα δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405

Κατά την εφαρμογή της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 το υγρό μέσο έκπλυσης τροφοδοτούνταν με συνεχόμενη ανοδική ροή στις τέσσερις στήλες της υπολειμματικής τέφρας. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής λαμβάνονταν από κάθε στερεό δείγμα 7 κλάσματα έκπλυσης, που αντιστοιχούσαν σε αναλογίες υγρού/στερεού $L/S = 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5$ και 10 L/kg . Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υγρών έκπλυσης. Η μεταβολή του pH των υγρών έκπλυσης που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 22. Τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα II, τα οποία είχαν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε SiO_2 και CaO παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές pH σε όλα τα κλάσματα έκπλυσης. Το pH του πρώτου κλάσματος έκπλυσης ($L/S = 0,1 \text{ L/kg}$) για το Δείγμα 3 ήταν 8,02, ενώ κατά τη διέλευση του υγρού μέσου έκπλυσης από τη στήλη του δείγματος (αύξηση της αναλογίας L/S) το pH των κλασμάτων μειωνόταν σταδιακά, παρουσιάζοντας τη χαμηλότερη τιμή στο τελευταίο κλάσμα ($L/S = 10 \text{ L/kg}$) του οποίου το pH ήταν 6,82. Το pH των κλασμάτων έκπλυσης του Δείγματος 4 κυμάνθηκε από 7,95 για το πρώτο κλάσμα έως 6,64 για το τελευταίο κλάσμα έκπλυσης. Για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα I, το pH των κλασμάτων έκπλυσης για το Δείγμα 1 ήταν υψηλότερο από 8, με εξαίρεση το τελευταίο κλάσμα έκπλυσης ($L/S = 10 \text{ L/kg}$) όπου το pH του δείγματος ήταν 7,95, ενώ για το Δείγμα 2 το pH κυμάνθηκε σε τιμές από 8,58 έως 7,52.



Διάγραμμα 22. Μεταβολή του pH των υγρών έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.

Βαρέα μέταλλα όπως το βάριο (Ba) και το χρώμιο (Cr) ανιχνεύτηκαν στα κλάσματα έκπλυσης όλων των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας και των δύο αποτεφρωτήρων. Στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα I, σε όλα τα κλάσματα έκπλυσης ανιχνεύτηκε χαλκός (Cu), σε αντίθεση με τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα II, όπου η συγκέντρωση χαλκού ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης ($<0,005 \text{ mg/L}$) της αναλυτικής τεχνικής, σε όλα τα κλάσματα έκπλυσης, εκτός από το κλάσμα έκπλυσης με λόγο $L/S=10 \text{ L/kg}$ του Δείγματος 3 ($0,033 \text{ mg/L}$) και τα κλάσματα έκπλυσης με λόγο $L/S=5 \text{ L/kg}$ και $L/S=10 \text{ L/kg}$ του Δείγματος 4, όπου μετρήθηκε χαλκός με τιμή $1,0336$ και $0,0051 \text{ mg/L}$ αντίστοιχα.

Τα βαρέα μέταλλα που η συγκέντρωσή τους σχεδόν σε όλα τα κλάσματα έκπλυσης ήταν χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής περιελάμβαναν τον υδράργυρο (Hg) και το νικέλιο (Ni), με εξαίρεση δύο κλασμάτων έκπλυσης του Αποτεφρωτήρα I, όπου ανιχνεύτηκε σε χαμηλή συγκέντρωση νικέλιο ($0,015\text{-}0,02 \text{ mg/L}$). Βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό (As) και ο μόλυβδος (Pb) παρουσίασαν μηδαμινή εκχυλισσιμότητα σε κλάσματα με χαμηλή αναλογία L/S , και ανιχνεύτηκαν συγκεντρώσεις τους, μόνο σε λόγους υγρού/στερεού L/S υψηλότερους από 5 L/kg . Στους Πίνακες 44 - 47, που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τιμές συγκέντρωσης όλων των βαρέων μετάλλων που αναλύθηκαν για τα τέσσερα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας, για όλα τα κλάσματα έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.

Πίνακας 44. Αποτελέσματα δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 - Δείγμα 1							
L/S							
	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10
Cr	1,2165	1,285	0,9735	0,608	0,2393	0,1216	0,0896
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,015
Cu	0,1267	0,0996	0,0592	0,0444	0,0087	0,0243	0,0293
Zn	<0,01	<0,01	<0,01	0,0379	<0,01	<0,01	0,0137
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0002
Cd	0,3177	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ba	38,294	33,735	42,724	34,344	18,115	3,045	2,3889
Pb	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0029
Hg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002

Πίνακας 45. Αποτελέσματα δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 - Δείγμα 2							
L/S							
	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10
Cr	0,6753	0,6911	0,5503	0,367	0,2321	0,0947	0,14
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,02	<0,005
Cu	0,1269	0,12	0,0648	0,0438	0,0056	0,0217	0,0313
Zn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0002
Cd	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ba	36,832	43,434	4059,5	34,057	24,265	4,8711	2,9877
Pb	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0003	<0,0001
Hg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002

Πίνακας 46. Αποτελέσματα δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 - Δείγμα 3							
L/S							
	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10
Cr	0,1584	0,0841	0,0553	0,0226	0,0036	0,0019	0,0235
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,033
Zn	<0,01	<0,01	<0,01	0,0254	<0,01	<0,01	0,0361
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0003	0,0002
Cd	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0038	<0,0005	<0,0005
Ba	0,7419	0,6667	0,6484	1,0778	1,0022	0,7356	1,5488
Pb	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001	0,0005
Hg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002

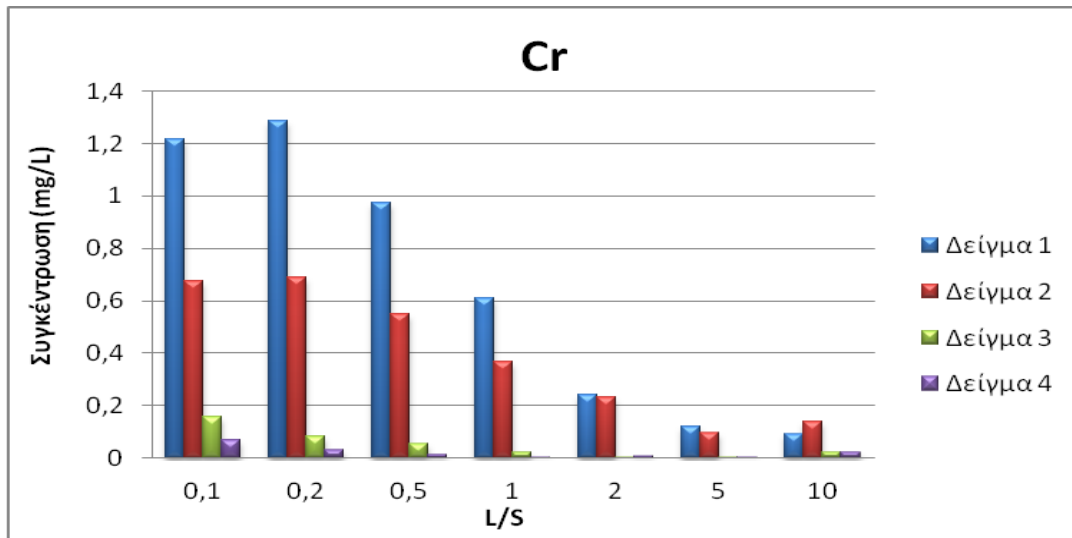
Πίνακας 47. Αποτελέσματα δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 - Δείγμα 4							
L/S							
	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10
Cr	0,0699	0,0309	0,0134	0,0006	0,0081	0,0009	0,0229
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	1,0336	0,0051
Zn	0,0452	0,0158	<0,01	<0,01	0,3104	0,125	<0,01
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0003	0,0004
Cd	<0,0005	0,9323	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0099
Ba	0,4297	1,2649	1,1516	1,4441	1,5258	0,8351	1,3887
Pb	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0017	0,0001
Hg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002

Το Δείγμα 1 του Αποτεφρωτήρα Ι παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση Cr σε όλα τα υγρά κλάσματα έκπλυσης (Διάγραμμα 23). Στα δύο πρώτα κλάσματα έκπλυσης η συγκέντρωση Cr ήταν 1,2165 και 1,285 mg/L αντίστοιχα, συγκέντρωση η οποία μειωνόταν με την αύξηση της αναλογίας L/S, παρουσιάζοντας την ελάχιστη τιμή (0,0896 mg/L) στο τελευταίο κλάσμα έκπλυσης, αθροιστικής αναλογίας L/S= 10 L/kg. Η συγκέντρωση του Cr στο πρώτο κλάσμα έκπλυσης του Δείγματος 2 ήταν 0,6753 mg/L, με τη μέγιστη συγκέντρωση να παρουσιάζεται στο κλάσμα έκπλυσης αθροιστικής αναλογίας L/S= 0,2 L/kg. Όπως και στο Δείγμα 1, η συγκέντρωση μειωνόταν με την αύξηση της αναλογίας L/S, παρουσιάζοντας την ελάχιστη τιμή (0,0947 mg/L) στο κλάσμα έκπλυσης, αθροιστικής αναλογίας L/S=5 L/kg.

Στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα II ανιχνεύθηκε Cr σε αρκετά χαμηλότερες τιμές, όμως με παρόμοια συμπεριφορά εκχύλισης με αυτή των δειγμάτων του Αποτεφρωτήρα Ι. Αντίστοιχα για το Δείγμα 3 του Αποτεφρωτήρα II, η συγκέντρωση του Cr στο πρώτο κλάσμα ήταν 0,1584 mg/L, συγκέντρωση η οποία μειωνόταν σταδιακά με την αύξηση της αναλογίας L/S, για να φτάσει στην ελάχιστη τιμή, ίση με 0,019 mg/L, στο κλάσμα έκπλυσης L/S=5 L/kg. Η συγκέντρωση Cr για το Δείγμα 4 κυμάνθηκε σε αρκετά χαμηλές τιμές, με μέγιστη αυτή των 0,0699 mg/L στο πρώτο κλάσμα έκπλυσης L/S=0,1 L/kg. Η υψηλή συγκέντρωση χρωμίου στα κλάσματα έκπλυσης του Αποτεφρωτήρα Ι είναι αναμενόμενη, μιας και η συγκέντρωση επί ξηρού στο αρχικό δείγμα της υπολειμματικής τέφρας, ήταν αρκετά υψηλή, 7900 mg/kg για το Δείγμα 1 και 7600 mg/kg για το Δείγμα 2, αντίστοιχα.

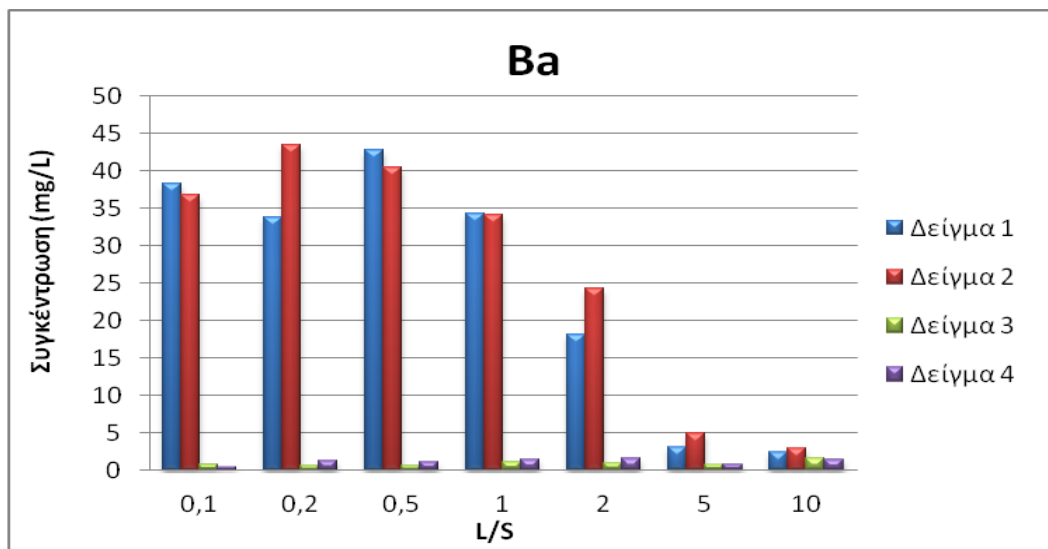
Το δείγμα όπως συλλέχθηκε από τον Αποτεφρωτήρα Ι περιείχε μεγάλη ποσότητα από ολόκληρα, ή σπασμένα τμήματα, από σύριγγες που κατά κόρον χρησιμοποιούνται στον ιατρικό εξοπλισμό. Οι υποδερμικές αυτές σύριγγες κατασκευάζονται από κράματα που περιέχουν χρώμιο, γεγονός που εν μέρει εξηγεί την υψηλή περιεκτικότητα των κλασμάτων έκπλυσης σε χρώμιο.

Θα ήταν λοιπόν συνετό και χρήσιμο στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, που προκαλεί η απόθεση της υπολειμματικής τέφρας ιατρικών αποβλήτων, να γίνεται ξεχωριστή συλλογή των μεταλλικών αντικειμένων, όπως είναι οι σύριγγες, από τα νοσοκομειακά απόβλητα πριν αυτά οδηγηθούν σε αποτέφρωση. Αυτό επισημαίνεται και στη μελέτη των Zhao L. et al. (2008), όπου παρομοίως μετρήθηκαν υψηλές τιμές χρωμίου στα υγρά έκπλυσης της υπολειμματικής τέφρας από νοσοκομειακή μονάδα στη Κίνα.



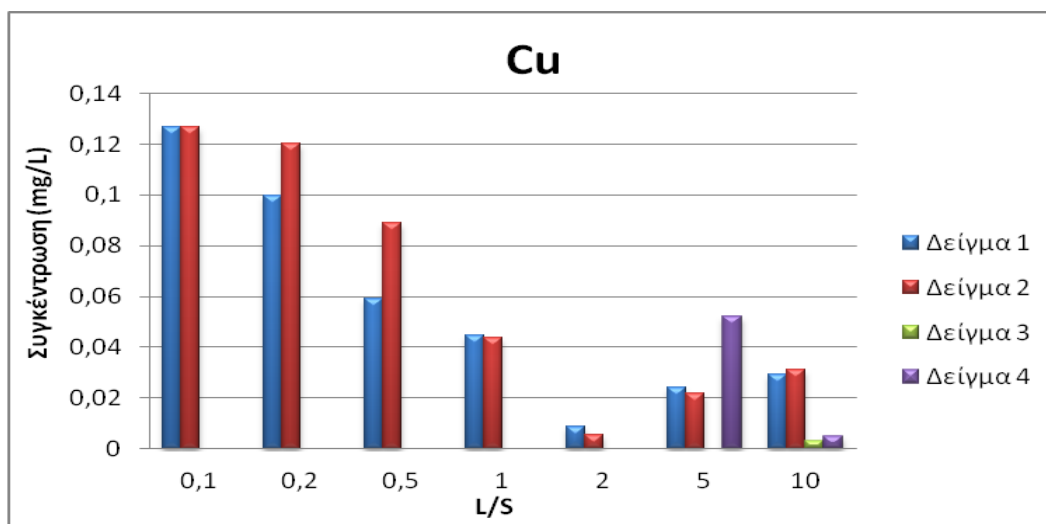
Διάγραμμα 23. Συγκέντρωση χρωμίου (Cr) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του Ba στα κλάσματα έκπλυσης των δειγμάτων κατά την εφαρμογή της δοκιμής prCEN/TS 14405 παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 24. Στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα I παρατηρούνται πολύ υψηλές τιμές βαρίου στα εκχυλίσματα, με μέγιστο τα 43,434 mg/L, σε αντίθεση με τα δείγματα 3 και 4 του Αποτεφρωτήρα II, στα οποία οι τιμές δεν ξεπερνούν τα 1,6 mg/L. Υψηλή συγκέντρωση βαρίου στη ξηρή μάζα είχαν όλα τα δείγματα και από τους δύο αποτεφρωτήρες, όμως το ποσοστό εκχυλισιμότητας για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα I ήταν πολύ μεγαλύτερο από αυτό του Αποτεφρωτήρα II. Το Δείγμα 2 παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση Ba σε όλα τα κλάσματα έκπλυσης, με μέγιστη συγκέντρωση στο δεύτερο κλάσμα ($L/S = 0,2$ L/kg) ίση με 43,434 mg/L. Η συγκέντρωση του βαρίου μειωνόταν σταδιακά κατά τη διέλευση του υγρού μέσου έκπλυσης από τη στήλη του δείγματος, παρουσιάζοντας την ελάχιστη τιμή (2,9877 mg/L) στο τελευταίο κλάσμα έκπλυσης αθροιστικής αναλογίας υγρού/στερεού $L/S = 10$ L/kg. Για το Δείγμα 1 η συγκέντρωση του Ba μειώθηκε από 38,294 mg/L που ήταν στο πρώτο κλάσμα, σε 33,735 mg/L στο δεύτερο κλάσμα έκπλυσης. Στο κλάσμα έκπλυσης $L/S = 0,5$ L/kg ανιχνεύτηκε η υψηλότερη συγκέντρωση βαρίου για το Δείγμα 1 (42,724 mg/L), η οποία μειώθηκε σταδιακά σε 2,3889 mg/L για το τελευταίο κλάσμα έκπλυσης, αθροιστικής αναλογίας $L/S = 10$ L/kg. Υψηλότερες τιμές στη συγκέντρωση βαρίου για το Δείγμα 3 μετρήθηκαν σε υψηλούς λόγους αθροιστικής αναλογίας L/S , κυρίως από $L/S = 1$ L/kg και πάνω, με τελική υψηλότερη τιμή στο τελευταίο κλάσμα έκπλυσης $L/S = 10$ L/kg (1,5488 mg/L). Στο Δείγμα 4 η συγκέντρωση του βαρίου παρουσίασε σταδιακή αύξηση από το πρώτο κλάσμα ($L/S = 0,1$ L/kg, 0,4297 mg/L) έως το πέμπτο κλάσμα ($L/S = 2$ L/kg, 1,5258 mg/L), ενώ στη συνέχεια μειώθηκε στα 1,3887 mg/L στο τελευταίο κλάσμα ($L/S = 10$ L/kg).



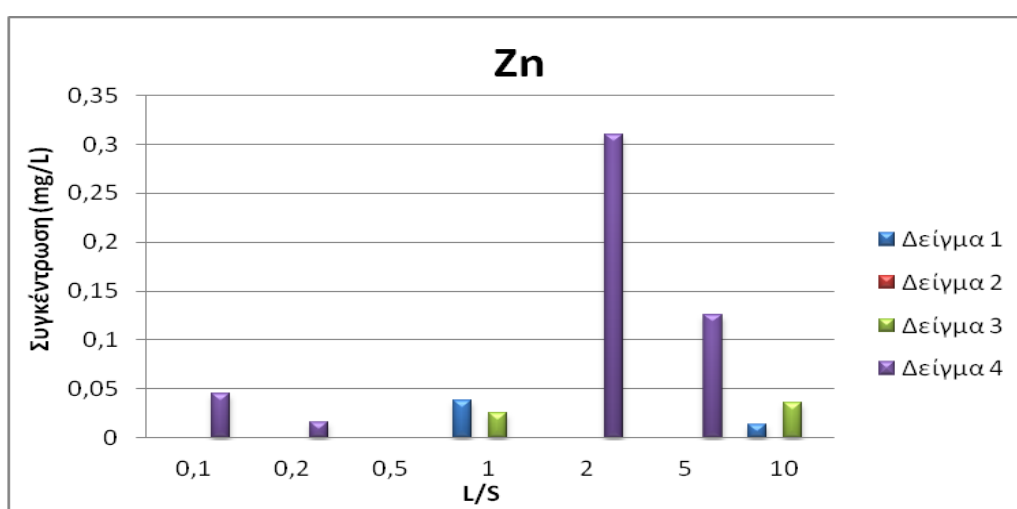
Διάγραμμα 24. Συγκέντρωση βαρίου (Ba) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού παρατηρήθηκαν στα κλάσματα έκπλυσης των δειγμάτων 1 και 2 (Διάγραμμα 25). Η συγκέντρωση του χαλκού στα κλάσματα έκπλυσης του δείγματος 1 παρουσίασε σταδιακή μείωση από το πρώτο κλάσμα ($L/S = 0,1 \text{ L/kg}$, $0,1267 \text{ mg/L}$), όπου και σημείωσε την υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης, έως το πέμπτο κλάσμα $L/S = 2 \text{ L/kg}$, όπου και παρατηρήθηκε η χαμηλότερη συγκέντρωση χαλκού ($0,0087 \text{ mg/L}$). Στη συνέχεια αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τα $0,0293 \text{ mg/L}$ στο τελευταίο κλάσμα ($L/S = 10 \text{ L/kg}$). Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασε και το Δείγμα 2 για το οποίο η αρχική συγκέντρωση του Cu ήταν $0,1269 \text{ mg/L}$, αντίστοιχα, ενώ στα δύο τελευταία κλάσματα η συγκέντρωση του χαλκού αυξήθηκε, με τελική τιμή τα $0,0313 \text{ mg/L}$ στο κλάσμα έκπλυσης $L/S = 10 \text{ L/kg}$. Στο Δείγμα 3 ο χαλκός που μετρήθηκε ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής για όλα τα κλάσματα έκπλυσης, εκτός από το τελευταίο κλάσμα $L/S = 10 \text{ L/kg}$, όπου ανιχνεύτηκε σε χαμηλή συγκέντρωση ($0,0313 \text{ mg/L}$). Παρόμοια εκχυλιστική συμπεριφορά και για το δεύτερο δείγμα του Αποτεφρωτήρα II, με τα δύο τελευταία από τα επτά κλάσματα έκπλυσης, να ξεπερνούν το όριο ανίχνευσης των $0,005 \text{ mg/L}$, με μέγιστη συγκέντρωση τα $1,0336 \text{ mg/L}$ ($L/S = 5 \text{ L/kg}$). Ο χαλκός παρουσιάζεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο εκχύλισμα των δειγμάτων 1 και 2 του Αποτεφρωτήρα I, πιθανόν λόγω των επιφανειακών συμπλόκων που δημιουργεί με τα οξείδια του αλουμινίου και του σιδήρου, τα οποία υπάρχουν σε μεγαλύτερο ποσοστό στην υπολειμματική τέφρα του Αποτεφρωτήρα I σε σύγκριση με αυτή των δειγμάτων του Αποτεφρωτήρα II. Γενικά, ο χαλκός είναι ένα βαρύ μέταλλο που δημιουργεί πληθώρα συμπλόκων όπως σουλφίδια, θειικά άλατα και ανθρακικά.



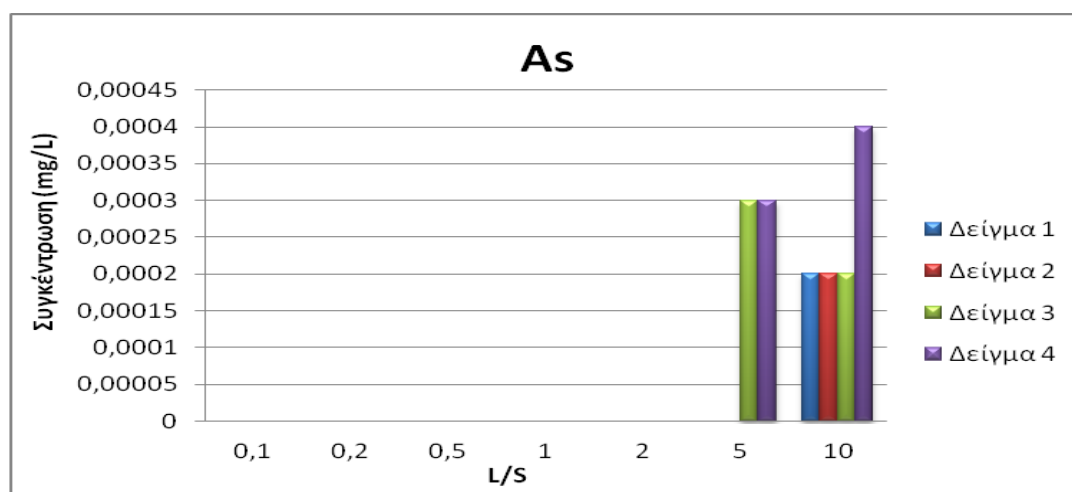
Διάγραμμα 25. Συγκέντρωση χαλκού (Cu) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.

Στα κλάσματα έκπλυσης των Δειγμάτων 1, 3 και 4 ανιχνεύτηκε ψευδάργυρος σε ορισμένες αναλογίες L/S, ενώ για το Δείγμα 2, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής ($<0,01\text{mg/L}$). Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 26, ψευδάργυρος για το Δείγμα 1 ανιχνεύτηκε μόνο στα κλάσματα αναλογίας L/S= 1 L/kg και L/S= 10 L/kg, με συγκέντρωση 0,0379 και 0,0137 mg/L, αντίστοιχα. Ίδια συμπεριφορά είχε και το Δείγμα 3, με τον ψευδάργυρο να ανιχνεύεται πάλι μόνο στα κλάσματα αναλογίας L/S= 1 L/kg και L/S= 10 L/kg, με μέγιστη συγκέντρωση στο τελευταίο κλάσμα έκπλυσης (0,0361 mg/L). Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο Δείγμα 4 παρουσιάζει ορισμένες διακυμάνσεις, για να πάρει τις υψηλότερες τιμές σε σχετικά υψηλές αναλογίες υγρού/στερεού, με μέγιστη συγκέντρωση τα 0,3104 mg/L (L/S= 2 L/kg).



Διάγραμμα 26. Συγκέντρωση ψευδαργύρου (Zn) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.

