ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων

‘Μελέτη Στερεοποίησης - Σταθεροποίησης αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου (προερχομένων από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος – ΜΑΒΕ)’

ΔΠΜ «Έλεγχος ποιότητας και διαχείριση περιβάλλοντος»

Μούσιος Επαμεινώνδας

Εξεταστική επιτροπή

Γιδαράκος Ευάγγελος (επιβλέπων)
Διαμαντόπουλος Ευάγγελος
Κατσαούνης Αλέξανδρος

Χανιά, 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος. Χωρίς τις πολύτιμες συμβουλές του αλλά και την άψογη συνεργασία δεν θα ήταν δυνατή η πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής.

Επίσης, η παρούσα διατριβή δεν θα είχε πραγματοποιηθεί χωρίς την συμβολή ορισμένων ανθρώπων. Ευχαριστώ τον κ. Προβιδάκη Κωνσταντίνο καθηγητή και διευθυντή του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μηχανικής, καθώς και τον κ. Λιαράκο Ευάγγελο, υποψήφιο διδάκτωρ του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την βοήθειά τους στις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης. Τον κ. Κωστάκη Γιώργο και Περδικάτση Βασίλη, καθηγητές του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων καθώς και στους κ. Στρατάκη Αντώνιο και Αποστολάκη Χρύσα, υποψήφιους διδάκτορες του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τη βοήθειά τους στις αναλύσεις των XRD και XRF. Τον κ. Νικολαΐδη Νικόλαο, καθηγητή και διευθυντή του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών και τη χημικό κ. Maria Liliana Saru για την βοήθειά τους στις αναλύσεις βαρέων μετάλλων. Την κ. Cristina Leonelli καθηγήτρια του πανεπιστημίου της Μόντενα για τη βοήθειά της στις αναλύσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο – SEM.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστώ τα μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Επικίνδυνων και Τοξικών Αποβλήτων, Αϊβαλιώτη Μαρία, Σημαντηράκη Φωτεινή, Παπούλια Παναγιώτη, Κουσαΐτη Αθανασία και Χριστόπουλο Κωνσταντίνο για την βοήθεια και τη συμπαράσταση. Επίσης, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Καλλιόπη Αναστασιάδου, υποψήφια διδάκτωρ του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την πολύτιμη, διαρκή, αμέριστη και στενή συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής. Η παρουσία της ήταν πολύ σημαντική για την σχεδίαση και διενέργεια της πειραματικής διαδικασίας καθώς και για την επίλυση των όποιων προβλημάτων παρουσιάστηκαν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Κατσαούνη Αλέξανδρο και Διαμαντόπουλο Ευάγγελο, μέλη της εξεταστικής επιτροπής για το χρόνο τους και την υπομονή που επέδειξαν κατά την αξιολόγηση της παρούσας διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μέθοδος της Σταθεροποίησης - Στερεοποίησης χρησιμοποιείται για την επεξεργασία τοξικών και επικινδύνων αποβλήτων, κυρίως ραδιενεργών και βαρέων μετάλλων. Η χρήση της όμως για την αντιμετώπιση του προβλήματος του αμιάντου είναι σχετικά πρόσφατη. Τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται για την σταθεροποίηση - στερεοποίηση αποβλήτων αμιάντου είναι το τσιμέντο (π.χ. τσιμέντο Portland) και υλικά που έχουν ποζολανικές ιδιότητες. Η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου γίνεται με ανάμειξη των αποβλήτων αμιάντου εντός ειδικής μονάδας επεξεργασίας εκτός πεδίου ή στο πεδίο στην αποκατάσταση κυρίως εδαφών ρυπασμένων με αμίαντο. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία παρουσιάζει μεγάλη αποδοτικότητα στην αντιμετώπιση αποβλήτων, που περιέχουν αμίαντο μαζί με βαρέα μέταλλα. (π.χ. βάριο, ψευδάργυρο, χρώμιο, μόλυβδο, χαλκό και σίδηρο).

Η εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της τεχνολογίας σταθεροποίησης - στερεοποίησης απαιτεί τη μέτρηση φυσικών, μηχανικών και χημικών παραμέτρων του στερεοποιημένου υλικού. Οι παράμετροι αυτοί είναι οι ακόλουθοι: η αντοχή σε θλίψη, η πυκνότητα υλικού, ο χρόνος σκλήρυνσης και η εκχύλιση τοξικών ουσιών.

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε σταθεροποίηση – στερεοποίηση αποβλήτων χρυσοτιλικού αμιάντου από το χώρο των αποθέσεων των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ). Αρχικά έγινε κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων. Στη συνέχεια ακολούθησε η ανάμιξη του προς επεξεργασία αποβλήτου αμιάντου μαζί με τα υλικά δέσμευσης (σε διάφορες αναλογίες) και νερό. Το μίγμα σταθεροποιείται για χρονικό διάστημα μέχρι και 28 ημερών σε όσο το δυνατόν σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (θερμοκρασία περιβάλλοντος) και υγρασίας (>90%).

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η δέσμευση των ινών αμιάντου, συγκεκριμένα των επικίνδυνων ινών αμιάντου που έχουν μήκος μεγαλύτερο ή ίσον με 5μm και διάμετρο μικρότερη ή ίση με 3μm και των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στα προς επεξεργασία δείγματα με απώτερο στόχο την απόθεσή τους σε ένα ΧΥΤΑ. Η ικανότητα δέσμευσης των ινών αλλά και των βαρέων μετάλλων έγινε με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μάζας – SEM και με χρήση της μεθόδου εκχύλισης TCLP, αντίστοιχα. Επίσης, τα σταθεροποιημένα δείγματα επιβλήθηκαν σε δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.

ABSTRACT

In the present work, Stabilization - Solidification of asbestos waste was studied. The scope was to investigate the immobilization and fixation of free asbestos fibers, which are found in barren material coming from mine operation, using different kind of materials as binders. Stabilization - solidification processes are effective in treating a variety of difficult to manage waste materials for reuse or disposal. The main purpose of this technology is to reduce the contaminant mobility, to improve the handling and physical characteristics of the waste by producing a stabilized solid matrix and to decrease the exposed surface area across which transfer or loss of contaminants may occur.

The barren material consists of fine grained serpentine mineral which contains fibers of chrysotile asbestos. The potential binding agents were cement, hydraulic lime and pozzolans. Various additives were used, such as activated carbon, to improve the stabilization of heavy metals. After the characterization of the barren material the suitable binding agent and the appropriate material/agent/water content were selected.

First the barren material containing asbestos was homogenized with different binding agents by using a blender. Water was added slowly into the dry mix to promote hydration. After the mixing procedure the matrix was placed into blocks and was let to dry. After a period of time laboratory experiments were conducted and physical characteristics such as Harding time, Compressive strength were determined for the stabilized matrix.

The success of stabilization - solidification technology to immobilize free asbestos fibers must be evaluated by observation of the fixed fibers using Scanning Electron Microscope (SEM), leach ability studies, permeability, unconfined compressive strength and durability testing. An economic analysis indicates that not all binding agents used for stabilization - solidification of asbestos fibers concluded an advisable solution of this technique for waste management.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

1. ΑΜΙΑΝΤΟΣ

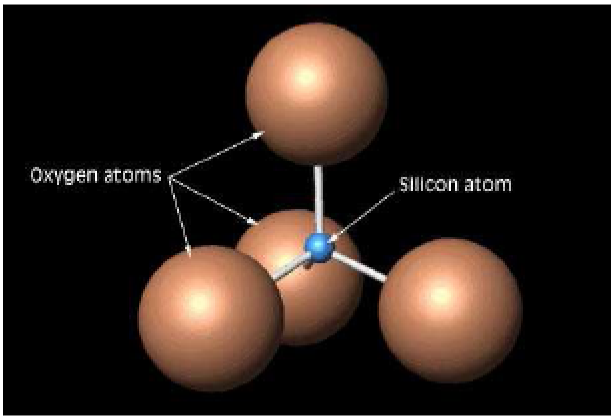
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Ο όρος «αμίαντος» χαρακτηρίζει μια οικογένεια πυριτικών ορυκτών με ινώδη μορφή. Η διεθνής ονομασία του είναι 'Asbestos' και έχει ελληνική προέλευση από τη λέξη άσβεστος. Ο αμίαντος απαντάται στη διεθνή βιβλιογραφία και ως 'Amianthus' με την ελληνική του προέλευση να δηλώνει ότι δεν υφίστατο μίανση (Αναστασιάδου, 2004).

Ο αμίαντος, αποτελείται από πυρίτιο (silicon-Si), οξυγόνο (oxygen-O_2), υδρογόνο (hydrogen-H) και διάφορα κατιόντα μεταλλικών στοιχείων. Είναι κυρίως φυσικό προϊόν μεταμόρφωσης, δημιουργούμενο λόγω υδροθερμικής εξαλλοίωσης υπερβασικών πετρωμάτων, που περιέχουν μαγνήσιο και σίδηρο (Αναστασιάδου, 2004). Είναι υλικό με μακρόστενους ινώδεις κρυστάλλους, ποικίλων διαμέτρων και μηκών χαρακτηριζόμενο ως επιβλαβές για τον ανθρώπινο οργανισμό από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), όταν οι διαστάσεις των ινών ανέρχονται σε μήκος $L > 5$ μm, διάμετρο $d < 3$ μm και λόγο 'μήκους : διαμέτρου' ≥ '3:1'. Γενικά, είναι εύκαμπτο, έχει μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό, σε χημική και θερμική προσβολή, μεγάλη ειδική επιφάνεια και μπορεί να διαχωριστεί με μηχανικά μέσα σε ίνες ποικίλου μήκους και διατομής. Ο αμίαντος δεν έχει ανιχνεύσιμη οσμή ή γεύση (Αξιώτης, 2009).

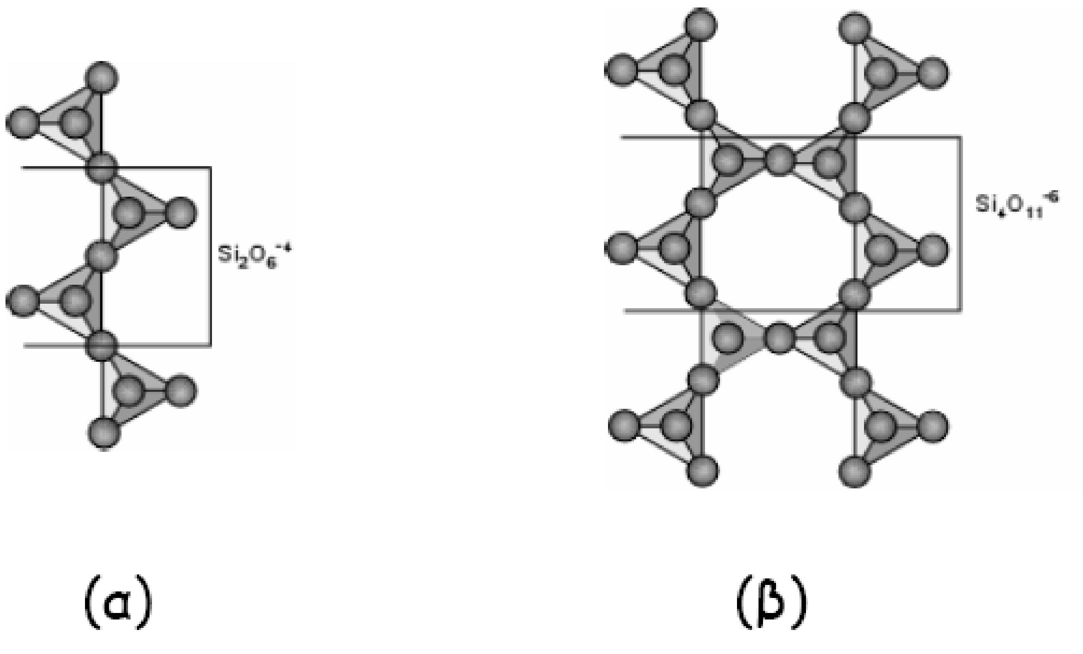
1.2 Πυριτικά ορυκτά

Τα πυριτικά ορυκτά (silicates) έχουν βασική δομική μονάδα το τετράεδρο, το οποίο έχει τη μορφή κανονικής πυραμίδας με ακμή 2,72 Å, όπου στο κέντρο του τετραέδρου βρίσκεται το ιόν πυριτίου $(Si)^{4+}$, ενώ στις τέσσερις κορυφές τα 4 ιόντα οξυγόνου $(O)^{2-}$ σε απόσταση 1.60 Å (Εικόνα 1.1). Οι αποστάσεις αυτές ελάχιστα μεταβάλλονται στις διάφορες πυριτικές ενώσεις. Τα κύρια δομικά συστατικά των πυριτικών ορυκτών είναι τα ιόντα πυριτίου $(Si)^{4+}$, αργιλίου $(Al)^{3+}$ και οξυγόνου $(O)^{-2}$. Επίσης, άλλα κατιόντα, όπως το μαγνήσιο $(Mg)^{2+}$, ο δισθενής ή τρισθενής σίδηρος $(Fe)^{2+}$,$(Fe)^{3+}$, το δισθενές μαγγάνιο $(Mn)^{2+}$ και το τετρασθενές τιτάνιο $(Ti)^{4+}$, είναι δυνατόν να συμμετάσχουν στη δομή των πυριτικών ορυκτών (Αναστασιάδου, 2004).



Εικόνα 1.1: Δομή τετραέδρου του SiO4 .
(http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d3d12d8_gr)

Ο αριθμός των οξυγόνων μη-γεφύρωσης ανά τετράεδρο πυριτίου, είναι σημαντική παράμετρος στη δομή των ενώσεων πυριτίου, και εξαρτάται από τον λόγο O/Si. Ο λόγος O/Si παίρνει τιμές από 2 μέχρι 4. Η κατηγοριοποίηση των δομών γίνεται με βάση το σχήμα της μονάδας που τις περιγράφει. Έτσι για O/Si = 3 παρατηρείται δημιουργία αλυσίδων ή δακτυλίων απείρου μήκους. Στην περίπτωση του αμιάντου, ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις ενώνουν τις αλυσίδες εν αντιθέσει με τους δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων και οι δομές που δημιουργούνται είναι σκληρές και ινώδεις (Εικόνα 1.2), (Αξιώτης, 2009).



Εικόνα 1.2: Δομή (α) μονής αλυσίδας και (β) διπλής αλυσίδας πυριτικών ενώσεων.

(http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d3d12d8_gr)

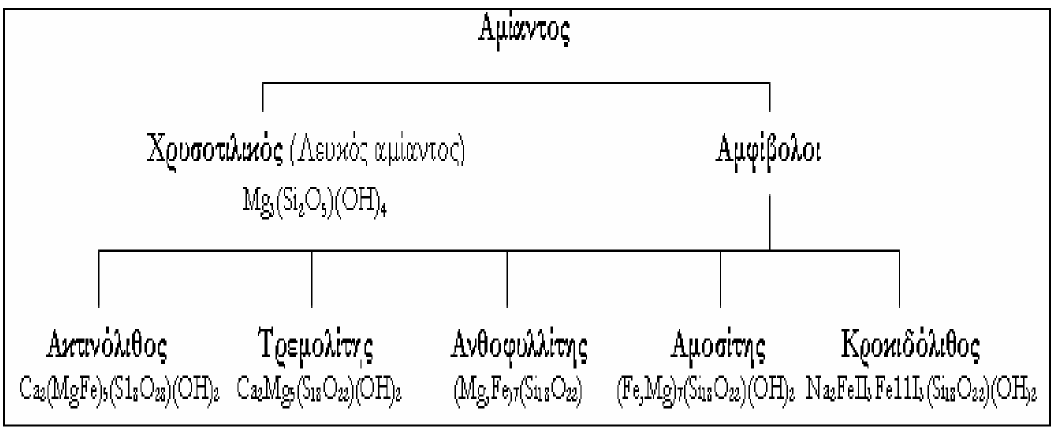
Βάσει της αναλογίας Si:O, που έχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα τους, τα πυριτικά ορυκτά ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Νησοπυριτικά
- Σωσοπυριτικά
- Ινοπυριτικά
- Φυλλοπυριτικά
- Τεκτοπυριτικά (Αξιώτης, 2009)

Ο αμίαντος, δεδομένου ότι υπάρχουν δύο τύποι αμιάντου, ανήκει στα φυλλοπυριτικά ορυκτά αν είναι σερπεντινιακός και στα ινοπυριτικά όταν ανήκει στην ομάδα των αμφιβόλων (Αναστασιάδου, 2004).

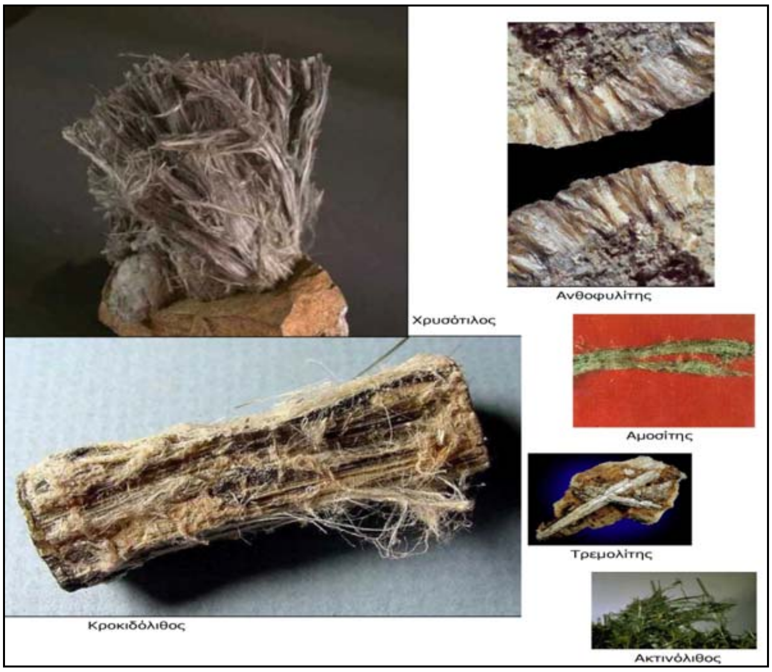
1.3 Κατηγορίες αμιάντου

Ορυκτολογικά διακρίνονται δύο τύποι αμιάντου: ο αμφιβολιτικός, η σύσταση του οποίου ποικίλει μέσα σε ευρεία όρια και ο χρυσοτιλικός (ομάδα σερπεντινών) που είναι ο πιο διαδεδομένος, αφού καλύπτει το 94% της παγκόσμιας παραγωγής και έχει σταθερή χημική σύσταση. Ο σερπεντινιακός καλείται έτσι λόγω των μεγάλων ινών του. Στην ομάδα των σερπεντινών ανήκουν ο αντιγορίτης (φυλλώδης μορφή) και ο χρυσοτίλης (ινώδης μορφή) γνωστός και ως «άσπρος αμίαντος» με χημικό τύπο **$Mg_6[(OH)_4Si_2O_5]_2$**. Στην συνέχεια απεικονίζονται σε διάγραμμα (Εικόνα 1.3) και σε φωτογραφία (Εικόνα 1.4) οι διάφορες κατηγορίες αμιάντου (Αναστασιάδου, 2004).



Εικόνα 1.3: Διαγραμματική απεικόνιση των κατηγοριών αμιάντου και οι ιδανικοί χημικοί του τύποι.

(Πρατσόλη, 2006)



Εικόνα 1.4: Απεικόνιση των διαφόρων ειδών αμιάντου.

(Πρατσόλη, 2006)

1.4 Χρυσοτιλικός αμίαντος / Ιδιότητες χρυσοτιλικού αμιάντου

Οι ιδιότητες του αμιάντου είναι αυτές που τον έκαναν τόσο χρηστικό, σε σημείο οι χρήσεις του να ξεπερνούν τις 3000 (Αξιώτης, 2009). Πιο διαδεδομένες είναι αυτές που αφορούν την παρασκευή ενισχυμένων προϊόντων τσιμέντου, μονωτικών υλικών, προστατευτικών στολών και γαντιών για υψηλές θερμοκρασίες, στεγανώσεων για υψηλές θερμοκρασίες, τσιμουχών, φλαντζών, υφασμάτων, φρένων αυτοκινήτων, συγκολλητικών μέσων, επιβραδυντών πυρκαγιών και πολλών άλλων. Οι ίνες του είναι ουσιαστικά άφθαρτες (σε ΚΣ), δεν εξατμίζονται, δεν εξαερώνονται στον αέρα, δεν διαλύονται στο νερό υπό την έννοια της καταστροφής της κρυσταλλικής τους δομής και δεν αποσυντίθενται με τον χρόνο (ΚΕΠΕΚ Μακεδονίας – Θράκης, 2003).

Ο χρυσοτιλικός (chrysotile) αμίαντος πήρε το όνομά του από τις ελληνικές λέξεις: χρυσός (chryso-) και τίλος (-tile), δηλαδή χρυσή ίνα (Εικόνα 1.5). Ο χρυσοτίλης έχει μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό αλλά μικρή αντοχή στην χημική προσβολή (οξέα) σε σχέση με τους άλλους τύπους αμιάντου, όπως παρουσιάζεται παρακάτω (Κουμαντάκης, 2007):

Αντοχή σε εφελκυσμό

Κροκιδόλιθος>**Χρυσοτίλης**>Αμοσίτης>Ανθοφυλλίτης>Τρεμολίτης>Ακτινόλιθος

<u>Αντοχή σε χημική προσβολή (οξέα)</u>

Τρεμολίτης>Ανθοφυλλίτης>Κροκιδόλιθος>Ακτινόλιθος>Αμοσίτης>**Χρυσοτίλης**

Έτσι εξηγείται η μεγάλη χρήση του σαν ενισχυτικό στο τσιμέντο αφού συνδυάζει τη μεγάλη αντοχή και την μη-επίδραση από ισχυρά αλκαλικά, σε αντίθεση με τα ισχυρά οξέα, που τον διαβρώνουν γρήγορα (Πρατσόλη, 2006).

Εικόνα 1.5: Χρυσοτιλικός αμίαντος. (Roskill Information Services, 1990)

Η μεγάλη αντοχή του χρυσοτίλη στη θερμότητα, εξηγείται βάσει της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας, με τη θερμοκρασία συντήξεως να ανέρχεται στους 1521 ^{o}C. Λόγω της ινώδους δομής του, έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, της τάξης των 13 -18 m^2/g. Στην συνέχεια παρατίθενται επιγραμματικά οι ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου (Πίνακας 1.1), (Αναστασιάδου, 2004).

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες χρυσοτιλικού αμιάντου.

(Αναστασιάδου, 2004, Πρατσόλη, 2006, Κουμαντάκης, 2007, Roskill Information Services, 1990, http://www.webmineral.com/data/Chrysotile.shtml).

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ
Πυκνότητα (g/cm^3)	2.4 – 2.6
Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	13 – 18
Αντοχή σε εφελκυσμό (Mpa)	3640 – 3780
Απομείωση αντοχής σε εφελκυσμό (538 ^{o}C)	40% σε 3 min
Σκληρότητα (Mohs)	2.5 - 4
Ελαστικότητα	Άριστη
Δείκτης διάθλασης	1.50 – 1.55
Θερμοκρασία σύντηξης (^{o}C)	1521

Ειδική θερμότητα (j/kg/^{o}K)	1113
Ισοηλεκτρικό σημείο	11.8
Φορτίο σε υδατικό διάλυμα	Θετικό
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο (Διαλύεται μόνο ένα μέρος της ίνας, μέρος του στρώματος βρουσίτη)
Διαλυτότητα σε οργανικό διάλυμα	Αδιάλυτο (‘Όπως με τη διαλυτότητα στο νερό)
Αντιδράσεις στα οξέα	Ευπρόσβλητο από ισχυρά οξέα. Το ιόν του μαγνησίου διαλύεται πλήρως με την πάροδο του χρόνου.
Αντιδράσεις σε βάσεις	Πολύ ανθεκτικός εκτός από την περίπτωση πολύ υψηλών συγκεντρώσεων και υψηλών θερμοκρασιών.

Ο χημικός τύπος (ιδανικός) του χρυσοτίλη είναι ο $\mathbf{Mg_3Si_2O_5(OH)_4}$ και το μοριακό του βάρος είναι ίσο με 277.11 gr. Η σύστασή του παρουσιάζεται παρακάτω. (Πίνακας 1.2), (http://www.webmineral.com/data/Chrysotile.shtml)

Πίνακας 1.2: Σύσταση χρυσοτιλικού αμιάντου.

(http://www.webmineral.com/data/Chrysotile.shtml)

Μαγνήσιο	26.31 %	43.63 % MgO
Πυρίτιο	20.27 %	43.37 % SiO_2
Υδρογόνο	1.45 %	13.00 % H_2O
Οξυγόνο	51.96 %	
TOTAL OXIDE	100.00 %	100.00 %

1.5 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού αμιάντου (TEM, SEM, PCM, XRD, XRF)

Οι αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού αμιάντου διαφέρουν ως προς την πολυπλοκότητα και επιλέγονται ανάλογα με την εκάστοτε ανάγκη συλλογής δεδομένων. Ουσιαστικά τα δείγματα προσδιορίζονται οπτικά, με μικροσκόπιο, ενώ για την ταυτοποίηση ενός ορυκτού βάσει της κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιούνται μέθοδοι ακτίνων Χ. Οι παρατηρούμενες ίνες απεικονίζονται σε διάφορες μεγεθύνσεις και μετρούνται σύμφωνα με τους κανόνες και τις δυνατότητες κάθε μεθόδου. Ανάλογα με τη μέθοδο, τα αποτελέσματα προσδιορίζουν τον τύπο και τη συγκέντρωση των ινών αμιάντου όπως και τις διαστάσεις κάθε ίνας. Οι κυριότερες αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι:

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (**TEM** – Transmission Electron Microscopy)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (**SEM** - Scanning Electron Microscopy)

- Πολωτική μικροσκοπία (**PLM** – Polarized Light Microscopy)
- Μικροσκοπία αντίθεσης φάσης (**PCM** – Phase Contrast Microscopy)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου (**IR** – Infrared Spectroscopy)
- Ηλεκτρονική μικροανάλυση (**EPMA** - Electron Probe Microanalysis)
- Περιθλασιμετρία ακτίνων x (**XRD** – X Ray Power Diffraction)
- Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων x (**XRF** – X Ray Fluorescence)

Η ακριβέστερη και πιο ευαίσθητη μέθοδος για τη μέτρηση και αξιολόγηση των ινών αμιάντου είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, και ιδιαίτερα οι TEM και SEM (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp61-c7). Σύμφωνα με τις οδηγίες διαφόρων οργανισμών (OSHA, NIOSH, EPA), μετρήσιμες είναι μόνο οι ίνες που έχουν ελάχιστο μήκος 5 μm, και λόγο διαστάσεων 3:1. Οι συγκεντρώσεις εκφράζονται ως ίνες/mL ή ίνες/cm^3 (Αξιώτης, 2009). Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι SEM, XRD και XRF, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.

1.6 Εμπορική κατάταξη των ινών αμιάντου

Στον καθορισμό των χρήσεων του αμιάντου, εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, σημαντικό ρόλο παίζει η κατάταξη που πραγματοποιείται ανάλογα με το μήκος των ινών. Η κατάταξη κατά QAMA (Quebec Asbestos Mining Association) είναι εμπορική και έχει υιοθετηθεί από τις περισσότερες χώρες. Σύμφωνα με πρότυπη μεθοδολογία, 16 oz (1 oz = 28,35 g) ινών τοποθετούνται σε μία συγκεκριμένη σειρά μειούμενης διαμέτρου κοσκίνων (1 in / 4 Mesh / 10 Mesh) και ανακινούνται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Ακολούθως, μετράται το βάρος των ινών που συγκρατείται σε κάθε κόσκινο, καθώς και το υπόλειμμα. Μεγάλο βάρος εναπομείναντος υλικού στα πρώτα κόσκινα καταδεικνύει την ύπαρξη υψηλού ποσοστού μακρών ινών. Η κατά βάρος αναλογία αμιάντου, που παραμένει σε κάθε κόσκινο καθορίζει και την κατάταξη του αμιάντου σε ομάδες. Η συγκεκριμένη κατάταξη παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 1.3), (Roskill Information Services, 1990).