Στην περίπτωση του αρσενικού εμφανίζεται μια διαφορετική συμπεριφορά από τα άλλα μέταλλα που μελετήθηκαν, καθώς σε όλα τα δείγματα η συγκέντρωση του As αυξάνεται μετά το κλάσμα έκπλυσης αθροιστικής αναλογίας $L/S = 5 \text{ L/kg}$ (Διάγραμμα 27). Σε όλα τα δείγματα, για τα κλάσματα έκπλυσης από $L/S = 0,1$ έως και το κλάσμα $L/S = 2 \text{ L/kg}$, το αρσενικό είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής των $0,0002 \text{ mg/L}$. Στα Δείγματα 1 και 2 του Αποτεφρωτήρα Ι, η συγκέντρωση του αρσενικού ανιχνεύεται μόνο στο τελευταίο κλάσμα έκπλυσης $L/S = 10 \text{ L/kg}$, σε χαμηλές συγκεντρώσεις των $0,0002 \text{ mg/L}$. Για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, συγκεντρώσεις αρσενικού ανιχνεύονται μόνο στα δύο τελευταία κλάσματα αθροιστικής έκπλυσης. Για το Δείγμα 3 η συγκέντρωση αρσενικού παρουσιάζει ένα μέγιστο στο λόγο $L/S = 5 \text{ L/kg}$ ($0,0003 \text{ mg/L}$) και στη συνέχεια μειώνεται στο τελευταίο κλάσμα ($0,0002 \text{ mg/L}$). Για το Δείγμα 4 η συγκέντρωση του αρσενικού αυξάνεται με τη διέλευση του υγρού έκπλυσης μέσα από την τέφρα, για να εμφανίσει την υψηλότερη τιμή στο τελευταίο κλάσμα αθροιστικής έκπλυσης $L/S = 10 \text{ L/kg}$, στα $0,0004 \text{ mg/L}$, τιμή η οποία είναι και η υψηλότερη που ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν. Το αρσενικό παρουσιάζεται σε αρκετά χαμηλή συγκέντρωση σε όλα τα κλάσματα έκπλυσης, διότι προσροφάται ισχυρά πάνω στην επιφάνεια του στερεού και απελευθερώνεται μόνο εφόσον το pH γίνει ισχυρά όξινο.



Διάγραμμα 27. Συγκέντρωση αρσενικού (As) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.

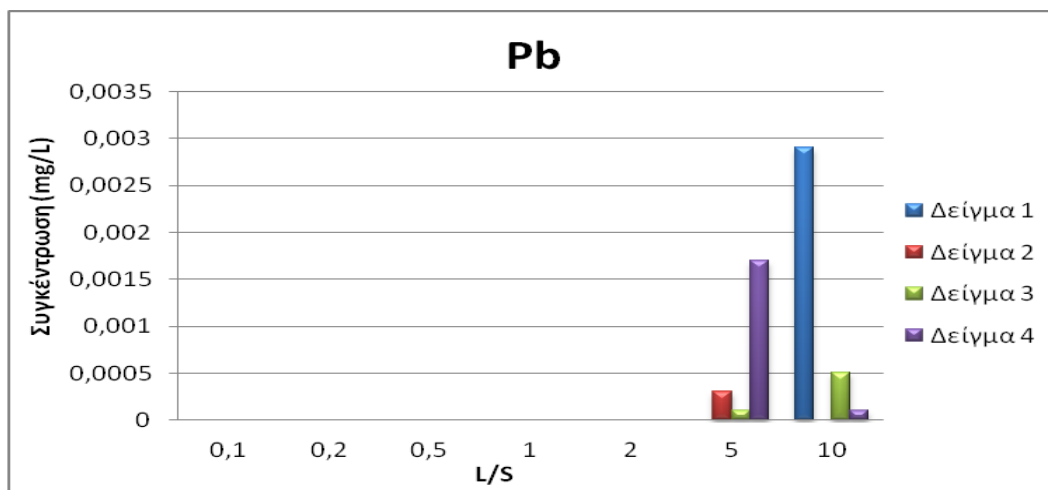
Από μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με τους μηχανισμούς που ελέγχουν την αποδέσμευση του As από τη στερεή φάση κατά τη διεργασία της έκπλυσης έχει διαπιστωθεί ότι επικρατούν δύο μηχανισμοί, ανάλογα με το pH του υγρού έκπλυσης. Σε τιμές $\text{pH} < 4$ η αποδέσμευση του As ελέγχεται από το μηχανισμό διάλυσής του στην υγρή φάση, ενώ σε τιμές $\text{pH} > 6$, ο μηχανισμός εκρόφησης είναι αυτός που ελέγχει την αποδέσμευση του As (Jegadeesan G. et al., 2008). Οι Jegadeesan G. et al. (2008) διαπίστωσαν ότι ένα ποσοστό του As που περιέχεται στην τέφρα και είναι διαθέσιμο για έκπλυση μεταφέρεται στην υγρή φάση σε όξινες συνθήκες έκπλυσης, ενώ σε

τιμές του pH κοντά στην ουδέτερη περιοχή μηχανισμοί προσρόφησης (σε οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου) περιορίζουν την αποδέσμευση του As στην υγρή φάση. Σε αλκαλικές συνθήκες οι μηχανισμοί προσρόφησης περιορίζονται με αποτέλεσμα να εμφανίζονται σχετικά υψηλές αποδεσμεύσεις As από τη στερεή φάση. Επίσης, η παρουσία άσβεστου στην τέφρα καθώς και οι υψηλές συγκεντρώσεις Ca στα υγρά περιορίζουν τη μεταφορά As από το στερεό δείγμα στην υγρή φάση. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό αδιάλυτων φάσεων όπως ένυδρο $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, καθώς επίσης και στην ενσωμάτωση του As σε αδιάλυτες σχηματιζόμενες φάσεις όπως ο εττριγκίτης ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3-3\text{CaSO}_4-32\text{H}_2\text{O}$) που προκύπτει κατά την ενυδάτωση της τέφρας.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του μολύβδου στα κλάσματα έκπλυσης των δειγμάτων κατά την εφαρμογή της δοκιμής prCEN/TS 14405 παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 28. Παρόμοια συμπεριφορά με το αρσενικό παρουσιάζει και η εκχυλιστική συμπεριφορά του μολύβδου στα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας, με τις συγκεντρώσεις του μετάλλου να ανιχνεύονται σε λόγους αθροιστικής αναλογίας υγρού προς στερεό $>5 \text{ L/kg}$. Στο Δείγμα 1 ο μολύβδος ανιχνεύεται μόνο στο τελευταίο κλάσμα αθροιστικής αναλογίας $\text{L/S} = 10 \text{ L/kg}$ σε τιμή $0,0029 \text{ mg/L}$, η οποία είναι και η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης μολύβδου ανάμεσα σε όλα τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας.

Για το Δείγμα 2 του Αποτεφρωτήρα I παρατηρείται συγκέντρωση $0,0003 \text{ mg/L}$ στο κλάσμα έκπλυσης $\text{L/S} = 5 \text{ L/kg}$, ενώ στα υπόλοιπα είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου. Ο μολύβδος είναι ανιχνεύσιμος μόνο στις αναλογίες 5 L/kg και 10 L/kg για το Δείγμα 3. Και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού μολύβδου καθώς αυξάνει η αναλογία από 5 σε 10 L/kg . Στο τελευταίο δείγμα του Αποτεφρωτήρα II, ανιχνεύεται η δεύτερη υψηλότερη συγκέντρωση μολύβδου ($0,0017 \text{ mg/L}$) στο κλάσμα έκπλυσης $\text{L/S} = 5 \text{ L/kg}$, η οποία μειώνεται για να πάρει την τιμή $0,0001$ στο τελευταίο κλάσμα έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης.

Όσον αφορά τον διαλυτό μολύβδο, η συγκέντρωσή του μειώνεται από την παρουσία ιόντων π.χ. θειικών και ανθρακικών λόγω σχηματισμού ενώσεων που καθιζάνουν και απομακρύνουν τον μολύβδο από την υδάτινη στήλη. Επιπλέον όσο αυξάνεται το pH, αυξάνεται και η προσρόφηση του μολύβδου στο οργανικό υλικό, στην άργιλο, η ρόφησή του σε υδρο-οξείδια του σιδήρου και σε οξείδια του μαγγανίου, οπότε προκαλείται η συγκαταβύθισή του και η μείωση της συγκέντρωσής του ως διαλυτός (USPHS, 2007). Ο μολύβδος εμφανίζεται στην υπολειμματική τέφρα σε μεγέθη άνω των $9,5 \text{ mm}$ που στη συγκεκριμένη μελέτη έχουν αφαιρεθεί από τις μετρήσεις.



Διάγραμμα 28. Συγκέντρωση μολύβδου (Pb) στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405.

Στη δοκιμή ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405, το πρώτο κλάσμα έκπλυσης $L/S = 0,1 \text{ L/kg}$, αποτελεί μέρος του χαρακτηρισμού των στερεών αποβλήτων της απόφασης 2003/33/EK. Για το λόγο αυτό στον Πίνακα 48 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δυναμικής δοκιμής για το πρώτο κλάσμα έκπλυσης, καθώς και οι αντίστοιχες οριακές τιμές της απόφασης που ισχύουν για τα αδρανή, τα μη επικίνδυνα και τα επικίνδυνα απόβλητα. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 48, το Δείγμα 1 εμφανίζει τα περισσότερα συστατικά των οποίων οι συγκεντρώσεις τους ξεπερνούν τις οριακές τιμές για τα αδρανή ή ακόμη και για τα μη επικίνδυνα απόβλητα. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του χρωμίου ξεπερνά την οριακή τιμή για τα αδρανή απόβλητα, και του καδμίου και του βαρίου τις αντίστοιχες οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα. Η συγκέντρωση του καδμίου στο πρώτο κλάσμα έκπλυσης ($L/S = 0,1 \text{ L/kg}$) του Δείγματος 1 ήταν $0,3177 \text{ mg/L}$ με αντίστοιχη οριακή τιμή τα $0,3 \text{ mg/L}$ που ισχύει για τα μη επικίνδυνα απόβλητα. Αντίστοιχα, η συγκέντρωση του βαρίου ήταν $38,294 \text{ mg/L}$ με οριακή τιμή τα 20 mg/L που ισχύει για τα μη επικίνδυνα απόβλητα. Στο δεύτερο δείγμα από τον Αποτεφρωτήρα I, η συγκέντρωση του χρωμίου ήταν $0,6753 \text{ mg/L}$, που επίσης ξεπερνά την οριακή τιμή συγκέντρωσης χρωμίου των $0,1 \text{ mg/L}$ που ισχύει για τα αδρανή απόβλητα. Επίσης, η συγκέντρωση του βαρίου στο πρώτο κλάσμα έκπλυσης του Δείγματος 2 ήταν $36,832 \text{ mg/L}$, ενώ η αντίστοιχη οριακή τιμή για τα μη επικίνδυνα απόβλητα 20 mg/L . Στο Δείγμα 3 μόνο ενός συστατικού η συγκέντρωση ξεπερνά κάποια οριακή τιμή της απόφασης 2003/33/EK. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του χρωμίου στο πρώτο κλάσμα έκπλυσης $L/S = 0,1 \text{ L/kg}$ ήταν $0,1584 \text{ mg/L}$, τιμή υψηλότερη των $0,1 \text{ mg/L}$ που ισχύει για τα αδρανή απόβλητα. Το Δείγμα 4 του Αποτεφρωτήρα II χαρακτηρίζεται ως αδρανές απόβλητο, καθώς κανένα από τα συστατικά που ανιχνεύτηκαν στο πρώτο κλάσμα έκπλυσης δεν παρουσιάζει συγκέντρωση υψηλότερη από τις αντίστοιχες οριακές τιμές για τα αδρανή απόβλητα.

Πίνακας 48. Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405 και οριακές τιμές της απόφασης 2003/33/EK, για το πρώτο κλάσμα της δυναμικής δοκιμής αναλογίας L/S= 0,1 L/kg (σε mg/L).

Συστατικό	Δ 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Αδρανή απόβλητα	Μη επικίνδυνα απόβλητα	Επικίνδυνα απόβλητα
Cr	1,2165*	0,6753*	0,1584*	0,0699	0,1	2,5	15
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,12	3	12
Cu	0,1267	0,1269	<0,005	<0,005	0,6	30	60
Zn	<0,01	<0,01	<0,01	0,0452	1,2	15	60
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,06	0,3	3
Cd	0,3177**	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,02	0,3	1,7
Ba	38,294**	36,832**	0,7419	0,4297	4	20	60
Pb	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,15	3	15
Hg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,002	0,03	0,3
*Συγκέντρωση υψηλότερη από την οριακή τιμή για τα αδρανή απόβλητα. **Συγκέντρωση υψηλότερη από την οριακή τιμή για τα μη επικίνδυνα απόβλητα. ***Συγκέντρωση υψηλότερη από την οριακή τιμή για τα επικίνδυνα απόβλητα.							

7.6.2 Αποτελέσματα στατικής δοκιμής σε όξινες συνθήκες TCLP

Στη συνέχεια εξετάστηκε η μέθοδος TCLP που προτείνεται από την EPA για το χαρακτηρισμό στερεών, υγρών και πολυφασικών αποβλήτων που διατίθενται σε ΧΥΤΑ. Η δοκιμή TCLP βασίζεται στο "χείριστο σενάριο" της συναπόθεσης στερεών βιομηχανικών αποβλήτων με αποσυντιθέμενα οικιακά απόβλητα σε Χ.Υ.Τ.Α.. Έτσι αυτή η δοκιμή προσδιορίζει την τοξικότητα των αποβλήτων όταν εκτίθενται στη δράση οργανικών οξέων. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας ιατρικών αποβλήτων. Η δοκιμή TCLP

επιτρέπει την χρησιμοποίηση δύο διαλυμάτων εκχύλισης. Τα διαλύματα επιλέγονται ανάλογα με τη βασικότητα των στερεών αποβλήτων. Μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής, το παραγόμενο εκχύλισμα αναλύεται με σκοπό να προσδιορισθεί, εάν η συγκέντρωση κάποιου επικίνδυνου συστατικού υπερβαίνει σε επίπεδα συναγερμού.

Η δοκιμή εκχύλισης σύμφωνα με το πρότυπο TCLP εφαρμόστηκε στα τέσσερα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας, με υγρό μέσο έκπλυσης, διάλυμα οξικού οξέος σε pH 2,88. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν για τα τέσσερα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 49. Τα βαρέα μέταλλα που αναφέρονται στα κριτήρια της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (US EPA, 2003) για τα τοξικά απόβλητα και ανιχνεύτηκαν στα υγρά έκπλυσης των δειγμάτων, περιελάμβαναν Cr, Ni, Cu, As, Cd, Ba, Pb και Hg. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους χαμηλότερες από τις αντίστοιχες οριακές τιμές της EPA για τα τοξικά απόβλητα.

Πίνακας 49. Αποτελέσματα δοκιμής εκχύλισης TCLP.

Συγκέντρωση (mg/L)	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Ba	Pb	Hg
Αποτεφρωτήρας I									
Δείγμα 1	1,73	1,90	1,34	245,76	Δ/Α	0,07	6,09	0,30	Δ/Α
Δείγμα 2	1,55	2,31	1,89	250,66	Δ/Α	0,08	5,97	0,17	Δ/Α
Αποτεφρωτήρας II									
Δείγμα 3	0,03	2,62	2,37	185,92	Δ/Α	0,04	32,43	Δ/Α	Δ/Α
Δείγμα 4	0,66	2,75	2,33	196,84	Δ/Α	0,10	30,66	Δ/Α	Δ/Α
ΟΡΙΟ US EPA*	5,0	100	100	-	5,0	1,0	100	5,0	0,2

*Οριακές τιμές για τα τοξικά απόβλητα (US EPA, 2003). Δ/Α: Δεν ανιχνεύθηκε.

Στο υγρό έκπλυσης του Δείγματος 1 και Δείγματος 2 ανιχνεύτηκε χρώμιο σε συγκέντρωση 1,73 και 1,55 mg/L αντίστοιχα, ενώ στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα II, η συγκέντρωση του χρωμίου ήταν αρκετά χαμηλότερη. Και στις δύο περιπτώσεις τα υγρά έκπλυσης ήταν κάτω από το όριο των 5 mg/L που θέτει η EPA. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων νικέλιο και χαλκός ανιχνεύτηκαν σε συγκεντρώσεις κοντά στα 2-3 mg/L, και σε καμιά περίπτωση δεν υπερβαίνουν τα όρια της EPA για τα τοξικά απόβλητα.

Πολύ υψηλές εμφανίζονται οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου για τον Αποτεφρωτήρα I, με τιμή 245,76 mg/L για το Δείγμα 1 και αντίστοιχα 250,66 mg/L για το Δείγμα 2. Σε παρόμοια επίπεδα κυμαίνονται και οι συγκεντρώσεις για τα Δείγμα 3 και 4 του Αποτεφρωτήρα II, με μετρούμενες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου 185,92 και 196,84 mg/L, αντίστοιχα. Η EPA δεν έχει θεσπίσει όριο για την τοξικότητα των αποβλήτων σε ψευδάργυρο. Στη δοκιμή TCLP ως υγρό μέσο έκπλυσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα οξικού οξέος με pH 2.88. Έτσι οι τιμές του pH των υγρών έκπλυσης που προέκυψαν ήταν χαμηλότερες του 7. Οι χαμηλές τιμές του pH είχαν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων χαλκού, νικελίου και ψευδαργύρου στα υγρά έκπλυσης των δειγμάτων, καθώς τα συγκεκριμένα μέταλλα εμφανίζουν υψηλή διαλυτότητα σε χαμηλές τιμές pH (Kim A.G., 2006; Zandi M. and Russell N.V., 2007).

Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού και του υδραργύρου ήταν χαμηλότερες από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής ICP-MS για όλα τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας που μελετήθηκαν. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ανιχνεύονται το κάδμιο, ο μόλυβδος και το βάριο, με εξαίρεση τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα II, όπου είναι λίγο αυξημένη η συγκέντρωσή του βαρίου, τιμές οι οποίες όμως δεν ξεπερνούν τα όρια της EPA.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έρχονται σε συμφωνία με την μελέτη των Zhao L. et al. (2008), στην οποία μελετήθηκε η τοξικότητα της υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων στη Κίνα, από τέσσερις διαφορετικούς αποτεφρωτήρες, εφαρμόζοντας την τεχνική εκχύλισης TCLP σε 14 δείγματα υπολειμματικής τέφρας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στην εκχύλιση των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας πρωταγωνιστούν το χρώμιο, ο χαλκός, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Μάλιστα οι συγκεντρώσεις του τελευταίου ανιχνεύθηκαν από 96,9 mg/L έως 514 και 873 mg/L σε κάποια δείγματα. Επίσης, διαπιστώθηκε μόλυβδος, βάριο και κάδμιο σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ το αρσενικό κυμαίνεται κάτω από τα όρια ανίχνευσης, όπως και στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή. Συγκρινόμενες οι συγκεντρώσεις των μετάλλων της εκχύλισης της υπολειμματικής τέφρας με τα αντίστοιχα όρια που θέτει η EPA, προκύπτει ότι το απόβλητο αυτό δεν θεωρείται επικίνδυνο στις εκχυλίσσεις του.

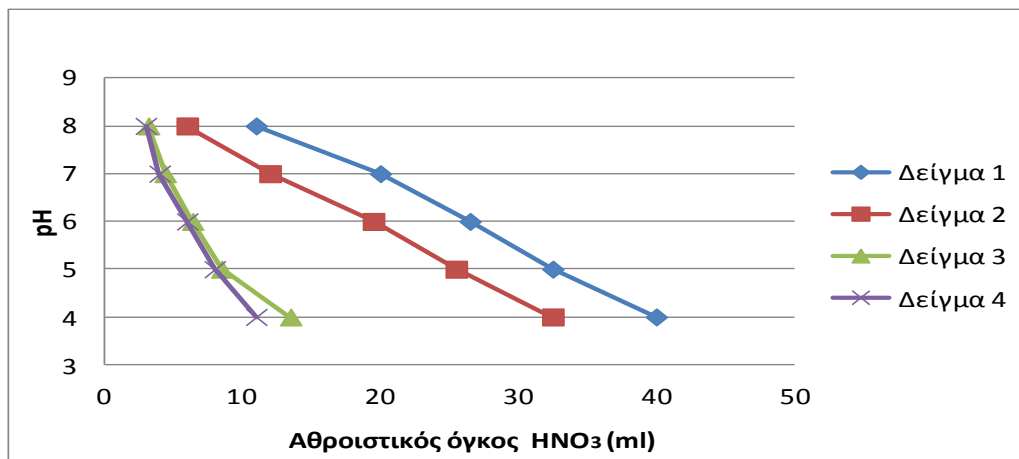
7.6.3 Αποτελέσματα δοκιμής επίδρασης του pH στην εκχύλιση prCEN/TS 14429

Σκοπός της μεθόδου εκχύλισης prCEN/TS 14429 ήταν ο προσδιορισμός της επίδρασης της τιμής του pH στην εκχυλισσιμότητα των βαρέων μετάλλων κατά την επαφή της υπολειμματικής τέφρας των νοσοκομειακών αποβλήτων με υδατικό διάλυμα. Επίσης, εφαρμόζοντας την συγκεκριμένη μέθοδο εκχύλισης μπορούμε να προσδιορίσουμε την ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος ή βάσεως των εξεταζόμενων δειγμάτων τέφρας. Η εφαρμογή της δοκιμής στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας έγινε με τη ρύθμιση του τελικού pH στις τιμές 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 και 12 με προσθήκη HNO_3/NaOH . Η ρύθμιση έλαβε χώρα με σταδιακές προσθήκες οξέως ή βάσης σε τελική αναλογία υγρού:στερεού 10 ± 1 L/kg.

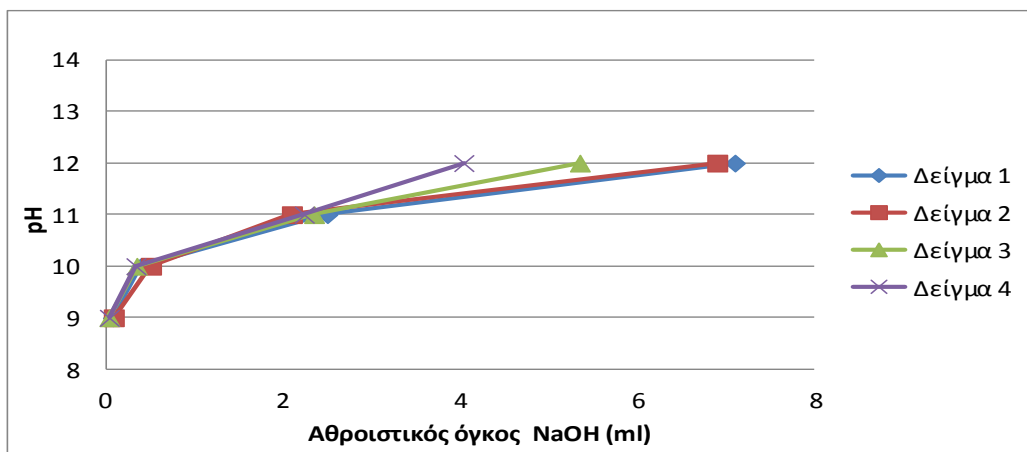
Η χρονική διάρκεια της δοκιμής για κάθε τιμή pH ήταν 48 ώρες, κατά την διάρκεια των οποίων υπήρχε συνεχής ανάδευση των δειγμάτων από τράπεζα δόνησης με βήμα 10 rpm. Η απόκλιση της τιμής του pH ήταν μικρότερη από 0,3 μονάδες από την απαιτούμενη καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής (48 h). Η απόκλιση μεταξύ pH στο σημείο t_0+44 ώρες και t_0+48 ώρες δεν ξεπερνούσε τις 0,3 μονάδες pH, το οποίο αποτελεί όριο για την επίτευξη ισορροπίας.

Στη συγκεκριμένη μελέτη τα αρχικά pH των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας κυμαίνονται γύρω στο 8. Πιο συγκεκριμένα για το Δείγμα 1 το αρχικό pH μετρήθηκε στις 8,02 μονάδες και για το Δείγμα 2 στις 8,05 αντίστοιχα. Για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα II το αρχικό pH είναι λίγο υψηλότερο, για το Δείγμα 3 κυμαίνεται στο 8,28 και για το Δείγμα 4 στις 8,34 μονάδες. Συμπερασματικά, για να καλυφθεί η κλίμακα ρύθμισης των υδατικών διαλυμάτων της μεθόδου για τις τιμές pH 4-12, απαιτείται η χρήση HNO_3 και NaOH . Μετά από σειρά πειραμάτων, η ρύθμιση των υδατικών διαλυμάτων της υπολειμματικής τέφρας στις συγκεκριμένες τελικές τιμές pH, έγινε με προκαθορισμένες ποσότητες διαλύματος νιτρικού οξέος HNO_3 κανονικότητας 3 M για τις τιμές pH από 4-8, και διαλύματος καυστικού νατρίου NaOH κανονικότητας 3 M για τιμές pH 8-12.

Ο αθροιστικός όγκος οξέος HNO_3 3 M και NaOH 3 M που χρειάστηκε ώστε να επιτευχθούν οι τελικές τιμές pH, παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 29 και 30. Όπως διακρίνεται και στα διαγράμματα, για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα I, χρειάστηκε μεγαλύτερη ποσότητα τόσο HNO_3 όσο και NaOH για να ρυθμιστεί το pH στις συγκεκριμένες τιμές και να επέλθει στο σύστημα ισορροπία. Η μεγαλύτερη ποσότητα νιτρικού οξέος, ίση συνολικά με 40 mL, προστέθηκε στο Δείγμα 1 με τη μεγαλύτερη προσθήκη οξέος να γίνεται για να διατηρηθεί το pH στις τιμές 4 και 5. Παρόμοια συμπεριφορά είχε και το Δείγμα 2 από τον ίδιο αποτεφρωτήρα με συνολικό αθροιστικό όγκο HNO_3 32,5 mL.



Διάγραμμα 29. Αθροιστικός όγκος διαλύματος νιτρικού οξέος HNO₃ που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο εκχύλισης prCEN/TS 14429.



Διάγραμμα 30. Αθροιστικός όγκος διαλύματος καυστικού νατρίου NaOH που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο εκχύλισης prCEN/TS 14429.

Στα δείγματα από τον Αποτεφρωτήρα II παρατηρήθηκε ότι το pH μειωνόταν, και επιπλέον παρέμενε σταθερό, σε τιμές χαμηλότερες του 8 πολύ πιο εύκολα, και με συνολική προσθήκη νιτρικού οξέος πολύ μικρότερη. Στο Δείγμα 3 προστέθηκαν συνολικά 13,5 mL HNO₃, ενώ στο Δείγμα 4 είχαμε την μικρότερη προσθήκη νιτρικού οξέος, η οποία δεν ξεπερνούσε τα 11 mL συνολικά. Μικρότερη απόκλιση στα δείγματα από τους δύο αποτεφρωτήρες υπάρχει στη προσθήκη βάσης καυστικού νατρίου NaOH. Για να επιτευχθεί στα υδατικά διαλύματα της τέφρας τιμή pH ίση με 9 σε όλα τα δείγματα προστέθηκε ελάχιστη ποσότητα βάσης, από 0,04 έως 0,09 mL, ενώ παρόμοια ήταν και η συμπεριφορά των δειγμάτων για τελική τιμή pH ίση με 10, με μέγιστη αθροιστική ποσότητα βάσης καυστικού νατρίου ίση με 0,51 mL για το Δείγμα 2.