Πίνακας 1.3: Κατάταξη ινών αμιάντου σύμφωνα με QAMA.

(Roskill Information Services, 1990)

Περιγραφή Ίνας	**Πρότυπο κατά QAMA**	**Βάρος (oz)(1 oz = 28,35 g)**
Ακατέργαστες	Ακατέργαστες 1	Διάμετρος > 19 mm για το σύνολο των ινών
Ακατέργαστες	Ακατέργαστες 2	Διάμετροι μεταξύ 9,5 και 19 mm για το σύνολο των ινών
Κατεργασμένες (Ομάδα 3)	3F	10,5 / 3,9 / 1,3 / 0,3
	3K	7,0 / 1,5 / 1,5 / 0,5
	3R	4,0 / 7,0 / 4,0 / 1,0
	3T	2,0 / 8,0 / 4,0 / 2,0
	3Z	1,0 / 9,0 / 4,0 / 2,0
Κατεργασμένες (Ομάδα 4)	4A	0,0 / 8,0 / 6,0 / 2,0
	4K	0,0 / 4,0 / 9,0 / 3,0
	4T	0,0 / 2,0 / 10,0 / 4,0
Κατεργασμένες (Ομάδα 5)	5D	0,0 / 0,5 / 10,5 / 5,0
	5R	0,0 / 0,0 / 10,0 / 6,0
Κατεργασμένες (Ομάδα 6)	6D	0,0 / 0,0 / 7,0 / 9,0

1.7 Εμπορική χρήση αμιάντου

Υπάρχουν αναφορές χρήσης αμιάντου από αρχαιοτάτων χρόνων και κυρίως στους αρχαίους Έλληνες που τον χρησιμοποιούσαν στα λυχνάρια ως φυτίλι και στην παρασκευή υφασμάτων (Αναστασιάδου, 2004). Ωστόσο, η μαζική του εξόρυξη ξεκίνησε περίπου το 1870 – 1880 στον Καναδά και αργότερα στην ΕΣΣΔ και την Ιταλία (Αξιώτης, 2009). Εκτεταμένη χρήση του υπήρξε μετά τον 2^{ο} παγκόσμιο πόλεμο όπου χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή και ανακαίνιση σχολείων και άλλων δημόσιων κτιρίων (Αναστασιάδου, 2004). Έτσι, διαπιστώνεται η χρήση του αμιάντου κυρίως σε δομικά υλικά και μονώσεις (Αξιώτης, 2009).

Ο χρυσοτίλης είναι το είδος που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον (90 - 97%), με τον αμοσίτη και τον κροκιδόλιθο να ακολουθούν (EHS, 'Asbestos Awareness'). Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.6 για την εκάστοτε χρήση του αμιάντου αλλά και για τον καθορισμό αυτής, είναι αναγκαία η κατάταξή του, βάσει του μήκους των ινών. Η κατάταξη γίνεται κατά QAMA για όλους τους τύπους αμιάντου έτσι ώστε η εμπορική του διάθεση να γίνεται τυποποιημένα (Roskill Information Services, 1990). Ο επεξεργασμένος αμίαντος αποτελείται από εξαιρετικά λεπτές, μαλακές και αρκετά ελαστικές ίνες που έχουν κυμαινόμενο μήκος από 10 έως 12 mm. Είναι εύκαμπτες και υποδιαιρούνται σε μικρότερα ινίδια. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι χρήσεις του αμιάντου ξεπερνούσαν τις 3000 (Πρατσόλη, 2006). Οι πιο διαδεδομένες από αυτές ανάλογα με την κατάταξή τους κατά QAMA αναφέρονται στον Πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4: Εμπορική χρήση αμιάντου ανά κατηγορία κατάταξης κατά QAMA. (Αναστασιάδου, 2004)

Κατάταξη κατά QAMA	**Χρήσεις**
Ακατέργαστες ίνες 1 και 2	• Χρυσοτίλης: υφάσματα, ελάσματα • Κροκιδόλιθος: ελάσματα, φλάντζες, σχοινιά, υφάσματα • Αμοσίτης: μονωτικό υλικό
Κατεργασμένες ίνες 3	Παραγωγή υφασμάτων, χαρτιών αμιάντου, τσιμουχών, φρένων και συμπλεκτών αυτοκινήτων, ηλεκτρολυτικών διαφραγμάτων, μονωτικών υλικών
Κατεργασμένες ίνες 4	• Χρυσοτίλης: θερμομονωτικά περιβλήματα, ελάσματα, χαρτόνια, φλάντζες, ενίσχυση πλαστικών • Κροκιδόλιθος: αμιαντοσωλήνες, φλάντζες • Αμοσίτης: μονωτικό υλικό
Κατεργασμένες ίνες 5	Αυλακωτά και επίπεδα ελάσματα, ηλεκτρονικά ταμπλό, φρένα αυτοκινήτων, ενισχυμένα πλαστικά, αμιαντοσωλήνες
Κατεργασμένες ίνες 6	Ως αδρανές στην παραγωγή αμιαντοτσιμέντου, φρένα αυτοκινήτων, ενισχυμένα πλαστικά, αμιαντοσωλήνες, ως πληρωτικό (filler)

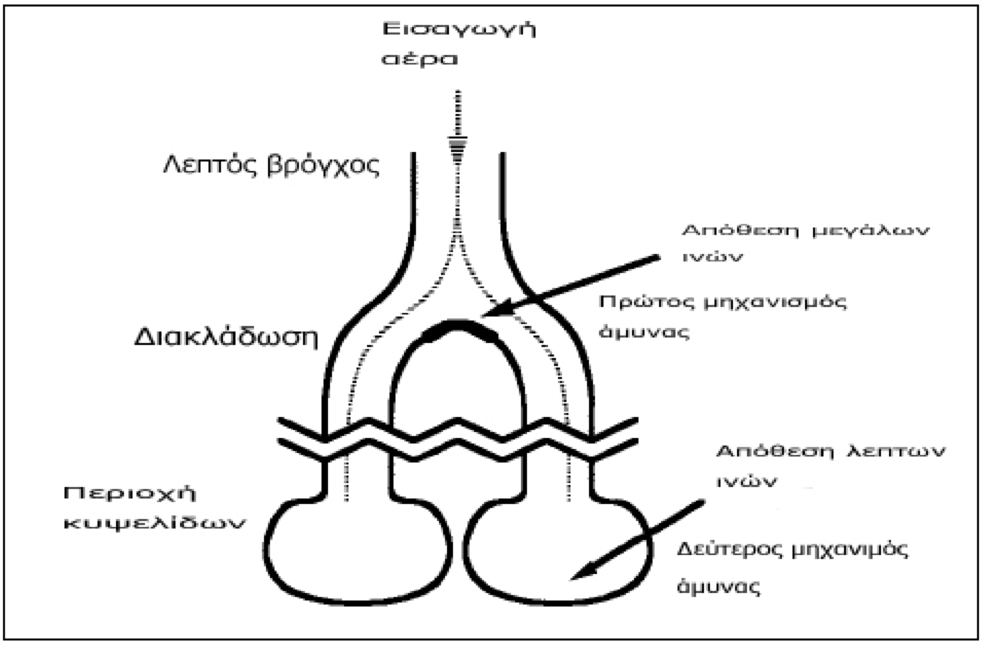
Σήμερα οι χρήσεις του αμιάντου έχουν περιοριστεί σε μεγάλο βαθμό και ο αμίαντος αντικαθίσταται σε πολλές περιπτώσεις από υποκατάστατα αμιάντου όπως πυριτικό ασβέστιο, ίνες άνθρακα, κεραμικές ίνες, διάφορες οργανικές ίνες (πολυαιθυλενίου, πολυπροπυλενίου, πολυτετραφθοροαιθυλενίου, κ.α.), ίνες υάλου, μάλλινες ίνες και άλλων, όχι απαραίτητα, ινωδών υλικών (Αναστασιάδου, 2004). Η παραγωγή του αμιάντου έχει μειωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό. Στην Ευρώπη αλλά και σε πολλές άλλες χώρες, έχει απαγορευτεί η εξόρυξη, η παραγωγή και η χρήση του. Υπάρχουν ακόμα ανεπτυγμένες χώρες όπως η Ρωσία, ο Καναδάς και η Βραζιλία που παράγουν προϊόντα που περιέχουν αμίαντο, αλλά οι τάσεις είναι πτωτικές με εξαίρεση τη Βραζιλία. Το ενδιαφέρον έγκειται σε χώρες όπως Ινδία, Πακιστάν, Ινδονησία, Ταϊλάνδη, Ιράκ οι οποίες λόγω του ότι δεν έχουν αναπτύξει τον τομέα κοινωνικής προστασίας και υγείας, όπως οι χώρες στην Ευρώπη, αυξάνουν τις εισαγωγές σε αμίαντο, υποκύπτοντας στις πιέσεις των λόμπυ αμιάντου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η Ινδία στην οποία αυξήθηκε η παραγωγή προϊόντων αμιάντου κατά 30% περίπου, από τους 76000 το ’98 -’99 στους 100000 τόνους το ’02 -’03 (Gidarakos et al, 2008, Anastasiadou et al, 2010).

Στην Ελλάδα έχει απαγορευτεί η εξόρυξη, η παραγωγή και η χρήση αμιάντου, ενώ η εμφάνιση προϊόντων αμιάντου παρατηρείται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, δημόσια κτήρια (σχολεία, νοσοκομεία, στρατιωτικές εγκαταστάσεις, κλπ), κατοικίες και αγροτικά κτήρια (ΚΕΠΕΚ Μακεδονίας – Θράκης, 2003).

1.8 Επιπτώσεις στην υγεία

Ο αμίαντος θεωρείται υπεύθυνος για σοβαρές ασθένειες των πνευμόνων καθώς και μεγάλο αριθμό θανατηφόρων κρουσμάτων κυρίως σε πληθυσμούς που εκτέθηκαν κατά την περίοδο άνθισης της χρήσης του αμιάντου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την κατάθεση νομοθετικών πλαισίων απαγόρευσης της χρήσης του αμιάντου, την ανάπτυξη τεχνολογιών αιχμής για την ασφαλή απομάκρυνση και επεξεργασία του καθώς και την εκτεταμένη ιατρική μελέτη της επίδρασής του στην ανθρώπινη υγεία. Έχουν διεξαχθεί πολλές εργασίες που διερευνούν τις ιδιότητες της επιφάνειας των ινών αμιάντου, όμως οι φυσικές του ιδιότητες είναι κατά κύριο λόγο αυτές που τον χαρακτηρίζουν τοξικό και συγκεκριμένα η γεωμετρική δομή της ίνας (Αξιώτης, 2009).

Οι μηχανισμοί προστασίας των αναπνευστικών οργάνων δεν επιτρέπουν σε διάφορα σωματίδια να περάσουν στον οργανισμό και κυρίως στο πνευμονικό σύστημα. Σωματίδια όμως με ινώδη μορφή όπως αυτά του αμιάντου έχουν την ικανότητα να ξεπερνούν αυτή την πρώτη άμυνα και να εισέρχονται στους πνεύμονες. Σε αυτό το σημείο ενεργοποιείται ο μηχανισμός καθαρισμού σκόνης με αποτέλεσμα οι χαρακτηριστικές επιμήκεις ίνες αμιάντου να καταφέρνουν και διεισδύουν στις πνευμονικές κυψελίδες (Εικόνα 1.6), (Αναστασιάδου, 2004).



Εικόνα 1.6: Απόθεση ινών στο πνευμονικό σύστημα και μηχανισμοί άμυνας. (Paul et al, 2001)

Λόγω της αδυναμίας των μηχανισμών των πνευμόνων να απομακρύνουν τις ίνες αναπτύσσονται σωματίδια αμιάντου. Με την χρόνια εισπνοή ινών, τα σωματίδια αμιάντου παραμένουν σταθερά στη θέση τους και συσσωρεύονται με αποτέλεσμα τη σκλήρυνση των ιστών του πνεύμονα με την πάροδο του χρόνου, δηλαδή μείωση της επιφάνειας ανταλλαγής αέρα. Ως εκ τούτου ο πνεύμονας παρουσιάζει τάση για συρρίκνωση. Η προαναφερθείσα πληγή ονομάζεται ίνωση και διακρίνεται σε δύο είδη:

- Αμιάντωση (ίνωση του πνευμονικού παρεγχύματος), (Εικόνα 1.7)
- Ίνωση του υπεζωκότα (ίνωση της επιφάνειας του υπεζωκότα)

Η αμιάντωση και η ίνωση υπεζωκότα επιφέρουν κατά κανόνα περαιτέρω επακόλουθες ασθένειες όπως βρογχιεκτασία, υπερτροφία δεξιού ημικαρδίου και εμφυσήματα. Γενικά, δεν υπάρχει θεραπεία για τις ινώσεις (Αναστασιάδου, 2004).

(α) (β) (γ)

Εικόνα 1.7: (α) φυσιολογικός πνεύμονας, (β),(γ) πνεύμονας με αμιάντωση. (Αναστασιάδου, 2004)

Εκτός από την ίνωση έχει αποδειχθεί ότι ο αμίαντος είναι πολύ ισχυρή καρκινογόνος ουσία με αποτέλεσμα την καρκινογένεση. Σ’ αυτό είναι υπεύθυνη εκτός από την ίνα και η βιοσταθερότητα των ανθρώπινων ιστών. Εμφανίζονται κυρίως δύο τύποι καρκίνου:

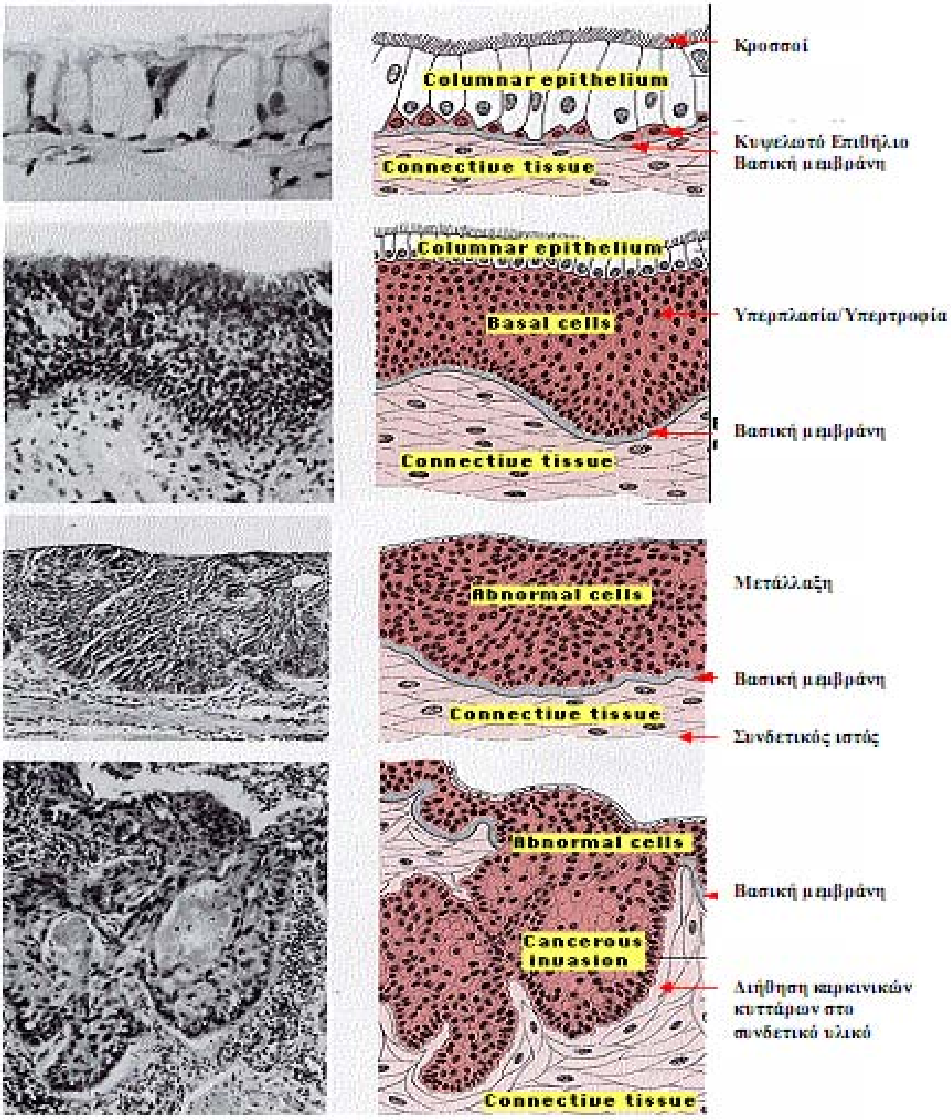
- Καρκίνος του πνεύμονα (50% λόγω αμιάντωσης)
- Μεσοθηλίωμα (επιθετικό είδος καρκίνου)

Στην εικόνα 1.8 απεικονίζεται πνεύμονας με μεσοθηλίωμα ενώ στην εικόνα 1.9 παρουσιάζονται τα στάδια δημιουργίας καρκίνου του πνεύμονα (Αξιώτης, 2009).

Εικόνα 1.8: Πνεύμονας με μεσοθηλίωμα. (Αναστασιάδου, 2004)

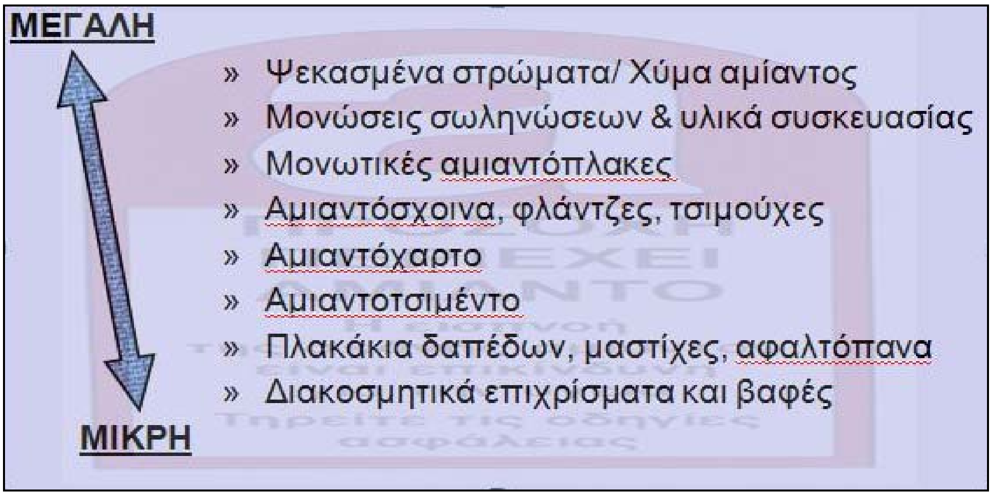
Τέλος, πολύ σημαντικό είναι πως οι καπνιστές που εκτίθενται σε αμίαντο παρουσιάζουν 53 φορές μεγαλύτερη πιθανότητα να εμφανίσουν καρκίνο από τα μη εκτιθεμένα άτομα τα οποία δεν καπνίζουν (Κουμαντάκης, 2007). Αυτό συμβαίνει επειδή το κάπνισμα καταστρέφει τους φυσικούς μηχανισμούς άμυνας, συνεπώς οι πνεύμονες είναι πιο ευαίσθητοι σε πολλά είδη μολύνσεων (http://www.steb.gr/main/center/asbestos_asbestos_STEB_FIN.pdf).

.



Εικόνα 1.9: Στάδια δημιουργίας καρκίνου του πνεύμονα. (Αναστασιάδου, 2004)

Όταν αναφερόμαστε σε κίνδυνο λόγω αμιάντου, εννοούμε την περίπτωση που υπάρχει απελευθέρωση ινών στον αέρα (ΚΕΠΕΚ Μακεδονίας – Θράκης, 2003). Χαρακτηριστικό είναι ότι οι λεπτές ίνες αμιάντου μπορούν να παραμείνουν αιωρούμενες στον ατμοσφαιρικό αέρα για πολλές ώρες έως και μέρες. Οι αιωρούμενες ίνες αμιάντου προέρχονται από τη φυσική διάβρωση, από την απελευθέρωσή τους λόγω σύγκρουσης και καταστροφής υλικού με περιεχόμενο αμίαντο, λόγω φθοράς και έλλειψης συντήρησης καθώς και λόγω εργασιών στο υλικό όπως τρύπημα, πριόνισμα, καθάρισμα, βάψιμο, επισκευή κλπ. (Εικόνα 1.10), (ΚΕΠΕΚ Μακεδονίας – Θράκης, 2003, http://www.steb.gr/ main/center/asbestos_asbestos_STEB_FIN.pdf).



Εικόνα 1.10: Κατανομή υλικών βάσει της δυνατότητας αποδέσμευσης ινών αμιάντου. (ΚΕΠΕΚ Μακεδονίας – Θράκης, 2003)

Επικίνδυνος θεωρείται ο αμίαντος ο οποίος είναι εύθρυπτος (πυκνότητα ουσίας ιοντικών δεσμών <1000 kg/m^3), δηλαδή όταν θρυμματίζεται με το χέρι.

Λόγω της χρήσης του αμιάντου σε διάφορες εφαρμογές παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωσή του στο αστικό και βιομηχανικό περιβάλλον σε σχέση με τις μη-αστικές περιοχές. Υπολογίζεται ότι ο αέρας περιέχει 0.01 – 0.1 ίνες/cm^3 και εκτιμάται ότι κατά μέσο όρο εισπνέουμε ημερησίως 10000 – 15000 ίνες αμιάντου. Οι ίνες που θεωρούνται περισσότερο επικίνδυνες είναι αυτές με μήκος μεγαλύτερο των 5μm, πλάτος μικρότερο των 3 μm και λόγο μήκους προς πλάτος μεγαλύτερο του 3 (http://www.steb.gr/ main/center/asbestos_asbestos_STEB_FIN.pdf).

Ο Οργανισμός Εργασιακής Ασφάλειας και Υγιεινής (OSHA) θέτει ως επιτρεπτό Όριο Έκθεσης τις 0.1 ίνες/cm^3 αέρα για οκτάωρη έκθεση ενός μέσου βάρους ενήλικα. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) καθορίζει αντίστοιχα το όριο σε 2 ίνες/ cm^3 αέρα στο χώρο εργασίας. Στον πίνακα 1.5 που ακολουθεί αναφέρονται τα όρια που θέτουν διάφοροι οργανισμοί.

Πίνακας 1.5: Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμίαντο στον αέρα, για 8ωρη σταθμισμένη έκθεση. (Γιδαράκος, 2006)

ΕΕ	0,1	Ίνες/cm^3
OSHA	0,1	Ίνες/cm^3
WHO	2	Ίνες/cm^3
EPA	0,000004	Ίνες/cm^3

Συμπερασματικά αξίζει να σημειωθεί πως παρόλα τα όρια που έχουν τεθεί, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα τεκμηριωμένο κατώτερο όριο συγκέντρωσης αμιάντου, κάτω από το οποίο παύουν να υφίστανται κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία (Γιδαράκος, 2006).

1.9 Νομοθετικό πλαίσιο

Το ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο για τον αμίαντο, αποτελείται από Νόμους (Ν), Υπουργικές Αποφάσεις (ΥΑ) και προεδρικά Διατάγματα (ΠΔ). Αυτά αφορούν στις εμπορικές χρήσεις, την εξόρυξη, την παραγωγή, την υγιεινή και την ασφάλεια των εργαζομένων. Η πλειοψηφία τους βασίζεται σε οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και μπορούν να διαφοροποιηθούν σε τρεις επιμέρους κατηγορίες.

Η πρώτη κατηγορία (76/769, 83/478, 85/610, 91/659, κ.α.) αφορά διατάξεις περιορισμού κυκλοφορίας στην αγορά και χρήση επικινδύνων ουσιών και παρασκευασμάτων. Είναι η βασική οδηγία που περιορίζει την χρήση και εμπορία του αμιάντου στην Ε.Ε. Έχει υποστεί περισσότερες από 29 τροποποιήσεις. Ο χρυσοτίλης απαγορεύτηκε σε όλες σχεδόν τις χρήσεις του με μόνη εξαίρεση αυτή των διαφραγμάτων εγκαταστάσεων ηλεκτρόλυσης (παραγωγή χλωρίου). Η απαγόρευση δικαιολογείται βάσει της θέσης ότι η έκθεση των εργαζομένων και άλλων χρηστών είναι εξαιρετικά δύσκολο να ελεγχθεί. Θεσπίστηκαν διατάξεις υποχρεωτικής επισήμανσης συσκευασμένων και μη προϊόντων. Από 27/8/1999 – 31/8/2004 δεν επιτρέπεται η εισαγωγή νέων εφαρμογών χρυσοτιλικού αμιάντου στην επικράτεια των κρατών μελών της Ε.Ε. **Λήξη της προθεσμίας επιβολής απαγόρευσης ήταν η 1/1/2005.**

Η δεύτερη κατηγορία ((83/477, 89/391 κ.α.) Εναρμονισμός ελληνικής νομοθεσίας σύμφωνα με το ΠΔ 70^{α}/1988(τροπ. ΠΔ 175/1997 & ΠΔ 159/1999 & ΠΔ 399/1994)) αφορά την προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που οφείλονται στην έκθεσή τους στον αμίαντο κατά τη διάρκεια εργασίας τους. Καθορίζονται συγκεκριμένα μέτρα για την προαγωγή της ασφάλειας και την υγεία των εργαζομένων που εκτίθενται σε καρκινογόνους παράγοντες την περίοδο της εργασίας (όρια έκθεσης, σύστημα κοινοποίησης του εργοδότη προς την υπεύθυνη αρχή του κράτους, πρόσβαση εργαζομένων στο έγγραφο κοινοποίησης, οροθέτηση και ειδική σήμανση στους χώρους διεξαγωγής, τακτικές μετρήσεων συγκέντρωσης ινών στον αέρα).

Η τρίτη κατηγορία ((87/217, 84/360, 96/61, κ.α.) Εναρμονισμός ελληνικής νομοθεσίας σύμφωνα την ΚΥΑ 8243/1113/1991) αφορά την πρόληψη και την μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τον αμίαντο. Σχετίζεται με τα μέτρα πρόληψης και αντιμετώπισης της ρύπανσης από αμίαντο στον αέρα και το υδάτινο περιβάλλον. Αναφέρεται στα αναγκαία μέτρα για βιομηχανικές εγκαταστάσεις, μεταξύ των οποίων και εγκαταστάσεις παραγωγής και τελικής επεξεργασίας προϊόντων με χρήση ακατέργαστου αμίαντου. Τέλος ορίζεται η χρήση της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας με μη υπερβολικό κόστος και συμπεριλαμβανομένης όπου ενδείκνυται της ανακύκλωσης ή της επεξεργασίας.

Στην Ελλάδα λειτούργησε μεγάλο μεταλλείο εξόρυξης αμιάντου (Μεταλλείο Αμιάντου Βορείου Ελλάδος - ΜΑΒΕ Κοζάνης) όπως και εργοστάσια παραγωγής προϊόντων αμιάντου (Εύβοια, Θεσσαλονίκη, Πάτρα), κατατάσσοντας την Ελλάδα στην 7^{η} θέση παραγωγής και εξόρυξης αμιάντου, παγκοσμίως. Χαρακτηριστικό είναι ότι η Δανία άρχισε την απαγόρευση χρήσης αμιάντου με ψεκασμό το 1972 και επέβαλε καθολική απαγόρευση χρήσης αμιάντου το 1986. Το ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο κάνει την εμφάνισή του το 1988, με το Π.Δ. 70α, ένα ολοκληρωμένο και εμπεριστατωμένο νομοθέτημα, που καλύπτει το σύνολο των θεμάτων που αφορούν τον αμίαντο. Τελικά όμως είναι μία από τις τελευταίες χώρες (μαζί με την Πορτογαλία και την Ισπανία) στην ΕΕ που απαγόρευσε την παραγωγή, εισαγωγή, εμπορία και χρήση αμιάντου με τελική ημερομηνία την 1/1/2005.