Βέβαια, το pH της υγρής φάσης καθορίζεται από την περιεκτικότητα της τέφρας σε ασβέστιο, οπότε η μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβέστιο, είτε υπό την μορφή οξειδίων του ασβεστίου είτε ως άλλων κρυσταλλικών δομών, π.χ. ανυδρίτη (CaSO_4), είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλότερου pH κατά τη διάρκεια της ανάδευσης των δειγμάτων, όπου λαμβάνει μέρος αποδέσμευση ασβεστίου. Η μεγαλύτερη προσθήκη ποσότητας βάσης νατρίου έγινε για διατήρηση του υψηλότερου pH 12, όπου προστέθηκαν από το δείγμα pH=11, στο Δείγμα 1 ποσότητα ίση με 5 mL NaOH, στο Δείγμα 2 ποσότητα 4,8 mL NaOH και στα Δείγματα 3 και 4 ποσότητα 3 και 1,8 mL, αντίστοιχα.

Η ικανότητα ενός υλικού να εξουδετερώνει ένα οξύ ή μια βάση, παρέχει μια επιπλέον δυνατότητα στο να κατανοήσουμε την μακροχρόνια συμπεριφορά του. Αυτή η ρυθμιστική ικανότητα αναφέρεται στην ιδιότητα του υλικού να «εξουδετερώνει» - σε μεγάλο βαθμό - την επίδραση παραμέτρων που τείνουν να μεταβάλλουν το pH του διαλύματος και, για ποσοτικές μετρήσεις, είναι η έννοια της ANC (Acid Neutralization Capacity) ανά μονάδα βάρους εδάφους, που ορίζεται σαν η ποσότητα οξέος (ή βάσης) που απαιτείται για να κατέλθει (ή να ανυψωθεί) η τιμή του pH κατά μία μονάδα σε 1 kg εδάφους. Η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος ANC υπολογίστηκε σύμφωνα με την ποσότητα του οξέος που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε διάλυμα για επίτευξη pH 4-8 σύμφωνα με την παρακάτω Εξίσωση (4):

$$A_{pHX} = \frac{ANC_{pHX} \times M}{N_{pHX}} \quad (4)$$

Όπου:

A_{pHX} η ποσότητα οξέος που χρειάζεται για να επιτευχθεί η τιμή pH=X στο διάλυμα (mL)

ANC_{pHX} η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος (mol/kg)

N_{pHX} η κανονικότητα του διαλύματος οξέος που επιλέχθηκε (mol/L)

M η ξηρή μάζα του δείγματος (g)

Η ικανότητα εξουδετέρωσης βάσης BNC υπολογίστηκε, αντίστοιχα, σύμφωνα με την ποσότητα της βάσης που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε διάλυμα για επίτευξη pH 9-12, σύμφωνα με την παρακάτω Εξίσωση (5):

$$B_{pHX} = \frac{BNC_{pHX} \times M}{N_{pHX}} \quad (5)$$

Όπου:

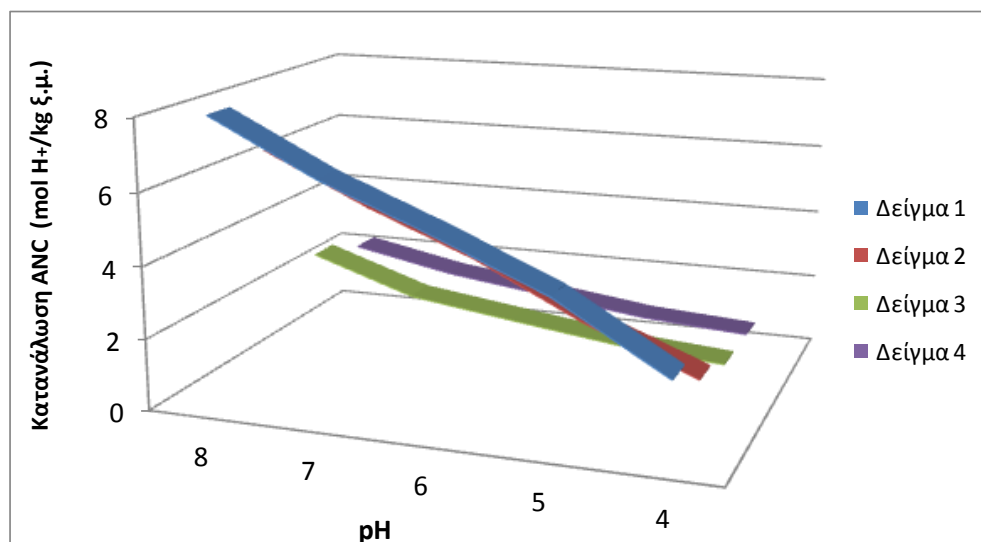
B_{pHX} η ποσότητα βάσης που χρειάζεται για να επιτευχθεί η τιμή pH=X στο διάλυμα (mL)

BNC_{pHX} η ικανότητα εξουδετέρωσης βάσης (mol/kg)

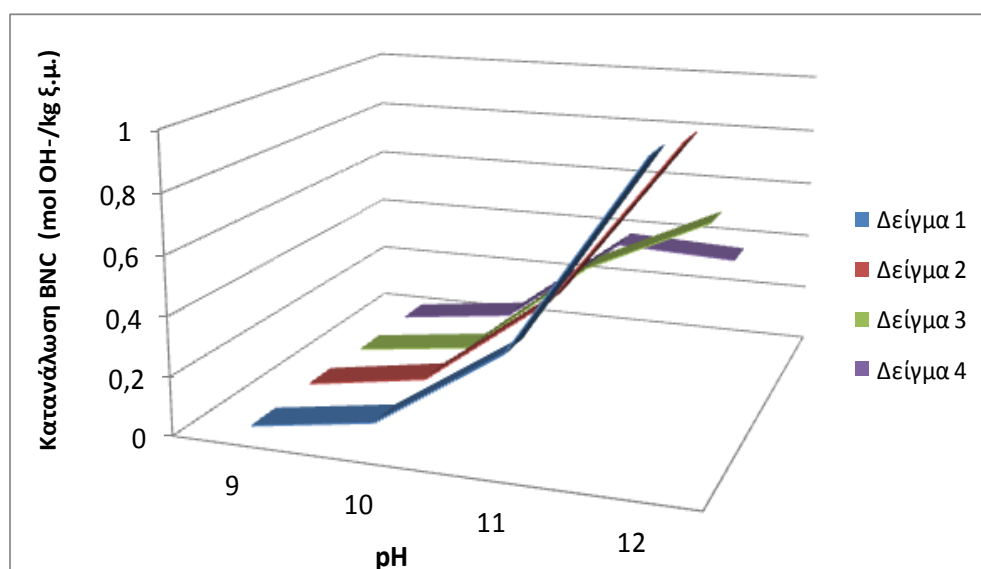
N_{PHX} η κανονικότητα του διαλύματος βάσης που επιλέχθηκε (mol/L)

M η ξηρή μάζα του δείγματος (g)

Στα Διαγράμματα 31 και 32 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι καμπύλες τιτλοδότησης ικανότητας εξουδετέρωσης οξέος ANC και ικανότητας εξουδετέρωσης βάσης BNC για τα τέσσερα δείγματα υπολειμματικής τέφρας (Δείγμα 1-4).



Διάγραμμα 31. Καμπύλη τιτλοδότησης ικανότητας εξουδετέρωσης οξέος ANC (mol/kg) μεθόδου εκχύλισης prCEN/TS 14429.



Διάγραμμα 32. Καμπύλη τιτλοδότησης ικανότητας εξουδετέρωσης βάσης BNC (mol/kg) μεθόδου εκχύλισης prCEN/TS 14429.

Η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος/βάσης συνήθως αναφέρεται σε ένα pH αναφοράς. Στη συγκεκριμένη μελέτη έγινε αναφορά κυρίως στις τιμές pH 4 και 7, όπως και στη δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7341, η οποία γίνεται σε δύο στάδια με ελεγχόμενο pH ίσο με 7 για το πρώτο στάδιο και 4 για το δεύτερο στάδιο έκπλυσης. Έτσι, ανάλογα με την ποσότητα του διαλύματος HNO_3 που απαιτήθηκε για τη διατήρηση του pH, προκύπτει η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος ACN_7 και ACN_4 του δείγματος υπολειμματικής τέφρας, όπου ACN_7 είναι η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος του δείγματος σε $\text{pH} = 7$ (mol/kg ξηράς ουσίας) και ACN_4 η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος του δείγματος σε $\text{pH} = 4$ (mol/kg ξηράς ουσίας), αντίστοιχα.

Η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος (ANC) φαίνεται να αυξάνεται σταδιακά από την τέφρα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο προς την τέφρα με την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος του Δείγματος 1 για pH 7 και pH 4 ήταν $\text{ANC}_7 = 4$ mol/kg και $\text{ANC}_4 = 8$ mol/kg, αντίστοιχα, ενώ για την υπολειμματική τέφρα του Δείγματος 2 ήταν $\text{ANC}_7 = 2,4$ mol/kg και $\text{ANC}_4 = 6,5$ mol/kg. Για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα II, η εξουδετέρωση οξέος ANC για pH 7, του Δείγματος 3 και 4, ήταν $\text{ANC}_7 = 0,88$ mol/kg και $\text{ANC}_7 = 0,8$ mol/kg, αντίστοιχα. Η εξουδετέρωση οξέος ANC για pH 4 για το Δείγμα 3 ήταν $\text{ANC}_4 = 2,7$ mol/kg και για το Δείγμα 4, αντίστοιχα, $\text{ANC}_4 = 2,2$ mol/kg.

Όπως έχει προαναφερθεί, το pH του υγρού έκπλυσης, όπως αυτό διαμορφώνεται από το αρχικό pH του υγρού μέσου και από το στερεό υλικό κατά τη διάρκεια της έκπλυσης, αποτελεί τη βασικότερη παράμετρο που καθορίζει τη συγκέντρωση ενός συστατικού στη υγρή φάση (τελικό υγρό έκπλυσης). Το αρχικό pH του υγρού μέσου έκπλυσης μπορεί να διαφέρει σημαντικά από το pH του υγρού έκπλυσης που προκύπτει στις συνθήκες ισορροπίας, κυρίως όταν η αναλογία υγρού/στερεού είναι μικρή. Στη δοκιμή έκπλυσης prCEN/TS 14429, το pH των δειγμάτων ρυθμίστηκε κατά τη διάρκεια της έκπλυσης, κι έτσι μπόρεσε και μελετήθηκε η επίδραση του pH στην έκπλυση των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας των ιατρικών αποβλήτων που συλλέχθηκαν από τους δύο αποτεφρωτήρες.

Το pH αποτελεί ίσως τη σημαντικότερη παράμετρο που καθορίζει την εκχύλιση και την κινητικότητα των μετάλλων από ένα περιβαλλοντικό δείγμα. Στους ακόλουθους Πίνακες 50-54 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε mg/L, που εξετάστηκαν για τα τέσσερα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας ιατρικών αποβλήτων, σε εννέα διαφορετικές τιμές της κλίμακας pH.

Πίνακας 50. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 4 και pH 5 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).

Δείγμα	pH=4				pH=5			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Cr	5,4985	0,6192	2,6657	6,2454	0,3579	3,0701	1,0028	2,0351
Ni	11,1927	10,6607	14,8986	23,51	3,8344	5,641	12,087	18,0475
Cu	9,8917	2,8628	39,4014	42,9834	0,4754	8,5569	29,9873	32,957
Zn	127,36	79,72	4,207	6,023	34,48	55,94	2,911	5,313
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Cd	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ba	1,2686	0,8496	<0,005	0,0013	0,6887	0,8052	<0,005	<0,005
Hg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Pb	2,945	0,1002	<0,0001	0,1022	<0,0001	2,2936	0,0128	0,0566

Πίνακας 51. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 6 και pH 7 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).

Δείγμα	pH=6				pH=7			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Cr	1,8868	3,7066	0,022	0,003	1,4427	1,336	0,0062	0,0112
Ni	2,9712	4,3557	5,7392	6,771	1,4038	1,4588	2,1886	6,189
Cu	2,7526	6,5883	4,0703	0,6438	1,6171	1,6847	0,0291	4,4499
Zn	57,46	55	1,151	1,151	32,1	28,68	<0,01	1,535
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Cd	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ba	1,1225	1,0763	1,056	0,8146	0,89	0,8881	1,0138	0,9839
Hg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0108	<0,0002
Pb	1,1236	2,3506	<0,0001	<0,0001	0,6849	0,4018	<0,0001	<0,0001

Πίνακας 52. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 8 και pH 9 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).

Δείγμα	pH=8				pH=9			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Cr	0,8675	1,0049	0,0308	0,0175	0,2553	0,2928	<0,005	<0,005
Ni	<0,005	<0,005	0,0536	0,2028	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	0,0894	0,0915	<0,005	<0,005	0,0625	0,068	<0,005	<0,005
Zn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Cd	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ba	1,4764	1,4409	1,5239	1,5081	2,1437	2,3334	<0,005	<0,005
Hg	<0,0002	<0,0002	0,0147	0,0135	<0,0002	0,0078	<0,0002	<0,0002
Pb	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Πίνακας 53. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 10 και pH 11 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).

Δείγμα	pH=10				pH=11			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Cr	0,1092	0,2183	0,0836	0,0615	0,2362	0,5828	0,1454	0,1172
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	0,0857	0,1062	<0,005	<0,005	0,2259	0,3521	0,1613	0,2264
Zn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Cd	<0,0005	0,3902	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ba	6,1021	5,1615	0,0499	0,0744	2,6674	1,2824	0,1780	0,3573
Hg	<0,0002	<0,0002	0,0973	0,0599	<0,0002	<0,0002	0,0763	0,0525
Pb	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,1838	0,1439	0,0055	<0,0001

Πίνακας 54. Συγκεντρώσεις (mg/L) βαρέων μετάλλων στα Δείγματα 1-4 υπολειμματικής τέφρας σε pH 12 (μέθοδος εκχύλισης prCEN/TS 14429).

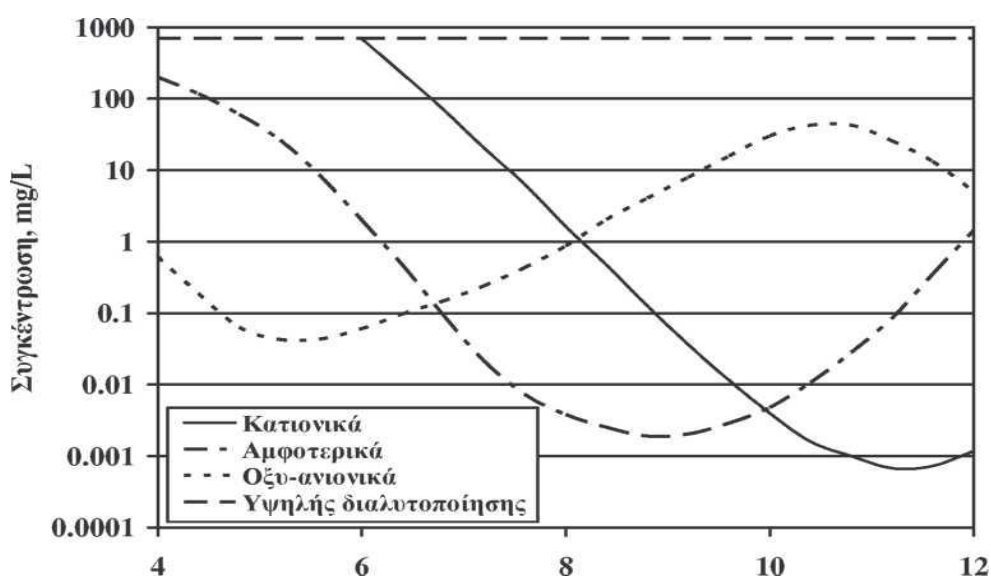
pH=12				
Δείγμα	1	2	3	4
Cr	0,4353	0,8793	0,1825	0,1699
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	0,4638	0,6536	0,5719	0,7923
Zn	1,7480	1,7972	<0,01	0,0127
As	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Cd	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ba	0,7333	0,0805	0,5552	0,5192
Hg	<0,0002	<0,0002	0,0604	0,0442
Pb	1,3611	1,1557	<0,0001	0,0050

Γενικότερα, η μείωση του pH οδηγεί σε αύξηση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκχυλίζονται από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη. Σε υψηλές τιμές pH τα βαρέα μέταλλα ακινητοποιούνται από σουλφίδια και οξείδια, ή εξαιτίας δέσμευσής τους από οργανικές ενώσεις. Γενικά, όταν υλικά, όπως η υπολειμματική τέφρα, αναμιγνύονται με διάλυμα χαμηλού pH, τα πρωτόνια αυτού θα μειώσουν την ικανότητα ουδετεροποίησης, οδηγώντας σε διάλυση ή καταστροφή των ανθρακικών, και έτσι στην απελευθέρωση των βαρέων μετάλλων που ήταν δεσμευμένα με αυτά. Με περαιτέρω μείωση του pH, βαρέα μέταλλα που ήταν προσροφημένα σε οξείδια του μαγγανίου ή του σιδήρου μπορούν επίσης να απελευθερωθούν από την υπολειμματική τέφρα και να βρεθούν στο εκχύλισμα. Επίσης, όταν η τιμή του pH παραμένει κάτω από 2, εάν η κατάσταση του μέσου εκχύλισης είναι κατάλληλη για την οξείδωση των σουλφιδίων, τα βαρέα μέταλλα που ήταν δεσμευμένα σε αυτά θα απελευθερωθούν. Συμπεραίνεται λοιπόν, πως το δυναμικό εκχυλισιμότητας των βαρέων μετάλλων καθορίζεται από το pH του εκάστοτε απόβλητου (Van der Sloot A.H. et al., 2001).

Από τους πίνακες συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων που ανιχνεύτηκαν στα εκχυλίσματα της τέφρας στα εννέα διαφορετικά pH που εξετάστηκαν, προκύπτει ότι διαφορετικά βαρέα μέταλλα υπάρχουν στα εκχυλίσματα χαμηλού pH, από τα εκχυλίσματα υψηλότερου τελικού pH. Στα εκπλύματα των δειγμάτων για pH ίσο με 4, ανιχνεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις τα βαρέα

μέταλλα Cr, Ni, Cu, Zn, Pb και σε χαμηλότερες το Ba. Κάτω από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής είναι τα βαρέα μέταλλα Cd, Hg και As. Στα εκπλύματα του pH 5 ανιχνεύτηκαν τα ίδια μέταλλα με αυτά των δειγμάτων με τελικό pH 4, με τα μόνα που δεν ανιχνεύτηκαν να είναι τα μέταλλα Cd, Hg και As. Στο pH 6 μεγάλη εκπλυσιμότητα παρουσιάζουν επίσης τα μέταλλα Cr, Ni, Cu, Zn, και Ba. Το Pb ανιχνεύτηκε μόνο στα Δείγματα 1 και 2 του Αποτεφρωτήρα I, ενώ δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου στα εκχυλίσματα Cd, Hg και As. Στα εκχυλίσματα τέφρας με pH 7 εμφανίζεται παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των δειγμάτων με pH ίσο με 6, με τη μόνη διαφορά ότι στο Δείγμα 3 ανιχνεύεται μια μικρή συγκέντρωση Hg. Σε pH 8 εκχυλίστηκαν σε όλα τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας, μέταλλα όπως το Cr και το Ba. Το μέταλλο Cu ανιχνεύτηκε μόνο στα Δείγματα 1 και 2, ενώ το Ni και ο Hg μόνο στα Δείγματα 3 και 4 του Αποτεφρωτήρα II. Κάτω από τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής ήταν τα μέταλλα Zn, Cd, Pb και As. Στις τιμές pH 9 και 10, τα περισσότερα βαρέα μέταλλα κυμαίνονταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής, με τα μόνα που ανιχνεύτηκαν να είναι το Cr, Ba, Cu και Hg. Στα δείγματα που είχαν ρυθμιστεί στις υψηλότερες τιμές pH 11 και 12 παρατηρήθηκε γενικά χαμηλή εκπλυσιμότητα των περισσότερων μετάλλων, με ανιχνεύσιμα τα μέταλλα Cr, Cu, Ba, Zn, Hg και Pb.

Οι Kosson et al. (2002) διακρίνουν τα συστατικά ανάλογα με τη διαλυτότητά τους κατά την έκπλυση συναρτήσει του pH του διαλύματος σε κατιονικά, αμφοτερικά, οξυανιονικά και υψηλής διαλυτότητας. Στο Διάγραμμα 33 παρουσιάζονται οι κατηγορίες συστατικών ανάλογα με τη συγκέντρωση που παρουσιάζουν στο υγρό έκπλυσης κατά την έκπλυση σε διαφορετικές τιμές pH (Kosson et al., 2002).

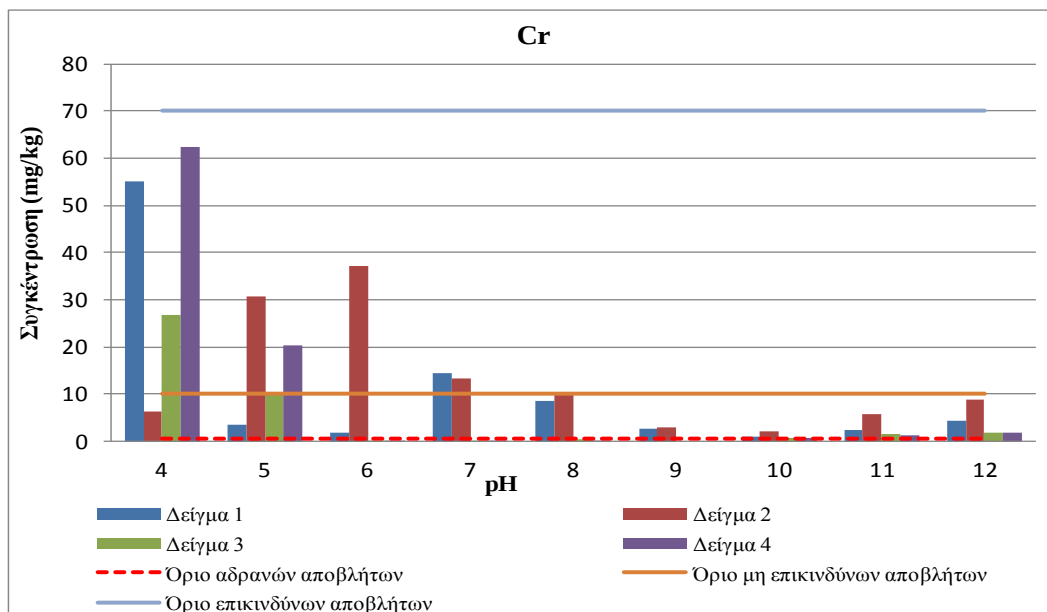


Διάγραμμα 33. Κατηγορίες συστατικών ανάλογα με τη συγκέντρωση που παρουσιάζουν στο υγρό έκπλυσης κατά την έκπλυση σε διαφορετικές τιμές pH (Kosson et al., 2002).

Όπως εξάλλου παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 33, η διαλυτότητα των κατιονικών συστατικών μειώνεται με αύξηση του pH, παρουσιάζοντας την χαμηλότερη διαλυτότητα σε υψηλές τιμές pH. Τα αμφοτερικά συστατικά παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα σε χαμηλές και υψηλές τιμές pH, ενώ στην ουδέτερη περιοχή pH έχουν την χαμηλότερη διαλυτότητα. Τα οξυανιονικά συστατικά έχουν σχετικά μικρή διαλυτότητα σε τιμές $\text{pH} < 6$, ενώ η διαλυτότητά τους αυξάνεται σε περιοχές του pH μεταξύ 6 και 12. Η διαλυτότητα των συστατικών υψηλής διαλυτότητας δεν επηρεάζεται από το pH του διαλύματος. Τα συστατικά αυτά εμφανίζονται στην υγρή φάση σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ανεξάρτητα από το pH του υγρού μέσου.

Μελέτη έκπλυσης δύο δειγμάτων τέφρας που έγινε από τους Zandi M. and Russell N.V. (2007) έδειξε ότι κατιονική συμπεριφορά παρουσίασαν τα συστατικά Mg, Mn και Ni, ενώ αμφοτερική συμπεριφορά παρουσίασαν ο Zn και το Cd. Επίσης, σε μελέτη του Kim A.G. (2006) τα συστατικά που παρουσίασαν υψηλή αποδέσμευση από την τέφρα σε $\text{pH} < 5$ περιελάμβαναν Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb και Zn, ενώ τα συστατικά As, Sb και Se παρουσίασαν σχετικά υψηλή αποδέσμευση σε υψηλές τιμές pH. Ωστόσο, εκτός από τη διαλυτότητα, το pH μπορεί να επηρεάσει και τους υπόλοιπους μηχανισμούς που καθορίζουν την αποδέσμευση των συστατικών, όπως είναι οι μηχανισμοί προσρόφησης/ εκρόφησης, καθώς και οι μηχανισμοί διαλυτοποίησης των χουμικών οξέων.

Στα Διαγράμματα 34-40, που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι τιμές συγκέντρωσης των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων σε κάθε αντίστοιχη τιμή pH, καθώς και οι οριακές τιμές χαρακτηρισμού των στερεών αποβλήτων της απόφασης 2000/33/EK για τα αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα για λόγο $\text{L/S}=10 \text{ L/kg}$, σχετικά με τα βαρέα μέταλλα σε εδάφη. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών στα υγρά έκπλυσης της δοκιμής prCEN/TS 14429 μετατράπηκαν σε mg/kg ξηρού δείγματος με σκοπό τη σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες οριακές τιμές της απόφασης 2003/33/EK (ΕΚ, 2002) για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, καθώς και για τη μελέτη της διαθεσιμότητας για έκπλυση του κάθε συστατικού που περιέχεται στα στερεά δείγματα



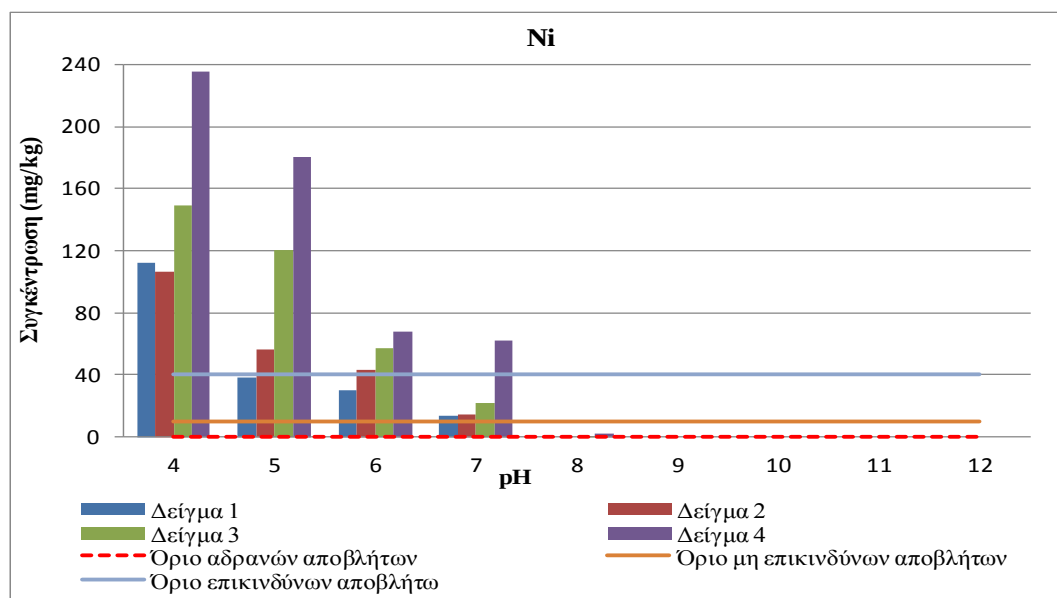
Διάγραμμα 34. Συγκέντρωση Cr σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.

Η αποδέσμευση Cr κατά την έκπλυση της τέφρας με την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών έχει επιβεβαιωθεί από πολλές μελέτες, βάσει των οποίων το Cr αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς ρύπους προτεραιότητας που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη διαχείριση της τέφρας. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 34, οι σχετικά χαμηλές τιμές pH των υγρών έκπλυσης είχαν ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη αποδέσμευση Cr από τα στερεά δείγματα στην υδατική φάση. Το Cr στα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας παρουσιάζει κατιονικό χαρακτήρα, δηλαδή η διαλυτότητά του μειώνεται με αύξηση του pH, παρουσιάζοντας την χαμηλότερη διαλυτότητα σε υψηλές τιμές pH. Το μεγαλύτερο μέρος του Cr που περιέχεται στην τέφρα βρίσκεται στη μορφή του τρισθενούς χρωμίου Cr^{3+} , ενώ ένα μικρότερο ποσοστό βρίσκεται στην εξασθενή μορφή Cr^{6+} . Τα αποτελέσματα αποδέσμευσης του Cr για τις δοκιμές έκπλυσης που εφαρμόστηκαν αναφέρονται στο ολικό χρώμιο που ανιχνεύτηκε στα υγρά έκπλυσης των δειγμάτων. Ο βαθμός μεταφοράς του Cr από τη στερεή στην υγρή φάση εξαρτάται από την οξειδωτική του κατάσταση καθώς και από την κατανομή του στις διάφορες φάσεις της τέφρας. Η οξείδωση του τρισθενούς Cr που περιέχεται στην τέφρα σε εξασθενές, μπορεί να συνεισφέρει στη μεταφορά Cr από τη στερεή στην υγρή φάση.

Οι Quina M.J. et al. (2009) αναφέρουν ότι σε αλκαλικό pH και παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων θειικών ανιόντων, η συγκέντρωση του Cr δεν ελέγχεται από το μηχανισμό προσρόφησης, λόγω παρεμπόδισης του μηχανισμού προσρόφησης των ιόντων CrO_4^{2-} από τα θειικά ανιόντα. Επίσης, οι ίδιοι μελετητές προτείνουν ότι το BaCrO_4 και η στερεή φάση $\text{Ba}(\text{S,Cr})\text{O}_4$ έχουν σχετικά χαμηλή διαλυτότητα και γρήγορη κινητική προσρόφησης/διάλυσης που μπορεί να οδηγήσουν στον έλεγχο της μεταφοράς του εξασθενούς Cr στην υδατική φάση. Η

μείωση της συγκέντρωσης του Cr σε υψηλές τιμές pH μπορεί να οφείλεται στην ενσωμάτωσή του σε μέταλλα χαμηλής διαλυτότητας. Επιπλέον, η στερεή φάση $Ba(S, Cr)O_4$ ενδέχεται να παίζει ρόλο στη διαλυτότητα του Cr σε υψηλά pH. Στη μελέτη υπολειμματικής τέφρας αστικών αποβλήτων οι Zhang et al. (2008a), κατέδειξαν το Cr_2O_3 ως τη στερεή φάση που ελέγχει τη διαλυτότητα του Cr σε τιμές pH 7-12. Η ίδια μελέτη έδειξε ότι για τιμές pH 3-7, η επιφανειακή συμπλοκοποίηση παίζει σημαντικό ρόλο στην εκχυλισιμότητα του Cr. Οι παράγοντες που μπορεί να επηρέασαν την αποδέσμευση Cr από τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας που μελετήθηκαν είναι δύσκολο να προσδιορισθούν. Ωστόσο, η υψηλή διαλυτότητα του Cr σε σχετικά χαμηλές τιμές pH θεωρείται ότι είναι ο βασικότερος παράγοντας αποδέσμευσής του.

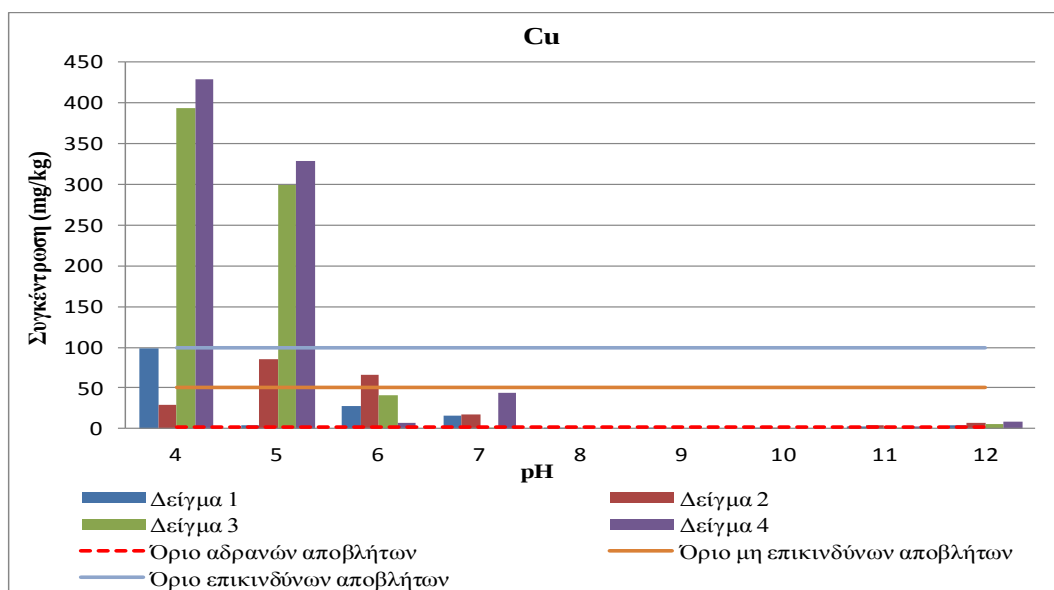
Από το Διάγραμμα 34 παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου υπερβαίνουν τα όρια σχετικά με τα εκχυλίσματα των αδρανών στερεών αποβλήτων για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα Ι σε όλες τις τιμές pH, ενώ στα pH 4 και 7 το Δείγμα 1, ξεπερνά και το όριο των μη επικινδύνων αποβλήτων. Το Δείγμα 2 εμφανίζει τις περισσότερες τιμές pH όπου η συγκέντρωση χρωμίου ξεπερνά τα όρια μη επικινδύνων αποβλήτων (pH 5, 6, 7 και 8). Για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, το όριο αδρανών αποβλήτων των 0,5 mg/L, ξεπερνιέται στα εκπλύματα τέφρας με τιμές pH μεγαλύτερες του 10, ενώ το όριο των μη επικινδύνων αποβλήτων σε τιμές pH πιο όξινες (pH 4 και 5).



Διάγραμμα 35. Συγκέντρωση Ni σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.

Το χαμηλό pH που είχαν τα υγρά έκπλυσης των δειγμάτων για τιμές τελικού pH 4 έως και 7, λόγω της προσθήκης νιτρικού οξέος είχαν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά συγκεκριμένων συστατικών όπως Ni, Cu και Zn, στην υγρή φάση, λόγω της κατιονικής τους συμπεριφοράς. Από

τα παραπάνω είναι εμφανές ότι το pH του υγρού έκπλυσης είναι ο βασικότερος παράγοντας που ελέγχει τη μεταφορά του νικελίου, του χαλκού και του ψευδαργύρου από το στερεό δείγμα της υπολειμματικής τέφρας στην υγρή φάση. Σε χαμηλές τιμές pH, οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του οργανικού υλικού, των αργιλικών σωματιδίων και των οξειδίων του σιδήρου μειώνονται, ενώ όταν αυξάνεται το pH και γίνεται αλκαλικό, αυξάνονται οι αρνητικά φορτισμένες θέσεις στην επιφάνεια του ιζήματος, οπότε ενεργοποιούνται θέσεις για την προσρόφηση των μετάλλων με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητά τους στο διάλυμα.



Διάγραμμα 36. Συγκέντρωση Cu σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.

Όπως προκύπτει και από τα παραπάνω Διαγράμματα 35 και 36, παρατηρείται έντονη η παρουσία αρχικά του χαλκού και έπειτα του νικελίου στην υπό εξέταση υπολειμματική τέφρα. Η συγκέντρωση του Ni στα εκχυλίσματα με pH 5, 6 και 7 του Δείγματος 1, ξεπερνά το Όριο των μη επικινδύνων αποβλήτων που θέτει η νομοθεσία στα 10mg Ni/L εκχυλίσματος, ενώ στη χαμηλότερη τιμή pH 4, η συγκέντρωσή του υπερβαίνει και το όριο των επικινδύνων αποβλήτων. Στο Δείγμα 2, Δείγμα 3 και Δείγμα 4 τα εκπλύματα τέφρας με τιμές pH 4, 5 και 6, υπερβαίνουν κατά πολύ τα Όρια διάθεσης επικινδύνων αποβλήτων. Το Όριο διάθεσης των μη επικινδύνων αποβλήτων, ξεπερνιέται επίσης στις συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων με τελικό pH 7, των Δείγματα 2 και 3, καθώς και των αδρανών στο pH 8.

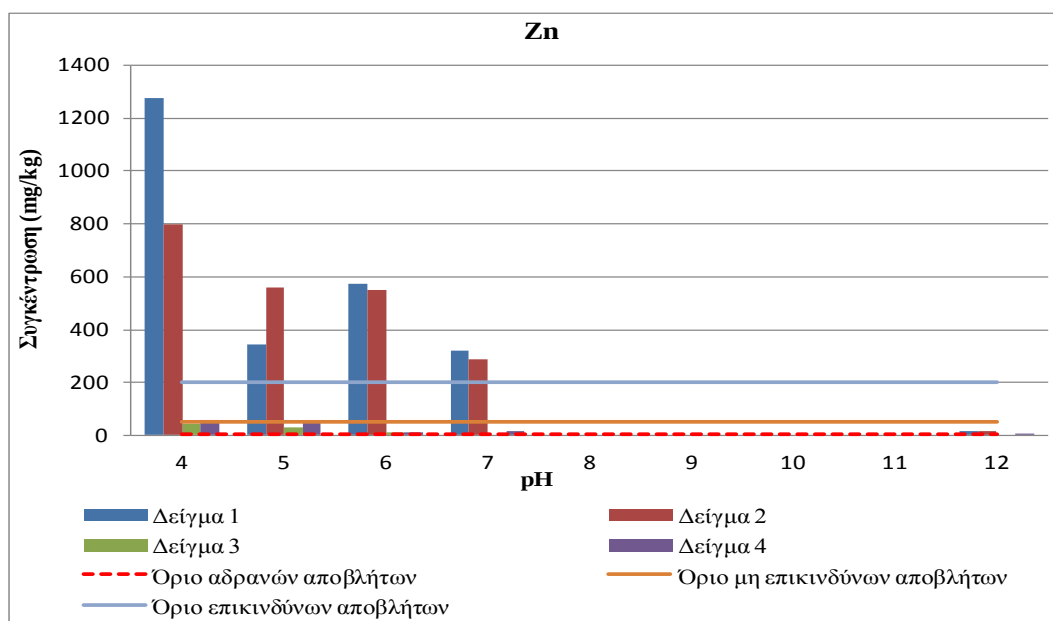
Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του χαλκού που ανιχνεύτηκαν στα εκπλύματα της δοκιμής prCEN/TS 14429, στις περισσότερες τιμές pH των δειγμάτων τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι, υπερβαίνεται το Όριο διάθεσης των αδρανών αποβλήτων. Στα εκχυλίσματα με τελικό pH 4,5 και

6, των Δειγμάτων 1 και 2, οι τιμές του χαλκού υπερβαίνουν και το όριο των μη επικινδύνων αποβλήτων. Στο Δείγμα 3 σε χαμηλές τιμές pH ίσες με 4 και 5, ανιχνεύτηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού, 394,014 και 299,873 mg/kg, αντίστοιχα, οι οποίες υπερβαίνουν κατά πολύ το όριο των 100 mg/kg που θέτει η νομοθεσία ως όριο διάθεσης επικινδύνων αποβλήτων. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασε και το Δείγμα 4 του Αποτεφρωτήρα II, στο οποίο και μετρήθηκε η υψηλότερη τιμή χαλκού ανάμεσα σε όλα τα εκχυλίσματα (429,834 mg/kg) στο pH 4.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα δύο αυτά μέταλλα χαρακτηρίζονται ως λιθοφιλικά και επομένως στις θερμοκρασίες καύσης που συχνά χρησιμοποιούνται στην αποτέφρωση νοσοκομειακών αποβλήτων, δεν είναι ικανά να σχηματίσουν ενώσεις σε μορφή αερίων. Ο χαλκός παρουσιάζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα λόγω κυρίως των επιφανειακών συμπλόκων που δημιουργεί με τα υδροξείδια άλλων μετάλλων, όπως του σιδήρου και του αλουμινίου. Γενικά, ο χαλκός είναι ένα βαρύ μέταλλο που δημιουργεί πληθώρα συμπλόκων όπως σουλφίδια, θειικά άλατα, ανθρακικά κτλ.

Σε μελέτη υπολειμματικής τέφρας οι Zhang et al. (2008a), τόνισαν ότι για να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά του νικελίου στην εκχύλιση σε διαφορετικές τιμές pH, πρέπει να λάβουμε υπόψη μας τους μηχανισμούς καταβύθισης/ διαλυτοποίησης και επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι η διαλυτοποίηση του Ni σε τιμές pH 7-14 ελέγχεται κυρίως από το $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ενώ στις τιμές pH 6-9, κύριο ρόλο στην απορρόφηση του νικελίου παίζουν τα συστατικά $\text{Fe}(\text{OH})\text{Ni}^+$ και $\text{Fe}(\text{OH})\text{Ni}^+$. Επίσης, σε μελέτη υπολειμματικής τέφρας, οι Dijkstra et al. (2006), απέδειξαν ότι στη κλίμακα pH 4-8, η εκχύλιση του νικελίου ενδέχεται να αυξάνεται λόγω της αργής εκρόφησης, ενώ στις τιμές pH 10-12, το $\text{Ni}(\text{OH})_2$ είναι η φάση που ελέγχει την εκχύλισή του.

Για να εξηγήσουν την εκχυλιστική συμπεριφορά του χαλκού, στη μελέτη τους οι Zhang et al. (2008a), έδειξαν ότι σε τιμές pH 5-7 η φάση $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ είναι αυτή που ελέγχει την εκχύλιση, ενώ σε τιμές pH ανώτερες του 7 ελέγχεται κυρίως από το CuO. Σύμφωνα με την ίδια μελέτη το μοντέλο συμπεριφοράς του χαλκού ελέγχεται κυρίως από μηχανισμούς καταβύθισης και διαλυτοποίησης, ενώ η επιφανειακή συμπλοκοποίηση του χαλκού με οξείδια του Fe και του Al φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας κατά τους Dijkstra et al. (2006).

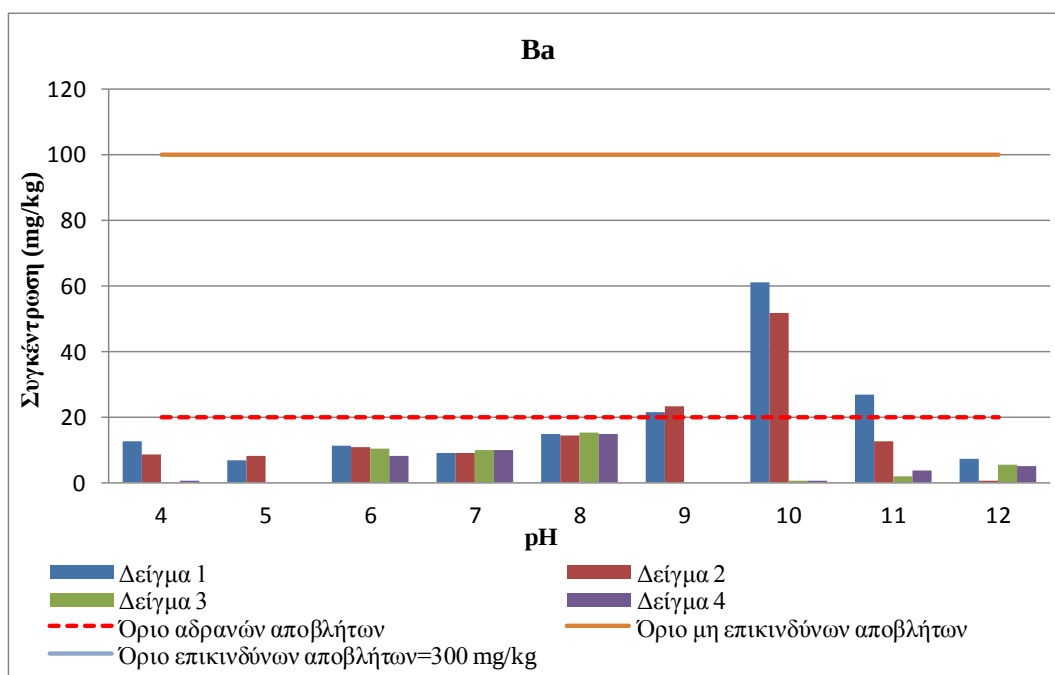


Διάγραμμα 37. Συγκέντρωση Zn σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.

Στο Διάγραμμα 37 παρουσιάζεται συγκέντρωση του ψευδαργύρου από τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας που εξετάστηκαν. Κατά την έκπλυση των δειγμάτων με τη δοκιμή prCEN/TS 14429, ο Zn παρουσίασε μηδαμινή αποδέσμευση σε υψηλές τιμές pH, καθώς η ποσότητα Zn που περνούσε στην υγρή φάση ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής. Ωστόσο, σε τιμές pH μικρότερες από 7, η αποδέσμευση του Zn αυξανόταν απότομα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που ελέγχουν την αποδέσμευση του Zn. Σε μελέτη διαπιστώθηκε ότι η αποδέσμευση του Zn ελέγχεται από την υδρόλυση άμορφου $Zn_5(OH)_8Cl_2$ για τιμές pH που κυμαίνονται μεταξύ 6 και 8, ενώ για τιμές του pH πάνω από 8, από την ύπαρξη ορυκτού οξειδίου του ψευδαργύρου (Van der Bruggen B. et al., 1998). Στη μελέτη τους οι Eighmy T.T. et al. (1995) κατέδειξαν ότι η εκχυλιστική συμπεριφορά του ψευδαργύρου ελέγχεται από το $ZnCO_3$ σε τιμές pH 5-10 και από το $ZnSiO_3$ σε χαμηλότερες τιμές (3-5). Πολλές μελέτες σε δείγματα υπολειμματικής τέφρας, για την μοντελοποίηση της συμπεριφοράς του Zn, έδειξαν ότι κύριο ρόλο σε μεγάλη κλίμακα pH παίζει η επιφανειακή συμπλοκοποίηση (Meima and Comans, 1998; Dijkstra et al., 2006; Zhang et al., 2008a). Τα συστατικά που ελέγχουν την εκχυλιστική συμπεριφορά του Zn στα εκπλύματα είναι ο $ZnSiO_4$, το ZnO , ενώ σε τιμές pH 5-8 ο ψευδάργυρος καθιζάνει κυρίως ως $ZnCO_3$.

Η συγκέντρωση του Zn στα εκχυλίσματα, με pH μικρότερο του 7, των δειγμάτων του Αποτεφρωτήρα Ι είναι ιδιαίτερα υψηλή και ξεπερνά σε πολλά δείγματα τα όρια διάθεσης αποβλήτων που θέτει η νομοθεσία. Στο Δείγμα 1 στο εκχύλισμα τέφρας τελικού pH 4, ανιχνεύεται η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης ψευδαργύρου από όλα τα δείγματα που

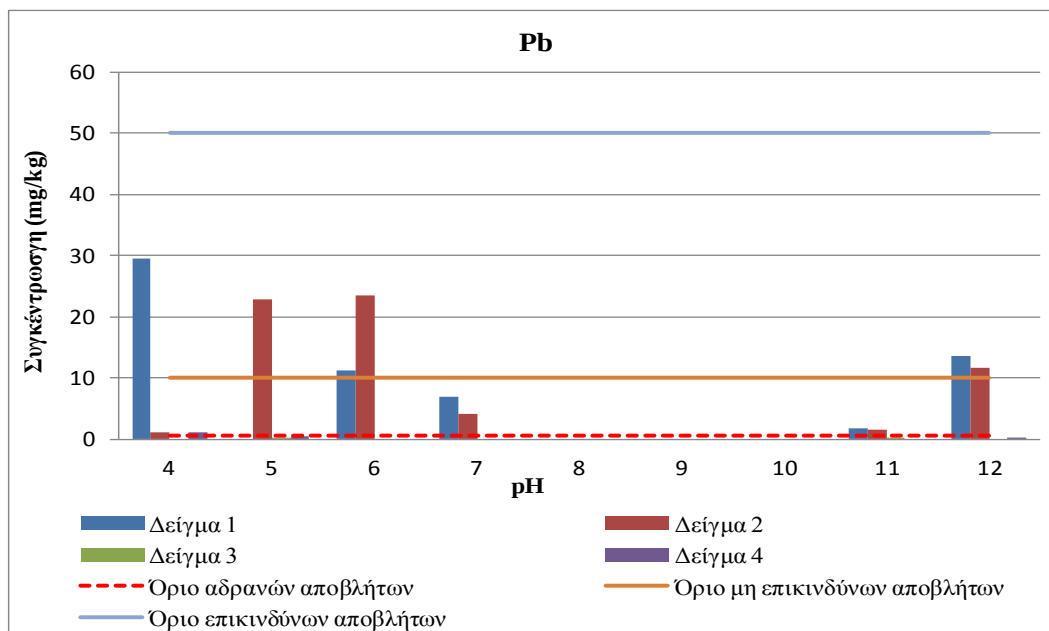
μελετήθηκαν, με τιμή 1273,6 mg/kg, η οποία υπερβαίνει το Όριο διάθεσης επικινδύνων αποβλήτων. Οι τιμές συγκέντρωσης στα εκχυλίσματα pH 5, 6 και 7 του ίδιου δείγματος ξεπερνούν επίσης τα όρια επικινδύνων αποβλήτων που θέτει η νομοθεσία. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και το Δείγμα 2 του ίδιου αποτεφρωτήρα, με την συγκέντρωση των εκπλυμάτων 4, 5, 6 και 7, με συγκεντρώσεις 797,2 ; 559,4 και 550 mg/kg, αντίστοιχα, να υπερβαίνουν τα όρια της νομοθεσίας για τα επικίνδυνα απόβλητα. Στον Αποτεφρωτήρα II, η μεταφορά του ψευδαργύρου από την στερεή φάση της υπολειμματικής τέφρας στο υγρό διάλυμα, είναι πολύ μικρότερη, αν και ξεπερνά στις χαμηλές τιμές pH τα όρια διάθεσης αδρανών και μη επικινδύνων αποβλήτων, με τις υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης να ανιχνεύονται στο Δείγμα 4 στην κλίμακα pH 4-5, και να ξεπερνούν το όριο των 50 mg/kg των μη επικινδύνων αποβλήτων. Η μεγάλη διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων των δύο αποτεφρωτήρων είναι αναμενόμενη, μιας και η αρχική συγκέντρωσή τους στο ξηρό δείγμα της υπολειμματικής τέφρας επίσης έχει μεγάλη διαφορά. Στα Δείγματα 1 και 2 η αρχική συγκέντρωση ήταν 1930 και 2170 mg/kg, αντίστοιχα, ενώ στον Αποτεφρωτήρα II οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ήταν 240 και 260 mg/kg. Τα ποσοστά εκχυλισιμότητας του ψευδαργύρου, σε σχέση με τον χαλκό, είναι υψηλότερα καθώς το νιτρικό οξύ μπορεί και διαλυτοποιεί εκτός από την ασταθή οργανική φάση, και άλλες γεωχημικές φάσεις στις οποίες βρίσκεται προσροφημένος ο ψευδάργυρος, όπως τα ανθρακικά και τα οξείδια του σιδήρου. Ο ψευδάργυρος, παρουσιάζεται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση, μέχρι και δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή του χρωμίου, και αυτό διότι σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα κυρίως με τα θειικά ιόντα και δευτερευόντως με τα νιτρικά και τα χλωριούχα ιόντα.



Διάγραμμα 38. Συγκέντρωση Ba σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.

Η αποδέσμευση του Ba από τα δύο δείγματα του Αποτεφρωτήρα Ι κατά την εφαρμογή της δοκιμής prCEN/TS 14429, παρουσίασε σχετικά μικρές διαφορές από την αποδέσμευση που παρατηρήθηκε στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ. Οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης για το βάριο ανιχνεύθηκαν στο Δείγμα 1 στο τελικό pH 10 με τιμή 61,021 mg/kg και στο Δείγμα 2 πάλι στην ίδια τιμή pH ίση με 10 (51,615 mg/kg). Όπως φαίνεται και από το αντίστοιχο Διάγραμμα 38, οι τιμές συγκέντρωσης του βαρίου σε pH κοντά στην ουδέτερη ζώνη, για τιμές 9, 10 και 11, υπερβαίνουν το όριο διάθεσης αδρανών αποβλήτων για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα Ι. Αντίστοιχα, για τα δείγματα 3 και 4 οι υψηλότερες τιμές βαρίου μετρήθηκαν στην τιμή pH 8 και ήταν ίσες με 15,239 και 15,081 mg/kg. Όλες οι τιμές συγκέντρωσης Ba για τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, είναι κάτω από τα Όριο διάθεσης αδρανών αποβλήτων που θέτει η νομοθεσία.