Το πιο πρόσφατο Π.Δ. είναι το 212/2006 περί προστασίας των εργαζομένων που εκτίθενται σε αμίαντο κατά την εργασία, σε συμμόρφωση με την Οδηγία 83/477/ΕΟΚ. Είναι φανερό πως η απομάκρυνση των υλικών με περιεχόμενο αμίαντο και γενικά η απορρύπανση των αμιαντούχων αποβλήτων αρχίζει τελικά τώρα στην Ελλάδα (Αναστασιάδου, 2004, Αξιώτης, 2009, Πρατσόλη, 2006, Gidarakos, 2008).

1.10 Περιοχή δειγματοληψίας

Τα **Μ**εταλλεία **Α**μιάντου **Β**ορείου **Ε**λλάδος (**ΜΑΒΕ**) βρίσκονται στη θέση Ζιδάνι του νομού Κοζάνης (Δυτική Μακεδονία), περίπου ένα χιλιόμετρο νότια του ποταμού Αλιάκμονα κοντά στην τεχνητή λίμνη Πολυφύτου, που σχηματίστηκε εξαιτίας του ομώνυμου φράγματος. Απέχουν από την πόλη της Κοζάνης περίπου σαράντα χιλιόμετρα και λειτουργούσαν από το 1982 μέχρι τον Φεβρουάριο του 2000. Ηταν ημι-ιδιωτικοποιημένη εταιρεία ελεγχόμενη από το Ελληνικό Κράτος.

Η παρουσία αμιάντου στην περιοχή της Μονής Ζιδανίου του Νομού Κοζάνης εντοπίστηκε για πρώτη φορά το 1936 ενώ στις αρχές της δεκαετίας του '50, προσδιορίστηκε ως το μεγαλύτερο κοίτασμα αμιάντου στην Ελλάδα. Τα βέβαια αποθέματα υπολογίστηκαν σε 30 εκ. τόνους και τα πιθανά σε 100 εκ. τόνους. Στο χρονικό διάστημα λειτουργίας (1982-2000) των ΜΑΒΕ, εξορύχτηκαν περίπου 70 εκ.

τόνοι μεταλλεύματος (σερπεντινίτης), από τα οποία παρήχθησαν 1εκ. τόνοι χρυσοτιλικού αμιάντου.

Σήμερα η κυριότητα των εγκαταστάσεων των ΜΑΒΕ, έχει περιέλθει στην Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Κοζάνης για χρονικό διάστημα 30 ετών, με σκοπό την αποκατάσταση, αναβάθμιση και αξιοποίηση αυτών. Ο χώρος των ΜΑΒΕ ανέρχεται σε 4.135.115 τ.μ. και χωρίζεται σχηματικά σε 4 ενότητες που αποτελούνται από το μεταλλείο, τις αποθέσεις, τις κτιριακές εγκαταστάσεις και τους υπόλοιπους υπαίθριους χώρους.

Το Ορυχείο καλύπτει μια έκταση 335.000 τ.μ. Η εξόρυξη γινόταν σε ανοικτό μεταλλείο και εφαρμόζονταν η μέθοδος ορθών κλειστών βαθμίδων. Περιελάμβανε την αποκάλυψη των στείρων υπερκείμενων (εκσκαφή, φόρτωση, μεταφορά και απόρριψη απ' ευθείας στην απόθεση του μεταλλείου) και την εξόρυξη του μεταλλεύματος και μεταφορά με μηχανικά μέσα στο εργοστάσιο. Η εξόρυξη του μεταλλεύματος και των βραχωδών στείρων γίνονταν με τη χρήση εκρηκτικών υλών. Η μεταφορά του ορυκτού προς το εργοστάσιο και τις αποθέσεις γίνονταν μέσα από εσωτερικούς δρόμους που δημιουργήθηκαν για να συνδέουν τις βαθμίδες. Η διαδικασία της εξόρυξης είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας χοανοειδούς εκσκαφής, βάθους 180 μέτρων περίπου, με βαθμίδες ύψους 10 μέτρων και πλάτους 5 μέτρων, αντίστοιχα. Η συνεχής εκσκαφή, δημιούργησε μια μικρή λίμνη στον πυθμένα του μεταλλείου (υψόμετρο + 480 m), η στάθμη της οποίας δεν είναι σταθερή, καθώς το υπόβαθρο του σερπετινίτη δεν είναι στεγανό και καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις βροχοπτώσεις.

Τα κτίρια Διοικητικών Υπηρεσιών, Παραγωγής και Βοηθητικών Χώρων που καταλαμβάνουν έκταση 25.000τ.μ.,και η συνολική επιφάνεια των κτιρίων να προσεγγίζει τα 44.000 τ.μ.. Η μονάδα παραγωγής αποτελούνταν από το κτίριο πρωτογενούς θραύσης, το κτίριο ξήρανσης, το κτίριο μεταφοράς, τα τρία σιλό υγρού μεταλλεύματος, έξι σιλό ξηρού μεταλλεύματος, το κτίριο της κύριας επεξεργασίας, το κτίριο έτοιμου προϊόντος, το συγκρότημα κλειστών μεταφορικών ταινιών και το συγκρότημα ταινιόδρομων απόθεσης. Υπάρχει επίσης κτίριο Διοικητικών Υπηρεσιών, όπως και κτίριο Βοηθητικών Εγκαταστάσεων. Σε μικρή απόσταση από το κτίριο των γραφείων βρίσκεται ένας μικρός οικισμός με 17 προκατασκευασμένα σπίτια που χρησίμευαν ως μόνιμη ή προσωρινή κατοικία των εργαζομένων στα ΜΑΒΕ.

Η περιοχή των αποθέσεων καταλαμβάνει έκταση 532.000 τμ. Το υλικό των αποθέσεων προέρχεται από το εργοστάσιο (παραπροϊόντα επεξεργασίας αμιάντου) και από τα στείρα υλικά του ορυχείου. Ο συνολικός όγκος των αποθέσεων ανέρχεται σε 69.000.000 τόνους, ο οποίος σχηματίζει τεράστιους σωρούς, οι οποίοι είναι ορατοί από μεγάλη απόσταση και βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη του ενός χιλιομέτρου από τον ποταμό Αλιάκμονα. Εξαιτίας της μορφολογίας του εδάφους η εναπόθεση του στείρου υλικού δημιούργησε ένα ενιαίο πρανές ύψους 180 μέτρων χωρίς ενδιάμεσες βαθμίδες. Φαινόμενα κατολίσθησης και καθιζήσεις έχουν παρουσιαστεί επανειλημμένα, εξαιτίας του τεράστιου όγκου των αποθέσεων που συνδυάζεται με εξαιρετικά απότομες κλίσεις, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων ελεύθερων ινών αμιάντου στην ατμόσφαιρα. Για τη παρούσα μελέτη έγινε δειγματοληψία στη περιοχή των αποθέσεων. (Εικόνα 1.11, 1.12, 1.13)

Η υπόλοιπη υπαίθρια έκταση του ΜΑΒΕ καλύπτει 3.500.000 τ.μ.. Αξίζει να αναφερθεί ότι σε απόσταση 500μ από το ορυχείο βρίσκεται Μοναστήρι του 17ου αιώνα (Μονή Ζιδανίου), που ελκύει πολλούς επισκέπτες από όλη την Ελλάδα όλο το χρόνο.

Στον Πίνακα 1.6 παρουσιάζονται τα φυσικά χαρακτηριστικά και η χημική σύσταση του υλικού των αποθέσεων σύμφωνα με παλαιότερη μελέτη.

Πίνακας 1.6: Φυσικά χαρακτηριστικά και η χημική σύσταση του υλικού των αποθέσεων.

(Γιδαράκος et al, 2006)

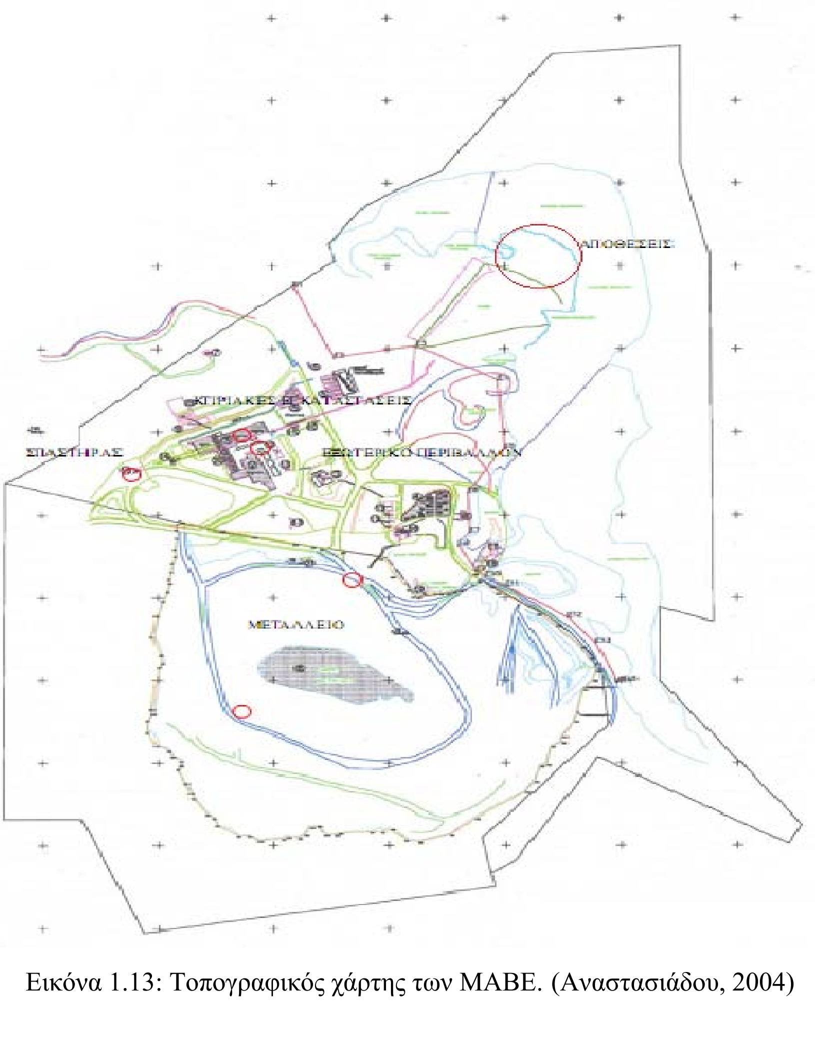
Φυσικά χαρακτηριστικά			
Παράμετρος	***Μονάδες***	***Τιμή***	***Μέθοδος***
Κόκκος d> 2mm	%	57.3	
Κόκκος d< 2mm	%	42.7	
Ποσοστό υγρασίας	%	10.0	EN 12880
pH		9.1	DIN10390
Τεστ HCl (10%)		Μικρή Δημιουργία φυσαλίδων CO_2	
Χρώμα		Γκρι	
Οσμή		Όχι	
Κατάταξη εδαφικού υλικού		Ιλυώδης άμμος με ινώδη υλικά	DIN 4022
Χημική Σύσταση			
Ανιόντα			
Ολικό Κυάνιο (CN)	mg/kg	< 0.02	DIN 38405-1 3-1
Χρώμιο εξασθ. (Cr VI)	mg/L	< 0.05	DIN 38405-24
Βαρέα μέταλλα			
Αρσενικό (As)	mg/kg	<10	EN ISO 11 885
Μόλυβδος (Pb)	mg/kg	<10	EN ISO 11 885
Κάδμιο (Cd)	mg/kg	<0.5	EN ISO 11 885
Χρώμιο (Cr)	mg/kg	520	EN ISO 11 885
Χαλκός (Cu)	mg/kg	<10	EN ISO 11 885
Νικέλιο (Ni)	mg/kg	1700	EN ISO 11 885
Υδράργυρος (Hg)	mg/kg	<0.3	EN 1483
Ψευδάργυρος (Zn)	mg/kg	13	EN ISO 11 885
Κοβάλτιο (Co)	mg/kg	59	EN ISO 11 885
TOC	%	<0.1	DIN EN 1484

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων εδάφους, εμφανίζουν ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις των στοιχείων νικελίου (Ni) και χρωμίου (Cr). Τα δύο αυτά στοιχεία ανήκουν στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και σε μεγάλη συγκέντρωση μπορούν να αποβούν επικίνδυνα για τον άνθρωπο. Σε μικρή απόσταση από τα πρώην ΜΑΒΕ βρίσκεται το χωριό Χρώμιο και παλαιότερα γινόταν εξόρυξη χρωμίου στην περιοχή. Αναμενόμενη είναι λοιπόν η παρουσία πετρωμάτων πλούσια σε χρώμιο στην ευρύτερη περιοχή δεδομένης της ύπαρξης κοιτάσματος χρωμίου. Τα στοιχεία χρώμιο (Cr) και νικέλιο (Ni) συνορεύουν στον περιοδικό πίνακα, δηλαδή παρουσιάζουν παραπλήσιες ιδιότητες. Αυτό σημαίνει ότι τα στοιχεία αυτά μπορεί να εμφανίζονται μαζί στη φύση.

Οι αυξημένες λοιπόν συγκεντρώσεις των δυο αυτών στοιχείων οφείλονται πιθανόν στην παρουσία τους σε ορυκτά στο πέτρωμα και δεν προέρχονται από την απόθεση κάποιων αποβλήτων. Οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων βαρέων μετάλλων βρίσκονται γενικά σε φυσιολογικά επίπεδα και δεν δημιουργούν λόγο ανησυχίας ύπαρξης επιβλαβών στοιχείων στο έδαφος. Σε όλα τα δείγματα εδάφους ανιχνεύτηκε χρυσοτιλικός αμίαντος, με την μορφή λεπτών ινωδών κρυστάλλων διαστάσεων < 3μm και μήκους > 5μm, σε ποικίλα ποσοστά (Γιδαράκος et al, 2006).

Εικόνα 1.11: Πλατεία απόθεσης στείρων επεξεργασία. (Γιδαράκος et al, 2006)

Εικόνα 1.12: Άποψη των αποθέσεων από τη γέφυρα του Αλιάκμονα. (Γιδαράκος et al, 2006)



Εικόνα 1.13: Τοπογραφικός χάρτης των ΜΑΒΕ. (Αναστασιάδου, 2004)

2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΙΑΝΤΟΥ

2.1 Εισαγωγή

Έπειτα από τη συσχέτιση της εισπνοής των ινών αμιάντου με έναν αριθμό ασθενειών καθώς και της εκτεταμένης χρήσης του εδώ και δεκαετίες, έγινε επιτακτική η ανάγκη της επεξεργασίας των αποβλήτων αμιάντου, με σκοπό την αποτοξικοποίηση, αδρανοποίηση ή μετατροπή του. Οι γενικοί δείκτες επικινδυνότητας των ινών αμιάντου μπορούν να συνοψιστούν σε τρεις παράγοντες, την φυσική του δομή, την αντοχή και τη δόση (Αξιώτης, 2009).

Τα ακριβή χαρακτηριστικά της ανάπτυξης αυτών των ασθενειών δεν έχουν ακόμα προσδιοριστεί επακριβώς (Gulumian et al, 2005). Σύμφωνα με την παγκόσμια βιβλιογραφία το κρίσιμο χαρακτηριστικό τοξικότητας του αμιάντου, το οποίο προκαλούσε και την καρκινογένεση, ήταν η μορφοδομή/διαστάσεις της ίνας του. Μετέπειτα έρευνες όμως, έδειξαν, πως η μορφοδομή της ίνας δεν είναι το μόνο επικίνδυνο χαρακτηριστικό (Nolan et al, 1993). Οι ιδιότητες της επιφάνειας της ίνας αναγνωρίστηκαν ως σημαντικό χαρακτηριστικό στην παθογένειά της και καθορίζονται επιμέρους τρεις στο σύνολο:

- φορτίο επιφάνειας,
- ικανότητα απορρόφησης διαφόρων καρκινογενών ουσιών και
- δημιουργία ενεργών οξυγονούχων μερών που καταλύονται από τον σίδηρο.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας. Τα κριτήρια αξιολόγησης των τεχνικών επεξεργασίας περιλαμβάνουν κυρίως τον βαθμό αποτοξικοποίησης, την οικονομική δαπάνη, το περιβαλλοντικό κόστος, την απόδοση ως προς το τελικό προϊόν και την ποιότητά του, καθώς και άλλα δευτερεύοντα κριτήρια όπως αν η επεξεργασία γίνεται in situ ή ex situ, η πολυπλοκότητα της επεξεργασίας κλπ.

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πιο γνωστές τεχνικές επεξεργασίας αποβλήτων αμιάντου (Gulumian et al, 2005, Αξιώτης, 2009).

2.2 Διάθεση σε ΧΥΤΕΑ

Η κείμενη νομοθεσία στην Ελλάδα (όπως και παγκοσμίως) δεν ορίζει κάποια μέθοδο επεξεργασίας αμιάντου και παραπέμπει στη διάθεση των αποβλήτων αμιάντου σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ).

Γενικά τα υλικά που περιέχουν αμίαντο ανήκουν σε δύο κατηγορίες: τα ψαθυρά υλικά με ειδικό βάρος < 1000 kgr/m^3 και τα μη ψαθυρά υλικά με ειδικό βάρος > 1000 kgr/m^3. Τα ψαθυρά αμιαντούχα υλικά πρέπει να αναμειχθούν πρώτα με κάποιο σταθεροποιητικό υλικό (πχ. τσιμέντο) για να αναχθούν σε μη ψαθυρά υλικά ώστε να διατεθούν σε ένα ΧΥΤΕΑ.

Η διαδικασία της διάθεσης ξεκινάει από την πηγή, όπου τα απόβλητα αμιάντου καταβρέχονται και καλύπτονται αεροστεγώς, με κατάλληλους σάκους πολυδιφαινυλίου (Γιδαράκος, 2006). Λόγω του είδους των αποβλήτων και για να επιτευχθεί μείωση των πιθανοτήτων διαφυγής ινών αμιάντου, προσθέτουμε ακόμα μία αντίστοιχη κάλυψη, έτσι ώστε να εξασφαλίσουμε διπλό τοίχωμα προστασίας. Τα απόβλητα αμιάντου ενδέχεται να απαρτίζονται από δομικά υλικά, κομμάτια καλωδίων κα., δηλαδή αιχμηρά αντικείμενα, που εύκολα μπορούν να τρυπήσουν το τοίχωμα πριν φτάσουν στον τόπο απόρριψης.

Οι διαδικασίες απόρριψης των αποβλήτων ποικίλουν σε κάθε ΧΥΤΕΑ. Τα χωματουργικά μηχανήματα είναι πιθανό να παρασύρουν και να καταπατήσουν τα διπλό-συσκευασμένα απόβλητα σε ενδεχόμενη καθυστέρηση στην κάλυψη των συσκευασμένων αποβλήτων, με αποτέλεσμα τη διαφυγή ινών στο χώρο. Ακόμα και αν λαμβάνονται ικανοποιητικά μέτρα για την ταχύτερη και σωστή κάλυψη, είναι πιθανό, σημαντικές ποσότητες ινών αμιάντου να διαφύγουν. Σύμφωνα με την παγκόσμια βιβλιογραφία συγκεντρώσεις ινών αμιάντου σε χώρους των ΧΥΤΕΑ, αλλά και γύρω από αυτούς, είναι 10 έως 1000 φορές υψηλότερες από το κανονικό (0,01 ίνες/cm^3). Είναι αναγκαίο λοιπόν, να κρατείται αρχείο καταγραφής των ποσοτήτων αμιάντου, τόσο για λειτουργικούς λόγους όσο και για περιβαλλοντικούς.

Εικόνα 2.1: Η απόθεση των αποβλήτων αμιάντου σε ΧΥΤΕΑ. (Gidarakos et al, 2008)

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η αδυναμία αποικοδόμησης των αποβλήτων αμιάντου που επιφέρει αορίστου χρόνου αποθήκευση και μόνιμη πηγή πιθανής ρύπανσης. Επίσης, καταλαμβάνεται μεγάλος χώρος και μετά το κλείσιμο του ΧΥΤΕΑ μειώνονται οι χρήσεις γης στην επιφάνειά του. Συνεπώς, η λύση αυτή μειονεκτεί συγκρινόμενη με μεθόδους αποτοξικοποίησης του αμιάντου και δεν λύνει οριστικά το πρόβλημα. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπως αυτής στην Ελλάδα, που έχει προταθεί η λειτουργία Χώρου Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων Αμιάντου (ΧΥΤΑΜ) αποφεύγοντας τη δημιουργία ΧΥΤΕΑ, λόγω της παρελθοντικής λειτουργίας του ΜΑΒΕ (Μεταλλείο Αμιάντου Βορείου Ελλάδας) (Anastasiadou et al, 2008, Heasman et al, 1986, Γιδαράκος, 2006).

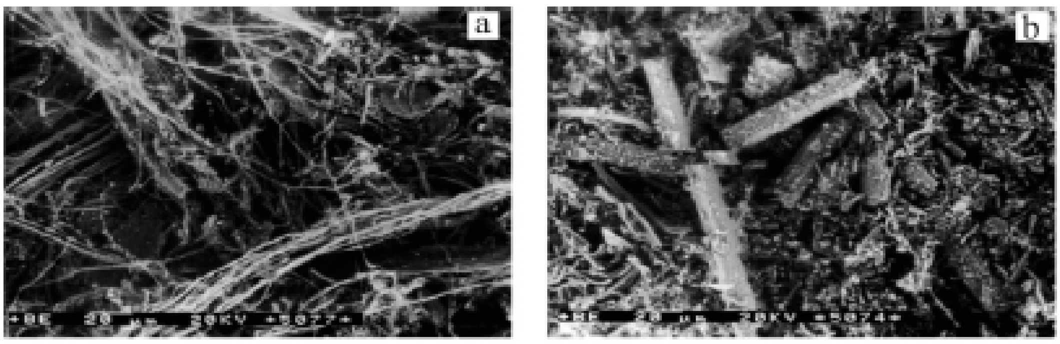
2.3 Φυσικές διεργασίες

Οι φυσικές διεργασίες επεξεργασίας των αμιαντούχων υλικών περιλαμβάνουν τρεις κύριες μεθόδους, την θερμική διεργασία, την ακτινοβολία μικροκυμάτων και την λειοτρίβηση ή άλλη μηχανοκινητική μέθοδο (Gulumian et al, 2005).

<u>Θερμική διεργασία</u>

Αρχή της μεθόδου είναι να υποβληθεί ο αμίαντος σε ένα εύρος θερμοκρασιών που ξεκινούν από τους 20 ^{o}C, για διάφορα χρονικά διαστήματα. Σύμφωνα με μελέτες δεν έχει διαπιστωθεί αλλαγή στη δομή του αμιάντου έως τους 500 ^{o}C. Μελετώντας την τοξικότητα του χρυσοτίλη ως αυτή τη θερμοκρασία διαπιστώθηκε πως μειώθηκε η ικανότητα των ινών να αιμολύουν τα ερυθρά κύτταρα του αίματος ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (≥650 ^oC) αυξήθηκε αυτή η ικανότητα. Αντίστοιχα, θέρμανση των ινών στους 200 ή 400 ^oC για 3 ώρες έδειξε μείωση της κύτταρο-τοξικότητας σε καλλιέργειες ανθρώπινων κυττάρων συνεκτικών οστών, όπως επίσης σε μακροφάγα των πνευμονικών σάκων μοσχαριών και σε οργανικές καλλιέργειες της ανθρώπινης τραχείας. Όσον αφορά την καρκινογένεση στο ένδο-περιτόναιο με την θέρμανση των ινών φαίνεται να μειώνεται ενώ να αυξάνεται στην ένδο-τραχεία. Άρα δεν μπορούμε να θεωρήσουμε επιτυχημένη την επεξεργασία του αμιάντου σε θερμοκρασίες κάτω των 500 ^oC (Gulumian e al, 2005). Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500 ^oC ο χρυσοτίλης μετατρέπεται σε φορστερίτη.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας αναφέρονται καλύτερα αποτελέσματα. Σύμφωνα με μελέτες από τους 600 έως τους 800°C, λαμβάνει χώρα η πλήρης αποϋδροξυλίωση του χρυσοτίλη και σχηματίζεται άνυδρος σερπεντινίτης (Zaremba et al, 2008). Το υλικό αυτό δεν φέρει κανένα από τα χαρακτηριστικά της δομής και των ιδιοτήτων του χρυσοτίλη. Έτσι, στους 1000 – 1250 ^oC με κατάλληλη θερμική επεξεργασία ο αμίαντος μετατρέπεται σε μη-επικίνδυνα υλικά πυριτικής σύστασης (Εικόνα 2.2), ενώ σε συνθήκες άνω των 1250 ^oC μετατρέπεται σε πυριτικό γυαλί (Gualtieri et al, 2000).



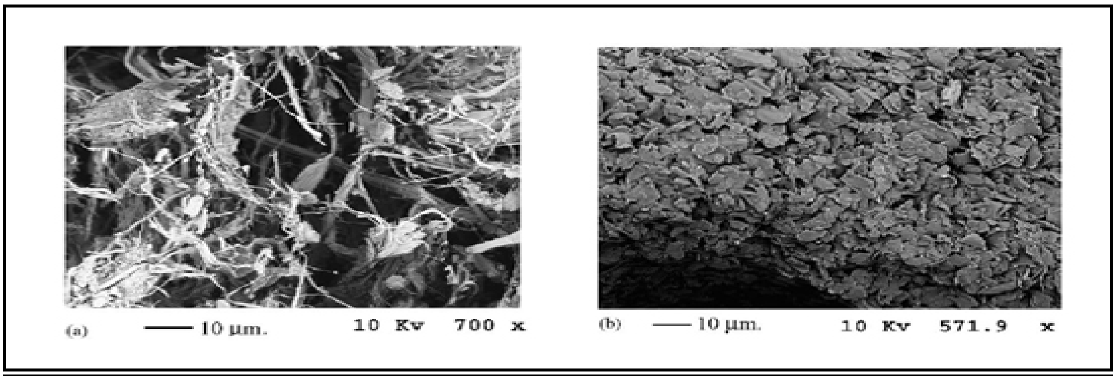
Εικόνα 2.2: Ανάλυση SEM α) Χρυσοτιλικός αμίαντος και b) Δημιουργία μακρόστενων σωμάτων φορστερίτη έπειτα από θέρμανση στους 1000 °C. (Zaremba et al, 2008)

Η διαδικασία μετατροπής σε πυριτικό γυαλί ονομάζεται <u>υαλοποίηση</u> και επιτυγχάνεται με τη μίξη των αποβλήτων αμιάντου με απόβλητα υάλου ή άλλων παραπλήσιων υλικών, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1400 ^oC. Η αρχή της μεθόδου είναι η ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών, με σκοπό την μετατροπή της φυσικής δομής του σε άμορφη μάζα, ακολουθεί ψύξη του, με το τελικό υαλοποιημένο προϊόν να είναι πλέον αδρανές και μη τοξικό. Η μέθοδος μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε in-situ είτε ex-situ. Παραπλήσια διεργασία είναι η τεχνική πλάσματος, με τη διαφορά ότι αναπτύσσονται υψηλότερες θερμοκρασίες (6000 ^{o}C) με τελικό αδρανές προϊόν, υψηλής πυκνότητας που μπορεί να θεωρηθεί χρήσιμη διεργασία για την απόθεση των αποβλήτων αμιάντου σε ΧΥΤΑ (Gulumian et al, 2008, Αξιώτης, 2009).