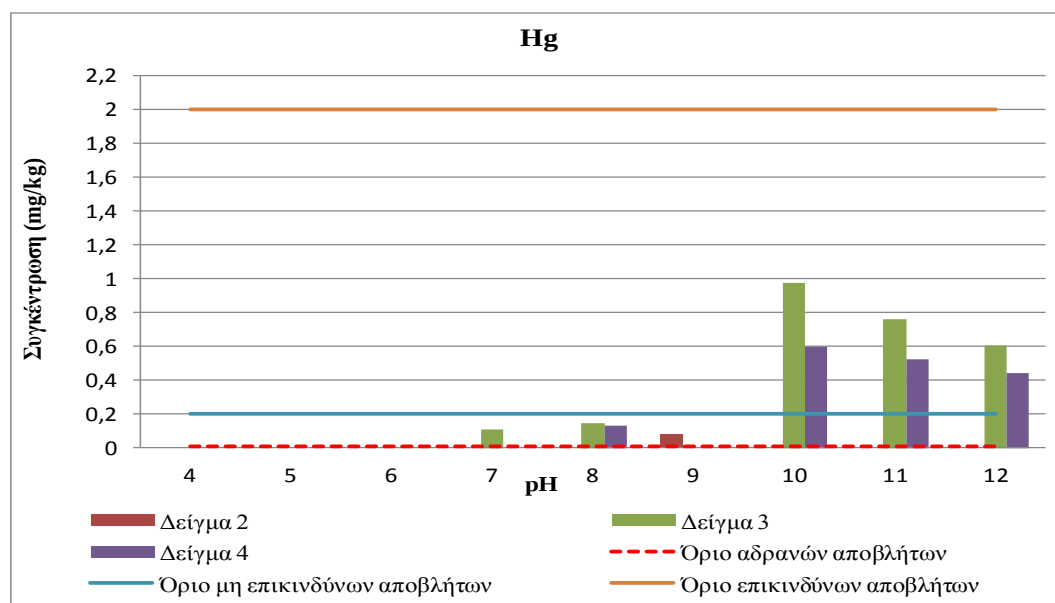
Παρατηρώντας και το Διάγραμμα 38, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι μέρος του Ba περιέχεται στην υπολειμματική τέφρα σε φάση που είναι άμεσα διαλυτή ανεξάρτητα από το pH του υγρού που έρχεται σε επαφή με το στερεό δείγμα. Οι Landsberger et al. (1995) από μελέτη εκλεκτικής έκπλυσης που εφάρμοσαν σε δείγματα τέφρας διαπίστωσαν ότι το ποσοστό του άμεσα διαλυτού Ba που περνούσε από το στερεό δείγμα στην υδατική φάση αντιπροσώπευε το 1,37 % της συνολικής του ποσότητας που περιεχόταν στην τέφρα. Επίσης, ένα ποσοστό 3,6 % που ήταν δεσμευμένο σε ανθρακικές ενώσεις και σε οξείδια της επιφάνειας των σωματιδίων της τέφρας μπορούσε να εισέλθει στην υδατική φάση κατά την έκπλυση σε όξινες συνθήκες.



Διάγραμμα 39. Συγκέντρωση Pb σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.

Στο Διάγραμμα 39 παρουσιάζεται συγκέντρωση του μολύβδου στα εκχυλίσματα των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας που εξετάστηκαν. Κατά την έκπλυση των δειγμάτων με τη δοκιμή prCEN/TS 14429, ο Pb παρουσίασε αργή αποδέσμευση σε μέσες τιμές pH, καθώς η ποσότητα του μολύβδου που περνούσε στην υγρή φάση ήταν σχεδόν μηδαμινή για όλα τα δείγματα. Ωστόσο, σε τιμές pH μικρότερες από 7 και ανώτερες του 11, η αποδέσμευσή του αυξάνεται. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει τον αμφοτερικό χαρακτήρα του μολύβδου, δηλαδή ότι ανήκει στα συστατικά που παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα σε χαμηλές και υψηλές τιμές pH, ενώ στην ουδέτερη περιοχή pH έχουν την χαμηλότερη διαλυτότητα.

Η εκχύλιση του μολύβδου από την τέφρα, σύμφωνα με μελετητές, ελέγχεται από το $Pb_2(CO)_3Cl_2$ σε τιμές pH 4-6, το $PbClOH$ στην κλίμακα pH 6-12 και από το $Pb_4(OH)_6SO_4$ σε τιμές pH > 12 (Geysen et al., 2004). Θα πρέπει να τονισθεί ότι η εκχυλιστική συμπεριφορά του Pb μπορεί επίσης να επηρεάζεται από διεργασίες προσρόφησης, κάνοντας το στοιχείο αυτό να αναφέρεται σε ορισμένες μελέτες ως ελεγχόμενο στοιχείο προσρόφησης/συμπλοκοποίησης (Hyks et al., 2009). Υπάρχει πολύ μικρή εκχύλιση μολύβδου, κατά την εφαρμογή της prCEN/TS 14429, στα εκχυλίσματα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα II. Αυτό ενδέχεται να οφείλεται στην απουσία μολύβδου στην τέφρα, και πράγματι στα Δείγματα 3 και 4 η αρχική συγκέντρωση επί ξηρής μάζας ήταν 28 και 68 mg/kg, αντίστοιχα, σε αντίθεση με τον Αποτεφρωτήρα I όπου κατά μέσο όρο τα δείγματα περιείχαν 905 mg/kg. Τα εκχυλίσματα του Αποτεφρωτήρα I κυμαίνονται στις περισσότερες περιπτώσεις πάνω από το όριο διάθεσης αδρανών αποβλήτων, ενώ τρία εκχυλίσματα τέφρας του Δείγματος 1 και Δείγματος 2, σε τιμές pH κοντά στο 4 και στο βασικό pH 12, ξεπερνούν το όριο διάθεσης μη επικινδύνων αποβλήτων.



Διάγραμμα 40. Συγκέντρωση Hg σύμφωνα με τη prCEN/TS 14429 και σύγκριση με τα όρια διάθεσης εκχυλισμάτων στερεών αποβλήτων με λόγο L/S=10 L/kg.

Η εκχύλιση του υδραργύρου στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι είναι μηδαμινή, αλλά ανιχνεύεται στα περισσότερα δείγματα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, και μάλιστα ξεπερνώντας το όριο των αδρανών αποβλήτων σε όλα. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 40, οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου σε τιμές pH μικρότερες του 7 είναι μη ανιχνεύσιμες από το όργανο της αναλυτικής τεχνικής. Παρατηρούμε όμως ότι η εκχυλιστική συμπεριφορά του αλλάζει σε τιμές pH μεγαλύτερες του 7, εμφανίζοντας μεγάλη διαλυτότητα και αυξάνοντας την μεταφορά του υδραργύρου από την στερεή στην υγρή φάση. Συνεπώς, ο υδράργυρος μπορεί να συμπεριληφθεί στα οξυανιονικά συστατικά για τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας.

Οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης εμφανίζονται στη κλίμακα pH 10-12. Το Δείγμα 3 παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση Hg σε όλα τα pH έκπλυσης, με μέγιστη συγκέντρωση στο pH 10 ίση με 0,973 mg/kg. Η συγκέντρωση του υδραργύρου μειωνόταν σταδιακά με αύξηση του pH παρουσιάζοντας την ελάχιστη τιμή (0,604 mg/kg) στην υψηλότερη τιμή pH 12. Παρόμοια συμπεριφορά εμφάνισε και το Δείγμα 4, με τη συγκέντρωση του υδραργύρου να μειώνεται από 0,599 mg/kg, του δείγματος εκχύλισης με pH 10, για να λάβει την χαμηλότερη τιμή στο pH 12 (0,442 mg/kg). Όλες οι τιμές συγκέντρωσης υδραργύρου που μετρήθηκαν για τα Δείγματα 3 και 4 στη κλίμακα pH 10-12 υπερβαίνουν το Όριο διάθεσης μη επικινδύνων αποβλήτων που θέτει η νομοθεσία.

7.6.4 Σύγκριση των μεθόδων έκπλυσης

Βασικός σκοπός της σύγκρισης των διάφορων δοκιμών έκπλυσης είναι η διερεύνηση του βαθμού στον οποίο παράγοντες όπως το pH, η αναλογία υγρού στερεού L/S, καθώς και τα στάδια έκπλυσης επηρεάζουν την αποδέσμευση των συστατικών από τα στερεά δείγματα. Η μελέτη της χημικής τοξικότητας των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας αφορά στη διερεύνηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υγρών έκπλυσης που λαμβάνονταν από τις δοκιμές έκπλυσης. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης εκφράζονται ως συγκέντρωση ενός συστατικού σε mg/L ή ως συνολική αποδέσμευση του συστατικού σε mg/kg στερεού δείγματος. Ο τρόπος με τον οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εξαρτάται από τον σκοπό της μελέτης, όπως για παράδειγμα διερεύνηση της διαλυτότητας του συστατικού, σύγκριση με αντίστοιχες οριακές τιμές της νομοθεσίας και διερεύνηση του βαθμού διαθεσιμότητας του συστατικού για έκπλυση.

Για να είναι δυνατή η σύγκριση των μεθόδων έκπλυσης, οι συγκεντρώσεις των συστατικών που ανιχνεύτηκαν στα υγρά έκπλυσης των δοκιμών μετατράπηκαν σε mg συστατικού ανά kg δείγματος. Έτσι, δημιουργείται μια κοινή βάση σύγκρισης (μάζα συστατικού ανά μάζα δείγματος, mg/kg), καθώς οι δοκιμές έκπλυσης έγιναν σε διαφορετικές αναλογίες υγρού/στερεού (L/S). Η συγκέντρωση ενός συστατικού εκφρασμένη ως mg/kg αναφέρεται και ως αθροιστική μάζα ή συνολική αποδέσμευση, καθώς εκφράζει την ποσότητα του συστατικού

που μεταφέρεται από τη στερεή στην υγρή φάση, κατά την εφαρμογή μιας συγκεκριμένης δοκιμής έκπλυσης, ανά μονάδα μάζας του στερεού δείγματος.

Η αθροιστική αποδέσμευση των συστατικών από τη στερεή στην υγρή φάση, για κάθε κλάσμα έκπλυσης της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405, υπολογίστηκε από την Εξίσωση (6).

$$U_{avail} = c \times \frac{V_0 + V_1}{m_0} \quad (6)$$

Όπου:

i : το κλάσμα έκπλυσης i ($i = 1, 2, \dots, 7$)

C_i : η αθροιστική αποδέσμευση του συστατικού στο κλάσμα έκπλυσης i , mg/kg ξηρού δείγματος

c_i : η συγκέντρωση του συστατικού στο κλάσμα έκπλυσης i , mg/L

M_0 : η μάζα του δείγματος που περιέχεται στη στήλη, kg ξηρού δείγματος

V_i : ο όγκος του κλάσματος i , L

Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων των συστατικών που περιέχονταν στο υγρό έκπλυσης της δοκιμής επίδρασης του pH prCEN/TS 14429, καθώς και της στατικής δοκιμής σε όξινη συνθήκη TCLP, υπολογίστηκε η αποδέσμευση των συστατικών τους από την Εξίσωση (7).

$$C_i = \frac{\sum_{i=1}^7 V_i \times c_i}{M_0} \quad (7)$$

Όπου:

U_{avail} : η διαθεσιμότητα/αποδέσμευση του συστατικού, mg/kg ξηράς ουσίας

c : η συγκέντρωση του συστατικού στο υγρό έκπλυσης, mg/L

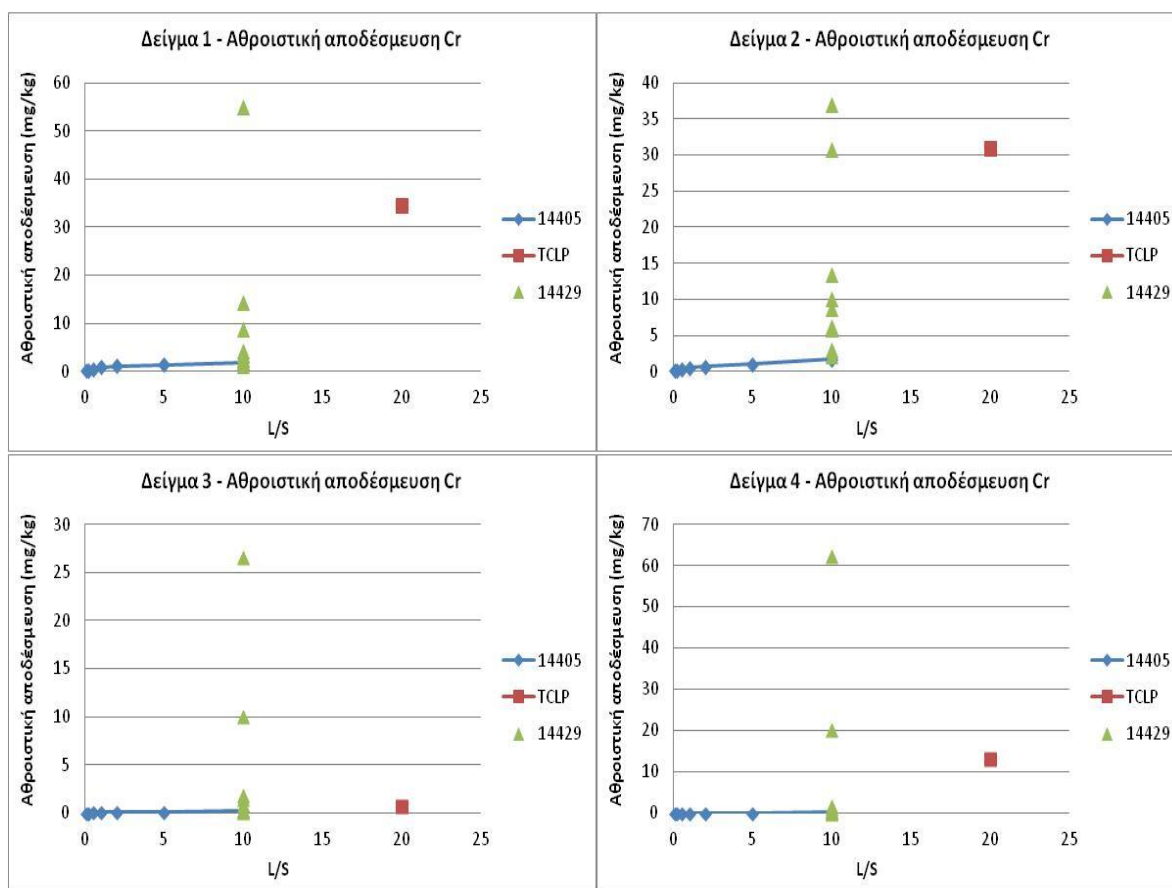
V_0 : ο όγκος του απιονισμένου νερού που προστίθεται, mL

V_1 : ο όγκος του νιτρικού οξέος/βάσης νατρίου που προστίθεται, mL

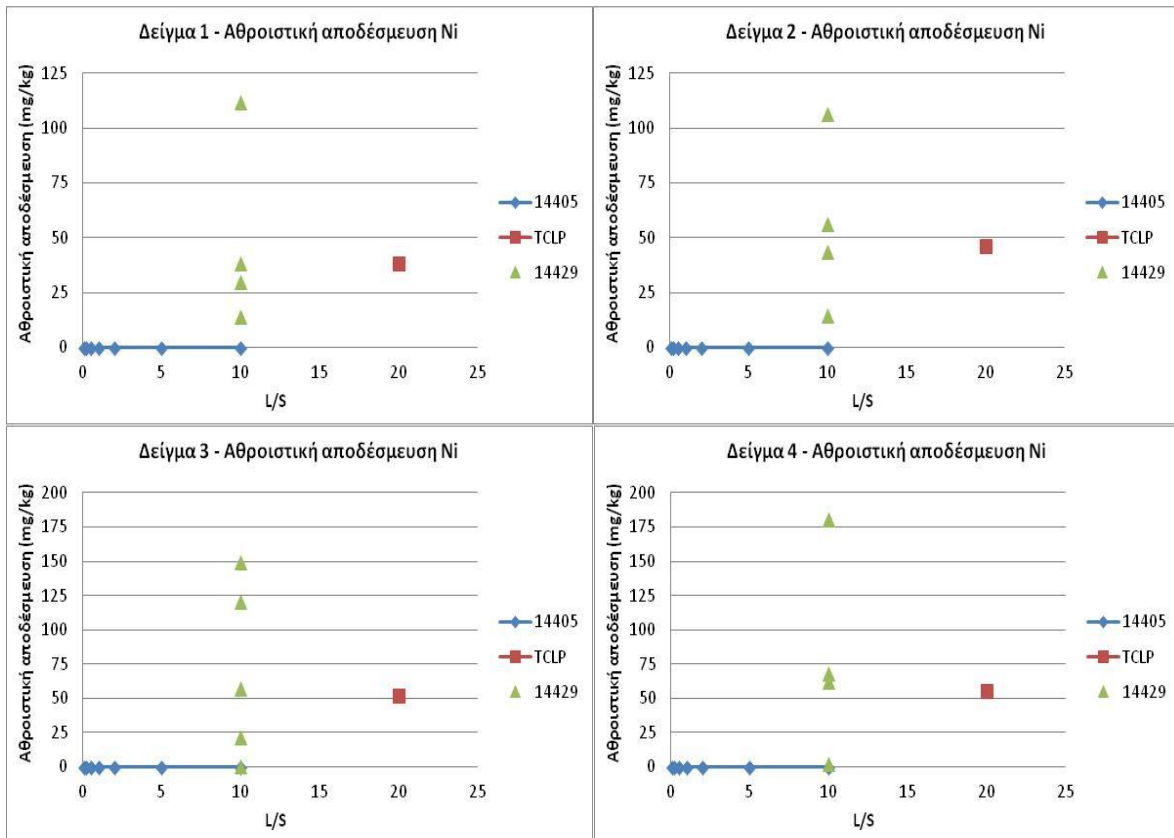
m_0 : η μάζα ξηρού δείγματος, g

Στα Διαγράμματα 41-47 που ακολουθούν παρουσιάζεται η συνολική αποδέσμευση (mg/kg ξηράς ουσίας) των βαρέων μετάλλων χρωμίου, νικελίου, χαλκού, ψευδαργύρου, καδμίου, βαρίου και μολύβδου, που προέκυψε από την εφαρμογή των τριών διαφορετικών δοκιμών έκπλυσης

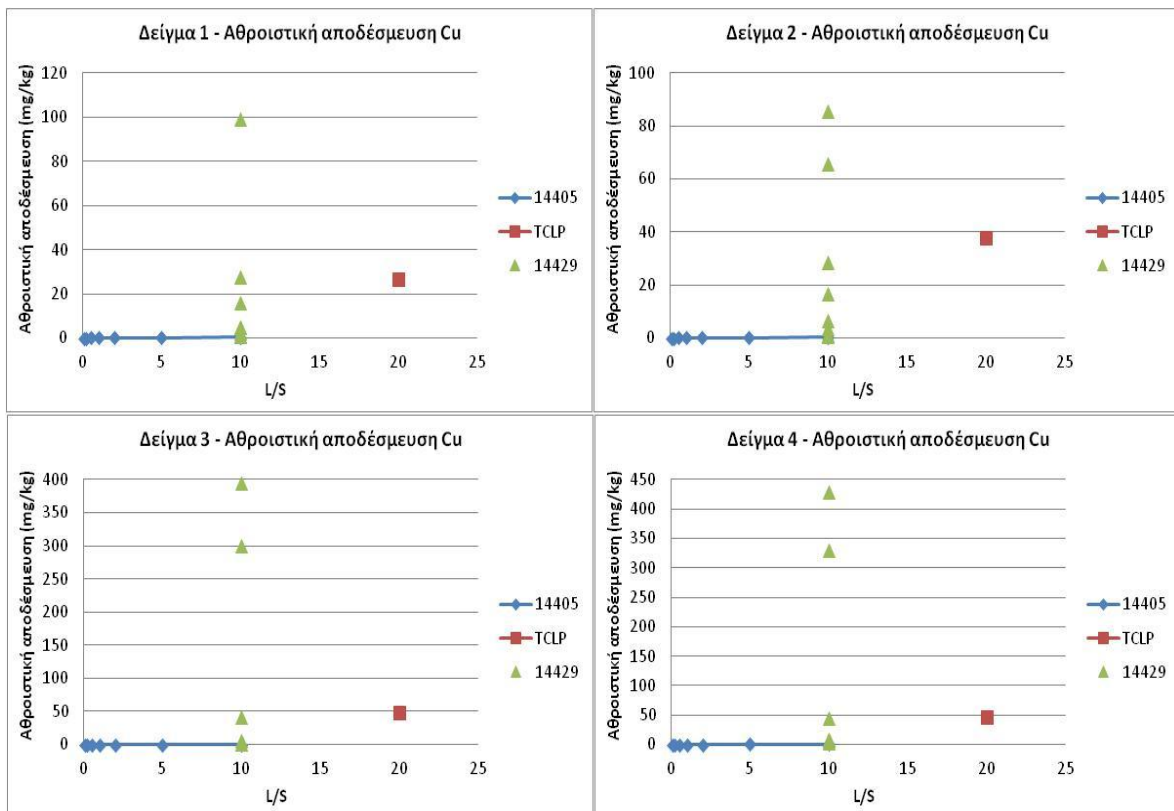
για τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4 της υπολειμματικής τέφρας. Για τα βαρέα μέταλλα αρσενικό και υδράργυρο, δεν είναι δυνατή η σύγκριση των δοκιμών έκπλυσης, καθώς δεν παρείχαν όλες οι δοκιμές αποτελέσματα και ανιχνεύσιμες τιμές συγκέντρωσης για τα συγκεκριμένα μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα, τιμές αρσενικού ανιχνεύτηκαν μόνο με τη δυναμική δοκιμή ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405, σε υψηλούς λόγους L/S 5 και 10. Η αθροιστική αποδέσμευση του αρσενικού ήταν για τα Δείγματα 1 και 2 ίση με 0,001 mg/kg, και για τα Δείγματα 3 και 4, 0,019 και 0,0029 mg/kg, αντίστοιχα. Στη δοκιμή επίδρασης του pH prCEN/TS 14429, καθώς και στη στατική δοκιμή σε όξινες συνθήκες TCLP, οι τιμές αρσενικού ήταν μη ανιχνεύσιμες. Παρομοίως και ο υδράργυρος, ανιχνεύτηκε μόνο με την εφαρμογή της δοκιμής επίδρασης pH prCEN/TS 14429 και μόνο στην κλίμακα τιμών pH 7-12. Τις υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης ο υδράργυρος παρουσίασε στα εκχυλίσματα του Δείγματος 3, με την υψηλότερη αποδέσμευση των 0,973 mg/kg στη τιμή pH=9.



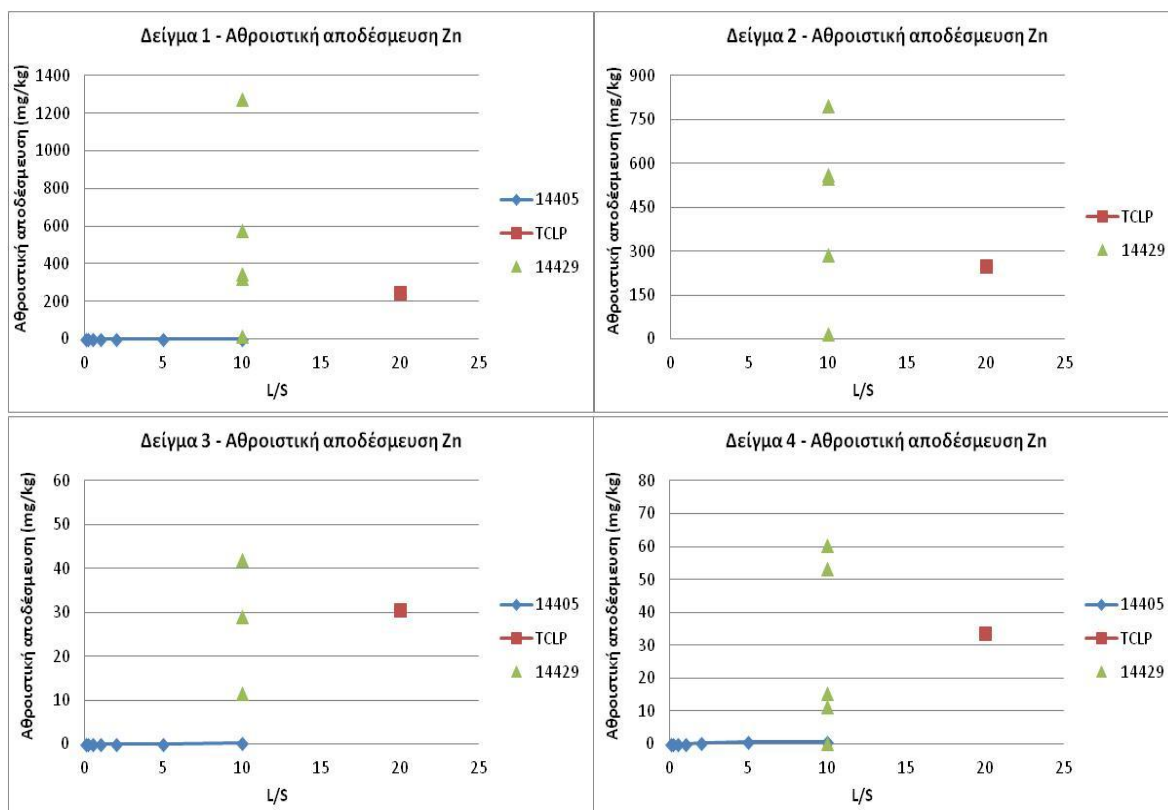
Διάγραμμα 41. Αποδέσμευση Cr από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.



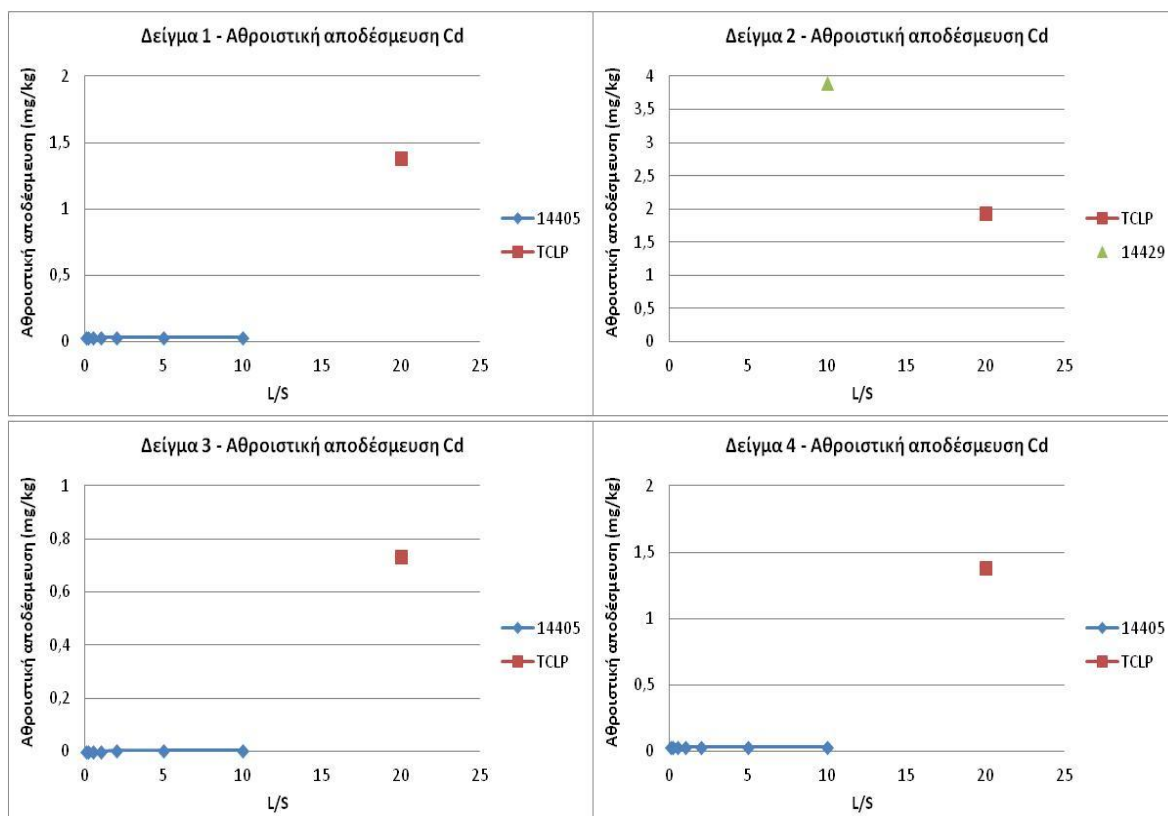
Διάγραμμα 42. Αποδέσμευση Ni από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.



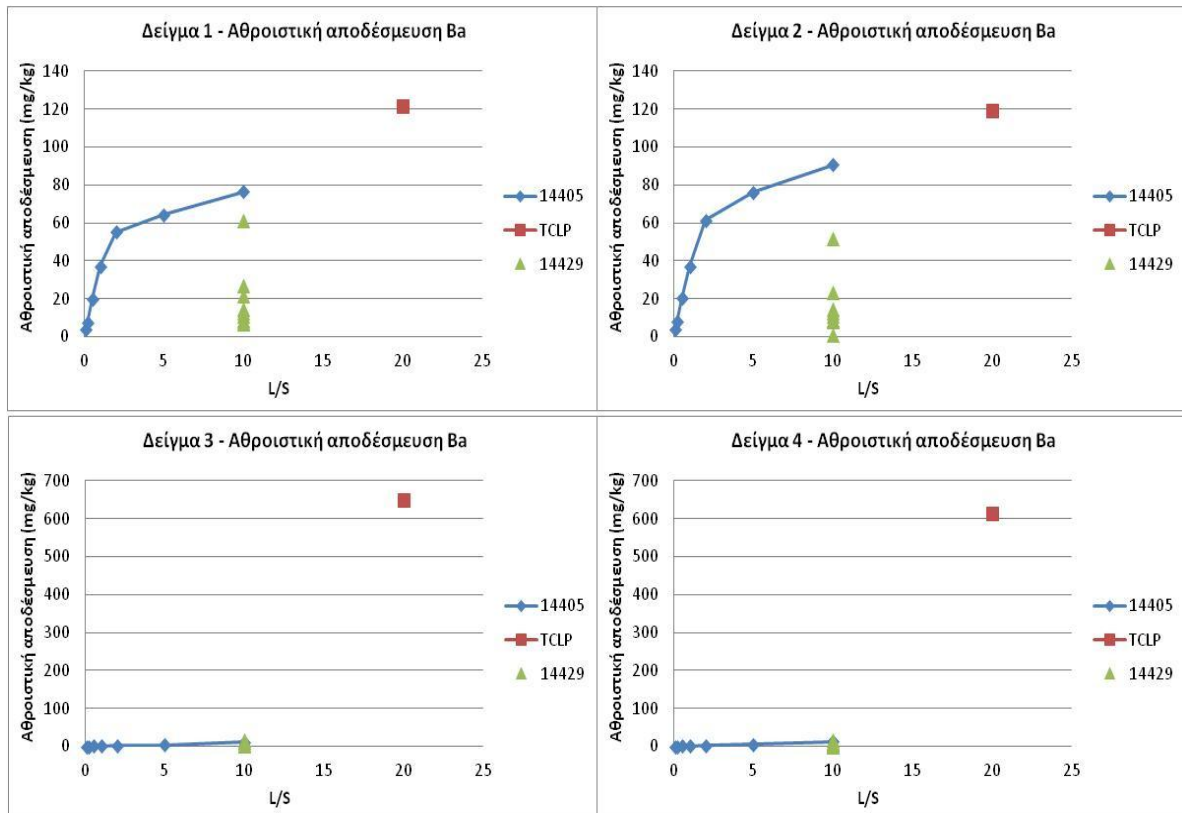
Διάγραμμα 43. Αποδέσμευση Cu από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.



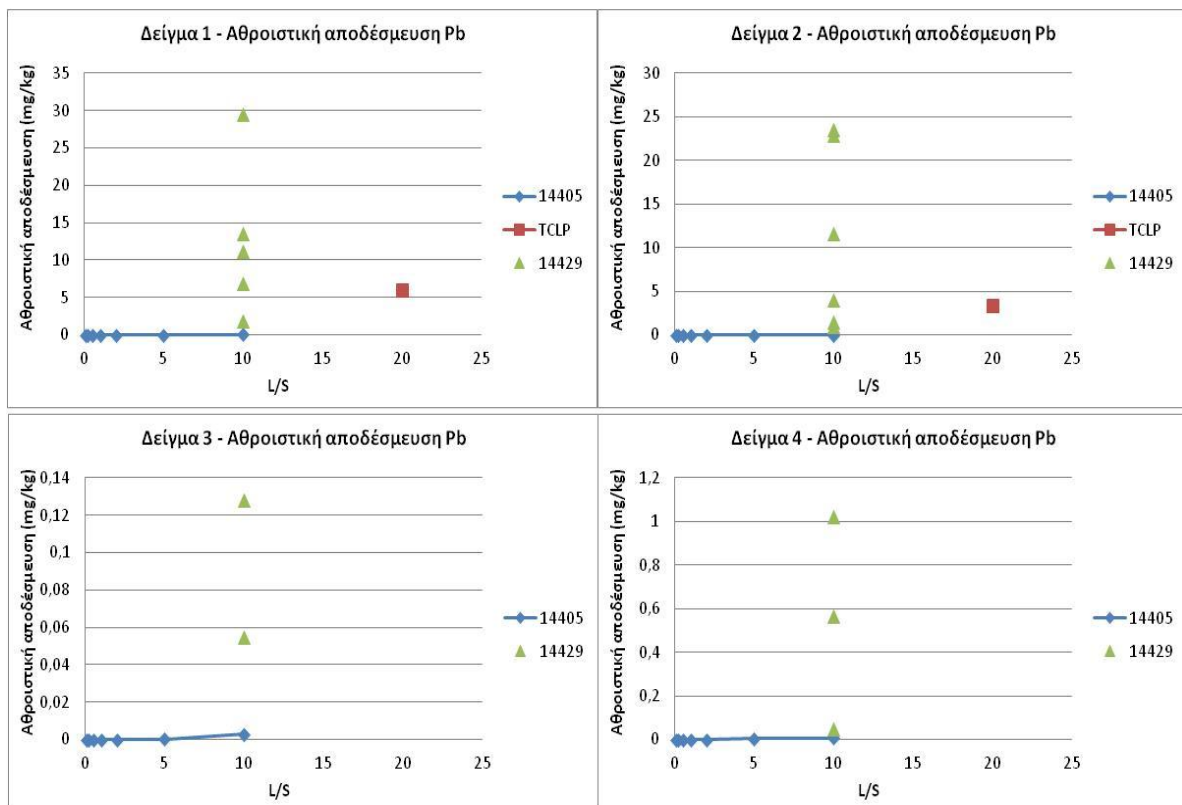
Διάγραμμα 44. Αποδέσμευση Zn από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.



Διάγραμμα 45. Αποδέσμευση Cd από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.



Διάγραμμα 46. Αποδέσμευση Ba από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.



Διάγραμμα 47. Αποδέσμευση Pb από τα Δείγματα 1, 2, 3 και 4, ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε.

Σε γενικές γραμμές όλα τα βαρέα μέταλλα που αναλύθηκαν στη παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή στα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας ιατρικών αποβλήτων, παρουσίασαν μεγάλες διακυμάνσεις, ανάλογα με τη μέθοδο έκπλυσης που εφαρμόστηκε. Οι υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στις δοκιμές έκπλυσης prCEN/TS 14429 και TCLP, ενώ τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη ήταν η αποδέσμευση που παρατηρήθηκε στις δυναμική δοκιμή έκπλυσης prCEN/TS 14405 στα περισσότερα δείγματα.

Όπως είναι φανερό και από τα παραπάνω διαγράμματα, βαρέα μέταλλα όπως Cr, Ni, Cu, Zn και Pb παρουσίασαν σχετικά υψηλή αποδέσμευση από το στερεό δείγμα υπολειμματικής τέφρας, μόνο στην περίπτωση των δοκιμών έκπλυσης prCEN/TS 14429 και TCLP. Το χαμηλό pH που παρουσίασαν τα υγρά έκπλυσης των δειγμάτων στη δοκιμή TCLP λόγω της προσθήκης οξικού οξέος και η έκπλυση σε χαμηλά pH, της κλίμακας 4 έως 7, με την προσθήκη νιτρικού οξέος στη δοκιμή prCEN/TS 14429, είχαν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά των συγκεκριμένων συστατικών στην υγρή φάση, λόγω της κατιονικής τους συμπεριφοράς. Αντίθετα, στη δοκιμή έκπλυσης σε στήλες prCEN/TS 14405 το pH των υγρών έκπλυσης των δειγμάτων ήταν υψηλότερο, καθώς ρυθμιζόταν από τα ίδια τα δείγματα σε υψηλές τιμές λόγω του αλκαλικού τους χαρακτήρα. Έτσι, οι υψηλές τιμές pH σε αυτές τις δοκιμές είχαν ως αποτέλεσμα την περιορισμένη αποδέσμευση Cr, Ni, Cu, Zn και Pb στην υγρή φάση.

Η υψηλότερη αποδέσμευση Ni, Zn και Pb παρατηρήθηκε στις χαμηλές τιμές pH της δοκιμής prCEN/TS 14429 και στα τελευταία κλάσματα έκπλυσης της prCEN/TS 14405, γεγονός που δηλώνει ότι υψηλές αναλογίες L/S και χαμηλές τιμές pH αυξάνουν την αποδέσμευση αυτών των μετάλλων, πιθανότατα λόγω αύξησης της διαλυτότητάς τους. Η συνολική αποδέσμευση του Ni, Zn και Pb, στη δοκιμή ανοδικής διήθησης, αυξανόταν με την αύξηση της αναλογίας L/S, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις, κατά την έκπλυση των δειγμάτων με τη δοκιμή prCEN/TS 14429 σε pH κοντά στο 4 παρατηρήθηκε αύξηση της αποδέσμευσης.

Από τα διαδοχικά στάδια έκπλυσης των δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας που πραγματοποιήθηκαν κατά την εφαρμογή της prCEN/TS 14405, προέκυψε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του διαθέσιμου Cr και Cu περνούσε από τη στερεή στην υγρή φάση στα αρχικά κλάσματα, όταν ακόμα το pH των διαλυμάτων έκπλυσης δεν είχε γίνει αλκαλικό, ενώ τα δύο συστατικά συνέχισαν να ανιχνεύονται σε υγρά έκπλυσης που προέκυψαν μετά από τα διαδοχικά κλάσματα έκπλυσης σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Επιπλέον, η υψηλότερη αποδέσμευση της υπολειμματικής τέφρας, για τα μέταλλα Cr και Cu, προέκυψαν με τις μεθόδους έκπλυσης όπου το pH των υγρών έκπλυσης των δειγμάτων ήταν όξινο, δηλαδή από τις δοκιμές έκπλυσης prCEN/TS 14429 και TCLP. Ο συνδυασμός αυτός δηλώνει ότι το Cr και ο Cu απαιτούν διαλύματα χαμηλής αναλογίας L/S και χαμηλές τιμές pH ώστε να αυξήσουν την αποδέσμευσή τους στα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας.

Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων Ba και Cd παρατηρήθηκε σχετικά υψηλή αποδέσμευση από το στερεό δείγμα υπολειμματικής τέφρας, μόνο στην περίπτωση των δοκιμών έκπλυσης TCLP και prCEN/TS 14405. Η αποδέσμευση Ba από το δείγμα 1 στη δοκιμή TCLP ήταν 121,778 mg/kg, ενώ στη δοκιμή prCEN/TS 14405 ήταν 76,386 mg/kg. Για το ίδιο δείγμα, η αποδέσμευση του Cd στη δοκιμή TCLP ήταν 1,38 mg/kg, ενώ στη δοκιμή prCEN/TS 14405 ήταν 0,0317 mg/kg. Παρόμοια συμπεριφορά, με μικρότερες όμως αποκλίσεις μεταξύ της αποδέσμευσης των βαρέων μετάλλων στις δύο δοκιμές, παρατηρήθηκε και για το Δείγμα 2, ενώ μεγαλύτερη διαφοροποίηση στις τιμές συγκέντρωσης των Ba και Cd είχαν και τα Δείγματα 3 και 4. Η μικρότερη αποδέσμευση του Ba και του Cd παρατηρείται στα δείγματα της δοκιμής έκπλυσης prCEN/TS 14429. Η αποδέσμευση Ba από τα Δείγματα 3 και 4 στη δοκιμή prCEN/TS 14429 ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής, ενώ η υψηλότερη αποδέσμευση Ba στα Δείγματα 1 και 2 παρατηρήθηκε στο pH 7. Σχετικά με την αποδέσμευση Cd, στη δοκιμή prCEN/TS 14429, ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής σχεδόν σε όλα τα δείγματα. Χαμηλές αναλογίες L/S και σχετικά αλκαλικές τιμές pH αυξάνουν την αποδέσμευση των μετάλλων Ba και Cd στα δείγματα τέφρας.

7.7 Συγκέντρωση πολυχλωριωμένων Διβένζο-π-Διοξινών, Φουρανίων και Διφαινυλίων

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των πολυχλωριωμένων Διοξινών, Φουρανίων και Διφαινυλίων, στα στερεά δείγματα της υπολειμματικής τέφρας των νοσοκομειακών αποβλήτων, αρχικά χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος εκχύλισης με απιονισμένο νερό DIN 38414 (S4) για κάθε δείγμα τέφρας ξεχωριστά, με ανάμειξη υγρού-ιζήματος τέφρας σε αναλογία υγρού και στερεών 10 L/kg ξηρό βάρος. Ο προσδιορισμός των πολυχλωριωμένων διοξινών, φουρανίων και διφαινυλίων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο 613 της USEPA (EPA, Method 613). Το pH του δείγματος ρυθμίστηκε σε τιμή μικρότερη του 2 με θειικό οξύ και ακολούθησε υγρή-υγρή εκχύλιση 1000 mL του δείγματος, 3 διαδοχικές φορές με 60 mL διχλωρομεθάνιου σε διαχωριστική χοάνη και αλλαγή του διαλύτη σε εξάνιο. Στη συνέχεια έγινε ξήρανση του εκχυλίσματος με άνυδρο θειικό νάτριο και συμπύκνωση σε rotary evaporator μέχρις όγκου 0,5 mL. Τελικά 2 µL του συμπυκνωμένου εκχυλίσματος εισήχθησαν στον αέριο χρωματογράφο. Ο προσδιορισμός των πολυχλωριωμένων διοξινών, φουρανίων και διφαινυλίων έγινε με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας. Οι αναλύσεις έγιναν σε εργαστήριο της Γερμανίας (AGROLAB Labor, Accreditation acc.: ISO/IEC 17025:2005).

Με τον όρο «διοξίνες» αποδίδεται μια ομάδα χημικών συστατικών, η οποία αποτελείται από 75 διοξίνες τύπου PCDD (πολυχλωριωμένες διβένζο-διοξίνες), 135 φουράνια τύπου PCDF (πολυχλωριωμένα διβένζο-φουράνια) και 230 διοξίνες τύπου PCB (πολυχλωριωμένα διφαινυλία). Από αυτές, στη συγκεκριμένη διατριβή, εξετάστηκαν 17 ενώσεις (7 διοξίνες και 10 φουράνια), οι οποίες παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα και χαρακτηρίζονται από την παρουσία

μορίων χλωρίου στις θέσεις 2,3,7 και 8, ενώ τη μεγαλύτερη τοξικότητα παρουσιάζει η 2,3,7,8-τετραχλωροδιβενζο-π-διοξίνη (TCDD), και 6 ενώσεις τύπου PCB.

Πίνακας 55. Συγκέντρωση PCDD/PCDF's (ng/kg) και PCB's (mg/kg) των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας.

PCDD/PCDF/PCB		Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4
2,3,7,8 Tetra CDD	ng/kg	47	46	<0,1	<0,1
1,2,3,7,8 Penta CDD	ng/kg	370	550	2	3
1,2,3,4,7,8 Hexa CDD	ng/kg	350	400	2	2
1,2,3,6,7,8 Hexa CDD	ng/kg	1200	1400	4	4
1,2,3,7,8,9 Hexa CDD	ng/kg	840	980	3	2
1,2,3,4,6,7,8 Hepta CDD	ng/kg	5500	6300	26	35
Octa CDD	ng/kg	5500	6400	34	80
2,3,7,8 Tetra CDF	ng/kg	620	750	2	3
1,2,3,7,8 Penta CDF	ng/kg	690	830	2	2
2,3,4,7,8 Penta CDF	ng/kg	1400	1800	6	6
1,2,3,4,7,8 Hexa CDF	ng/kg	1600	1900	7	6
1,2,3,6,7,8 Hexa CDF	ng/kg	1400	1700	7	6
1,2,3,7,8,9 Hexa CDF	ng/kg	170	210	<0,1	1
2,3,4,6,7,8 Hexa CDF	ng/kg	2400	2800	9	12
1,2,3,4,6,7,8 Hepta CDF	ng/kg	6000	6900	33	43
1,2,3,4,7,8,9 Hepta CDF	ng/kg	700	770	<3	4
Octa CDF	ng/kg	1900	2500	12	18
Σύνολο των 17 PCDD/F	ng/kg	31000	36000	150	230
PCB (28)	mg/kg	<2	<2	<2	<2
PCB (52)	mg/kg	<1	<1	<1	<1
PCB (101)	mg/kg	<1	<1	<1	<1
PCB (138)	mg/kg	<1	<1	<1	<1
PCB (153)	mg/kg	<1	<1	<1	<1
PCB (180)	mg/kg	<1	<1	<1	<1
Σύνολο των 6 PCB	mg/kg	Δ/Α	Δ/Α	Δ/Α	Δ/Α

Στον Πίνακα 55, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των 17 διοξινών και φουρανίων και 6 διφαινυλίων, στα στερεά δείγματα της υπολειμματικής τέφρας των νοσοκομειακών αποβλήτων. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μεγάλη διαφορά στα αποτελέσματα των δειγμάτων των δύο αποτεφρωτήρων. Για το Δείγμα 1 η συγκέντρωση στο σύνολο των 17 PCDD/F ήταν 31000 ng/kg, ενώ ακόμα υψηλότερη ήταν η συνολική τους συγκέντρωση για το Δείγμα 2, που έφτασε και την υψηλότερη τιμή από όλα τα δείγματα (36000 ng/kg). Αρκετά χαμηλότερες είναι οι τιμές της συγκέντρωσης των Δειγμάτων 3 και 4 του Αποτεφρωτήρα II, με το σύνολο των 17 PCDD/F να είναι 150 ng/kg και 230 ng/kg, αντίστοιχα. Οι τιμές συγκέντρωσης των 6 PCB's που εξετάστηκαν στα στερεά δείγματα υπολειμματικής τέφρας, ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής για όλα τα δείγματα.

Παράγοντας τοξικής ισοδυναμίας (TEF) και τοξικό ισοδύναμο (TEQ)

Για να εκτιμηθεί η τοξικότητα σύνθετων περιβαλλοντικών δειγμάτων που περιέχουν μικροποσότητες μιγμάτων πολυχλωριωμένων διβενζο-π-διοξινών, διβενζοφουρανίων και διφαινυλίων καθιερώθηκε η έννοια του παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας (toxic equivalency factor, TEF). Μέσω αυτού του παράγοντα, που χαρακτηρίζει καθεμία από τις ενώσεις αυτές, μπορεί να γίνει μαθηματική μετατροπή της ποσότητας του μίγματος σε "τοξικώς ισοδύναμη" ποσότητα 2,3,7,8-TCDD. Η 2,3,7,8-TCDD θεωρούμε ότι έχει τιμή TEF ίση με 1,0 διότι θεωρείται από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, ότι είναι η πλέον καρκινογόνος ουσία με τη μεγαλύτερη τοξικότητα. Στα ισομερή της δόθηκαν τιμές του TEF από 0,0001 έως 0,5, ανάλογα με τη συγγένεια των ισομερών με την παραπάνω διοξίνη. Με βάση τον TEF ορίζεται η τοξικά ισοδύναμη (toxic equivalent, TEQ) μάζα των διοξινών ενός δείγματος. Η TEQ ορίζεται ως η ποσότητα 2,3,7,8-TCDD που προκαλεί τα ίδια τοξικά αποτελέσματα με τη δεδομένη ποσότητα μίγματος διοξινών και ανάλογων ενώσεων. Έτσι, η ποσότητα ή η συγκέντρωση διοξινών σε ένα δείγμα εκφράζεται σε ποσότητες ή συγκεντρώσεις TEQ. Στον Πίνακα 56 παρουσιάζονται οι τιμές TEF (2005) για τις συνηθέστερες πολυχλωριωμένες διβενζοδιοξίνες, διβενζοφουράνια και διφαινύλια.

Με βάση τον παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας TEF, υπολογίστηκε η τοξικά ισοδύναμη TEQ μάζα των διοξινών για τα τέσσερα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας. Η συγκέντρωση διοξινών και φουρανίων στα δείγματά μας εκφραζόμενα σε συγκεντρώσεις TEQ (εκφρασμένη σε ng TEQ/kg και ng TEQ/g), παρουσιάζεται στον ακόλουθο Πίνακα 57.

Πίνακας 56. Τιμές παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας (toxic equivalency factor, TEF) βάση του οποίου ορίζεται η τοξικά ισοδύναμη (toxic equivalent, TEQ) μάζα των διοξινών ενός δείγματος (KYA 22912/1117/2005).

PCDD	TEF	PCDF	TEF
2,3,7,8 Tetra CDD	1	2,3,7,8 Tetra CDF	0,1
1,2,3,7,8 Penta CDD	0,5	1,2,3,7,8 Penta CDF	0,05
1,2,3,4,7,8 Hexa CDD	0,1	2,3,4,7,8 Penta CDF	0,5
1,2,3,6,7,8 Hexa CDD	0,1	1,2,3,4,7,8 Hexa CDF	0,1
1,2,3,7,8,9 Hexa CDD	0,1	1,2,3,6,7,8 Hexa CDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8 Hepta CDD	0,01	1,2,3,7,8,9 Hexa CDF	0,1
Octa CDD	0,001	2,3,4,6,7,8 Hexa CDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8 Hepta CDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9 Hepta CDF	0,01
		Octa CDF	0,001

Πίνακας 57. Συγκέντρωση TEQ-PCDD/PCDF's των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας.

PCDD/PCDF	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4
TEQ-PCDD/F (ng TEQ/kg)	1950	2430	8,14	9,12
TEQ-PCDD/F (ng TEQ/g)	1,95	2,43	0,00814	0,00912

Οι συγκεντρώσεις των PCDD/F's, όπως διαπιστώθηκε και σε προηγούμενες μελέτες, μπορούν να κυμανθούν σε επίπεδα, μεταξύ 36 έως 82400 ng TEQ/kg ξηράς ύλης (Bonte J.L. et al., 2001). Στην Ισπανία η μέση τιμή συγκέντρωσης από τρεις αποτεφρωτήρες αστικών αποβλήτων κυμάνθηκαν σε τιμές από 6 έως 98 ng I-TEQ/kg ξηρού βάρους (Fabrellas et al. 1999), ενώ στον Καναδά σε μελέτη που έγινε σε 30 νοσοκομεία και εξετάστηκαν δείγματα υπολειμματικής τέφρας, η συγκέντρωσή τους κυμαινόταν από 50-100 ng I-TEQ/kg (Chandler A.J., 2007).

Οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης διοξινών και φουρανίων στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας των ιατρικών αποβλήτων του Αποτεφρωτήρα Ι, πιθανότατα οφείλονται στις συνθήκες που επικρατούν κατά την διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας τους, οι οποίες συχνά οδηγούν σε μεγάλης διάρκειας φάσεις θέρμανσης και ψύξης των ιατρικών αποβλήτων εντός του κλιβάνου, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πυρολυτικές συνθήκες στον κλίβανο για εκτεταμένο χρονικό διάστημα. Όπως προαναφέρθηκε, τα τυπικά στοιχεία λειτουργίας του συγκεκριμένου κλιβάνου

για τη θερμοκρασία αποτέφρωσης κυμαίνονται στους 650-800 °C, οι οποίες όμως δεν ανταποκρίνονται στις βέλτιστες απαιτήσεις για θερμοκρασία μέχρι και 1100 °C, προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης αποτέφρωση. Προκύπτει όμως από τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής ότι οι ανωτέρω θερμοκρασίες δεν έχουν επιτευχθεί καν. Τα αποτελέσματα των άκαυστων οδηγούν μάλιστα σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες των 500 °C. Το γεγονός αυτό αναμένεται να ευνοήσει τη παρουσία στην υπολειμματική τέφρα πολυχλωριωμένων διβενζο-π-διοξινών και διβένζο-φουρανίων, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη θερμική σταθερότητα που μπορεί να φτάσει τους 700 °C. Οι διοξίνες είναι γενικά σταθερές ενώσεις μέχρι τη θερμοκρασία των 750°C και καταστρέφονται πλήρως στους 850°C για διάρκεια καύσης 2 sec, ή στους 1000°C για διάρκεια καύσης 1 sec, δηλαδή σε θερμοκρασίες που δεν επικρατούσαν στον κλίβανο του Αποτεφρωτήρα Ι.