Το σοβαρότερο ίσως μειονέκτημα, παρόλο που οι θερμικές διεργασίες αποτελούν τη βέλτιστη περιβαλλοντική λύση, είναι το υψηλό κόστος εξαιτίας των μεγάλων απαιτήσεων σε ενέργεια. Στην υαλοποίηση απαιτείται οι πρώτες ύλες να έχουν σχετικά σταθερές φυσικοχημικές ιδιότητες. Γι’ αυτό το λόγο πρέπει να υφίσταται καλός έλεγχος κατά την προσθήκη τους, όπως επίσης απαιτείται προσοχή στο κοκκομετρικό μέγεθος των εισροών. Τέτοιου είδους έλεγχοι αυξάνουν το κόστος αφού ο αμίαντος στις περισσότερες των περιπτώσεων δεν απαντάται μόνος του αλλά ως προσθήκη σε διάφορα υλικά και συνεπώς ο υπολογισμός της αναλογίας των υλικών γίνεται δυσκολότερος (Γιδαράκος, 2006, Roger et al, 1991).

<u>Ακτινοβολία μικροκυμάτων</u>

Με τη θερμική επεξεργασία μικροκυμάτων τα απόβλητα αμιάντου αδρανοποιούνται σε μη – επικίνδυνες πυριτικές φάσεις. Αρχικά προστίθεται πολύ μικρή ποσότητα ενεργοποιητή. Η ακτινοβόληση διαρκεί μερικά λεπτά ενώ η ένταση της ακτινοβολίας ανέρχεται στα 2,54 GHz. Η όλη επεξεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου. Το αποτέλεσμα της επεξεργασίας είναι η μετατροπή της δομής των ινών αμιάντου σε αδρανή οξείδια του μαγνησίου (MgO) καθώς και περιεχόμενα της μορφής στερεών συσσωματωμάτων (Εικόνα 2.3). Η σύσταση αυτών των συσσωματωμάτων βασίζεται κυρίως στη δομή του φορστερίτη (Mg_2SiO_4) ενώ και άλλα μη επικίνδυνα υλικά είναι παρόντα μετά την επεξεργασία. Με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης στα 25 min επιτυγχάνεται υαλοποίηση των αποβλήτων αμιάντου καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους 1200 ^{o}C. Η μέθοδος της ακτινοβολίας μικροκυμάτων επιτρέπει την ανακύκλωση των αποβλήτων αμιάντου αφού τα προϊόντα της επεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών και πυρίμαχων υλικών Το κόστος δεν είναι απαγορευτικό στην περίπτωση της επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων προϊόντων αναφορικά με το κόστος απόρριψης (Leonelli et al, 2006, Boccaccini et al, 2007).

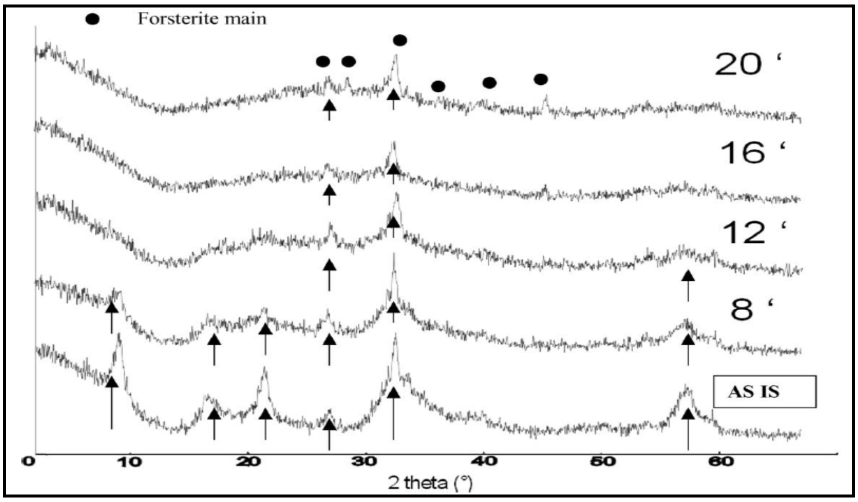


Εικόνα 2.3: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM δείγματος ACW με χρήση SEM α) Πριν και b) μετά την επεξεργασία με μικροκύματα . (Leonelli et al, 2006)

<u>Μηχανοκινητική ή Μηχανοχημική επεξεργασία</u>

Η μέθοδος απαντάται είτε ως μηχανοκινητική, είτε ως μηχανοχημική. Κατά τη μηχανοχημική μέθοδο η μετατροπή των αποβλήτων αμιάντου σε άμορφο υλικό επιτυγχάνεται με μηχανική ενέργεια. Αυτό συνεπάγεται ανάπτυξη μεγάλων φορτίων που έχει ως αποτέλεσμα τη θραύση, σύνθλιψη και διολίσθηση του υλικού. Η διαδικασία της συνεχόμενης σύνθλιψης οδηγεί στην πλήρη μετατροπή της κρυσταλλική δομής, δηλαδή σε μια νέα φάση κρυσταλλικότητας, φαινόμενο που συμβαίνει και κατά την τήξη.

Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελούν οι μικρές μεταφερόμενες μονάδες και η εύκολη χρήση τους, με ελάχιστες εκπομπές αερίων λόγω χρήσης κατάλληλων φίλτρων (Plescia et al, 2003, Γιδαράκος, 2006).



Εικόνα 2.4: XRD ανάλυση έπειτα από μηχανοχημική επεξεργασία χρυσοτίλη. Η μετατροπή σε φοστερίτη επέρχεται μετά από 20 min. (Plescia et al, 2003)

2.4 Χημικές διεργασίες

Οι χημικές διεργασίες αποβλήτων αμιάντου έχουν ως αποτέλεσμα την επικάλυψη, αντικατάσταση ή μετακίνηση συγκεκριμένων χημικών ομάδων ή ιόντων της επιφάνειας της ίνας. Για το σκοπό αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί οργανικές και ανόργανες ενώσεις, μικρών και μεγάλων μοριακών βαρών, έτσι ώστε να παρεμποδιστεί η συμμετοχή τους στις επιβλαβείς αντιδράσεις. Βάσει της βιβλιογραφίας μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τις χημικές διεργασίες σε τέσσερις κύριες κατηγορίες (Gulumian et al, 2005):

- Επεξεργασίες που αφορούν στα μεταλλο-ιόντα της επιφάνειας ίνας
- Επεξεργασίες που αφορούν στις ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικής επιφάνειας της ίνας
- Επεξεργασία με πολυμερή
- Επεξεργασία με οξέα

Επεξεργασίες που αφορούν στα ιόντα μετάλλων της επιφάνειας ίνας

Επικάλυψη ινών με μέταλλο-μικκύλια (Fe^{+3}): Η αρχή της διεργασίας αφορά στον σχηματισμό μέταλλο-μικκυλίων ως επικάλυψη της επιφάνειας της ίνας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δυνατότητας αντίδρασης με τον κυτταρικό σίδηρο, που είναι η αιτία της δημιουργίας των σωματιδίων αμιάντου. Συνεπώς, μπλοκάρονται οι μετέπειτα, σχετικές με την ίνωση, αντιδράσεις. Για την διεργασία χρησιμοποιούνται οξείδια όπως το χρώμιο (Cr) ή το μαγγάνιο (Mn) ή ιόντα όπως το κάδμιο (Cd) (Gulumian et al, 2005).

Σύμπλεξη σιδήρου: Η χηλική συμπλοκοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους συμπλοκοποιητικούς παράγοντες όπως υδατικό διάλυμα δεσφεριοξαμίνης, φυτικό οξύ και υδροξαμικό οξύ. Το αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι η αναστολή του καταλύτη-σιδήρου της αντίδρασης Fenton, που λαμβάνουν μέρος οι ίνες, όπως επίσης και την καταλυτική δράση του H_2O_2.

Σύμπλεξη μαγνησίου με χρωστικές ουσίες: Η αρχή στηρίζεται στη συμπλοκοποίηση χρωστικών με τις ομάδες Mg-OH έτσι ώστε να καλυφθούν τα ιόντα μαγνησίου και να μειωθεί η ικανότητα των ινών να λαμβάνουν μέρος σε βλαβερές αντιδράσεις.

Δέσμευση φωσφόρου στο μαγνήσιο με $POCl_3$: Σ' αυτή τη διεργασία τροποποιείται η επιφάνεια με τη δέσμευση ατόμων φωσφόρου, σχηματίζοντας χρυσοφωσφορικές ίνες. Οι αλκαλικές ομάδες των $Mg(OH)_2$ στην επιφάνεια της ίνας αντιδρούν με $POCl_3$ για τον σχηματισμό στρωμάτων Mg-O-P. Η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκχύλισης Mg από την επιφάνεια.

Επεξεργασία με στοιχεία σπάνιων γαιών: Τα στοιχεία αυτά μπορεί να είναι δημήτριο, λανθάνιο, νεοδύμιο και πρασεοδύμιο. Η επεξεργασία διαρκεί για μερικά λεπτά, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα δείχνουν κάλυψη των ενεργών σημείων που θεωρούνται υπεύθυνα για την παραγωγή ελεύθερων ριζών και μείωση της τοξικότητας (Αξιώτης, 2009).

<u>Επεξεργασίες που αφορούν στις ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικής επιφάνειας της ίνας</u>

Στις ίνες αμιάντου θεωρείται πως η σιλανοποίηση καθιστά περισσότερο υδροφοβική την ίνα. Μπλοκάροντας τις ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια της ίνας μειώνεται η ικανότητά τους να εισχωρούν στα κύτταρα. Ένα ενδεικτικό παράδειγμα μιας τέτοιας επεξεργασίας είναι η θέρμανση των ινών υπό κενό και έπειτα ο βρασμός αυτών με επαναρροή, για 6 ώρες, σε ξηρό τολουένιο (C_8H_8 ή $C_{18}H_{18}$) (Αξιώτης, 2009).

<u>Επεξεργασία με πολυμερή</u>

Έκθεση σε προσχηματισμένα πολυμερή: Ιονικά και μη πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των ινών αμιάντου. Η απορρόφησή τους γίνεται μέσα σε υδατικό διάλυμα, στους 37 ^oC (καθώς και σε υψηλότερες θερμοκρασίες), υπό ανάδευση. Ο ακριβής μηχανισμός της δέσμευσης των πολυμερών στην επιφάνεια των ινών, δεν έχει ακόμα διασαφηνιστεί. Ο πιο αποδεκτός αναφέρει πως τα ανιονικά πολυμερή ενώνονται με τα κατιονικά κέντρα του χρυσοτίλη. Έχει διαπιστωθεί πως το πιο αποτελασματικό πολυμερές, από αυτά που έχουν ερευνηθεί, είναι το CMC, πετυχαίνοντας αποτοξικοποίηση του χρυσοτίλη.

Άμεσος πολυμερισμός ή εμποτισμός της επιφάνειας των ινών: Οι επιφάνειες της ίνας μπορούν και συμπεριφέρονται ως καταλύτες κατά την παρουσία H_2O_2. Η αρχή της διεργασίας αφορά στη συνένωση της ίνας με την πολυμερισμένη ουσία. Η οποία γίνεται βάσει της παραγωγής ελεύθερων ριζών OH^- από το H_2O_2, σύμφωνα με την αντίδραση Fenton. Η αποτοξικοποίηση με αυτή τη μέθοδο αποδίδεται στην μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας της ίνας προς καταλυτική δράση και στην ικανότητα, των λιγνιτικών πολυμερών που σχηματίζονται, να απαλλάσσουν τα επικίνδυνα στοιχεία (Habaue et al, 2006).

Επεξεργασία με οξέα

Οι ίνες αμιάντου και ειδικότερα αυτές του χρυσοτίλη είναι γνωστό ότι επηρεάζονται από τα οξέα σε μεγάλο βαθμό. Για το σκοπό αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί, διαφορετικοί τύποι όξινων διαλυμάτων ή συνδυασμοί αυτών, για την επιμέρους ή ολοκληρωτική διάλυση του αμιάντου. Η χαρακτηριστική δυσκολία σ’ αυτές τις επεξεργασίες έγκειται στο να χρησιμοποιηθούν χημικά λιγότερο επικίνδυνα από τον ίδιο τον χρυσοτίλη (Gulumian et al, 2005).

Η καταστροφή της μορφοδομής της ίνας υποστηρίζεται από την πατέντα του Mirick (1991) με αριθμό: 5041277 US patent, με χρήση ασθενούς οργανικού οξέος, το οποίο ψεκάζεται απ’ ευθείας στο υλικό που περιέχει αμίαντο, χωρίς να χρειάζεται αποξήλωση. Η διαδικασία αποτελείται από επανειλημμένους ψεκασμούς στο υλικό και έπειτα εφαρμόζεται, πάνω στα επεξεργασμένα πλέον σωματίδια σταθεροποιητικός παράγοντας, για να μην απελευθερωθεί σκόνη στον αέρα. Η εργασία υποστηρίζει πως το επεξεργασμένο υλικό δεν χάνει τις ιδιότητές του (Mirick et al, 1991).

Εργαστηριακά η πιο πετυχημένη ίσως επεξεργασία τελείται με υδροχλωρικό οξύ (HCl) σχηματίζοντας ένυδρα πυριτικά ιζήματα. Ο βαθμός καθώς και ο ρυθμός της διάλυσης του χρυσοτίλη εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του οξέως και σε ορισμένο επίπεδο από την προέλευσή του. Έτσι, όσο πιο μεγάλη η συγκέντρωση του οξέως και η θερμοκρασία επεξεργασίας, τόσο αυξάνεται ο ρυθμός αποσύνθεσης του χρυσοτίλη. Βάσεις και διαλύματα όπως το όξινο ανθρακικό νάτριο και το κορεσμένο σε CO_2 νερό δεν επιφέρουν αποτέλεσμα (Hyatt et all, 1982).

Σε περίπτωση που ο αμίαντος βρίσκεται ενωμένος με μέταλλο ή άλλο υλικό, μπορεί να εισαχθεί σε διάλυμα πυκνού καυστικού διαλύματος (5% w/w NaOH) με θερμοκρασία 90 ^{o}C. Μ’ αυτόν τον τρόπο διαλυτοποιείται χάνοντας την ινώδη κρυσταλλική του μορφή. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει επεξεργασία χωρίς θραύση του υλικού και χωρίς να επηρεάζεται από την ύπαρξη οργανικής ύλης (Γιδαράκος, 2006).

Το ενδιαφέρον διάφορων μεθόδων με οξέα έγκειται στο γεγονός της εύκολης, in situ, εφαρμογής τους, σε βιομηχανικά προϊόντα που περιέχουν αμίαντο, με αποτέλεσμα να αποφεύγονται τα προβλήματα κατά τη μεταφορά των επικίνδυνων υλικών. Τα μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών είναι η χρήση πολύ επικίνδυνων αντιδρώντων η μεγάλης διάρκειας μετατροπή λόγω της μικρής ταχύτητας διείσδυσης του διαλύματος στα αμιαντούχα υλικά και τα χαρακτηριστικά διαβρεξιμότητάς τους.

Η επεξεργασία με αυτές τις μεθόδους διαρκεί μέρες. Για παράδειγμα με σημείο εκκίνησης αναλογία οξέως/χρυσοτίλη (τσιμεντοειδές μείγμα με 11,7% περιεχόμενο χρυσοτίλη) 1,5:1, ολοκληρώθηκε η επεξεργασία μετά από 2 ημέρες (0,5% χρυσοτίλη σε 1 ημέρα, 0,1% μετά από 4 ημέρες). Ουσιαστικά, αυτές οι μέθοδοι, είναι επιφανειακές, κυρίως λόγω των προβλημάτων διείσδυσης του υδατικού διαλύματος μέσα στους πόρους του υλικού προς επεξεργασία. Ο Πίνακας 2.1 που ακολουθεί δείχνει την απόδοση κάποιων ασθενών οργανικών οξέων στη μείωση της κρυσταλλικής δομής του χρυσοτίλη (Sugama et al, 1998):

Πίνακας 2.1: Απόδοση οξέων στη μείωση της κρυσταλλικής δομής του χρυσοτίλη.

(Sugama et al, 1998)

Οξύ	**Συγκέντρωση (%)**	**Μείωση της κρυσταλλική δομής (%)**
p-Triofluoromethyl	0,6	<10
Benzoic acid	0,6	30 - 90
Acetic acid	5	30 - 90
p-Cyanobenzoic acid	1	90
Trifluoroacetic acid	5	98
Lactic acid	5	95

2.5 Στερεοποίηση – σταθεροποίηση

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε in-situ, είτε ex-situ για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με αμίαντο. Η τεχνολογία έχει να κάνει με την ανάμιξη υλικών όπως τσιμέντου, ασβέστου, ποζολανικών και θερμοπλαστικών υλικών με το ρυπασμένο έδαφος. Παρουσιάζει δε, μεγάλη αποδοτικότητα όταν τα απόβλητα αμιάντου περιέχουν και βαρέα μέταλλα όπως η περιοχή της παρούσας μελέτης. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εκτιμάται έπειτα από μέτρηση φυσικών, μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του στερεοποιημένου υλικού, υγρασία, χρόνο σκλήρυνσης, υδραυλική αγωγιμότητα, pH και εκχύλιση τοξικών. Γενικά, η χρήση της μεθόδου όσο αφορά τον αμίαντο είναι σχετικά πρόσφατη και χρειάζονται πολλές δοκιμές για να κριθεί η καταλληλότητά της (Γιδαράκος, 2006). Η μέθοδος της στερεοποίησης - σταθεροποίησης αναλύεται εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 3.

2.6 Συνδυασμός μεθόδων

Η θερμοχημική μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί ως συνδυασμός των μεθόδων που έχουν αναφερθεί. Πραγματοποιείται με εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών μεταξύ 1100 – 1300 ^{o}C και ψεκασμό του αμιάντου με αλκαλικό διάλυμα. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η απόδοση της επεξεργασίας σε μίγματα αποβλήτων που περιέχουν αμίαντο και βαρέα μέταλλα (Γιδαράκος, 2006).

3. ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ – ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

3.1 Ορισμοί

Ο όρος ***«Στερεοποίηση - Σταθεροποίηση»*** αναφέρεται σε μια γενική κατηγορία διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία ενός μεγάλου φάσματος επικίνδυνων αποβλήτων που συμπεριλαμβάνουν υγρά και στερεά (Γιδαράκος, 2005). Η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση αποτελούν η καθεμιά τους ξεχωριστές τεχνολογίες, οι οποίες ορίζονται σύμφωνα με την EPA:

- Ο όρος *σταθεροποίηση* αναφέρεται στις διαδικασίες που μειώνουν την επικινδυνότητα ενός αποβλήτου με την μετατροπή των ρύπων σε λιγότερο διαλυτή, κινητική ή τοξική μορφή. Η σταθεροποίηση ακινητοποιεί χημικά τα επικίνδυνα υλικά ή μειώνει τη διαλυτότητά τους μέσω μιας χημικής αντίδρασης, με αποτέλεσμα την μείωση της εκχυλισιμότητάς των.

- Ο όρος *στερεοποίηση* αναφέρεται στις διαδικασίες που εγκλωβίζουν τα απόβλητα σε ένα μονολιθικό στερεό υψηλής δομικής ακεραιότητας. Η στερεοποίηση των αποβλήτων σε επίπεδο κόκκων αναφέρεται ως «μικροεγκλωβισμός» και γίνεται στο κενό των πόρων του υλικού δέσμευσης, ενώ η στερεοποίηση ενός στερεού ή τσιμεντοποιημένου αποβλήτου μέσα σε ένα αδιαπέραστο υλικό αναφέρεται ως «μακροεκλωβισμός». Η στερεοποίηση δεν περιλαμβάνει απαραίτητα μία χημική αλληλεπίδραση των αποβλήτων και των στερεοποιητικών αντιδραστηρίων, αλλά μπορεί με μηχανικό τρόπο να δεσμεύσει το απόβλητο στον μονόλιθο. Η μετανάστευση των ρύπων περιορίζεται από την μείωση της επιφάνειας που είναι εκτεθειμένη σε απόπλυση και με απομόνωση των αποβλήτων μέσα σε μία αδιαπέραστη κάψουλα (Means et al, 1995).

3.2 Βασικοί στόχοι μεθόδου στερεοποίησης – σταθεροποίησης

Οι μέθοδοι στερεοποίησης - σταθεροποίησης αποβλήτων στοχεύουν στην αλλαγή των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των ρύπων, έτσι ώστε τα απόβλητα να μπορούν να διαχειριστούν, αποθηκευτούν η διατεθούν με ασφαλή τρόπο. Οι μέθοδοι στερεοποίησης - σταθεροποίησης αποβλήτων μπορούν να εφαρμοσθούν είτε επί τόπου είτε εκτός της ρυπασμένης περιοχής. Η επιλογή του τρόπου εφαρμογής της τεχνολογίες εξαρτάται από τις ιδιαιτερότητες της ρυπασμένης περιοχής, από το είδος και το μέγεθος του αποβλήτου, την φύση του αλλά και από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους.

Σκοπός των μεθόδων σταθεροποίησης, είναι η μετατροπή των ρύπων σε αδιάλυτες ενώσεις, έτσι ώστε να μειωθεί δραστικά ο ρυθμός μεταφοράς των επικίνδυνων συστατικών προς το περιβάλλον και η μείωση της τοξικότητάς τους. Παράλληλα, οι μέθοδοι σταθεροποίησης στοχεύουν στη βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων καθώς και στη μείωση της ελεύθερης επιφάνειας των κόκκων του εδάφους, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διαλυτοποίηση και μεταφορά των ρύπων. Σε αρκετές περιπτώσεις, ο ρυθμός διαλυτοποίησης των ρύπων μπορεί να μειωθεί, είτε με τη δέσμευση του διαθέσιμου νερού από τις προστιθέμενες χημικές ενώσεις εντός της εδαφικής μάζας, είτε με απομόνωση των ρύπων από το διεισδύον νερό με τη μετατροπή τους σε υδρόφοβες ενώσεις.

Σκοπός των μεθόδων στερεοποίησης, η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων στερεοποιητικών ενώσεων, είναι η δημιουργία ενός μίγματος, το οποίο χαρακτηρίζεται από αυξημένη αντοχή και μειωμένη συμπιεστότητα και διαπερατότητα (Αναστασιάδου, 2007).

3.3 Υλικά που χρησιμοποιούνται στην τεχνική στερεοποίησης - σταθεροποίησης

Τα υλικά τα οποία συνηθέστερα χρησιμοποιούνται ως υλικά σταθεροποίησης-στερεοποίησης είναι το τσιμέντο, ή άσβεστος, ο γύψος, υλικά με ποζολανικές ιδιότητες, η άσφαλτος, οι φωσφορικές ενώσεις, τα θερμοπλαστικά υλικά και τα οργανικά πολυμερή υλικά. Ως ειδικά προσθετικά χρησιμοποιούνται σε αρκετές περιπτώσεις η υδρύαλος και η ιπτάμενη τέφρα. Επειδή αρκετά από τα παραπάνω αναφερόμενα υλικά, συνήθως προκαλούν ταυτόχρονη σταθεροποίηση των ρύπων και στερεοποίηση των ρυπασμένων εδαφών, στη διεθνή βιβλιογραφία δεν γίνεται διαχωρισμός των δύο αυτών εννοιών. Στο πειραματικό μέρος της παρούσας μελέτης, χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Portland για την στερεοποίηση - σταθεροποίηση των αποβλήτων αμιάντου της περιοχής των αποθέσεων του ΜΑΒΕ (Γιδαράκος, 2005).

Τσιμέντο (Portland cement)

Το τσιμέντο αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό στην τεχνική της σταθεροποίησης – στερεοποίησης επικίνδυνων αποβλήτων. Το τσιμέντο παράγεται από μίγμα ασβεστόλιθου και αργίλου. Αρχικά, το μίγμα πυρώνεται σε υψηλή θερμοκρασία και παράγεται το clinker, το οποίο στη συνέχεια λειοτριβείται. Τέλος, για την μετατροπή του σε τσιμέντο Portland προστίθενται σε αυτό διάφορες ειδικές ουσίες (Means et al, 1995).

Τα χημικά χαρακτηριστικά του τσιμέντου Portland παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1:Χημικά χαρακτηριστικά του τσιμέντου Portland. (Kurudirek et al, 2010)

Οξείδια	Ποσοστό(%)
Cao	60.041
SiO_2	17.873
Fe_2O_3	3.058
Al_2O_3	5.047
SO_3	3.772
MgO	3.354
K_2O	0.799
B_2O_3	4.61

Το clinker για τσιμέντο Portland απαρτίζεται κατά βάση από ασβεστοπυριτικές ενώσεις, ενώ το υπόλοιπο αποτελείται από φάσεις που περιέχουν άργιλο και σίδηρο καθώς και άλλες ενώσεις. Η αναλογία κατά μάζα CaO / SiO_2 δεν είναι μικρότερη από 2 (ΕΛΟΤ, 2000).

Το τσιμέντο ανάλογα με τα συστατικά του χωρίζεται στις παρακάτω κατηγορίες σύμφωνα με το Ελληνικό πρότυπο για την σύνθεση και τις προδιαγραφές των κοινών τσιμέντων (ΕΛΟΤ, 2000):

- CEM I Τσιμέντο Portland
- **CEM II Σύνθετο τσιμέντο Portland**
- CEM III Σκωριοτσιμέντο
- CEM IV Ποζολανικό τσιμέντο
- CEM V Σύνθετο τσιμέντο

Ο τύπος του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος της παρούσας μελέτης είναι το CEM II.

Η επεξεργασία των αποβλήτων με τσιμέντο Portland περιλαμβάνει την ανάμειξή τους με επαρκείς ποσότητες τσιμέντου και νερού. Οι κυριότερες αντιδράσεις ενυδάτωσης που λαμβάνουν χώρα κατά την σταθεροποίηση- στερεοποίηση των αποβλήτων με το τσιμέντο Portland είναι:

$2(3CaO.SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2 .3H_2O + 3\ Ca(OH)_2$

$2(2CaO.SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2 .3H_2O + Ca(OH)_2$

$3Cao.Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3Cao.Al_2O_3 .6H_2O$ + Θερμότητα.

Με την ανάμειξη των αποβλήτων με το τσιμέντο τα μεταλλικά ιόντα των ρύπων των αποβλήτων αντιδρούν με τις ανθρακικές ενώσεις και τα υδροξείδια του τσιμέντου και έτσι οι ρύποι να μετατρέπονται σε δυσδιάλυτες ενώσεις. Το υψηλό pH του τσιμέντου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη συγκράτηση των μετάλλων στο σταθεροποιημένο μίγμα με την μορφή ανθρακικών αλάτων ή υδροξειδίων (Γιδαράκος, 2005).

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής στερεοποίησης - σταθεροποίησης με χρήση τσιμέντου Portland είναι το χαμηλό κόστος του υλικού και του απαραίτητου εξοπλισμού για την ανάμιξη, η δυνατότητα δημιουργίας ενός ισχυρού φυσικού εμποδίου σε εξωγενείς παράγοντες, θεωρείται σχετικά μια γνωστή τεχνική επεξεργασίας επικίνδυνων αποβλήτων και η ευκολία προσαρμογής των ιδιοτήτων του τσιμέντου για τα διάφορα είδη αποβλήτων.