Σε συνδυασμό με την υψηλή θερμαντική αξία των νοσοκομειακών αποβλήτων και την συχνά υψηλή περιεκτικότητα τους σε αλογονωμένα πλαστικά, η δυνατότητα δημιουργίας και εκπομπής των PCDD/PCDF's, είναι γενικά υψηλότερη από ότι για τα αστικά στερεά απόβλητα. Οι διοξίνες και τα φουράνια που ανιχνεύθηκαν σε υπολειμματική τέφρα από τέσσερις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων στο Πακιστάν (IPEP, 2006), κυμάνθηκαν σε επίπεδα από 50,57 έως 2290,30 ng I-TEQ/kg. Σε άλλη μελέτη δειγμάτων συνδυασμένης τέφρας αποβλήτων μετρήθηκαν στα στερεά δείγματα τιμές συγκέντρωσης 1390-1980 και 1410-2300 ng/kg (I-TEQ) ξ.β, αντίστοιχα, από δυο κλιβάνους αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων στην Ταϋλάνδη (Fiedler H., 2001). Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με τις υψηλές τιμές συγκέντρωσης TEQ-PCDD/PCDF's των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας της παρούσας διατριβής.

Η ΚΥΑ 22912/1117/2005 επιβάλλει ως ανώτατο όριο εκπομπής διοξινών και φουρανίων την τιμή των 0,1 ng I-TEQ/Nm³, για την τέφρα απαερίων από μονάδες αποτέφρωσης. Δεν υπάρχει όμως ανάλογο όριο στις τιμές συγκέντρωσης διοξινών και φουρανίων στα στερεά απόβλητα, όπως είναι η υπολειμματική τέφρα, που οδηγούνται σε ειδικούς χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων στην ελληνική νομοθεσία. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει εκδώσει την Οδηγία 99/31 σχετικά με την απόθεση αποβλήτων που περιέχουν PCDD/F. Το όριο PCDD/F για απόθεση σε κατοικημένες περιοχές είναι ίσο με 1 ng TEQ/g, ενώ το όριο PCDD/F για απόθεση σε βιομηχανικές περιοχές είναι ίσο με 10 ng TEQ/g (European Commission, 1999). Στα Δείγματα 1 και 2 του Αποτεφρωτήρα Ι, η συγκέντρωση διοξινών και φουρανίων υπερβαίνει το όριο διάθεσης του 1 ng TEQ/g για κατοικημένες περιοχές, αλλά είναι χαμηλότερη από το αντίστοιχο όριο για απόθεση σε βιομηχανικές περιοχές των 10 ng TEQ/g. Η συγκέντρωση των Δειγμάτων 3 και 4 του Αποτεφρωτήρα ΙΙ είναι κατά πολύ κάτω από το όριο διάθεσης του 1 ng TEQ/g για κατοικημένες περιοχές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης της υπολειμματικής τέφρας που εξετάστηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αρχικά πραγματοποιήθηκαν διαχωρισμός του δείγματος και κοκκομετρική ανάλυση, στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών και μέτρηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην τέφρα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα I, κυμαίνεται στην περιοχή μεγέθους άνω των 9,5 χιλιοστών. Τα σωματίδια αυτά αποτελούν για το Δείγμα 1 και το Δείγμα 2 κατά μέσο όρο το 55,53% των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας. Στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα I, διακρίνονται με γυμνό μάτι μεγάλα μέρη άκαυστων αντικειμένων, ολόκληρα γυάλινα μπουκάλια και φιαλίδια που χρησιμοποιούνται για την εισαγωγή και εξέταση μολυσμένου αίματος, πλαστικά μπουκάλια, γάζες άκαυστες καθώς και πλήθος βελόνες, τα οποία όχι μόνο δεν έχουν καεί αλλά διατηρούν το αρχικό σχήμα και τη μορφή τους. Το υψηλό ποσοστό των άκαυστων στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα I αποτελεί ένδειξη μη ορθής λειτουργίας της διαδικασίας της αποτέφρωσης. Βασικότερη αιτία αποτελεί η χαμηλή θερμοκρασία καύσης, η οποία απέχει πολύ από την απαιτούμενη θερμοκρασία των 800 °C. Άλλα πιθανά αίτια μπορεί να είναι ο μη επαρκής χρόνος καύσης και η μη επαρκής ποσότητα αέρα στον πρωτογενή θάλαμο καύσης. Επίσης, χαρακτηριστικά της τέφρας όπως το μέγεθος των κόκκων της και η χημική της σύσταση επηρεάζονται σημαντικά από τον τρόπο μεταφοράς και ανάμειξης των αποβλήτων που αποτεφρώνονται μέσα στον κλίβανο. Το υψηλότερο ποσοστό σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα II, σε ποσοστό κατά μέσο όρο 55,83%, εντοπίζεται στην περιοχή μεγέθους σωματιδίων, μεταξύ 2 mm και 63 μm. Το μεγαλύτερο ποσοστό της τέφρας του Αποτεφρωτήρα II, περιέχει σωματίδια μεγέθους 4 mm έως 63 μm, σε ποσοστό 81,09%, σε αντίθεση με τον Αποτεφρωτήρα I, που το αντίστοιχο ποσοστό ανέρχεται μόλις στο 33,22%. Αισθητά χαμηλότερο είναι το ποσοστό των μεγάλων σωματιδίων της περιοχής 9,5 - 4 χιλιοστών, με κατά μέσο όρο να καταλαμβάνει το 12,86% του συνολικού βάρους των δειγμάτων. Στα πειράματα της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν κλάσματα τέφρας μικρότερα των 4 χιλιοστών, δηλαδή μετά τον κοκκομετρικό διαχωρισμό, χρησιμοποιήθηκε το 34,57% του συνόλου της τέφρας του Αποτεφρωτήρα I και το 83,92% του Αποτεφρωτήρα II, αντίστοιχα.

Με την φασματοσκοπία ακτίνων X φθορισμού προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία στα δείγματα της τέφρας. Τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα I αποτελούνται κυρίως από SiO_2 , CaO και Al_2O_3 σε συνολικό ποσοστό 87,36%, ενώ τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα II, περιέχουν κατά μεγαλύτερο ποσοστό SiO_2 , CaO και Na_2O . Για να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που απαντώνται στην υπολειμματική τέφρα και των δύο αποτεφρωτήρων περιλαμβάνουν χαλαζία, αλουμίνο-πυριτικά

και οξείδια του σιδήρου. Σύμφωνα με την ακτινογραφική εξέταση στα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι προσδιορίστηκαν τα ορυκτά αλίτης (NaCl), ανυδρίτης (CaSO_4), χαλαζίας (SiO_2), αυγίτης ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), καθώς και διάφορα οξείδια του πυριτίου. Οι κύριες κρυσταλλικές δομές που υπάρχουν στην υπολειμματική τέφρα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ είναι ο αλίτης (NaCl), ο χαλαζίας (SiO_2) και ο αιματίτης (Fe_2O_3). Επίσης, ανιχνεύονται οξείδια του ασβεστίου, όπως CaCO_3 και CaO .

Τα μέταλλα που κυριαρχούν στην υπολειμματική τέφρα και των δύο αποτεφρωτήρων είναι το βάριο, το χρώμιο, ο χαλκός και το νικέλιο, τα οποία και ανιχνεύθηκαν σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα τέφρας. Σημαντική απόκλιση υπάρχει στα μέταλλα ψευδάργυρος και μόλυβδος, τα οποία εμφανίζονται σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις στα δείγματα υπολειμματικής τέφρας του Αποτεφρωτήρα Ι. Αυτό που ενδέχεται να εξηγεί τις προαναφερόμενες αποκλίσεις είναι η διαφοροποίηση στη θερμοκρασία αποτέφρωσης στην κάθε μονάδα όπως επίσης και η διαφορετική σύσταση των ιατρικών αποβλήτων που αποτεφρώθηκαν πριν τις δειγματοληψίες από τον κάθε αποτεφρωτήρα. Η παρουσία ψευδαργύρου μπορεί να οφείλεται στην καύση οστών, αλλά πιθανότατα πλαστικών. Η υψηλή συγκέντρωση μολύβδου οφείλεται στο γεγονός ότι η αποτέφρωση έλαβε χώρα μαζί με τα ιατρικά απόβλητα, μεγάλης ποσότητας πλαστικού εξοπλισμού, καθώς ως γνωστόν ο μόλυβδος χρησιμοποιείται στα πλαστικά ως σταθεροποιητής. Τέλος, χαμηλή συγκέντρωση καδμίου και υδραργύρου διαπιστώνεται στα δείγματα της τέφρας, γεγονός που εξηγείται από την πτητικότητα των συγκεκριμένων μετάλλων, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες καύσης αποκτούν πτητικές ιδιότητες και μεταφέρονται στην ιπτάμενη τέφρα.

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης της υπολειμματικής τέφρας δεν επαρκεί για την εκτίμηση της επικινδυνότητάς της. Η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση της υπολειμματικής τέφρας αποτελεί μια δύσκολη και πολύπλοκη διαδικασία, καθώς διάφορα συστατικά που περιέχονται στην υπολειμματική τέφρα μπορεί να μεταφερθούν από τη στερεή στην υγρή φάση, υποβαθμίζοντας την ποιότητα του εδάφους και του υδάτινου περιβάλλοντος. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η τοξικότητα της υπολειμματικής τέφρας προερχόμενη από ιατρικά απόβλητα, με την εφαρμογή μιας σειράς πρότυπων δοκιμών έκπλυσης. Η έκπλυση των δειγμάτων έγινε με την εφαρμογή των στατικών δοκιμών, δοκιμή επίδρασης του pH στην εκχύλιση prCEN/TS 14429 και δοκιμή σε όξινες συνθήκες TCLP και με την εφαρμογή της δυναμικής δοκιμής ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405. Βασικός σκοπός της μελέτης ήταν η διερεύνηση της αποδέσμευσης των συστατικών από τα στερεά δείγματα της υπολειμματικής τέφρας στην υγρή φάση ανάλογα με τις συνθήκες έκπλυσης (στάδια έκπλυσης, pH, αναλογία υγρού στερεού L/S) και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με βάση τις οριακές τιμές της απόφασης 2003/33/EK και της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) για τα τοξικά απόβλητα.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν για την αποδέσμευση των συστατικών από τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας κατά την εφαρμογή των δοκιμών έκπλυσης είναι τα παρακάτω:

- Κατά την δυναμική δοκιμή ανοδικής διήθησης prCEN/TS 14405, το Ba και το Cr ανιχνεύτηκαν στα κλάσματα έκπλυσης όλων των δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας και των δύο αποτεφρωτήρων. Στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα Ι, σε όλα τα κλάσματα έκπλυσης ανιχνεύτηκε Cu, σε αντίθεση με τα δείγματα του Αποτεφρωτήρα ΙΙ, όπου η συγκέντρωση χαλκού ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής, στα περισσότερα κλάσματα έκπλυσης. Τα βαρέα μέταλλα που η συγκέντρωσή τους σχεδόν σε όλα τα δείγματα τέφρας ήταν μη ανιχνεύσιμη, περιελάμβαναν τον Hg και το Ni. Βαρέα μέταλλα όπως το As και ο Pb παρουσίασαν μηδαμινή εκχυλισιμότητα σε κλάσματα με χαμηλή αναλογία L/S, και ανιχνεύτηκαν συγκεντρώσεις τους, μόνο σε λόγους υγρού/στερεού L/S υψηλότερους από 5 L/kg.
- Κατά την επαφή της υπολειμματικής τέφρας με το νερό, το pH που προκύπτει καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την αποδέσμευση των συστατικών, όπως αποδείχθηκε, από το στερεό δείγμα στο υγρό έκπλυσης. Οι σχετικά χαμηλές τιμές pH των υγρών έκπλυσης είχαν ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη αποδέσμευση Cr από τα στερεά δείγματα στην υδατική φάση. Το Cr στα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας παρουσιάζει κατιονικό χαρακτήρα, δηλαδή η διαλυτότητά του μειώνεται με αύξηση του pH, παρουσιάζοντας την χαμηλότερη διαλυτότητα σε υψηλές τιμές pH. Η προσθήκη νιτρικού οξέος, ώστε να ρυθμιστεί το pH στην κλίμακα 4 έως 7, είχε ως αποτέλεσμα τη μεταφορά συγκεκριμένων συστατικών όπως Ni, Cu και Zn, στην υγρή φάση, λόγω της κατιονικής τους συμπεριφοράς. Ο Zn παρουσίασε μηδαμινή αποδέσμευση σε υψηλές τιμές pH, καθώς η ποσότητα Zn που περνούσε στην υγρή φάση ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής. Ωστόσο, σε τιμές pH μικρότερες από 7, η αποδέσμευση του Zn αυξανόταν απότομα. Ο Pb παρουσίασε αργή αποδέσμευση σε μέσες τιμές pH, καθώς η ποσότητά του που περνούσε στην υγρή φάση ήταν σχεδόν μηδαμινή για όλα τα δείγματα. Ωστόσο, σε τιμές pH μικρότερες από 7 και ανώτερες του 11, η αποδέσμευσή του αυξάνεται. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει τον αμφοτερικό χαρακτήρα του Pb. Μέρος του Ba περιέχεται στην υπολειμματική τέφρα σε φάση που είναι άμεσα διαλυτή ανεξάρτητα από το pH του υγρού που έρχεται σε επαφή με το στερεό δείγμα. Οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου σε τιμές pH < 7 είναι μη ανιχνεύσιμες από το όργανο της αναλυτικής τεχνικής. Η εκχυλιστική συμπεριφορά του αλλάζει σε τιμές pH > 7, εμφανίζοντας μεγάλη διαλυτότητα και αυξάνοντας την μεταφορά του υδραργύρου από την στερεή στην υγρή φάση. Συνεπώς ο υδράργυρος μπορεί να συμπεριληφθεί στα οξυανιονικά συστατικά για τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας.

- Με βάση τις οριακές τιμές της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (US EPA) κανένα από τα δείγματα υπολειμματικής τέφρας που μελετήθηκαν δεν χαρακτηρίζεται ως τοξικό απόβλητο. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους χαμηλότερες από τις αντίστοιχες οριακές τιμές της EPA για τα τοξικά απόβλητα.
- Με βάση την απόφαση 2003/33/EK για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, όλα τα δείγματα τέφρας που μελετήθηκαν δεν χαρακτηρίζονται ως αδρανή απόβλητα. Σχεδόν σε όλα τα υγρά έκπλυσης, οι συγκεντρώσεις Cr, Cd, Ba, Pb και Hg ήταν υψηλότερες από τις οριακές τιμές της απόφασης για τα αδρανή απόβλητα και σε ορισμένες περιπτώσεις υψηλότερες από τις οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα. Οι συγκεντρώσεις Zn, Cu και Ni, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής prCEN/TS 14429, ήταν υψηλότερες από τις οριακές τιμές της απόφασης για τα επικίνδυνα απόβλητα.
- Οι υψηλότερες τιμές συνολικής αποδέσμευσης για τα βαρέα μέταλλα, παρατηρήθηκαν στις δοκιμές έκπλυσης prCEN/TS 14429 και TCLP, ενώ τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη ήταν η αποδέσμευση που παρατηρήθηκε στη δυναμική δοκιμή έκπλυσης prCEN/TS 14405 στα περισσότερα δείγματα. Η υψηλότερη αποδέσμευση Ni, Zn και Pb παρατηρήθηκε στις χαμηλές τιμές pH της δοκιμής prCEN/TS 14429 και στα τελευταία κλάσματα έκπλυσης της prCEN/TS 14405, γεγονός που δηλώνει ότι υψηλές αναλογίες L/S και χαμηλές τιμές pH αυξάνουν την αποδέσμευση αυτών των μετάλλων. Από τα διαδοχικά στάδια έκπλυσης των δειγμάτων της υπολειμματικής τέφρας που πραγματοποιήθηκαν κατά την εφαρμογή της prCEN/TS 14405, προέκυψε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του διαθέσιμου Cr και Cu περνούσε από τη στερεή στην υγρή φάση στα αρχικά κλάσματα. Επιπλέον, η υψηλότερη αποδέσμευση της υπολειμματικής τέφρας, για τα μέταλλα αυτά, προέκυψε με τις μεθόδους έκπλυσης, όπου το pH των υγρών ήταν όξινο, δηλαδή από τις δοκιμές έκπλυσης prCEN/TS 14429 και TCLP. Ο συνδυασμός αυτός δηλώνει ότι το Cr και ο Cu απαιτούν διαλύματα χαμηλής αναλογίας L/S και χαμηλές τιμές pH ώστε να αυξήσουν την αποδέσμευσή τους στα δείγματα της υπολειμματικής τέφρας. Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων Ba και Cd παρατηρήθηκε σχετικά υψηλή αποδέσμευση από το στερεό δείγμα υπολειμματικής τέφρας, μόνο στην περίπτωση των δοκιμών έκπλυσης TCLP και prCEN/TS 14405. Χαμηλές αναλογίες L/S και σχετικά αλκαλικές τιμές pH αυξάνουν την αποδέσμευση των μετάλλων Ba και Cd στα δείγματα τέφρας.

- Σύμφωνα με την Οδηγία 99/31, που έχει εκδώσει η Ευρωπαϊκή Επιτροπή σχετικά με την απόθεση αποβλήτων που περιέχουν PCDD/F's, η συγκέντρωση διοξινών και φουρανίων στα δείγματα του Αποτεφρωτήρα Ι, υπερβαίνει το όριο διάθεσης του 1 ng TEQ/g για κατοικημένες περιοχές, αλλά είναι χαμηλότερη από το αντίστοιχο όριο για απόθεση σε βιομηχανικές περιοχές (10 ng TEQ/g). Η συγκέντρωση των δειγμάτων του Αποτεφρωτήρα ΙΙ είναι κατά πολύ κάτω από το όριο διάθεσης του 1 ng TEQ/g για κατοικημένες περιοχές. Οι τιμές συγκέντρωσης των 6 PCB's που εξετάστηκαν στα στερεά δείγματα υπολειμματικής τέφρας, ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής για όλα τα δείγματα.
- Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα της παρούσας διατριβής, η υπολειμματική τέφρα από μονάδες αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων αποτελεί ένα στερεό απόβλητο το οποίο κάτω από διάφορες συνθήκες μπορεί να απελευθερώσει συστατικά που είναι τοξικά. Το υψηλό pH της υπολειμματικής τέφρας μπορεί να περιορίζει την αποδέσμευση και τη διαλυτότητα διαφόρων βαρέων μετάλλων, ωστόσο μπορεί να ενισχύσει την αποδέσμευση ορισμένων βαρέων μετάλλων που παρουσιάζουν οξυανιονικό χαρακτήρα, όπως Ba, Cd και Hg. Επιπλέον, και μόνο το υψηλό pH της υπολειμματικής τέφρας αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα εμφάνισης τοξικής δράσης στους ζωντανούς οργανισμούς.

Από τα παραπάνω γίνεται σαφής η αναγκαιότητα εφαρμογής ενός συνδυασμού δοκιμών έκπλυσης, φυσικοχημικών αναλύσεων και δοκιμών τοξικότητας, έτσι ώστε να προσδιορισθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η επικινδυνότητα της υπολειμματικής τέφρας. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, η μεταφορά των συστατικών από την τέφρα στην υγρή φάση περιλαμβάνει μια σειρά μηχανισμών των οποίων η δράση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Οι βασικότεροι παράγοντες είναι το pH, η φάση στην οποία είναι δεσμευμένα τα συστατικά στην τέφρα, διάφοροι μηχανισμοί προσρόφησης/εκρόφησης, η διαλυτότητα των συστατικών, καθώς και η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης.

Συνέχεια της παρούσας διατριβής θα μπορούσε να αποτελέσει η εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων έκπλυσης στα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή, ούτως ώστε να προσδιορισθεί κατά πόσον επαληθεύονται τα αποτελέσματα της εκάστοτε μεθόδου από τις υπόλοιπες. Επίσης, θα μπορούσε να διερευνηθεί η φάση στην οποία μπορεί να βρίσκονται τα διάφορα συστατικά κατά την έκπλυση της υπολειμματικής τέφρας, σε συνδυασμό με οικοτοξικολογικές αναλύσεις. Τέλος, η μέτρηση της συγκέντρωσης διαφορετικών ρύπων, ανόργανων ή/και οργανικών θα έδινε μια πληρέστερη εικόνα όσον αφορά το δυναμικό ρύπανσης. Η προτεινόμενη έρευνα εκτιμάται ότι θα εμβαθύνει σε θέματα έκπλυσης της υπολειμματικής τέφρας και κατανόησης των μηχανισμών που μπορεί να έχουν αρνητικές ή

ακόμη και θετικές επιδράσεις κατά τις διάφορες επιλογές διαχείρισης του συγκεκριμένου αποβλήτου. Οι προτεινόμενες τεχνικές θα μπορούσαν να εφαρμοσθούν και στη διερεύνηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν κατά την αξιοποίηση της υπολειμματικής τέφρας, όπως είναι η χρήση της ως δομικό υλικό, στη γεωργία για σταθεροποίηση εδαφών, καθώς και η χρήση της για σταθεροποίηση άλλων στερεών αποβλήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

9.1 Ξενόγλωσση

- Aberg A., Kumpiene J., Ecke H. (2006) Evaluation and prediction of emissions from a road built with bottom ash from municipal solid waste incineration (MSWI), *Sci. Total. Environ.* 355, 1-12.
- Agazzi, A. and Pirola, C. (2000) Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation, *Microchemical Journal*, 67, 337-341.
- Aguiar del Toro, Calmano M., Ecke W. (2009) Wet extraction of heavy metals and chloride from MSWI and straw combustion fly ashes, *Waste Manag.* 29, 2494-2499.
- Alba N., Gassó S., Lacorte T., Baldasano J.M. (1997) Characterization of Municipal Solid Waste Incineration Residues from Facilities with Different Air Pollution Control Systems, *ISSN 1047-3289 J. Air & Waste Manage. Assoc.* 47:1170-1179.
- Allen A.G., Nemitz E., Shi J.P., Harrison R.M., Greenwood J.C. (2001) Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom, *Atmospheric Environment*, 35: 4581- 4591.
- Allen T. (1997) Particle Size Measurement, Volume I. 5η έκδοση. Chapman & Hall, London.
- Alloway B.J. (1995) Heavy metals in soils, 2nd edition, Blackie Academic Professional, U.K.
- Ampadu K.O., Torii K. (2001) Characterization of ecocement pastes and mortars produced from incinerated ashes, *Cem. Concr. Res.* 31, 431-436.
- Andersson S., Kreis S., Hunsinger H. (2002) *Organohalogen Compounds* 58: 157-160.
- Andreola F., Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I., Manfredini T. (2001) The possibility to recycle solid residues of the municipal waste incineration into a ceramic tile body, *J. Mater. Sci.* 36, 4869-4873.
- Andreola F., Barbieri L., Hreglich S., Lancellotti I., Morselli L., Passarini F., Vassura I. (2008) Reuse of incinerator bottom and fly ashes to obtain glassy materials. *J. Hazard. Mater.* 153, 1270-1274.
- ASTM (2002) American Society for Testing of Materials, Standard test method for shake extraction of solid waste with water, D3987, Vol.11.04, pp. 1-5.
- ATSDR (2004) Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services Toxicological Profile for Copper.
- ATSDR (2005) Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services Toxicological Profile for Nickel.

- ATDSR (2007b) Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological profile for Lead.
- Aubert J.E., Husson B., Vaquier A. (2004) Use of municipal solid waste incineration fly ash in concrete. Cem. Concr. Res. 34, 957-963.
- AWMA (1994) Air & Waste Management Association.
- Bakoglu M., Karademir A., Ayberk S. (2003) Partitioning characteristics of targeted heavy metals in IZAYDAS hazardous waste incineration, Journal of Hazardous Materials B 9989-105.
- Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I. (2000) Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash, Journal of the European Ceramic Society, 20(10), 637-1643.
- Baun D.L., Holm J., Hansen J.B., Wahlstrom M. (2003) CEN EN 12457 leaching test: Comparison of test results obtained by part 1 and 2 with test results obtained by part 3, Nordtest NT Technical Report 539, NT project No: 1587-02, Finland.
- Boccaccini A.R., Petitmermet M., Wintermantel E. (1997) Glass-ceramics from municipal incinerator fly ash, Ceramic Bulletin, 76(11), 75-78.
- Boghetich G., Liberti L., Notarnicola M., Palma M., Petruzzelli D. (2005) Chloride extraction for quality improvement of municipal solid waste incinerator ash for the concrete industry, Waste Manag. Res. 23, 57-61.
- Bohlmann J. (1995) Die Dioxinproblematik bei der Restabfallbehandlung in Entsorgungspraxis, Bd. 13(11): p. 38-41.
- Bonte J.L., Kritsky K.J., Plinke M.A., Wilken M. (2001) Catalytic Destruction of PCDD/F in Fabric Filter: Experience at a Municipal Waste Incinerator in Belgium. IT3 '01 Conference, Philidephia, PA. May, 2001.
- Bruder-Hubscher C., Lagarde F., Leroy M.J.F., Couganowr C., Enguehard F (2001) Utilisation of bottom ash in road construction: Evaluation of the environmental impact. Waste Manag. Res. 19, 545-556.
- CEN (1994) Characterization of Wastes in Europe, State of the art report for CEN TC 292.STB/94/28.
- CEN (2003) Annex 3, pH dependence leaching test Leaching behavior tests - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition – Horizontal standard.
- Chandler A.J., Eighmy T.T., Hartlen J., Hjelm O., Kosson D.S., Sawell S.E., Vehlow J. (1997) Municipal solid waste incinerator residues, Stud. Environ. Sci. 67, 974–979.

- Chandler A.J. (2007) Review of Dioxins and Furans from Incineration, In Support of a Canada-wide Standard Review Canadian Council of Ministers of the Environment Inc., Environmental Management Consultant.
- Chang F-Y, Wey M-Y (2006) Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes, Journal of Hazardous Materials.
- Chen C-K, Lin C., Wang L-C, Lin Y-C and Chang-Chien G-P (2008) Size distribution of metals in bottom ash of municipal solid waste incinerators, J. Environ. Eng. Manage., 18(2), 105-113.
- Chen S., Hung M., Huang K., Hwang W. (2004), Emission of heavy metals from carcass incinerators in Taiwan, Chemosphere 55 , 1197-1205
- Chimenos J.M., Segarra M., Fernández M.A., Espiell F., (1999) Characterisation of the bottom ash in municipal solid waste incinerator, Journal of Hazardous Materials, 64, 211-222.
- Cornelis G., Johnson C.A., Van Gerven T., Vandecasteele C. (2008) Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. Applied Geochemistry 23, 955-976.
- CPCB (2008) Hazardous waste management, Central Pollution Control Board, Chapter 9, India.
- Dean J.R. (2003) Methods for Environmental Trace Analysis, John Wiley and Sons Ltd.
- Demir I., Hughes R.E., DeMaris P.J. (2001) Formation and use of coal combustion residues from three types power plants burning Illinois coals. Fuel 80, 1659-1673.
- DIN-Normen, DIN 38414 S4 (1984) Determination of leachability by water (S4). German standard methods for examination of water, wastewater and sludge. Sludge and Sediments.
- Dijkstra J.J., Van der Sloot H.A., Comans R.N. (2006) The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. Appl. Geochem. 21, 335-351.
- Ducom G., Radu-Tirnovanu D., Pascual C., Benadda B., Germain P. (2009) Biogas-Municipal solid waste incinerator bottom ash interactions: Sulfur compounds removal. J. Hazard. Mater. 166, 1102-1108.
- Ecochem (2000) Summary of results of laboratory tests, Report No. 6279B, Prague.
- Eighmy T.T., Eusden J., Krzanowski J., Domingo D., Stampfli D., Martin J., Erickson P. (1995) Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash, Environ. Sci. Technol. 29, 629-646.
- Environment Agency (2002) Solid Residues from Municipal Waste Incinerators in England and Wales, A report on an investigation by the Environment Agency.

- Environment Agency (2005) Guidance on sampling and testing of Wastes to meet landfill waste acceptance procedures, Version 1.
- Environment Canada (1997) Canadian Sediment Quality Guidelines for mercury, Supporting document. Environmental Conservation Service, Ecosystem Science Directorate, Science Policy and Environmental Quality Branch, Guidelines and Standard Division. Ottawa.
- Environment Canada (1998a) Canadian Sediment Quality Guidelines for zinc: Supporting document. Environmental Conservation Service, Ecosystem Science Directorate, Science Policy and Environmental Quality Branch, Guidelines and Standard Division. Ottawa.
- EPA Method 613, Methods for organic chemical analysis of municipal and Industrial wastewater, Appendix A to part 136.
- European Commission (1999) Council Directive 1999/31 of 26 April 1999 on the landfill of waste. Official Journal of the European Communities 16/7/1999, L 182/1-L 182/19.
- European Commission-IPPC (2006), Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration.
- European Environment Agency (2000), J. Schmid, A. Elser, R. Strobel, ABAG-itm, M.Crowe, "Dangerous Substances in Waste", EPA.
- Everaert K. and Baeyens J. (2002) The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes, Chemosphere, 46.
- Fabrellas B., Sanz P., Abad E., Rivera J. (1999) The Spanish dioxin inventory: proposal and preliminary results from municipal waste incinerator emissions, Organohalogen Compounds, 41.
- FAO (1992) Wastewater Treatment and Use in Agriculture, M.B. Westcot.
- FAO Water Report 10, FAO, Rome.
- Federal Register (1994) Municipal Waste Combustors, AD FRL 5068-5.
- Ferraris M., Salvo M., Ventrella A., Buzzi L., Veglia M. (2009) Use of vitrified MSWI bottom ashes for concrete production, Waste Manag. 29, 1041-1047.
- Fiedler H. (2001) Thailand Dioxin Sampling and Analysis Program Report. Prepared by UNEP Chemicals. In cooperation with PCD, GTZ, Euro Chlor. Produced within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC). UNEP Geneva.
- Forteza R., Far M., Segui C., Cerda V. (2004) Characterization of bottom ash in municipal solid waste incinerators for its use in road base. Waste. Manag. 24, 899-909.

- Francois D., Pierson K. (2009) Environmental assessment of a road site built with MSWI residue. *Sci. Total. Environ.* 407, 5949-5960.
- Gambrell R. P., Wiesepe J. B., Patrick, W.H., Duff M.C. (1991) The effects of pH, Redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment. *Water Air and Soil Pollution*, 57-8, 359-367.
- Genazzini C., Zerbino R., Ronco A., Bati O., Giaccio G. (2003) Hospital waste ashes in Portland cement mortars, *Cement and Concrete Research* 33 1643-1650.
- Geysen D., Imbrechts K., Vandecasteele C., Jaspers M., Wauters. (2004) Immobilization of lead and zinc in scrubber residues from MSW combustion using soluble phosphates, *Waste Manage*, 24, 471-481.
- Gidakaros E., Petrantonaki M., Anastasiadou K., Schramm K-W (2009) Characterization and hazard evaluation of bottom ash produced from incinerated hospital waste. *Journal of Hazardous Materials*, 172; 935-942.
- Gines O., Chimenos J.M., Vizcarro A., Formosa J., Rosell J.R. (2009) Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations. *J. Hazard. Mater.* 169, 643-650.
- Gupta V.K., Ali I., Saini V.K, Van Gerven. T., Van Bruggen B.D., Vandecasteele C. (2005) Removal of dyes from wastewater using bottom ash. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3655-3664.
- Hagenmaier H., Kraft M., Brunner H., Haag R. (1987) Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of PCDDs and PCDFs. *Env. Sci. Tech.*, 21, 1080-1084.
- Haiying Z., Youcai Z., Jingyu Q. (2007) Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile. *J. Hazard. Mater.* 141, 106-114.
- Hasselriis F. and Constantine L. (1992) Characterization of Today's Medical Waste. In Green, A. E. S. (ed). *Medical Waste Incineration and Pollution Prevention* (pp 37-51). New York: Van Nostrand Reihold.
- Hellerich L.A. (2004) A field, laboratory and modeling study of natural attenuation processes affecting the fate and transport of hexavalent chromium in a redox variable groundwater environment, *Phd Thesis, University of Connecticut*.
- Hjelmar O.(1996) Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues. *J. Hazard. Mater.* 47, 345-368.
- Huang W.J., Chu S.C. (2003) A study on the cementlike properties of municipal waste incineration ashes. *Cem. Concr. Res.* 33, 1795-1799.

- Hui C.W., Porter J., McKay G., Cheung R., Leung P. (2002) An integrated plant for municipal solid waste co-combustion in cement production. *J. Solid. Waste. Technol. Manag.* 28, 175-181.
- Hyks J., Astrup T., Christensen T.H. (2009) Long-term leaching from MSWI air-pollution control residues: leaching characterization and modeling, *J. Hazard Mater.* 162, 80-91.
- IARC, International Agency for Research on Cancer, Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-102.
- ICSG (2007) International Copper Study Group, The World Copper fact book.
- Idris A. and Saed K. (2002) Characteristics of slag produced from incinerated hospital waste, *Journal of Hazardous Materials B93*, 201-208.
- IPCS (1991) Environmental Health Criteria (EHC) 108, Nickel.
- IPEP (2006) International POPs Elimination Project, POPs in residues from waste incineration in Pakistan, Arnika - Toxics and Waste Programme Sustainable Development Policy Institute (SDPI), Czech Republic, Pakistan.
- Ito R., Fujita T., Sadaki J., Matsumoto Y., Ahn J.W. (2006) Removal of chloride in bottom ash from the industrial and municipal solid waste incinerators. *Int. J. Soc. Mater. Eng. Res.* 13, 70-74.
- Ito R., Doddiba G., Fujita T., Ahn J.W. (2008) Removal of insoluble chloride from bottom ash for recycling. *Waste Manage.* 28, 1317-1323.
- Izquierdo M., Vazquez E., Querol X., Barra M., Lopez A., Plana F. (2001) Use of bottom ash from municipal solid waste incineration as a road material, *International Ash Utilization Symposium*, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper #37.
- Javied S., Tufail M., Khalid S. (2008) Heavy metal pollution from medical waste incineration at Islamabad and Rawalpindi, Pakistan, *Microchemical Journal* 90, pp 77-81.
- Jegadeesan G., Al-Abed S.R., Pinto P. (2008) Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. *Fuel* 87(10-11), 1887-1893.
- Jiang Y., Xi B., Li X., Zhang L., Wei Z. (2009) Effect of water-extraction on characteristics of melting and solidification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *J. Hazard. Mater.* 161, 871-877.
- Juric B. Hanzic L. Ilic R. Samec N. (2006) Utilization of municipal solid waste bottom ash and recycled aggregate in concrete. *Waste Manag.* 26, 1436-1442.
- Kikuchi R. (2001) Recycling of municipal solid waste for cement production: Pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker. *Resour. Conserv. Recycl.* 31, 137-147.

- Kim A.G. (2006) The effect of alkalinity of Class F PC fly ash on metal release. *Fuel* 85 (10-11), 1403-1410.
- Kirby C.S., Rimstidt J.D. (1994) Interaction of municipal solid waste ash with water. *Environ. Sci. Technol.* 28, 443-451.
- Kirkelund G.M., Jensen P.E., Villumsen A., Ottosen I.M. (2010) Test of electrodialytic upgrading of MSWI APC residue in pilot scale: focus on reduced metal and salt leaching. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1049-1060.
- Kosson D.S., Van der Sloot H.A., Sanchez F., Garrabrants A.C. (2002) An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science* 19 (3), 159-204.
- Kulkarni P.S., Crespo J.G. (2008) C.A.M. Afonso, Dioxins sources and current remediation technologies – a review, *Environ. Int.* 34 139–153.
- Kumar R., Patel D.K., Kumar R.A. (2004) Survey of trace metals determination in hospital waste incinerator in Lucknow city, India, *Journal of Health and Allied Sciences* 2 2–4.
- Kuo M.W., Shu S.L., Wu C.C., Lai J.S (1999) Characteristics of medical waste in Taiwan, *Water Air Soil Pollut*, 114 (1999) 413–421.
- Labunska I., Brigden K., Johnston P., Santillo D., Stringer R. (2000) Concentrations of heavy metals and organic contaminants in ash collected from the Izmit hazardous/clinical waste incinerator. Greenpeace Research Laboratories, Technical Note 02/2001.
- Labunska I., Stephenson A., Erry B., Santillo D., Stringer R., Johnston P. (2000) Heavy Metals and other Contaminants in Bottom Ash and Fly Ash Generated by Incinerators at Phuket and Samui Island, Greenpeace Research Laboratories, UK.
- Labunska I., Stringer R., Olefirenko N., Brigden K., Santillo D. (2001) Investigation of Organic Compounds and Heavy Metals in Wastes Associated with the Bely Island Incinerator, Greenpeace Research Laboratories, UK.
- Lam C.H.K., Ip A.W.M., Barford J.P., McKay G. (2010) Use of Incineration MSW Ash: A Review Sustainability, 2, 1943-1968; doi:10.3390/su2071943.
- Landsberger S., Cerbus J.F., Larson S. (1995) Elemental characterization of coal ash and its leachates using sequential extraction techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 192, 265-274.
- Liljelind P., Unsworth J., Maaskant O., Marklund S. (2001), Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction, *Chemosphere* 42 615–623.

- Lions J., Van Der Lee J., Guerin V., Bataillard P., Laboudigue A. (2007) Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: experiments and modelling. *Journal of Soils and Sediments*, 7, 207-215.
- Lohmann R., Jones K.C. (1998) Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes, *Sci. Total Environ.* 219 53-81.
- Mastral A.M., Callen M.S. (2000) A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation, *Environmental Science and Technology*, 34, 3051-3057.
- McCarthy M.J., Dhir R.K., (2005) . Development of high volume fly ash cements for use in concrete construction. 84, 1423-1432.
- Meima J., Comans R.N.J. (1998) Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash, *Environ. Sci. Technol.* 32,688-693.
- Muchova L., Bakker E., Rem P. (2009) Precious metals in municipal solid waste incineration bottom ash. *Water Air Soil Pollut.* 9, 107-116.
- Nemati K., Abu Bakar N.K., Abas M.R.B., Sobhanzadeh E., Low K.H. (2010) Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 453-459.
- Nikolaou K., Masclet P., Mouvier G., (1984) Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - A critical review. *The Science of the Total Environment*, 32, 103-132.
- NRC (2000) Waste and Recycled Materials Use in the Transportation Industry. In National Cooperative Highway Research Program; Transportation Research Board, National Research Council: Washington, DC, USA.
- NRCNA (2000) National Research Council of the National Academies, Waste incineration and public health. Washington, DC.
- Olie K., Vermeulen P.L., Hutzinger O. (1977) Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in The Netherlands, *Chemosphere* 6 , 455-459.
- Ore S., Todorovic J., Ecke H., Grennberg K., Lidelow S., Lagerkvisy A. (2007) Toxicity of leachate from bottom ash in a road construction. *Waste Manag.* 27, 1626-1637.
- Pan J.R., Huang C., Kuo J.J., Lin S.H. (2008) Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement. *Waste Manag.* 28, 1113-1118.
- Park Y.J., Heo J. (2002) Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling. *Ceram. Int.* 28, 689-694.

- Patcharin R. (2002) A study of heavy metals in bottom ash from medical waste incinerator in Nakhonratchasima municipality, A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master in Environmental Engineering, Suranaree University of Technology, ISBN 974-533-616-9.
- Pera J., Coutaz L., Ambroise J., Chababbet M. (1997) Use of incinerator bottom ash in concrete. Cem. Concr. Res. 27, 1-5.
- Pfrang-Stotz G., Reichelt J., Roos R., (2000) Chemical-mineralogical valuation of the leachate potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes, in: G.R. Woolley, J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (Eds.), Waste Materials in Construction, Elsevier, Amsterdam, pp. 975-983.
- Phongphiphat A., Changkook R., Finney K. N., Sharifi V.N., Swithenbank J. (2011) Ash deposit characterisation in a large-scale municipal waste-to-energy incineration plant, Journal of Hazardous Materials 186, 218-226.
- Pichtel J. (2005) Waste management practices:municipal, hazardous and industrial, Taylor & Francis Group, LLC.
- Piou S., Bataillard P., Laboudigue A., Ferard J.F., Masfaraud J.F. (2009) Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. Environmental Research, 109, 712720.
- PR (2007) China National Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
- Pruss E., Giroult P., Rushbrook S. (1999) World Health Organization, Safe management of wastes of health-care activities, Geneva.
- Qian G., Cao Y., Chui P., Tay J. (2006) Utilization of MSWI fly ash for stabilization/ solidification of industrial waste sludge. J. Hazard. Mater. 129, 274-281.
- Quass U., Fermann M., Broker G. (2000) Steps towards a European dioxin emission inventory, Chemosphere, 40,1125-1129.
- Quina M.J, Bordado J., Quinta-Ferreira R.M. (2009) The influence of pH on the leaching behavior of onorganic components from municipal solid waste APC residues, Waste Manag. 29, 2483-2493.
- Racho P., Jindal R. (2004) Heavy metals in bottom ash from a medical waste incinerator in Thailand. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 8(1); 31-38.
- Reijnders L. (2005) Disposal, uses and treatments of combustion ashes: A review. Resour. Conserv. Recycl. 43, 313-336.

- Romero M., Rincn J.M., Rawlings R.D., Boccaccini A.R. (2001), Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics, *Materials Research Bulletin*.
- Ruokojarvi P.H., Asikainen A.H., Tuppurainen K.A., Ruuskanen J. (2004) Chemical inhibition of PCDD/F formation in incineration processes, *Sci. Total Environ.* 325 83-94.
- RVF, Dioxins removed from the ecocycle-waste incineration fixes toxins. RVF report. Source: <http://www.rvf.se>
- Saikia N., Kato S., Kojima T. (2007) Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash. *Waste Manag.* 27, 1178-1189.
- Santarsiero A., Ottaviani M. (1995) Evaluation of heavy metals in slags from medical waste incinerator, *Microchemical Journal* 51 166-169.
- Sastre J., Sahuquillo A., Vidal M., Rauret G. (2002) Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462, 59-72.
- Schreurs J.P.G.M, Van der Sloot H.A., Hendriks Ch. (2000) Verification of laboratory - field leaching behavior of coal fly ash and MSWI bottom ash as a road base material. *Waste Management* 20 193-201.
- Schuhmacher M., Rodriguez-Larena M.C., Agramunt M.C., Diaz-Ferrero J., Domingo J.L. (2002) Environmental impact of a new hazardous waste incinerator in PCDD/PCDF levels in herbage samples, *Chemosphere* 48 187-193, Catalonia, Spain.
- Selinger A., Schmidt V. (1997) Investigation of sintering processes in bottom ash to promote the reuse in civil construction, Parts 1 & 2, in: G.R. Woolley, J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (Eds.), *Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice*, Elsevier, Amsterdam, pp. 41-58.
- Semenov S.Yu., Smirnov V.N., Zykova G.V., Finakov G.G. (1998) PCDD/PCDF - Emission From Moscow Municipal Solid Waste Incinerator. *Organohalogen Compounds*, Vol. 36 (1998), 301 - 305.
- Shi H.S., Deng K., Yuan F., Wu K. (2009) Preparation of the saving-energy sulfoaluminate cement using MSWI fly ash. *J. Hazard. Mater.* 169, 551-555.
- Shih P.H., Chang J.E., Chiang L.C. (2003) Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration ash. *Cem. Concr. Res.* 33, 1831-1836.
- Shim Y.S., Kim Y.K., Kong S.H., Rhee S.W., Lee W.K. (2003) The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash. *Waste Manag.* 23, 851-857.

- Sibley P.K., Ankley G.T., Cotter A.M., Leonard E.N. (1996) Predicting chronic toxicity of sediments spiked with zinc: An evaluation of the acid-volatile sulfide model using a life-cycle test with the midge *Chironomus tentans*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2102-2112.
- Singh S., Prakash V. (2007) Toxic environmental releases from medical waste incineration: a review *Environ Monit Assess*, Vol. 132, pp 67-31.
- Smith B.J., McAlister J.J., Roe H.M., Royle S.A. (2011) Metal and oxalate contamination in a suburban watershed in the greater Toronto area: The benefits of combining acid leach and selective extraction procedures. *Journal of Environmental Management*, 92, 848-858.
- Sorensen M.A., Mogensen E.P.B., Lundtorp K., Jensen D.L., Christensen T.H. (2001) High temperature co-treatment of bottom ash and stabilised fly ashes from waste incineration, *Waste Management*, 21, 555-562.
- Sukandar S., Yasuda K., Tanaka M., Aoyama I. (2006) Metals leachability from medical waste incinerator fly ash: a case study on particle size composition. *Environmental Pollution*, 144; 726-735.
- TAPE (2004) The Research on the Utilization of MSWI Residues(II), Taiwan Environmental Protection Agency: Taipei, Taiwan.
- TCLP (1990) Toxicity Characteristics Leaching Procedure, Method 1311, Revision 0, Nov. 1990.
- Townsend T., Jang Y.C., Tolaymat T (2002) Leaching Tests for Evaluating Risk in Solid Waste Management Decision.
- Tuma M. (2000) Summary of results of laboratory tests, Ecochem, Report No. 7707, Prague.
- Tuzen M., Sari H., Soylak M. (2004) Microwave and wet digestion procedures for atomic absorption spectrometric determination of trace metals contents of sediment samples. *Analytical Letters*, 37, 1925-1936.
- UN (2001) United Nations Environmental health criteria Series: No 224: Arsenic, 2nd edition.
- UNEP (1999) Dioxin and Furan Inventories, National and Regional Emissions of PCDD/F, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland.
- UNEP (2001) Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases, United Nations Environment Programme.
- Unsworth J.F., Dioxin removal by CRI's Shell Denox system, Heeren Waste Incineration trials, Roosendaal, The Netherlands, CRI Catalyst Co. UK Ltd., Woking, GU21 5BH, UK.

- USEPA (1995) Method 3051a, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, in: Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd Edition, 3rd Update, US Environmental Protection Agency, Washington DC.
- USEPA (1996) Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.
- USEPA (2003) Toxicity Characteristic, Maximum concentration of contaminants for the toxicity characteristic. Title 40 Code of Federal Regulations, Part 261.24, Edition 7-1-03, 59-60.
- USPHS (1999) U.S. Public Health Service, Toxicological profile for mercury, ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- USPHS (2005a) U.S. Public Health Service, Toxicological profile for zinc, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- USPHS (2007) U.S. Public Health Service, Toxicological profile for lead, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- Valavanidis A., Iliopoulos N., Fiotakis K. (2008) Metal leachability, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in fly ash and bottom ashes of a medical waste incineration facility. Waste Management & Research, 26; 247-255.
- Van der Bruggen B., Vogels G., Van Herck P., Vandecasteele C. (1998) Simulation of acid washing of municipal solid waste incineration fly ashes in order to remove heavy metals. J. Hazard. Mater, 57, 127-144.
- Van der Sloot H.A. (1996) Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. Waste management 16 (1-3), 65-81.
- Van der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller P. (1997) Harmonization of leaching/ extraction tests. Studies in Environmental Science 70, p. 27-28. Amsterdam: Elsevier Science.
- Van der Sloot H.A., Hoede D., Cresswell D.J.F., Barton J.R. (2001) Leaching behaviour of synthetic aggregates. Waste Management 21, 221-228.
- Vehlow J., Bergfeldt B., Wilén C., Ranta J., Schwaiger H., Visser H.J.M., Gu S., Gyftopoulou E., Brammer J. (2007) Management of Solid Residues in Waste-to-Energy and Biomass Systems. Institut für Technische Chemie.

- Voegelin A., Barmettler K., Kretzschmar R. (2003) Heavy Metal Release from Contaminated Soils: Comparison of Column Leaching and Batch Extraction Results. *Journal of Environmental quality*, 32: 865– 875.
- VROM (2000) Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment ‘Circular on target values and intervention values for soil remediation’, <http://www.vrom.nl/international>
- Walker W.J., Huntley S.L. (1997) A literature review of formation and release of PCDD/Fs from gas manufacturing: A previously unidentified source, *Chemosphere*, 35,1409-1422.
- Wang K-S, Chiang K-Y, Perng J-K, Sun C-J (1998) The characteristics study on sintering of municipal solid waste incinerator ashes, *Journal of Hazardous Materials*, 59, 201-210.
- Wheatley A.D., Sadhra S. (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons in solid residues from waste incineration. *Chemosphere*, 55; 743-749.
- WHO (1988) SDE, WSH, Copper in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- WHO (1996) FAO, IAEA, Trace elements in human health and nutrition, World Health Organization, Geneva.
- WHO (1998) International programme on chemical safety. Environmental health criteria, 61, World Health Organization, Geneva.
- WHO (1999) Safe management of wastes from health-care activities, World Health Organization.
- Xiao Y., Oorsprong M., Yang Y., Voncken J.H.L. (2008) Vitrification of bottom ash from a municipal solid waste incinerator. *Waste Manag.* 28, 1020-1026.
- Xu M., Yan R., Zheng C., Qiao Y., Han J. and Sheng C. (2003) Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Processing Technology* 85, 215-237
- Xu Z. (2000) Catalytic Destruction of PCDD/F: Laboratory Test and Performance in a Medical Waste Incinerator. *Organohalogen Compounds*, 45, 2000, pp. 419-422.
- Yan G., Yuan X.Z., Zeng G.M. (2003) Characterization and management of medical waste in Changsha City, *Acta Scientiae Circumstantiae*. 23pp. 400–404.
- Yang J., Xiao B., Boccaccini A.R. (2009) Preparation of low melting temperature glass-ceramics from municipal waste incineration fly ash. *Fuel* 88, 1275-1280.
- Zandi M. and Russell N.V. (2007) Design of a leaching test framework for coal fly ash accounting for environmental conditions. *Environmental Monitoring and Assessment* 131, 509-526.
- Zhang F.S. and Itoh H. (2006) Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process. *J. Hazard. Mater.* 136, 663-670.

- Zhang H., He P-J, Shao L-M, Li X-J (2008a) Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling. J.Mater. Cycles Waste Manage. 10,7-13.
- Zhao L., Zhang F-S, Hao Z., Wang H. (2008) Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in different types of hospital waste incinerator ashes. Science of the Total Environment, 397; 24-30.
- Zhao L., Zhang F-S, Chen M., Liu Z., Wu D.B.J. (2010) Typical pollutants in bottom ashes from a typical medical waste incinerator. Journal of Hazardous Material 173, 181-185.
- Zhu J., Hirai Y., Sakai S.I., Zheng M. (2008) Potential source and emission analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in China, Chemosphere 73 S72-S77

9.2 Ελληνική

- Αναγνωστόπουλος Ε. (2004), Τοξικότητα και Επικινδυνότητα Νοσοκομειακών Αποβλήτων.
- Απόφαση 2000/532/ΕΚ της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων: αφορά τον κατάλογο αποβλήτων
- Απόφαση 2001/118/ΕΚ της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων: για την τροποποίηση της Απόφασης 2000/532/ΕΚ όσον αφορά τον κατάλογο αποβλήτων.
- Απόφαση 2003/33/ΕΚ για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής. Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L11/27-49, ΕΚ/2002.
- Απόφαση οικ. 146163/2012 (ΦΕΚ 1537/Β): Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων.
- Γιδαράκος Ε. (2006) Επικίνδυνα Απόβλητα, Εκδόσεις Ζυγός.
- Γιδαράκος Ε. (2010) Διαχείριση και Επεξεργασία Αστικών Αποβλήτων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων.
- Γκέκας Β., Φραντζεσκάκη Ν., Κατσιβέλα Ε. (2002) Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών - Επικινδύνων Αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Εγκύκλιος (2012) «Ενδεικτικές κατηγορίες Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΑΥΜ) - Ενδεικτικές κατάλληλες εργασίες διαχείρισης ΑΥΜ - Διευκρινίσεις επί ορισμένων απαιτήσεων της ΚΥΑ οικ. 146163 /2012, Αθήνα, 15-06-2012, Αρ. Πρ.: οικ. 29960/3800.

- ΕΣΔΕΑΥΜ (2012) Ειδικό Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων, Αθήνα, 03 -07-2012, Αρ. Πρ.: οικ.33312/4110.
- Κομνίτσας Κ. (2007) Τεχνολογίες προστασίας και αποκατάστασης περιβάλλοντος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κουϊμτζής Θ., Φυτιάνος Κ., Σαμαράς Κωνσταντίνου Κ. (1998) Χημεία Περιβάλλοντος, 233- 238, 245- 252
- Κυρτόπουλος Σ. (1999) Διοξίνες: Τοξικολογία και κίνδυνοι, Χημικά Χρονικά, 7-8, 207-210.
- Μπεθάνη Σ. (2004) Ιδιότητες Θερμοσυσσωματωμένης Τέφρας Στερεών Αποβλήτων, Τεχν. Χρον. Επιστ. Έκδ. ΤΕΕ, V, τεύχος 1-2 2004, Tech. Chron. Sci. J. TCG, V, No 1-2.
- Νόμος 4042/2012 (ΦΕΚ 24/Α): Ποινική προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής.
- Ξενίδης Α., Πανταζίδου Μ., Παπασιώπη Ν. (2009) Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων- Στερεοποίηση/ Σταθεροποίηση.
- Ξηρογιαννοπούλου Α. (2000) Διαχείριση Στερεών Νοσοκομειακών Αποβλήτων, Εργαστήριο Μετάδοσης Θερμότητας και Περιβαλλοντικής Μηχανικής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Τσάκωνα Μ. (2004) Ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης και επεξεργασίας των στερεών αποβλήτων του Γενικού Νοσοκομείου Χανίων, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- ΥΑ ΗΠ 8668/2007 ΦΕΚ 287/Β/02.03.2007: Έγκριση Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΕΣΔΕΑ).
- 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»