Αντίθετα, τα μειονεκτήματα της τεχνικής είναι οι μεγάλες ποσότητες τσιμέντου που απαιτούνται, η πιθανή αύξηση του όγκου των αποβλήτων που χρήζουν διάθεση, η παρουσία οξέων στα απόβλητα μπορεί να αυξήσει την εκχυλισιμότητα των ρύπων και ότι η σταθεροποίηση της αποβλήτων επηρεάζεται από την παρουσία διάφορων ρύπων στα απόβλητα, όπως οι οργανικές ενώσεις που επηρεάζουν αρνητικά τον χρόνο σκλήρυνσης και την αντοχή των σταθεροποιημένων προϊόντων (Means et al, 1995).

3.4 Μηχανισμοί δέσμευσης

Οι φυσικοί και χημικοί μηχανισμοί οι οποίοι ελέγχουν την αποτελεσματικότητα των υλικών δέσμευσης στην τεχνολογία της στερεοποίησης - σταθεροποίησης είναι οι ακόλουθες (Γιδαράκος, 2005):

- Μακροεγκλωβισμός
- Μικροεγκλωβισμός

- Απορρόφηση
- Προσρόφηση
- Καθίζηση
- Μείωση Τοξικότητας

Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν να εφαρμοστούν μεμονωμένα ή να γίνει συνδυασμός περισσότερων από τους.

Μακροεγκλωβισμός

Ο μακροεγκλωβισμός είναι μηχανισμός με τον οποίο τα επικίνδυνα απόβλητα παγιδεύονται φυσικά σε μία μεγαλύτερη δομική μήτρα. Τα απόβλητα κρατιούνται στους ασυνεχείς πόρους μέσα στο υλικό δέσμευσης. Κατά τη φυσική διάβρωση – αποσάθρωση του σταθεροποιημένου υλικού, ακόμη και σε σχετικά μεγάλα μεγέθη μορίων, τα παγιδευμένα υλικά ελευθερώνονται και μεταναστεύουν. Η σταθεροποιημένη μάζα μπορεί να αστοχήσει με τον καιρό εξαιτίας των επιβαλλόμενων περιβαλλοντικών φορτίων. Κατά συνέπεια, οι μολυσματικοί παράγοντες που σταθεροποιούνται μόνο με μακροεγκλωβισμό μπορούν να καταλήξουν και πάλι στο περιβάλλον εάν η ακεραιότητα της μάζας δεν διατηρείται (Γιδαράκος, 2005).

Μικροεγκλωβισμός

Στον μικροεγκλωβισμό, τα επικίνδυνα απόβλητα είναι παγιδευμένα μέσα στην κρυσταλλική δομή της σταθεροποιημένης μήτρας σε μικροσκοπικό επίπεδο. Κατά συνέπεια, ακόμα κι αν τα σταθεροποιημένα υλικά αποσαθρωθούν σε σχετικά μικρά μεγέθη κόκκων, το μεγαλύτερο μέρος των επικίνδυνων αποβλήτων παραμένει παγιδευμένο. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση του μακροεγκλωβισμού, επειδή τα απόβλητα δεν αλλάζουν χημικά, το ποσοστό των μολυσματικών παραγόντων που απελευθερώνονται από τη σταθεροποιημένη μάζα αυξάνει καθώς μειώνεται το μέγεθος των κόκκων και αυξάνεται η εκτεθειμένη επιφάνεια (Γιδαράκος, 2005).

Απορρόφηση

Η απορρόφηση είναι η διαδικασία από την οποία οι μολυσματικοί παράγοντες δεσμεύονται από το απορροφητικό υλικό, περίπου με τον ίδιο τρόπο που ένα σφουγγάρι κατακρατεί το νερό. Η διαδικασία εφαρμόστηκε αρχικά για να αφαιρεί το ελεύθερο υγρό για να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, δηλαδή για να σταθεροποιήσει τα απόβλητα. Για πολλά κοινά απορροφητικά υλικά ισχύει ότι τα υγρά ελευθερώνονται από αυτά όταν το υλικό δέσμευσης συμπιεστεί κάτω από την εφαρμογή φορτίων. Κατά συνέπεια, η χρήση της απορρόφησης θεωρείται μόνο προσωρινό μέτρο για να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων. Τα πιο κοινά απορροφητικά υλικά είναι το χώμα, η ιπτάμενη τέφρα, η σκόνη τσιμέντου κλιβάνων, η σκόνη ασβέστη κλιβάνων, τα ορυκτά αργίλου, το πριονίδι, το σανό, και το άχυρο. Μερικά από τα απορροφητικά υλικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως, όπως η σκόνη τσιμέντου κλιβάνων, έχουν πρόσθετα οφέλη εξαιτίας των ποζολανικών χαρακτηριστικών τους (Γιδαράκος, 2005).

Προσρόφηση

Εκτός από τη φυσική παγίδευση μέσα στη σταθεροποιημένη μάζα που αναφέρθηκε παραπάνω, συμβαίνουν και ηλεκτροχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αποβλήτων και υλικών δέσμευσης. Η προσρόφηση είναι το φαινόμενο όπου οι μολυσματικοί παράγοντες δεσμεύονται ηλεκτροχημικά με τα υλικά δέσμευσης μέσα στη σταθεροποιημένη μήτρα. Αποτελούν χαρακτηριστικά φαινόμενα επιφάνειας, και η φύση της δέσμευσης μπορεί να είναι μέσω δυνάμεων van der Waal's ή δεσμών υδρογόνου. Ρύποι που προσροφούνται χημικά μέσα στη σταθεροποιημένη μήτρα είναι λιγότερο πιθανό να ελευθερωθούν στο περιβάλλον από εκείνους που δεν δεσμεύονται χημικά (Γιδαράκος, 2005).

Καθίζηση

Ορισμένες διαδικασίες σταθεροποίησης έχουν σαν αποτέλεσμα την κατακρήμνιση των μολυσματικών παραγόντων, που οδηγεί σε μια σταθερότερη μορφή των συστατικών μέσα στα απόβλητα. Τα ιζήματα όπως τα υδροξείδια, τα σουλφίδια, τα πυριτικά άλατα, τα ανθρακικά άλατα, και τα φωσφορικά άλατα περιλαμβάνονται μέσα στη σταθεροποιημένη μάζα ως μέρος της υλικής δομής. Αυτό το φαινόμενο της σταθεροποίηση μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση των ανόργανων αποβλήτων όπως είναι οι λάσπες που περιέχουν υδροξείδια μετάλλων (Γιδαράκος, 2005).

Μείωση Τοξικότητας

Ορισμένες χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σταθεροποίησης μπορούν να οδηγήσουν σε απόβλητα με μειωμένη τοξικότητα. Η μείωση της τοξικότητας είναι οποιαδήποτε διαδικασία - μηχανισμός που αλλάζει ένα χημικό συστατικό σε ένα άλλο συστατικό που είναι είτε λιγότερο τοξικό είτε μη τοξικό (Γιδαράκος, 2005).

3.5 Οι πιο σημαντικές εφαρμογές της τεχνολογίας στον κόσμο

Οι τρεις σημαντικότεροι τομείς εφαρμογής των τεχνολογιών σταθεροποίησης – στερεοποίησης είναι η ασφαλής διάθεση των αποβλήτων σε ΧΥΤΑ, η αποκατάσταση περιοχών και η επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων.

Διάθεση αποβλήτων σε ΧΥΤΑ

Η διάθεση υγρών αποβλήτων σε ΧΥΤΑ αυξάνει την πιθανότητα μετανάστευσης μολυσματικών παραγόντων. Τα υγρά απόβλητα, μαζί με τις υγρές λάσπες, πρέπει να σταθεροποιηθούν πριν από την υγειονομική τους ταφή. Για την αποτελεσματική σταθεροποίηση των υγρών αποβλήτων, ο μηχανισμός δέσμευσης δεν πρέπει να είναι η απορρόφηση, έτσι δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν υλικά δέσμευσης όπως το πριονίδι. Τα υγρά απόβλητα που απορροφούνται από υλικά δέσμευσης απελευθερώνονται εύκολα στο χώρο διάθεσης όταν συμπιέζονται κάτω από επιπρόσθετο φορτίο. Συνεπώς, όσο περισσότερα απόβλητα αποθηκευτούν στο ΧΥΤΑ, το βάρος των υπερκείμενων αποβλήτων θα συμπιέζει τα υγρά απόβλητα μέχρις ότου αυτά αποδεσμευτούν από το υλικό δέσμευσης. Επομένως, τα υγρά απόβλητα πρέπει να δεσμεύονται χημικά και φυσικά από τα υλικά σταθεροποίησης ώστε να μην υπάρχει πιθανότητα αποβολής αυτών από τα υλικά δέσμευσης εξαιτίας των συμπιεστικών φορτίων ή εκχύλισής τους στο περιβάλλον (Means et al, 1995).

Αποκατάσταση περιοχών

Η αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών που περιέχουν οργανικά απόβλητα, ανόργανα απόβλητα, ή ρυπασμένο έδαφος μπορεί να πραγματοποιηθεί με την τεχνολογία της σταθεροποίησης - στερεοποίησης. Για την αποκατάσταση περιοχών, η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται για να βελτιώσει το χειρισμό και τα φυσικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων, να μειώσει το ποσοστό μετανάστευσης μολυσματικών παραγόντων, και να μειώσει την τοξικότητα ορισμένων ρύπων.

Η τεχνολογία στερεοποίησης - σταθεροποίησης εφαρμόζεται για την αποκατάσταση περιοχών όπου η ποσότητα του ρυπασμένου εδάφους είναι μεγάλη αλλά το ποσοστό ρύπανσης μικρό. Σε πολλές περιπτώσεις, δεν είναι περιβαλλοντικά σωστό ούτε οικονομικά αποδοτικό η ανασκαφή, μεταφορά και διάθεση σε ΧΥΤΑ λόγω της πρόσθετης ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προκαλείται κατά την ανασκαφή και των αυξανόμενων κινδύνων ως αποτέλεσμα των τροχαίων ατυχημάτων (Κομνίτσας, 2007).

Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων

Η στερεοποίηση των βιομηχανικών αποβλήτων βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητές τους και μπορεί να μειώσει το ρυθμό μετανάστευσης των μολυσματικών παραγόντων στο περιβάλλον. Αν και πολλά από τα ακίνδυνα απόβλητα δεν βλάπτουν την δημόσια υγεία ή το περιβάλλον, είναι δομικά ασταθή και απαιτείται η βελτίωση της δομικής ακεραιότητας του υλικού η οποία πραγματοποιείται μέσω της στερεοποίησης. Η αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας στερεοποίησης αξιολογείται συνήθως με τη μέτρηση της αντοχής του στερεοποιημένου υλικού (Κομνίτσας, 2007).

3.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου στερεοποίησης - σταθεροποίησης

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυριότερων μεθόδων σταθεροποίησης - στερεοποίησης ρυπασμένων εδαφών.

Πίνακας 3.2: Πλεονεκτήματα / μειονεκτήματα κυριότερων μεθόδων Στερεοποίησης / Σταθεροποίησης. (Γιδαράκος, 2005, Means et al, 1995)

Προσθήκη	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Τσιμέντο	φθηνό υλικό	απαιτούνται μεγάλες ποσότητες τσιμέντου
	γνωστή τεχνική	η τελική σταθερότητα εξαρτάται από την παρουσία διαφόρων ρυπαντών (οργανικές ενώσεις, θειικές ενώσεις, νάτριο, μαγγάνιο, μόλυβδος. ψευδάργυρος και κασσίτερο)
	δεν απαιτείται απομάκρυνση του νερού από το έδαφος	η παρουσία οξέων αυξάνει την εκχυλισιμότητα των ρυπαντών
	προσαρμόζεται εύκολα σε αλλαγές της χημικής σύστασης των εδαφών	πιθανότητα έκλυσης NH_3 παρουσία NH_4
		Ο όγκος αποβλήτων αυξάνεται χαρακτηριστικά λόγω του μηχανισμού προσθήκης, αν και όχι απαραιτήτως περισσότερο από άλλους ανόργανος συνδέσμους.
Άσβεστος	φθηνό υλικό	αυξημένη διαλυτότητα ρυπαντών παρουσία οξέων
	γνωστή τεχνική	η διαχείριση της ασβέστου παρουσιάζει δυσκολίες
	καθορισμένες χημικές αντιδράσεις	απαιτούνται σημαντικές ποσότητες ασβέστου
	δεν απαιτείται απομάκρυνση του νερού από το έδαφος	
	μεγάλο εύρος εφαρμογής	
Ποζολανικά υλικά	απαιτούνται σχετικά μικρές ποσότητες ποζολανικών υλικών	η σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με εξαιρετικά αργούς ρυθμούς
	καλή μακροπρόθεσμη σταθερότητα τελικού προϊόντος	υπάρχει μεγάλη ευαισθησία της μεθόδου στην παρουσία οξέων

	γνωστές χημικές αντιδράσεις	
Θερμοπλαστικά υλικά	ελάχιστη διαλυτότητα ρυπαντών	απαιτούνται ειδικές συσκευές και εξειδικευμένο προσωπικό
	πλήρης εγκλωβισμός ρυπαντών	κίνδυνοι έκρηξης και πυρκαγιάς
	μικρή δυνατότητα βιοαποικοδόμησης ρυπαντών	κίνδυνος αέριας ρύπανσης
	τα υλικά είναι ανθεκτικά στα περισσότερα υδατικά διαλύματα	υψηλό κόστος

3.7 Η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου σε απόβλητα αμιάντου και απόβλητα τα οποία περιέχουν βαρέα μέταλλα

Υπάρχει σχετικά μικρή εμπειρία όσο αφορά την αντιμετώπιση αποβλήτων αμιάντου με τη μέθοδο της στερεοποίησης - σταθεροποίησης. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται δύο παραδείγματα επεξεργασίας αποβλήτων αμιάντου με τη συγκεκριμένη μέθοδο.

Αποκατάσταση χώρου διάθεσης αποβλήτων αμιάντου

Το πρώτο παράδειγμα αφορά την αποκατάσταση μιας περιοχής εκτάσεως 9400m^2 στο Millington του New Jersey που χρησιμοποιούνταν ως χώρος διάθεσης αποβλήτων αμιάντου επί 40 χρόνια. Τα έργα αποκατάστασης ξεκίνησαν τον Ιούλιο του 1994 και ολοκληρώθηκαν ένα χρόνο μετά. Έγιναν από την EPA και δυστυχώς δεν είναι διαθέσιμα πολλά δεδομένα που αφορούν τον τρόπο σταθεροποίησης. Στόχος ήταν η ακινητοποίηση του ορατού αμιάντου, γεγονός που επιτεύχθηκε με την ρύθμιση του pH της περιοχής. Επεξεργάστηκαν συνολικά 424,5m^3 ρυπασμένου εδάφους in situ σε βάθος 1,2 m και το συνολικό κόστος αποκατάστασης ήταν υπερβολικά υψηλό, 91.456.000€ (U.S. EPA, 2000).

Επεξεργασία αποβλήτων αμιάντου από φρένα αυτοκινήτων

Το δεύτερο παράδειγμα αφορά την επεξεργασία αποβλήτων αμιάντου με τη μέθοδο της στερεοποίησης - σταθεροποίησης, που προέρχονται από τα τακάκια των φρένων, που ως γνωστό περιέχουν ποσότητες αμιάντου. Η συγκεκριμένη τεχνολογία βρίσκεται ακόμα σε πιλοτικό επίπεδο αν και έδειξε θαυμαστά αποτελέσματα στην σταθεροποίηση του αμιάντου και βαρέων μετάλλων που συνυπήρξαν μαζί με τον αμίαντο στα φρένα. Ως υλικά δέσμευσης χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Portland και τσιμέντο Portland μαζί με ενεργό άνθρακα για την καλύτερη δέσμευση των βαρέων μετάλλων. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο απόβλητο ήταν πολύ υψηλότερες από τα ανώτερα όρια TCLP και από αναλύσεις που έγιναν στο επεξεργασμένο υλικό διαπιστώθηκε ότι οι τιμές συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων είχαν πέσει κάτω από τα όρια TCLP. Επίσης, παρατηρήθηκε βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών του υλικού. Το κόστος επεξεργασίας ανέρχεται στην περίπτωση που ως υλικό δέσμευσης χρησιμοποιηθεί μόνο τσιμέντο Portland σε 120€/ton αποβλήτου και όταν μαζί με τσιμέντο Portland χρησιμοποιηθεί και ενεργός άνθρακας το κόστος ανεβαίνει στα 172€/ton αποβλήτου (Chan, 2000).

Επεξεργασία αποβλήτων τα οποία περιέχουν βαρέα μέταλλα

Οι τεχνολογίες στερεοποίησης - σταθεροποίησης χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση περιοχών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα, με υψηλό βαθμό αποδοτικότητας. Ένα πολύ χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εφαρμογή της τεχνολογίας σταθεροποίησης - στερεοποίησης με τη χρήση τσιμέντου Portland για την επεξεργασία 1900 m^3 ρυπασμένου εδάφους που περιείχε βαρέα μέταλλα σε περιοχή της Utah. Δυστυχώς δεν είναι διαθέσιμα οικονομικά στοιχεία για την συγκεκριμένη περίπτωση δεδομένου ότι η αποκατάσταση της περιοχής έγινε από την EPA. Η επεξεργασία έγινε ex-situ και τα στάδια που ακολουθήθηκαν ήταν τα εξής:

- Εκσκαφή του εδαφικού υλικού
- Κοσκίνηση και σύνθλιψη υλικού
- Ρύθμιση του pH
- Ανάμιξη ρυπασμένου εδάφους με τσιμέντο Portland και σκόνη τσιμέντου κλιβάνων με αναλογία 75% και 25% αντίστοιχα
- Έλεγχος επεξεργασμένου εδάφους για την απόδοση της μεθόδου αποκατάστασης

Στο ρυπασμένο έδαφος η συγκέντρωση σε μόλυβδο κυμαίνονταν από 5.000 μέχρι 60.000 ppm, ενώ για το αρσενικό η συγκέντρωση έφτανε και τα 600 ppm. Μετά την σταθεροποίηση οι συγκεντρώσεις TCLP για τον μόλυβδο κυμαίνονταν από 0,72 ppm μέχρι κάτω από το όριο ανίχνευσης, ενώ για το αρσενικό ήταν μη ανιχνεύσιμες. Πρέπει να επισημάνουμε ότι το ανώτερο όριο της USEPA's TCLP είναι 5 ppm για τον μόλυβδο και για το αρσενικό (U.S. EPA, 2000).

4. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για το πειραματικό μέρος της μελέτης στερεοποίησης - σταθεροποίησης αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Αρχικά έγινε χαρακτηρισμός των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Εν συνεχεία έγινε εφαρμογή της τεχνικής στερεοποίησης - σταθεροποίησης των αποθέσεων και της μεθόδου εκχύλισης TCLP ώστε να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στερεοποίησης - σταθεροποίησης στα βαρέα μέταλλα. Για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου αναφορικά με την συγκράτηση των ινών του χρυσοτιλικού αμιάντου, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης – SEM. Στην συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά όλη η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

4.1 Χαρακτηρισμός αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου

Τα δείγματα των αποβλήτων χρυσοτιλικού αμιάντου που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη προέρχονται από το χώρο των αποθέσεων του Μεταλλείου Αμιάντου Βορείου Ελλάδος – ΜΑΒΕ. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων είναι η εξής:

Ομογενοποίηση δείγματος

↓

Κοκκομετρική ανάλυση δείγματος

↓

Στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση – XRF

↓

Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών (Ορυκτολογική ανάλυση) – XRD

↓

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM

↓

Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων επί ξηρού δείγματος

Ομογενοποίηση δείγματος

Η περιοχή των αποθέσεων καταλαμβάνει έκταση 532.000 τμ. και ο συνολικός όγκος των αποθέσεων ανέρχεται σε 69.000.000 τόνους, ο οποίος σχηματίζει τεράστιους σωρούς. Δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε πέντε διαφορετικά σημεία της περιοχής των αποθέσεων και γι' αυτό το λόγο κρίθηκε σκόπιμη η αρχική ομογενοποίηση των δειγμάτων.

Διαχωρισμός και κοκκομετρία

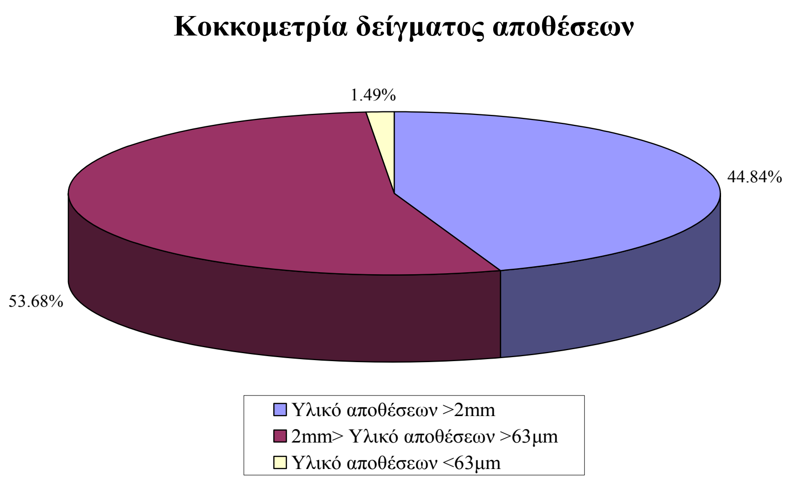
Το ομογενοποιημένο δείγμα διαχωρίστηκε βάσει του μεγέθους των κόκκων του. Αυτό επετεύχθη με τη χρήση δυο διαφορετικών κόσκινων διαμέτρου οπών:

- 2mm
- 63μm

Μετά την κοσκίνιση δημιουργήθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα με μεγέθη:

- Υλικό αποθέσεων ≥ 2mm
- 2mm≥ Υλικό αποθέσεων ≥ 63μm
- 63μm≥ Υλικό αποθέσεων

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (International Standard ISO 11277, 1998) το υλικό των αποθέσεων το οποίο είναι μεγαλύτερο των 2mm μπορεί να χαρακτηριστεί ως χαλίκι μιας και δεν υφίσταται υλικό με μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 60mm, ενώ το υλικό των αποθέσεων με μέγεθος κόκκων μεταξύ 2mm και 63μm χαρακτηρίζεται ως άμμος. Αυτά είναι και τα δυο κύρια αδρανή στην παραγωγή σκυροδέματος. Το σύνολο της μάζας του δείγματος ήταν 25Kg. Από αυτά το 44.84% είχε μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο των 2mm (μέγεθος χαλικιού), το 53.68% είχε μέγεθος κόκκων μικρότερο των 2mm και μεγαλύτερο των 63μm (μέγεθος άμμου) και υπήρχε και μια μικρή ποσότητα της τάξης του 1.49% με μέγεθος κόκκων μικρότερο των 63μm (πολύ λεπτόκοκκο υλικό). Στο Διάγραμμα 4.1 απεικονίζεται ποσοστιαία η κοκκομετρία του ομογενοποιημένου δείγματος.



Διάγραμμα 4.1: Κοκκομετρία του ομογενοποιημένου δείγματος σε ποσοστά.

Στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση δείγματος - Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (X-Ray Fluoroscense – XRF)

Όταν ένα άτομο βομβαρδιστεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε μετακινούνται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Έτσι, δημιουργούνται κενές θέσεις ηλεκτρονίων οι οποίες καλύπτονται από ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των κενών θέσεων συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων-Χ, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής στοιβάδας από την εσωτερική στοιβάδα. Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-Χ γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-Χ, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε.

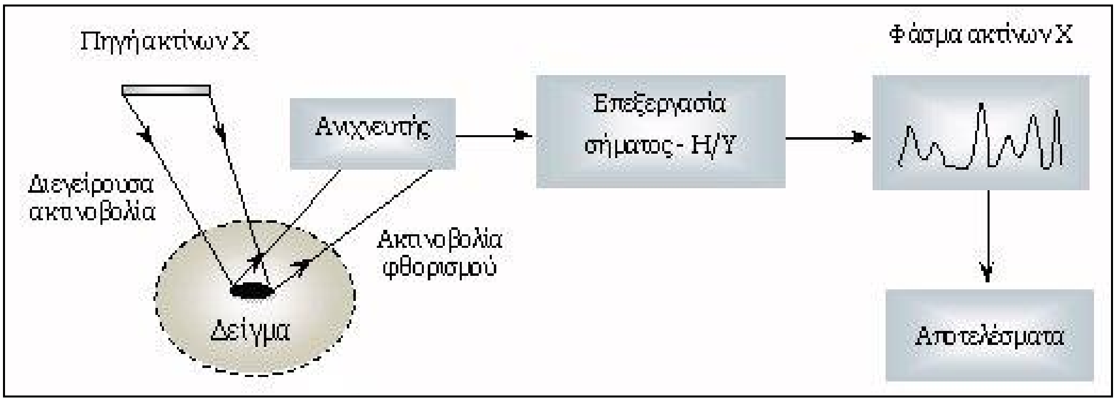
Η γεωμετρία του φασματόμετρου ακτίνων-Χ είναι όμοια με αυτή του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ (Εικόνα 4.1). Ο προσδιορισμός του μήκους κύματος γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Bragg :

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

Όπου: θ: η γωνία περίθλασης,

2d : η ενδοκρυσταλλική απόσταση του μονοκρύσταλλου αναλυτή.

Το δείγμα διεγείρεται και στη συνέχεια εκπέμπει φάσματα ακτίνων-Χ των στοιχείων του. Σαρώνοντας μια συγκεκριμένη περιοχή 2θ με το γωνιόμετρο του φασματόμετρου, παρατηρούνται ανακλάσεις εφ’ όσον πληρείται η εξίσωση του Bragg. Στη συνέχεια, λύνοντας την εξίσωση αυτή ως προς λ (2d : σταθερό, θ: μετράται) προσδιορίζεται το αντίστοιχο χημικό στοιχείο (Σταθογιάννη, 2007).



Εικόνα 4.1: Λειτουργική διάταξη φασματόμετρου XRF. (Σταθογιάννη, 2007)

Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων αναμιγνύουμε με ειδικό κερί το δείγμα και έπειτα με την προσθήκη βορικού οξέως οδηγούμε το δείγμα σε πρέσα ώστε να δημιουργηθεί μία συμπαγή κυλινδρική πλακέτα (Εικόνα 4.2) (Σταθογιάννης, 2007).

Εικόνα 4.2: Επεξεργασμένο δείγμα αποθέσεων αμιάντου προς ανάλυση XRF.

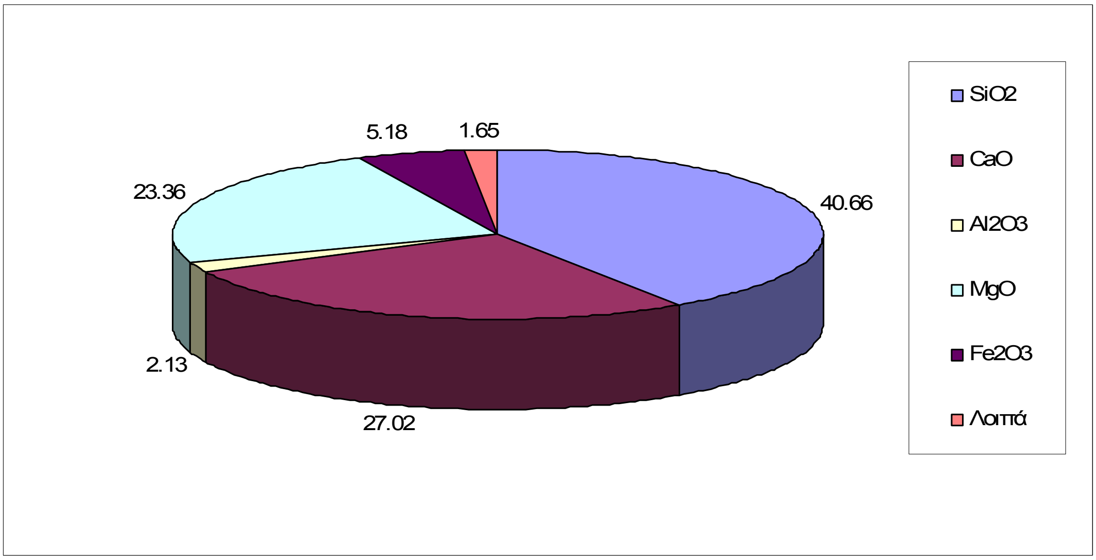
Με την φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία των δειγμάτων των αποθέσεων ανάλογα με την κοκκομετρία τους. Επιλέχθηκαν δύο δείγματα, ένα από το χονδρόκοκκο υλικό και ένα από τα δυο λεπτόκοκκα μιας και το ποσοστό του δείγματος με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 63μm ήταν πάρα πολύ μικρό.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο 105±3 ^{o}C έως ότου σταθεροποιηθεί το βάρος τους, με σκοπό να χάσουν την υγρασία τους. Εν συνεχεία τα δείγματα λειοτριβήθηκαν (5g), ώστε να αποκτήσουν διάμετρο κόκκων <60μm και αναμιχτήκαν με 0.5g ειδικής ρητίνης. Παρασκευάστηκαν ανθεκτικά δισκία με λεία επιφάνεια από βορικό οξύ με πίεση (~150 atm) των δειγμάτων μέσα σε χαλύβδινο εκμαγείο. Τέλος, τα δισκία αυτά οδηγήθηκαν στο όργανο ανάλυσης XRF .

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ της Bruker, (Model: S2 Ranger) του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.1 και 4.2. για το χονδρόκοκκο και το λεπτόκοκκο υλικό, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα στοιχειακής ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης - XRF του χονδρόκοκκου υλικού.

Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)
SiO_2	40.66
CaO	27.02
Al_2O_3	2.13
MgO	23.36
Fe_2O_3	5.18
Λοιπά	1.65

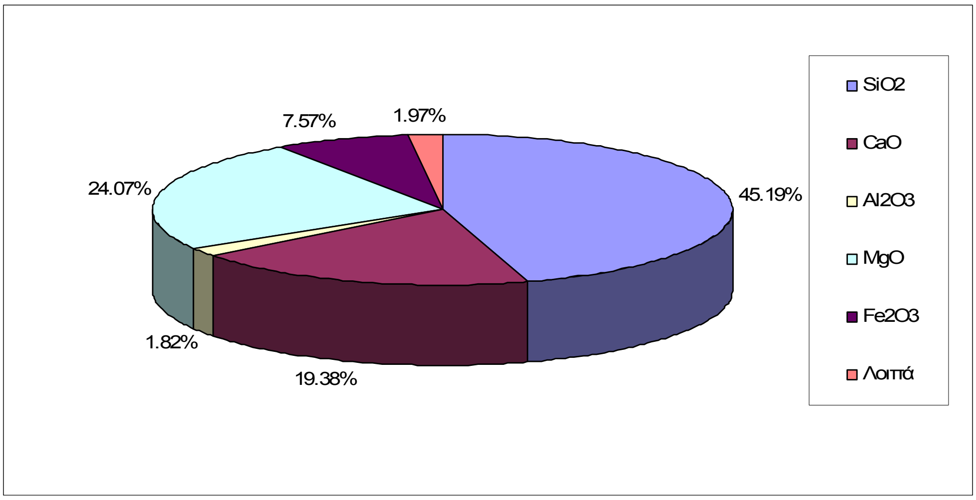


Διάγραμμα 4.2: Κατανομή της στοιχειακής ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης – XRF του χονδρόκοκκου υλικού.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1, το χονδρόκοκκο υλικό απαρτίζεται κυρίως από SiO_2 (40.66%), CaO (27.027%) και MgO (23.36%). Σημαντικά είναι και τα ποσοστά των οξειδίων Al_2O_3 (2.13%) καθώς και του Fe_2O_3 (5.18%). Τέλος, ένα σύνολο λοιπών οξειδίων και στοιχείων καταλαμβάνει ποσοστό της τάξεως του 1.65%.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα στοιχειακής ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης - XRF του λεπτόκοκκου υλικού.

Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)
SiO_2	45.19
CaO	19.38
Al_2O_3	1.82
MgO	24.07
Fe_2O_3	7.57
Λοιπά	1.97



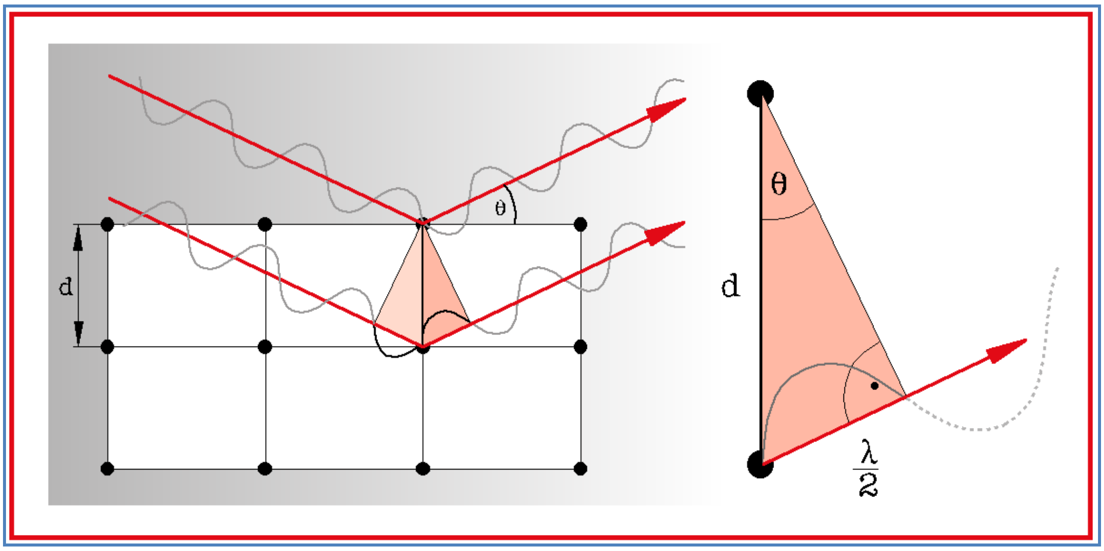
Διάγραμμα 4.3: Κατανομή της στοιχειακής ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης – XRF του λεπτόκοκκου υλικού.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.2, το λεπτόκοκκο υλικό απαρτίζεται κυρίως από SiO_2 (45.19%), CaO (19.38%) και MgO (24.07%). Σημαντικά είναι και τα ποσοστά των οξειδίων Al_2O_3 (1.82%) καθώς και του Fe_2O_3 (7.57%). Τέλος, ένα σύνολο λοιπών οξειδίων και στοιχείων καταλαμβάνει ποσοστό της τάξεως του 11.97%.

Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών (Ορυκτολογική ανάλυση) - Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction – XRD)

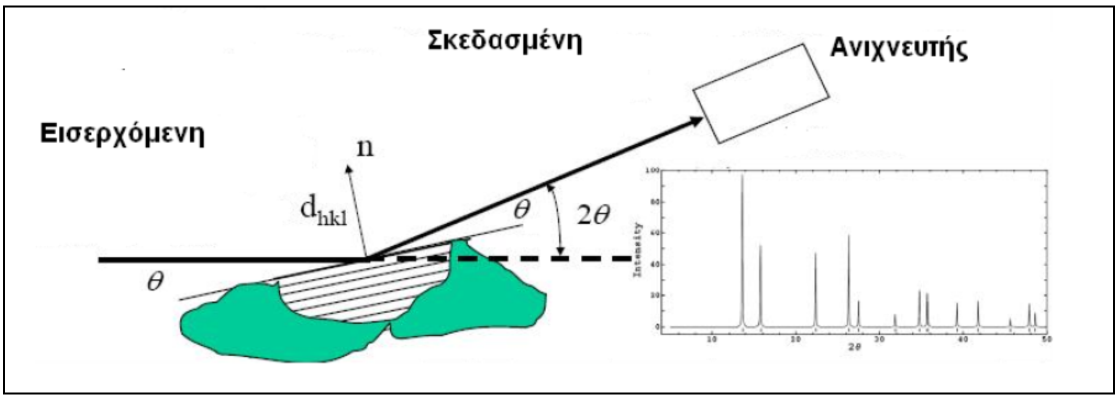
Η περίθλαση ακτίνων Χ σε δείγματα υπό μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Η γενική αρχή της έγκειται στην εξής πρόταση: Όταν ένα άτομο βρεθεί σε δέσμη ακτίνων Χ σκεδάζει σύμφωνα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Εάν ένας στοίχος ισαπεχόντων ομοίων ατόμων, δηλαδή μονοδιάστατη πλεγματική διάταξη, βρεθεί μέσα σε μια δέσμη, τότε το κάθε άτομο θα σκεδαννύει την προσπίπτουσα ακτινοβολία κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Τα σκεδαννυόμενα κύματα συμβάλλουν μεταξύ τους και προς ορισμένες κατευθύνσεις ώστε να προκύπτουν μέγιστα εντάσεως. Το σύνθετο φαινόμενο της σκεδάσεως και της συμβολής ονομάζεται περίθλαση των ακτίνων Χ από τα άτομα (Αλεξίου, 2008).

Οι κρύσταλλοι συμπεριφέρονται ως ενεργά τρισδιάστατα φράγματα και η περίθλαση μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμη με την ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν είναι μονοχρωματική τότε για κάθε μήκος κύματος επέρχεται ανάκλαση σε διαφορετικές γωνίες και έτσι επιτυγχάνεται ανάλυση της προσπίπτουσας δέσμης. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, από κάθε άτομο του βασικού πλέγματος ατόμων προκύπτει πλεγματική διάταξη όμοια με εκείνες των υπόλοιπων ατόμων, παράλληλα προς αυτές και μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων. Κάθε πλεγματική διάταξη ανακλά συγχρόνως τη δέσμη όταν πληρείται η συνθήκη Bragg ($n \bullet \lambda = 2 \bullet d \bullet \sin\theta$) και οι δύο ανακλώμενες συμπίπτουν κατά διεύθυνση, διαφέρουν όμως σε φάση.



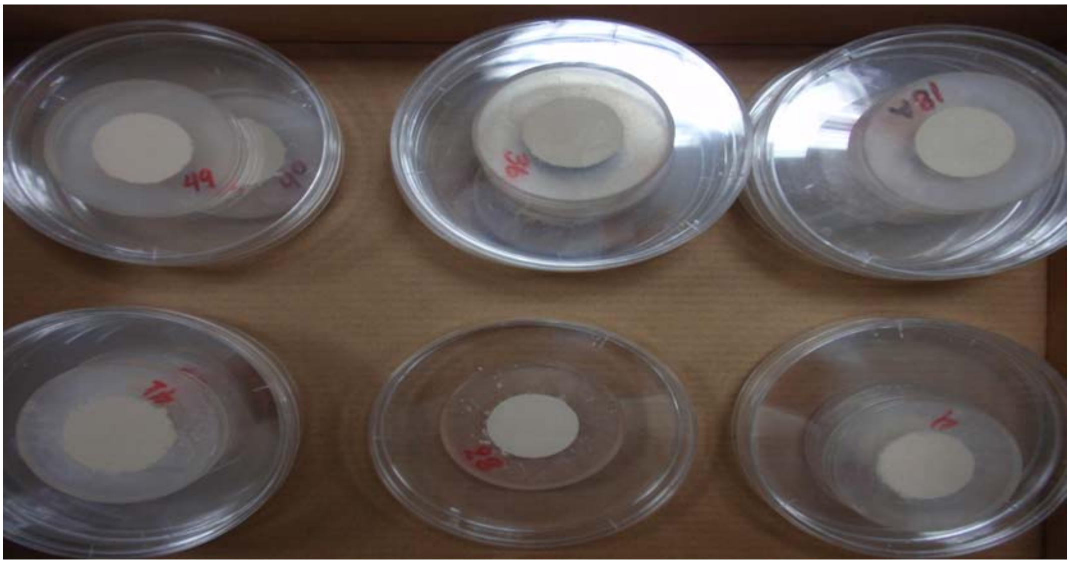
Εικόνα 4.3: Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων X στο πλέγμα. (Haberkornard et al, 1999)

Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης εξαρτάται από την διάταξη των ατόμων στο χώρο. Συνεπώς, με μέτρηση των γωνιών 2θ των ανακλώμενων δεσμών από τα δικτυωτά επίπεδα μπορούμε να βρούμε τις σταθερές κυψελίδας και με μέτρηση των εντάσεων να προσδιορίσουμε τη δομή (Haberkornard et al, 1999, Τσιλιγκερίδης, 2008).



Εικόνα 4.4: Διάγραμμα πειραματικής διάταξης. Στα δεξιά απεικονίζεται η σκεδασμένη ένταση ως συνάρτηση της γωνίας. (Σταθογιάννη, 2007)

Η προετοιμασία δειγμάτων προς ανάλυση XRD απαιτεί δείγματα λειοτριβημένα, βάρους περίπου 0,5 – 1 g ανά δειγματοφορέα. Σε ότι αφορά στον ορυκτολογικό προσδιορισμό, έχει καλύτερα αποτελέσματα σε δείγματα με μικρό αριθμό διαφορετικών ορυκτών. Γενικά, η ανάλυση δεν καταστρέφει το δείγμα δίνοντας τη δυνατότητα επανεξέτασής του (Κουμαντάκης, 2007).

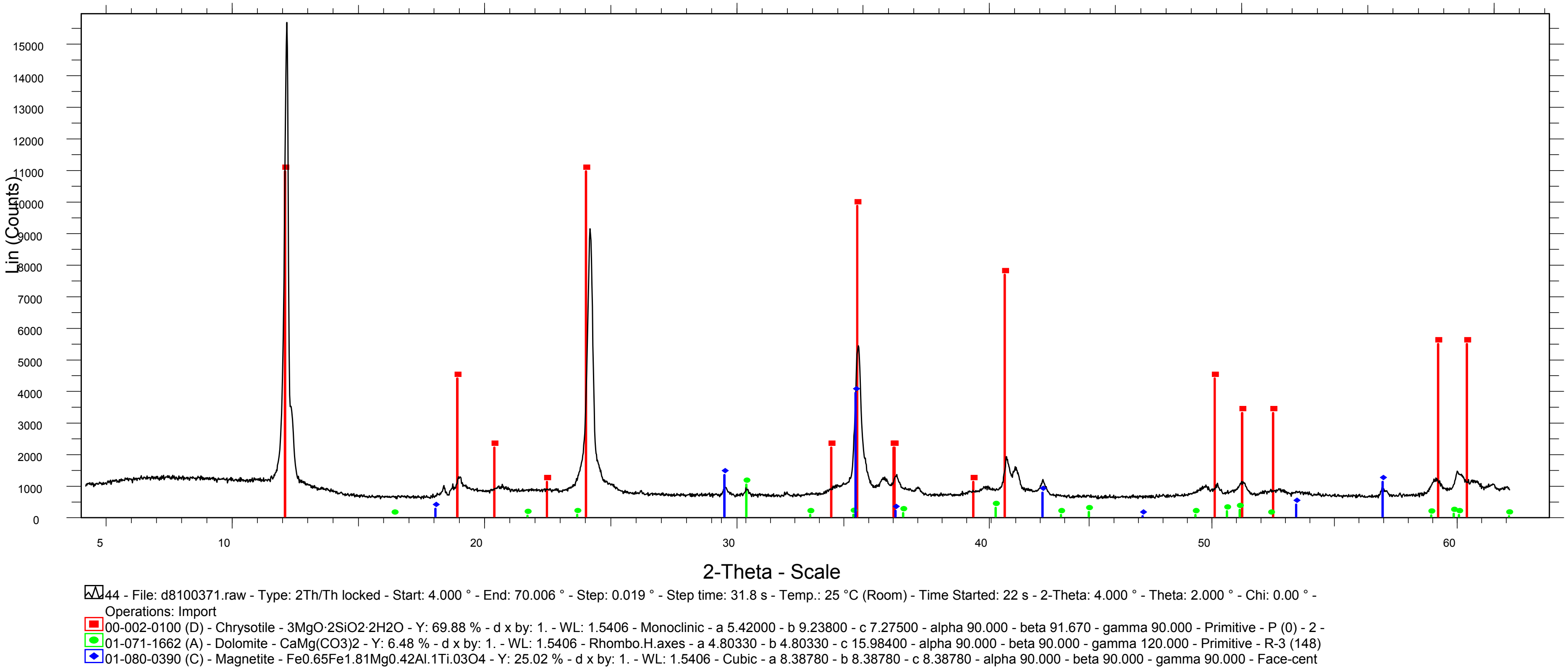


Εικόνα 4.5: Δείγματα σκόνης σταθεροποιημένων και μη αποθέσεων αμιάντου προς ανάλυση XRD.

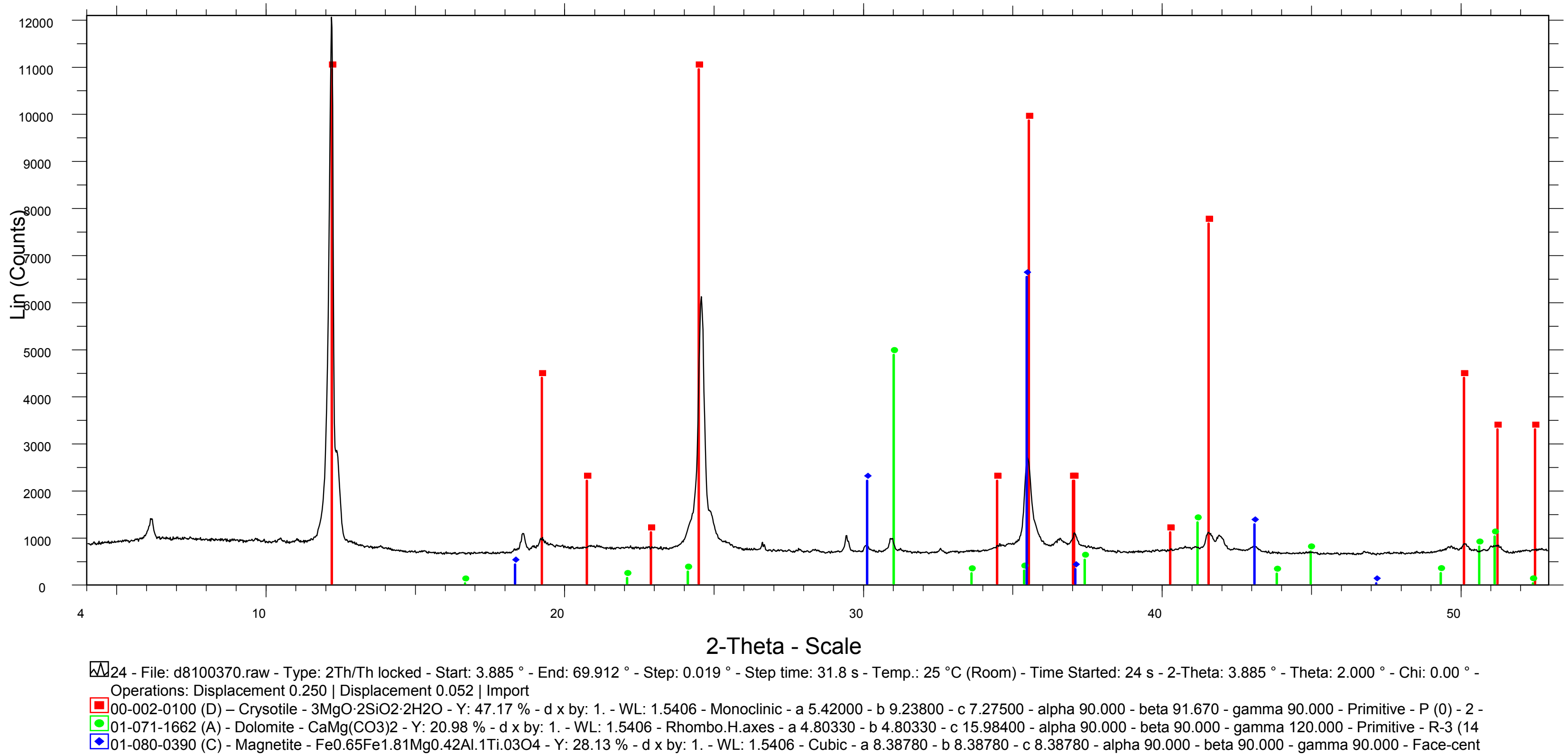
Το όριο ανίχνευσης περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, ανέρχεται περίπου στο 0,5% w/w μιας φάσης σε ένα μείγμα. Η μέθοδος όμως δεν μπορεί να ξεχωρίσει την ινώδη από την μη-ινώδη μορφοδομή ενός ορυκτού λόγω της πανομοιότυπης χημικής και φυσικής σύστασής τους. Γι’ αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η χρήση μικροσκοπίου (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp61-c7).

Τα δείγματα των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου αναλύθηκαν στο περιθλασίμετρο τύπου D8 Advance Bruker της AXS του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική ανάλυση του ακτινογραφήματος έγινε με την βοήθεια του προγράμματος EVA.

Και για αυτή την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν δυο δείγματα, ένα χονδρόκοκκου και ένα λεπτόκοκκου υλικού. Από τα ακτινοδιαγράμματα παρατηρούμε ότι και τα δύο δείγματα αποτελούνται από χρυσοτίλη, δολομίτη και μαγνητίτη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.4 και 4.5, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.4: Ακτινοδιάγραμμα XRD χονδρόκοκκου υλικού.



Διάγραμμα 4.5: Ακτινοδιάγραμμα XRD λεπτόκοκκου υλικού.

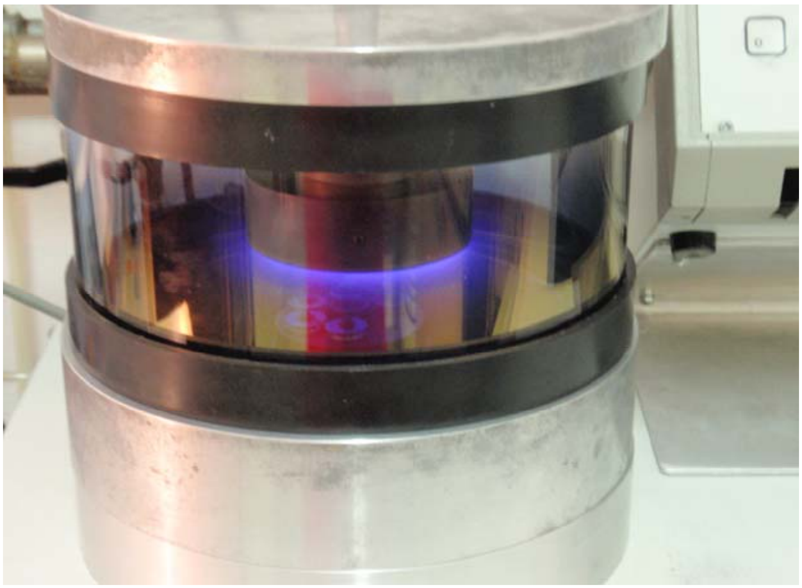
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM αποτελεί μια μέθοδο υψηλής ανάλυσης και αποτελεί μία από τις καλύτερες μεθόδους ανάλυσης ορυκτών όπως ο αμίαντος, λόγω της δυνατότητάς της να ξεχωρίσει την ινώδη από την μη-ινώδη μορφοδομή ενός ορυκτού. Η πιο βασική διαφορά της από το οπτικό μικροσκόπιο είναι ότι χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί ορατό φως (Ζαχαράκη, 2009). Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχεται η δυνατότητα μεγέθυνσης των δειγμάτων έως 100.000 φορές και παρατήρησης των δειγμάτων σε κλίμακα mm έως μm (Watt et all, 1997).

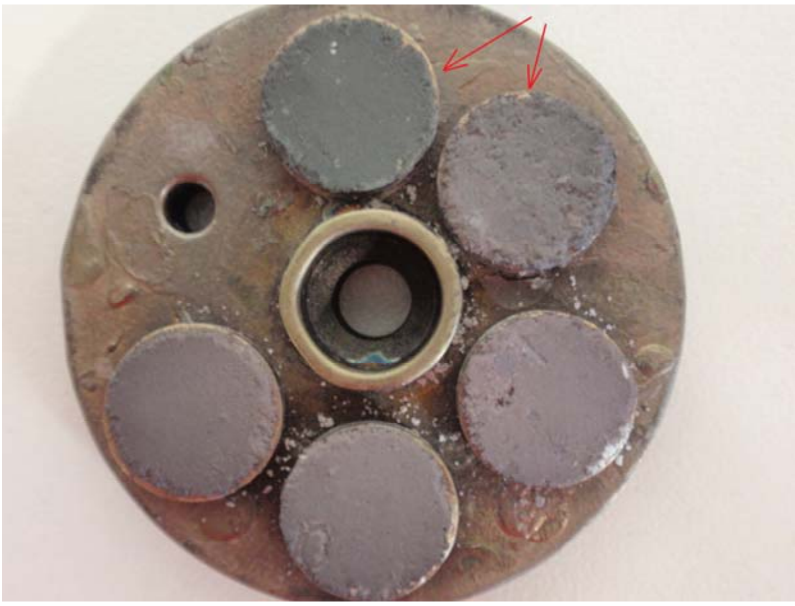
Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι η εκπομπή ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα και η ανίχνευση της ανάκλασης των ηλεκτρονίων αυτών. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δυνατότητα απεικόνισης μιας μικροσκοπικής επιφάνειας του δείγματος όπως επίσης η εύρεση της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των υλικών του δείγματος και η στοιχειακή κατανομή του (Mouret et al, 1995).

Για την ανάλυση των δειγμάτων δεν απαιτείται λειοτρίβηση. Επίσης, δεν απαιτείται κάποια άλλη επεξεργασία τους εκτός από την επίστρωσή τους με μια λεπτή στρώση λευκόχρυσου της τάξεως των 10 nm ώστε να γίνουν ηλεκτρικά αγώγιμα (Ζαχαράκη, 2009). Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού INCA, Oxford. Η ανάλυση των δειγμάτων των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου καθώς και των δειγμάτων μετά την εφαρμογή της τεχνικής στερεοποίησης - σταθεροποίησης έγινε στο Τμήμα Επιστήμης των Υλικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου της Μόντενα στην Ιταλία.

Εικόνα 4.6: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM.

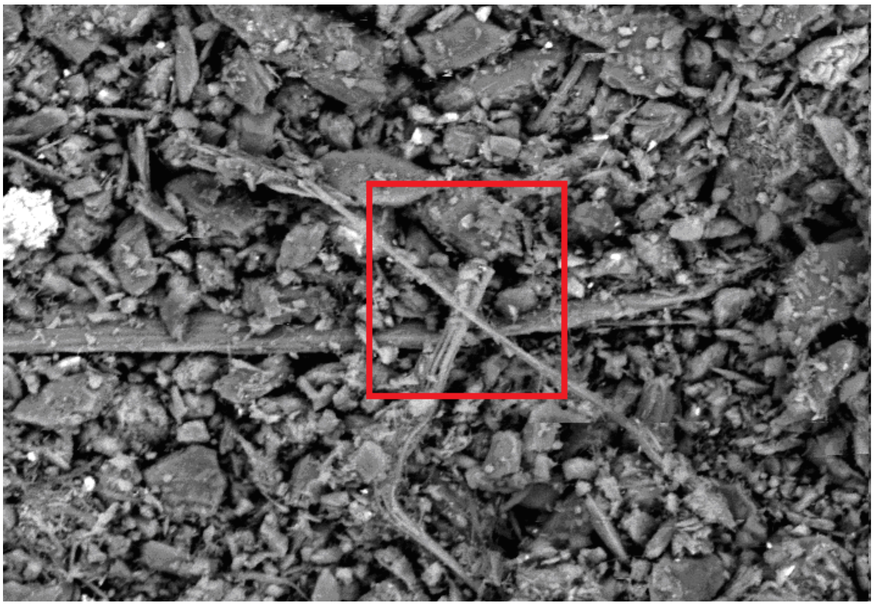


Εικόνα 4.7: Δείγματα προς ανάλυση στο SEM κατά την επίστρωσή τους με λευκόχρυσο.

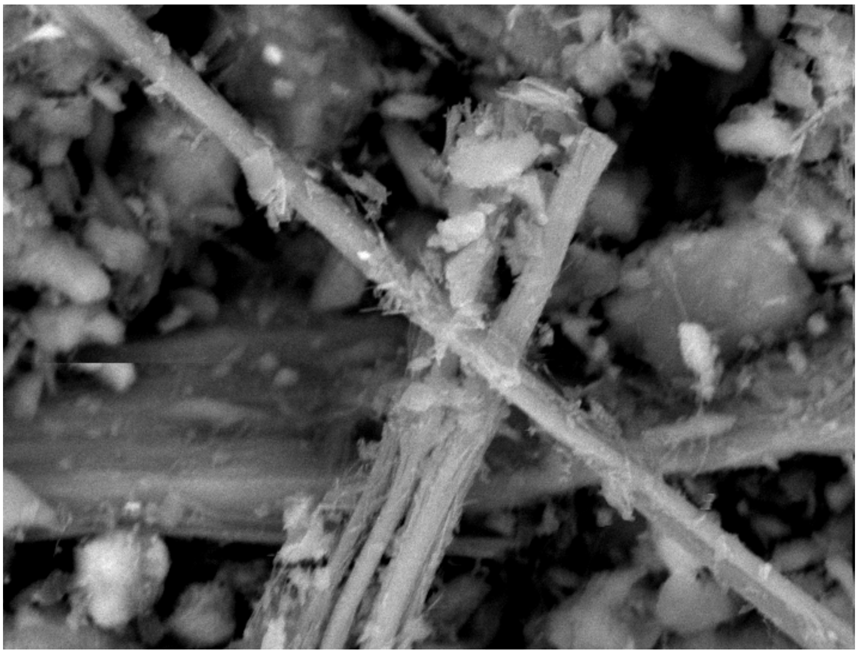


Εικόνα 4.8: Δείγματα αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου έτοιμα για ανάλυση με SEM.

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τις αποθέσεις του χρυσοτιλικού αμιάντου παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.9 και 4.10 στις οποίες είναι ορατές οι ίνες του χρυσοτιλικού αμιάντου.



Εικόνα 4.9: Ίνα χρυσοτιλικού αμιάντου στο δείγμα. Μεγέθυνση δείγματος κατά 2000 φορές.



Εικόνα 4.10: Ίνα χρυσοτιλικού αμιάντου στο δείγμα. Μεγέθυνση δείγματος κατά 2500 φορές.

Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων του επί ξηρού δείγματος

Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τον προσδιορισμό των ξηρών συγκεντρώσεων, επιλεγμένων μετάλλων στην παρούσα μελέτη ήταν η EN ISO 11885. Οι εν λόγω αναλύσεις έγιναν στο Πιστοποιημένο Εργαστήριο AGROLAB Labor GmbH της Γερμανίας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα δύο δείγματα (χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο) παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.3 και 4.4, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο επί ξηρού χονδρόκοκκο δείγμα.

Βαρέα μέταλλα	Συγκέντρωση mg/Kg
Pb	<4
Cd	<0.2
Cr	800
Cu	1.4
Ni	1500
Zn	18

Πίνακας 4.4: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο επί ξηρού λεπτόκοκκο δείγμα.

Βαρέα μέταλλα	Συγκέντρωση mg/Kg
Pb	<4
Cd	<0.2
Cr	990
Cu	5.6
Ni	1700
Zn	29

Στα αποτελέσματα και των δύο δειγμάτων παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση σε χρώμιο και νικέλιο. Σε μελέτη που έγινε το 2006 στην περιοχή των αποθέσεων, είχαν παρατηρηθεί επίσης αρκετά μεγάλες τιμές σε αυτά τα δύο μέταλλα (Γιδαράκος et al, 2006). Άρα συμπεραίνουμε ότι οι αποθέσεις δεν είναι επικίνδυνες μόνο λόγω της περιεκτικότητάς τους σε χρυσοτιλικό αμίαντο, αλλά και εξαιτίας της περιεκτικότητάς τους σε βαρέα μέταλλα, τα οποία ως γνωστόν είναι επικίνδυνα σε περίπτωση εκχύλισής τους στο νερό.

4.2 Τεχνολογία Στερεοποίησης - Σταθεροποίησης

Στην παρούσα μελέτη, για την στερεοποίηση - σταθεροποίηση των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου, χρησιμοποιήθηκε ως μέσο σταθεροποίησης το τσιμέντο τύπου CEM II / B-m 32,5 N, με προσθήκη νερού. Αρχικά κατασκευάστηκαν δοκίμια διαφόρων αναλογιών τσιμέντου αποθέσεων. Εν συνεχεία υπολογίστηκε ο χρόνος σκλήρυνσης αυτών και η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη. Επίσης, έγιναν μετρήσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στις εκχυλίσεις των σταθεροποιημένων δειγμάτων.

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν τρείς σειρές πειραμάτων. Σε κάθε σειρά κατασκευάστηκαν δοκίμια σε τέσσερις διαφορετικές αναλογίες βάση της βιβλιογραφίας (60% τσιμέντο (C) με 40% αποθέσεις (T), 50% τσιμέντο (C) με 50% αποθέσεις (T), 40% τσιμέντο (C) με 60% αποθέσεις (T) και 30% τσιμέντο (C) με 70% αποθέσεις (T)) (Chan wt al, 2000). Οι αναλογίες αλλά και οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.5, 4.6 και 4.7.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το υλικό των αποθέσεων με μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο των 2mm (μέγεθος χαλικιού) και αυτό με μέγεθος κόκκων μεταξύ 2mm και 63μm (μέγεθος άμμου). Χρησιμοποιήθηκαν μόνο αυτά τα δύο υλικά γιατί το χαλίκι και η άμμος αποτελούν τα βασικά συστατικά των αδρανών που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή σκυροδέματος. Οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ίδιες με αυτές του χαλικιού και της άμμου στην παρασκευή σκυροδέματος.

Στη δεύτερη αναλογία χρησιμοποιήθηκε το υλικό των αποθέσεων με μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο των 2mm (μέγεθος χαλικιού), αυτό με μέγεθος κόκκων μεταξύ 2mm και 63μm (μέγεθος άμμου) αλλά και αυτό με μέγεθος κόκκων μικρότερο των 63μm, σε αναλογίες ίδιες με αυτές που βρίσκονται στην περιοχή των αποθέσεων στο χώρο των ΜΑΒΕ. Αυτό έγινε για να διαπιστώσουμε αν υπάρχουν διαφορές στην αντοχή των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την παρασκευή του σκυροδέματος αλλά και σύμφωνα με τις ποσότητες και την κοκκομετρία του αποβλήτου στο πεδίο.

Στην τρίτη σειρά χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο ταχείας πήξεως για να διαπιστωθεί το ποσοστό αύξησης της αντοχής των δοκιμίων την πρώτη μέρα. Οι αναλογίες των αποθέσεων ήταν ίδιες με αυτές της δεύτερης σειράς που είναι και οι αναλογίες των αποβλήτων στην περιοχή μελέτης.

Πίνακας 4.5: Αναλογίες και ποσότητες υλικών για την πρώτη σειρά πειραμάτων.

Αναλογία τσιμέντο/αποθέσεις C/T	**τσιμέντου (gr)**	**Αποθέσεις> 2mm (gr)**	**63μm<αποθέσεις<2mm (gr)**	**Νερό (gr)**
60% C / 40% T	1987.2	736	588.8	1596
50% C / 50% T	1656	1041.6	694.4	1596
40% C / 60% T	1324.8	1192.32	794.88	1596
30% C / 70% T	993.6	927.36	1391.04	1596

Πίνακας 4.6: Αναλογίες και ποσότητες υλικών για την δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Αναλογία τσιμέντο/αποθέσεις C/T	**Τσιμέντο (gr)**	**Αποθέσεις> 2mm (gr)**	**63μm<Αποθέσεις<2mm (gr)**	**Αποθέσεις< 63μm (gr)**	**Νερό (gr)**
60% C / 40% T	1987.2	593.9	711.02	19.73	1596
50% C / 50% T	1656	742.3	888.77	24.67	1596
40% C / 60% T	1324.8	890.86	1066.53	29.61	1596
30% C / 70% T	993.6	1039.33	1244.28	34.54	1596

Πίνακας 4.7: Αναλογίες και ποσότητες υλικών για την τρίτη σειρά πειραμάτων.

Αναλογία τσιμέντο/αποθέσεις C/T	**Τσιμέντο (gr)**	**Αποθέσεις> 2mm (gr)**	**63μm<Αποθέσεις<2mm (gr)**	**Αποθέσεις< 63μm (gr)**	**Νερό (gr)**
60% C / 40% T	496.8	148.47	177.75	4.93	399
50% C / 50% T	414	185.57	222.19	6.16	399
40% C / 60% T	331.2	222.71	266.63	7.40	399
30% C / 70% T	248.4	259.83	311.07	8.63	399

Η δημιουργία των κυβικών δοκιμίων σταθεροποιημένου υλικού έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM (C109/C 109M-95,1995). Αρχικά, το τσιμέντο αναμίχθηκε μηχανικά με τις αποθέσεις του αμιάντου, μέσω μιας συσκευής ανάμιξης (mixer) για 2 λεπτά. Η ποσότητα του νερού προστέθηκε αργά στο ξηρό μίγμα ώστε να υπάρχει σταδιακή ενυδάτωσή του αλλά και πιο σωστή ανάμιξη. Στη συνέχεια το μίγμα αναμίχθηκε με υψηλή ταχύτητα (1500 rpm) για 5 λεπτά ώστε να δημιουργηθεί ένα ομογενές υλικό. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στο υλικό που κολλούσε στα τοιχώματα της συσκευής, το οποίο με μια σπάτουλα επιστρέφαμε στην κυρίως μάζα του μίγματος. Όλη η διαδικασία έλαβε χώρα σε ειδικά διαμορφωμένο κλειστό χώρο υπό πίεση (glove box), προς αποφυγή διαρροών ινών χρυσοτιλικού αμιάντου στον αέρα. Εν συνεχεία το μίγμα τοποθετήθηκε σε έξι χαλύβδινες μήτρες, όπου η κάθε μία από αυτές είχε τρία κυβικά καλούπια διαστάσεων 5x5x5cm με στόχο την κατασκευή 18 κυβικών δοκιμίων, ανάλογων διαστάσεων. Κατά την εισαγωγή του μίγματος στις μήτρες δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να αποφευχθεί η συγκράτηση φυσαλίδων αέρα στο μίγμα στοχεύοντας στην δημιουργία συμπαγών και ομοιόμορφων σχηματικά δοκιμίων, ελαχιστοποιώντας τις πιθανότητες αστοχίας τους λόγω κατασκευαστικού λάθους. Μετά την πάροδο 24 ωρών, τα δοκίμια αφαιρέθηκαν προσεκτικά από τις μήτρες και φυλάχθηκαν σε 100% υγρασία και θερμοκρασία περιβάλλοντος για την ωρίμανσή τους (ASTM 109/C, 1995).

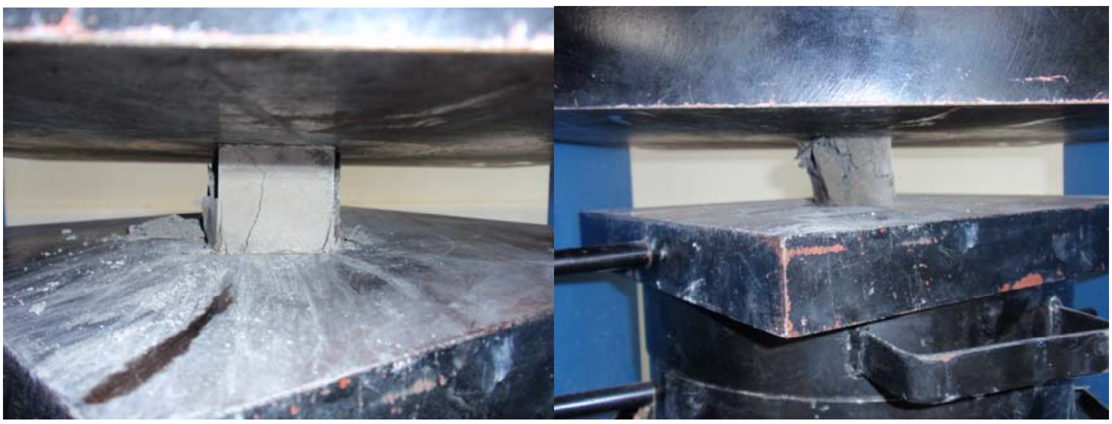
Εικόνα 4.11: Κυβικό δοκίμιο που πρόεκυψε από την σταθεροποίηση αποβλήτων χρυσοτιλικού αμιάντου (αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 70-30).

Εικόνα 4.12: Σταθεροποιημένα απόβλητα χρυσοτιλικού αμιάντου κατά την ωρίμανσή εντός των χαλύβδινων μητρών.

6.2.1 Δοκιμή αντοχής μονοαξονικής θλίψης.

Ως αντοχή ενός υλικού εκφράζεται η ικανότητά του να αντιστέκεται σε εξωτερικές δυνάμεις και η οποία μετριέται σε μονάδες τάσης. Το διάνυσμα της τάσης που ασκείται σε ένα δοκίμιο μπορεί να αναλυθεί σε συνιστώσες, την ορθή και την διατμητική τάση. Ως ορθή τάση ορίζεται αυτή η οποία έχει την ίδια διεύθυνση με την φόρτιση. Στις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης μετρήθηκε η μέγιστη αξονική τάση, που δέχτηκε κάθε δοκίμιο πριν αστοχήσει, σε Mpa. Ο ρυθμός φόρτισης των δοκιμίων ήταν 20 kN/ sec.

Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη: μία, επτά, δεκατέσσερις και εικοσιοκτώ μέρες μετά την ημερομηνία κατασκευής τους βάση της βιβλιογραφίας (Chan et al, 2000). Πρέπει να επισημανθεί ότι το τσιμέντο μετά την εικοστή όγδοη μέρα θεωρητικά έχει αποκτήσει την μέγιστη αντοχή του. Οι δοκιμές αντοχής μονοαξονικής έγιναν στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μηχανικής του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η πρέσα που χρησιμοποιήθηκε είναι του οίκου PROETI, με ικανότητα μέγιστου φορτίου 2000kN (Εικόνα 4.13) (Προβιδάκης, 2004).



Εικόνα 4.13: Δοκίμια στερεοποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου κατά την αστοχία τους μετά την υποβολή τους σε δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.

4.3 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

Μετά την στερεοποίηση των αποβλήτων χρυσοτιλικού αμιάντου αλλά και την υποβολή των δοκιμίων αυτών σε αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, μελετήθηκε η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων (οι αποθέσεις περιείχαν μεγάλη συγκέντρωση κυρίως νικελίου και χρωμίου) ώστε να εκτιμηθεί η δυνατότητα σταθεροποίησής τους με το τσιμέντο.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε εκχύλιση των δειγμάτων κάθε αναλογίας μετά από μία, επτά, δεκατέσσερις και εικοσιοκτώ μέρες μετά την ημερομηνία κατασκευής τους και βάσει της βιβλιογραφίας (Chan et al, 2000). Ως μέθοδος εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε η TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) που σύμφωνα με την Εταιρία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ – EPA, θεωρείται πρότυπη δοκιμή τοξικότητας (Κομνίτσας, 2007).

Πειραματική διαδικασία μεθόδου εκχύλισης TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

Οι απαιτούμενες συσκευές και τα αντιδραστήρια για την πραγματοποίηση της μεθόδου αυτής είναι:

- Εργαστηριακός ζυγός (ακρίβεια $\pm$ 0.01 γραμμάρια)
- Κωνική φιάλη 250 ml
- Υδατόλουτρο με ανάδευση και ρυθμιστή θερμοκρασίας
- pH-μετρο
- Συσκευή διήθησης
- Οξικό οξύ
- Καυστικό νάτριο, 1N
- Νιτρικό οξύ, 1N
- Υδροχλωρικό οξύ, 1N

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δύο διαλύματα εκχύλισης τα οποία χρησιμοποιούνται ανάλογα με το πόσο βασικό είναι το διάλυμα:

- *1^{o} Διάλυμα Εκχύλισης:* Παρασκευάζεται με προσθήκη 5.7 ml CH_3COOH(οξικό οξύ) σε 500 ml απιονισμένου νερού, προσθήκη 64.3 ml 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L. pH διαλύματος 4.93±0.05.
- *2^{o} Διάλυμα Εκχύλισης:* Παρασκευάζεται με προσθήκη 5.7 ml CH_3COOH σε 500 ml απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1L. pH διαλύματος 2.88±0.05.

Το διάλυμα εκχύλισης που χρησιμοποιείται, επιλέγεται με την ακόλουθη διαδικασία: Αρχικά ζυγίζονται 5 g του δείγματος (μέγεθος κόκκου <1 mm). Το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 250 ml. Προστίθενται 96.5 g απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση. Στη συνέχεια καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1ο διάλυμα εκχύλισης. Αν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική 3.5 ml 1N HCl και ακολουθεί μηχανική ανάδευση και θέρμανση του διαλύματος σε 50°C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν το pH είναι μικρότερο του 5, τότε χρησιμοποιείται το 1ο διάλυμα εκχύλισης, εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5, χρησιμοποιείται το 2ο διάλυμα εκχύλισης.

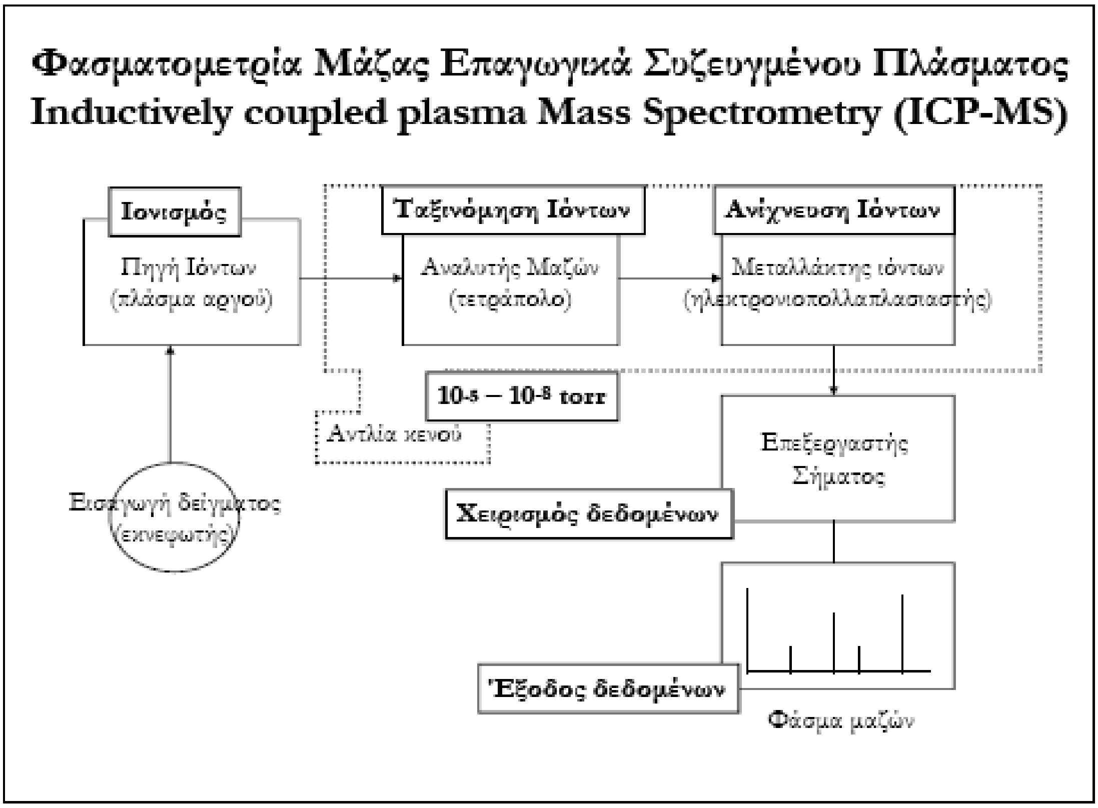
Αφού λοιπόν επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, η δοκιμή εκτελείται με τα ακόλουθα στάδια: Αρχικά ζυγίζονται τουλάχιστον 100 g του υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε πλαστικό δοχείο. Προστίθεται το διάλυμα που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος και το πλαστικό δοχείο τοποθετείται στη συσκευή ανάμιξης και περιστρέφεται με 30±2 rpm για 18±2 ώρες. Μετά από το διάστημα αυτό, το διάλυμα που παράγεται, διηθείται με μικρο-διήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου (Κομνίτσας, 2007).

Τα όρια των μετάλλων βάσει της πρότυπης μεθόδου TCLP για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων ως επικίνδυνα ή όχι παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8: Όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την μέθοδο TCLP. (www.gcisolutions.com/HWFN0593.htm)

Βαρέα μέταλλα	**Συγκέντρωση (mg/l)**
Βάριο (Βα)	100
Κάδμιο (Ca)	1
Χρώμιο (Cr)	5
Μόλυβδος (Pb)	5
Ψευδάργυρος (Zn)	5
Νικέλιο (Ni)	7

Ο προσδιορισμός της τιμής των βαρέων μετάλλων στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της φασματομετρίας μάζας και τη χρήση του οργάνου ICP-MS 7500cx coupled με αυτόματο δειγματολήπτη Series 3000, της Agilent Technologies, του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στην Εικόνα 4.14 παρουσιάζεται αναλυτικά η διάταξη του οργάνου ICP-MS.



Εικόνα 4.14: Διάταξη οργάνου ICP-MS. (Στράτης, 2004)

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Μεταβολή του όγκου των αποβλήτων μετά την σταθεροποίησή τους

Κατά την εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης-στερεοποίησης, έγινε ανάμιξη των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου με τσιμέντο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διαφοροποίηση του όγκου των προς διάθεση αποβλήτων σε σχέση με τον όγκο των αρχικών αποβλήτων.

Τα ποσοστά μεταβολής του όγκου παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1, και υπολογίστηκαν με την βοήθεια της πυκνότητας του αποβλήτου. Ως τελικός όγκος των αποβλήτων, θεωρείται ο όγκος των στερεοποιημένων κυβικών δοκιμίων και είναι ίσος με 2250 cm^3.

Πίνακας 5.1: Μεταβολή όγκου αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου μετά την ανάμιξη με τσιμέντο.

Αναλογία	**Ποσότητα αποθέσεων (gr)**	**Πυκνότητα (gr/cm^3)**	**Όγκος αποθέσεων (cm^3)**	**Ποσοστό μεταβολής όγκου (%)**
60%C/40%T	1324.8	1.32	1003.63	Αύξηση 55.39%
50%C/50%T	1656	1.32	1254.5	Αύξηση 48.66%
40%C/60%T	1987.2	1.32	1505.5	Αύξηση 33.09%
30%C/70%T	2318.4	1.32	1756.36	Αύξηση 21.93%

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ανάμιξη των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου με τσιμέντο οδηγεί σε προϊόντα με συνολικό όγκο πολύ μεγαλύτερο από τον αρχικό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγάλη πυκνότητα των αποθέσεων.

Τα ποσοστά αύξησης του όγκου είναι σχετικά υψηλά και ανέρχονται από 21.93% για την αναλογία με το λιγότερο τσιμέντο έως 55.39% για την αναλογία με το περισσότερο τσιμέντο. Συνεπώς, η εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης στερεοποίησης συμβάλει στην αύξηση του όγκου των αποθέσεων και κατ' επέκταση τον απαιτούμενο χώρο σε ένα ΧΥΤΑ (Απόφαση 2003/33/ΕΚ). Γι' αυτό το λόγο πρέπει να μελετηθεί η δυνατότητα χρήσης αναλογιών με χαμηλή ποσότητα τσιμέντου ώστε να αυξηθεί ο όγκος του τελικού αποβλήτου όσο το δυνατόν λιγότερο.

5.2 Χρόνος σκλήρυνσης

Ως χρόνος σκλήρυνσης αναφέρεται το χρονικό διάστημα που παρέρχεται από την στιγμή ανάμιξης των υλικών του σκυροδέματος έως την στιγμή που η υφή του στερεοποιημένου προϊόντος γίνει άκαμπτη σε μικρή πίεση. Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ο χρόνος σκλήρυνσης των σταθεροποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου ήταν μεταξύ έξι και δεκαοκτώ ωρών. Όσο μεγαλύτερη ήταν η ποσότητα των αποθέσεων τόσο μεγαλύτερος ήταν και ο χρόνος σκλήρυνσης. Αυτό οφείλεται στην υδρόφοβη συμπεριφορά του αμιάντου, με αποτέλεσμα να αποβάλλεται ποσότητα νερού από τα καλούπια, κάτι το οποίο ήταν απαραίτητο για την σωστή και γρήγορη ωρίμανση του τσιμέντου. Στη σειρά πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο ταχείας πήξεως ο χρόνος σκλήρυνσης καθορίστηκε σε δεκαπέντε λεπτά.

5.3 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν υποβλήθηκαν σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης. Στόχος των δοκιμών ήταν να διαπιστωθεί, αν οι αντοχές των δοκιμίων είναι αρκετά μεγάλες ώστε να μπορούν να αποτεθούν ενδεχομένως σε κάποιο ΧΥΤΑ. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί, ότι το όριο αντοχής θλίψης σταθεροποιημένων υλικών για την απόθεσή τους σε ΧΥΤΑ είναι 0,414 MPa (Morgan et al, 1992).

Τα απόβλητα χρυσοτιλικού αμιάντου αναμίχθηκαν με τσιμέντο και νερό σε τέσσερις αναλογίες και για τρείς σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων η αναλογία χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου υλικού ήταν ίδια με αυτή των αδρανών κατά την παρασκευή σκυροδέματος (60% χαλίκι και 40% άμμος), σύμφωνα πάντα με τις οδηγίες χρήσης του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων δεν χρησιμοποιήθηκε καθόλου το υλικό με μέγεθος κόκκων μικρότερο των 63μm, δεδομένου ότι η ποσότητά του στο δείγμα ήταν 1.49%.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε αναλογία των αποθέσεων αντίστοιχη με αυτή στην περιοχή μελέτης. Δηλαδή, χρησιμοποιήθηκαν αποθέσεις χρυσοτιλικού αμιάντου ανεξάρτητα του μεγέθους των κόκκων τους και σε αναλογίες ίσες με αυτές στην περιοχή μελέτης. Και στις δυο αυτές σειρές δημιουργήθηκαν 18 δοκίμια για κάθε αναλογία. Κάθε μέρα δοκιμών χρησιμοποιούνταν τέσσερα δοκίμια και στο τέλος υπολογιζόταν ο μέσος όρος τους.

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων δημιουργήθηκαν 6 δοκίμια για κάθε αναλογία με τσιμέντο ταχείας πήξεως και υλικό αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου σε αναλογίες ίδιες με αυτές της δεύτερης σειράς. Σκοπός ήταν να παρατηρηθεί κατά πόσο αυξάνεται η αντοχή των δοκιμίων μία μέρα μετά την κατασκευή τους σε σχέση με τις άλλες δύο σειρές που ήταν σχετικά μικρή. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Πρώτη σειρά πειραμάτων

Στον Πίνακα 5.2 που ακολουθεί εμφανίζονται τα αποτελέσματα της αντοχής των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη που προέκυψαν από την στερεοποίηση - σταθεροποίηση των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη σταθεροποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Πρώτη σειρά πειραμάτων.

Αναλογία (τσιμέντο – αποθέσεις χρυσοτιλικού αμιάντου)	**Αντοχή (MPa) 1η ημέρα**	**Αντοχή (MPa) 7η ημέρα**	**Αντοχή (MPa) 14η ημέρα**	**Αντοχή (MPa) 28η ημέρα**
(60-40)	0.42	9.6	9.9	15
(50-50)	0.84	8	12.2	12.4
(40-60)	0.4	4.2	6.1	7.6
(30-70)	0.35	1.8	2.7	4.5
100% τσιμέντο	9.13	17.7	25.1	32.3

Στην πρώτη αναλογία που χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα τσιμέντου ο μέσος όρος της αντοχής των τεσσάρων δοκιμίων για την πρώτη μέρα είναι 0.42 MPa. Την έβδομη μέρα η αντοχή έχει αυξηθεί κατά πολύ και ανέρχεται στα 9.6 MPa ενώ τη δέκατη τέταρτη μέρα στα 9.9 MPa. Ανάμεσα στην έβδομη και τη δέκατη τέταρτη μέρα η διαφορά στην αντοχή δεν είναι πολύ μεγάλη. Αντίθετα, μετά από εικοσιοκτώ μέρες, που το τσιμέντο θεωρητικά έχει αποκτήσει και την πλήρη αντοχή του, τα δοκίμια έχουν αντοχή της τάξεως των 15 MPa κατά μέσο όρο. Η μέγιστη αντοχή για την αναλογία με την μεγαλύτερη ποσότητα τσιμέντου είναι περίπου μισή από αυτή του σκέτου τσιμέντου, παρόλα αυτά όμως είναι ικανοποιητική για μετέπειτα απόθεση των αποβλήτων σε ένα ΧΥΤΑ.

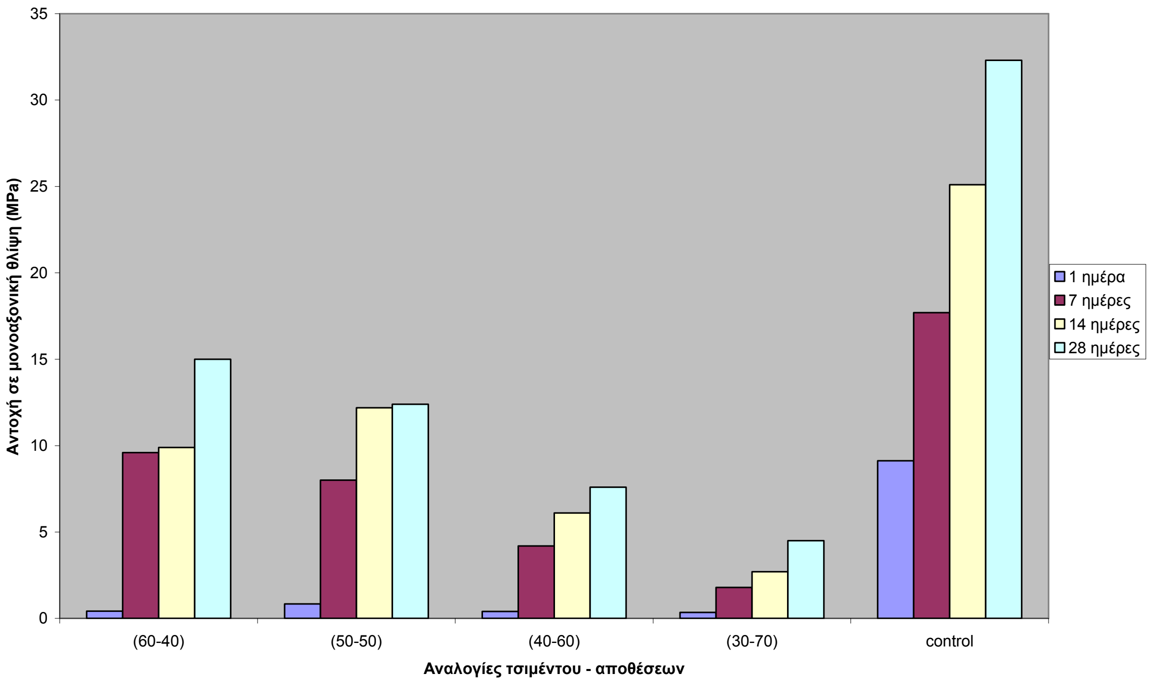
Στην δεύτερη αναλογία που το τσιμέντο και οι αποθέσεις συμμετέχουν σε αντίστοιχες ποσότητες, ο μέσος όρος της αντοχής των τεσσάρων δοκιμίων για την πρώτη μέρα είναι 0.84 MPa. Μετά την πάροδο επτά ημερών η αντοχή έχει αυξηθεί κατά πολύ και ανέρχεται στα 8 MPa ενώ μετά από δεκατέσσερις ημέρες στα 12.2 MPa. Τέλος μετά από εικοσιοκτώ ημέρες η αντοχή είναι 12.4 Mpa. Αυτό που παρατηρείται από τα αποτελέσματα είναι η διπλάσια σχεδόν αντοχή των δοκιμίων σε αυτή την αναλογία για την πρώτη μέρα σε σχέση με την προηγούμενη. Αυτό πιθανά συμβαίνει λόγω του ότι ο αμίαντος είναι ινώδες υλικό και τα δοκίμια συμπεριφέρονται σαν «οπλισμένα». Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται εντονότερα τις πρώτες μέρες που το τσιμέντο δεν έχει αποκτήσει ακόμα μεγάλες αντοχές. Επίσης, μεγάλο ρόλο στην αντοχή των δοκιμίων παίζει το μέγεθος καθώς και ο προσανατολισμός της πλειοψηφίας των ινών.

Στην τρίτη αναλογία όπου οι αποθέσεις συμμετέχουν σε μεγαλύτερη ποσότητα από το τσιμέντο οι αντοχές είναι εμφανώς μικρότερες από τις άλλες δυο. Την πρώτη μέρα ο μέσος όρος των αντοχών είναι 0.4 MPa. Την έβδομη μέρα η αντοχή έχει αυξηθεί αρκετά και ανέρχεται στα 4.2 MPa, ενώ τη δέκατη τέταρτη μέρα στα 6.1 MPa. Μετά την πάροδο εικοσιοκτώ ημερών τα δοκίμια έχουν την πλήρη τους αντοχή και ανέρχεται στα 7.6 MPa. Όπως είναι φανερό η πλήρης αντοχή των δοκιμίων είναι περίπου η μισή από αυτή της πρώτης αναλογίας.

Στην αναλογία με την μεγαλύτερη ποσότητα αποθέσεων οι τιμές της αντοχής είναι 0.35 MPa για την πρώτη μέρα, 1.8 MPa για την έβδομη, 2.7 MPa για την δέκατη τέταρτη και 4.5 για την εικοστή όγδοη. Οι αντοχές είναι εμφανώς μικρότερες σε σχέση με τις τρείς προηγούμενες.

Συγκεντρωτικά μπορούμε να συμπεράνουμε ότι αύξηση της ποσότητας των αποθέσεων έχει ως αποτέλεσμα μείωση των αντοχών. Όλες οι αναλογίες όμως είναι ικανοποιητικές για απόθεσή τους σε κάποιο ΧΥΤΑ μετά τις επτά ημέρες. Μόνο για τις δύο τελευταίες αναλογίες η αντοχή δεν είναι μεγαλύτερη από το όριο αντοχής θλίψης σταθεροποιημένων υλικών για απόθεσή τους σε ΧΥΤΑ για την πρώτη μέρα. Επίσης η ινώδης μορφή του αμιάντου επηρεάζει την αντοχή των δοκιμίων αφού αυτά συμπεριφέρονται σαν οπλισμένα. Η αντοχή επηρεάζεται επίσης από τον προσανατολισμό της πλειοψηφίας των ινών καθώς και από το μέγεθός τους. Έτσι μπορούν να δικαιολογηθούν ορισμένες μεγάλες διαφορές που παρατηρήθηκαν ανάμεσα σε δοκίμια ίδιας αναλογίας αλλά και μέρας δοκιμής ειδικά τις πρώτες μέρες (Γκότσης, 2010). Πάντα βέβαια υπάρχει και το ενδεχόμενο του πειραματικού σφάλματος κατά τη σκυροδέτηση που να δικαιολογεί τις διαφορές αυτές.

Πολύ σημαντική είναι η υδρόφοβη συμπεριφορά του αμιάντου (Feric et al, 1997). Κατά την παραμονή των δοκιμίων στις μήτρες παρατηρήθηκε το φαινόμενο να ανέρχεται το νερό στην επιφάνεια της μήτρας και εν συνεχεία να χάνεται. Αυτό είχε ως συνέπεια να μην υπάρχει η απαραίτητη ποσότητα νερού για την σωστή ωρίμανσή του τσιμέντου. Αποτέλεσμα ήταν τα δοκίμια να έχουν πολύ μικρές αντοχές την πρώτη μέρα. Έτσι θεωρήθηκε σκόπιμη η διεξαγωγή μιας σειράς πειραμάτων με τσιμέντο ταχείας πήξεως. Στο Διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της πρώτης σειράς πειραμάτων.



Διάγραμμα 5.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης για την πρώτη σειρά πειραμάτων.

Δεύτερη σειρά πειραμάτων

Στον Πίνακα 5.3 που ακολουθεί εμφανίζονται τα αποτελέσματα της αντοχής των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη που προέκυψαν από την στερεοποίηση - σταθεροποίηση των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη σταθεροποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Αναλογία (τσιμέντο – αποθέσεις χρυσοτιλικού αμιάντου)	**Αντοχή (MPa) 1η ημέρα**	**Αντοχή (MPa) 7η ημέρα**	**Αντοχή (MPa) 14η ημέρα**	**Αντοχή (MPa) 28η ημέρα**
(60-40)	2.1	11.8	14.6	18.3
(50-50)	1.7	7.3	10.7	13
(40-60)	1.5	7	9.6	12.2
(30-70)	0.47	3.2	4	5.4
100% τσιμέντο	9.13	17.7	25.1	32.3

Στην αναλογία με την μεγαλύτερη συμμετοχή του τσιμέντου ο μέσος όρος της αντοχής των τεσσάρων δοκιμίων για την πρώτη μέρα είναι 2.1 MPa. Την έβδομη μέρα η αντοχή έχει αυξηθεί κατά πολύ και ανέρχεται στα 11.8 MPa ενώ τη δέκατη τέταρτη μέρα στα 14.4 MPa. Μετά από εικοσιοκτώ μέρες που το τσιμέντο θεωρητικά έχει αποκτήσει την πλήρη αντοχή του, τα δοκίμια έχουν αντοχή της τάξης των 18.3 MPa κατά μέσο όρο. Όπως παρατηρούμε οι αντοχές για την αναλογία με την μεγαλύτερη ποσότητα τσιμέντου και για όλες τις δοκιμές είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές της πρώτης σειράς.

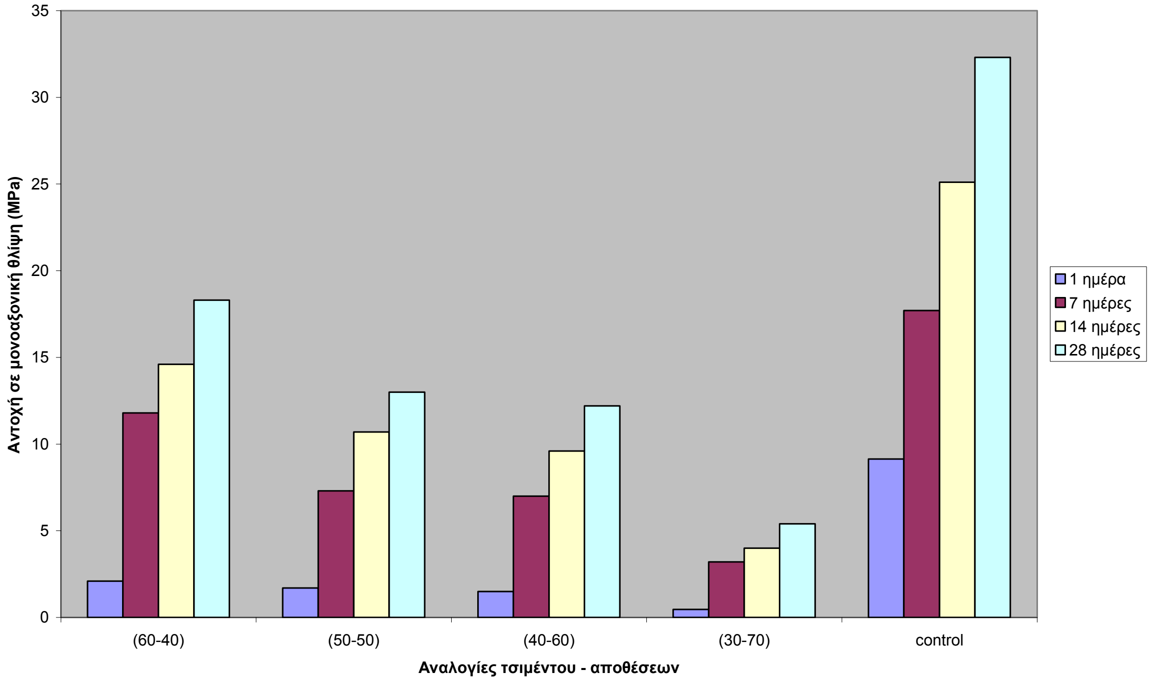
Δεν συμβαίνει το ίδιο όμως και στην δεύτερη αναλογία που έχουμε ίση ποσότητα τσιμέντου – αποθέσεων με τον μέσο όρο της αντοχής των τεσσάρων δοκιμίων για την πρώτη μέρα να είναι 1.7 MPa, για την έβδομη μέρα 7.3 MPa ενώ τη δέκατη τέταρτη μέρα 10.7 MPa. Την εικοστή όγδοη μέρα η αντοχή είναι 13 MPa. Η τιμή της αντοχής την πρώτη μέρα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της πρώτης σειράς ενώ οι υπόλοιπες είναι περίπου οι ίδιες. Επίσης, η τιμή της πρώτης μέρας δεν είναι μεγαλύτερη από αυτή της πρώτης αναλογίας όπως στην πρώτη σειρά. Άρα ενισχύεται η άποψη ότι στην αναλογία 50-50 δεν υπάρχει καλύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ αμιάντου και τσιμέντου, αλλά στην πρώτη σειρά αυτό συνέβη λόγω του προσανατολισμού των ινών.

Στην τρίτη αναλογία όπου οι αποθέσεις συμμετέχουν σε μεγαλύτερη ποσότητα από το τσιμέντο οι αντοχές είναι μικρότερες από την πρώτη αλλά όχι πολύ από τη δεύτερη. Για την πρώτη μέρα ο μέσος όρος των αντοχών είναι 1.7 MPa. Την έβδομη μέρα η αντοχή έχει αυξηθεί με την τιμή της να ανέρχεται στα 7 MPa ενώ τη δέκατη τέταρτη μέρα στα 9.6 MPa. Με την πάροδο εικοσιοκτώ ημερών τα δοκίμια έχουν αντοχή της τάξης των 12.2 MPa. Και σε αυτή την αναλογία έχουμε μεγαλύτερες τιμές από την αντίστοιχη της πρώτης σειράς πειραμάτων.

Στην τελευταία αναλογία οι τιμές της αντοχής είναι 0.47 MPa για την πρώτη μέρα, 3.2 MPa για την έβδομη, 4 MPa για την δέκατη τέταρτη και 5.4 για την εικοστή όγδοη. Οι αντοχές είναι εμφανώς μικρότερες σε σχέση με τις άλλες αναλογίες αλλά αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της πρώτης σειράς πειραμάτων.

Τα συνολικά συμπεράσματα από τα αποτελέσματα των δοκιμών της δεύτερης σειράς πειραμάτων είναι ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα των αποθέσεων οι αντοχές μειώνονται. Για όλες τις αναλογίες η αντοχή είναι μεγαλύτερη από το όριο αντοχής θλίψης σταθεροποιημένων υλικών για απόθεσή τους σε ΧΥΤΑ ακόμα και για την πρώτη μέρα. Χρησιμοποιώντας τις αποθέσεις σε αναλογίες κοκκομετρίας ίδιες με αυτές στην περιοχή μελέτης, οι αντοχές των δοκιμίων είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της πρώτης σειράς πειραμάτων, που η αναλογία των αποθέσεων ήταν αντίστοιχη με τη συμμετοχή των αδρανών στο σκυρόδεμα. Αυτό ενδεχομένως συμβαίνει λόγω του ότι έχουμε μεγαλύτερη ποσότητα λεπτόκοκκου υλικού και άρα μεγαλύτερη ποσότητα ελεύθερων ινών στα δοκίμια. Και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων παρατηρήσαμε ορισμένες μεγάλες διαφορές ανάμεσα σε δοκίμια ίδιας αναλογίας αλλά και μέρας που σημαίνει ότι η αντοχή μπορεί να επηρεαστεί από τον προσανατολισμό της πλειοψηφίας των ινών ή από πειραματικό σφάλμα κατά τη σκυροδέτηση.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων παρατηρήθηκε το φαινόμενο να ανέρχεται το νερό στην επιφάνεια της μήτρας και εν συνεχεία να χάνεται, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει η απαιτούμενη ποσότητα νερού για την σωστή ωρίμανση του τσιμέντου. Στο Διάγραμμα 5.2 φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς πειραμάτων.



Διάγραμμα 5.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης για την δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Αντίστοιχη μελέτη έχει πραγματοποιηθεί από τους Y.M. Chan et al, 2000, στην οποία μελετάται η αντοχή δοκιμίων σταθεροποιημένου αμιάντου με τσιμέντο που προήλθε από τακάκια φρένων αυτοκινήτων. Στην μελέτη αυτή, χρησιμοποιήθηκαν ακριβώς ίδιες αναλογίες με την παρούσα. Σε όλες τις αναλογίες η αντοχή ήταν μικρότερη από αυτή που είχαμε στην παρούσα μελέτη και για τις δυο σειρές πειραμάτων. Μεγαλύτερες ήταν μόνο για την πρώτη μέρα για τις τρείς πρώτες αναλογίες τσιμέντου – αποβλήτου (60-40), (50-50) και (40-60) και για τις δυο σειρές πειραμάτων. Λεπτομερής σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο εργασιών δεν μπορεί να γίνει μιας και η φύση του αποβλήτου είναι εντελώς διαφορετική (Chan et al, 2000). Μελέτες στερεοποίησης – σταθεροποίησης έχουν πραγματοποιηθεί και σε άλλου είδους απόβλητα όπως ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας, (Agamuthu et al, 2006), με τις αντοχές των δοκιμίων να είναι μικρότερες από αυτές της παρούσας εργασίας. Μεγάλο ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη στερεοποίησης – σταθεροποίησης αυτών των αποβλήτων σε συνδυασμό με απόβλητα αμιάντου, ώστε να διαπιστωθεί ενδεχόμενη αύξηση των αντοχών αυτών λόγω της ινώδους μορφής του αμιάντου.

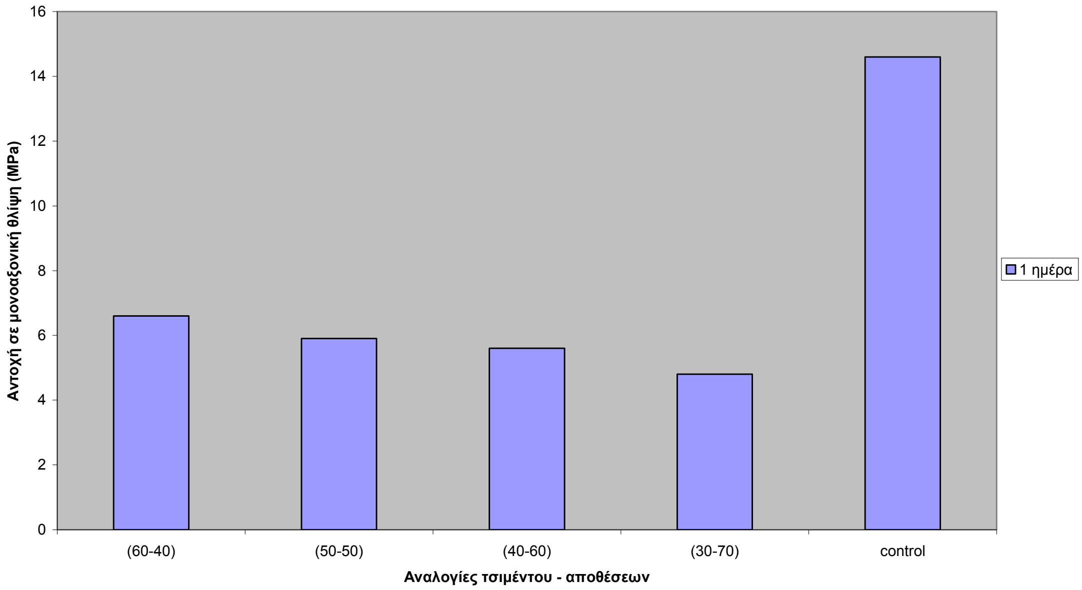
Τρίτη σειρά πειραμάτων

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο ταχείας πήξεως με αποθέσεις χρυσοτιλικού αμιάντου σε αναλογίες ίδιες με αυτές της δεύτερης σειράς. Σκοπός ήταν να διαπιστωθεί κατά πόσο μπορεί να αυξηθεί η αντοχή των δοκιμίων την πρώτη μέρα, αφού η αντίστοιχη στις δυο προηγούμενες αναλογίες σειρές πειραμάτων ήταν αρκετά μικρή. Στον Πίνακα 5.4 που ακολουθεί εμφανίζονται τα αποτελέσματα της αντοχής των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη που προέκυψαν από την σταθεροποίηση-στερεοποίηση των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου με τσιμέντο ταχείας πήξεως.

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη σταθεροποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Τρίτη σειρά πειραμάτων.

Αναλογία (τσιμέντο – αποθέσεις χρυσοτιλικού αμιάντου)	**Αντοχή (MPa) 1η ημέρα**
(60-40)	6.6
(50-50)	5.9
(40-60)	5.6
(30-70)	4.8
100% τσιμέντο	14.6

Όπως παρατηρούμε από τα αποτελέσματα για όλες τις αναλογίες οι αντοχές είναι τουλάχιστον τριπλάσιες σε σχέση με τις αντίστοιχες των δυο άλλων σειρών. Για την αναλογία με την μεγαλύτερη ποσότητα τσιμέντου η αντοχή ανέρχεται στα 6.6 MPa. Ακόμα και για την αναλογία με τη μικρότερη ποσότητα τσιμέντου η αντοχή παίρνει την τιμή των 4.8 MPa. Με το συγκεκριμένο είδος τσιμέντου μπορούν να επιτευχθούν μεγάλες αντοχές πολύ γρήγορα όμως το κόστος θα ήταν απαγορευτικό για χρήση του σε περιοχές όπως τα ΜΑΒΕ όπου στην περίπτωση αυτή θα χρειαζόντουσαν τεράστιες ποσότητες τσιμέντου. Στο Διάγραμμα 5.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της τρίτης σειράς πειραμάτων.

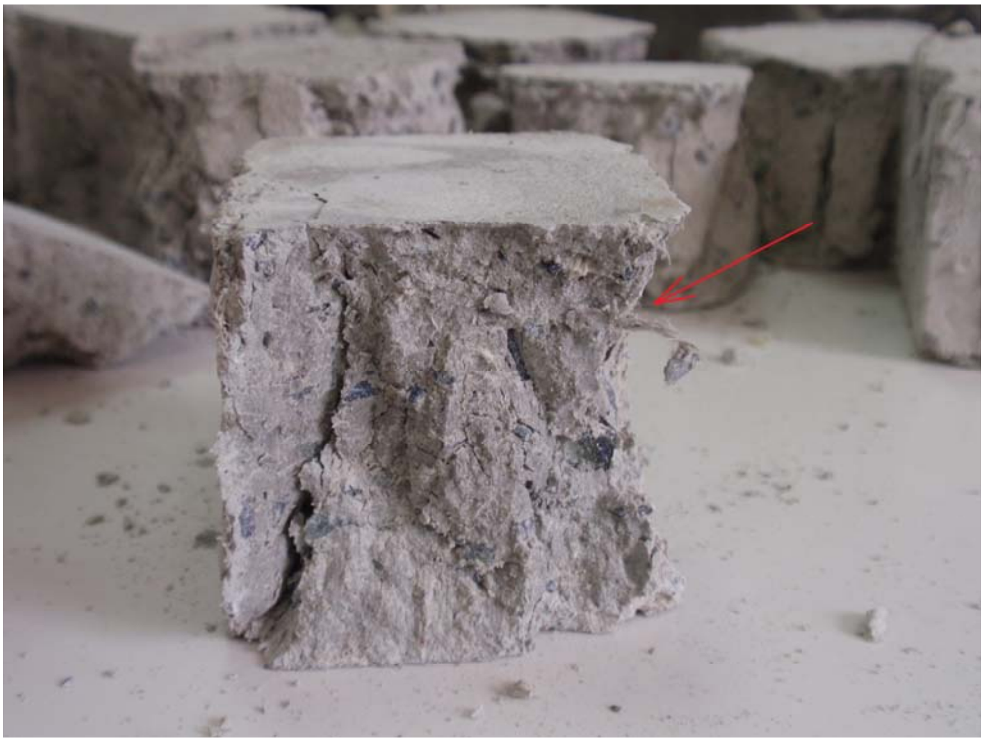


Διάγραμμα 5.3: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης για την τρίτη σειρά πειραμάτων.

Στη συνέχεια ακολουθούν διάφορες εικόνες από τη διαδικασία επιβολής των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη (Εικόνα 5.1) αλλά και μετά από αυτή με φανερή τη συγκράτηση κάποιων μεγάλων (ορατών με γυμνό μάτι) ινών χρυσοτιλικού αμιάντου (Εικόνα 5.2, 5.3).

Εικόνα 5.1: Δοκίμιο σταθεροποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου το οποίο υποβάλλεται σε δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.

Εικόνα 5.2: Καλά σταθεροποιημένες ίνες χρυσοτιλικού αμιάντου.



Εικόνα 5.3: Καλά σταθεροποιημένες ίνες χρυσοτιλικού αμιάντου.

5.4 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Αρχικά έγιναν εκχυλίσεις στις αποθέσεις (χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο υλικό), στο τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε αλλά και σε όλα τα σταθεροποιημένα δείγματα για όλες τις σειρές πειραμάτων. Το μέσο εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το οξικό οξύ και ο λόγος στερεού/υγρό ήταν 1/20. Για τον υπολογισμό των βαρέων μετάλλων στα εκχυλίσματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματομετρίας μάζας.

Πρώτη σειρά πειραμάτων

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων για όλες τις αναλογίες αλλά και τις μέρες των δοκιμών της πρώτης σειράς πειραμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μετά την εκχύλιση των σταθεροποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Πρώτη σειρά πειραμάτων.

	Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (mg/l)							
	Cr	**Fe**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Ba**	**Pb**
Αποθέσεις (2mm-60mm)	0.143	3.720	1.931	0.019	0.084	0.0012	0.690	0.0052
Αποθέσεις (63μm-2mm)	0.230	3.010	1.620	0.008	0.065	0.0001	0.746	0.0046
Τσιμέντο	0.014	0.430	0.080	0.004	0.065	<DL	0.145	0.0012
Αναλογίες τσιμέντου/αποθέσεων								
60-40								
1^{η} μέρα	0.146	1.970	1.155	0.0124	0.056	<DL	0.469	0.0039
7^{η} μέρα	0.103	0.953	0.759	0.0095	0.049	<DL	0.357	0.0033
14^{η} μέρα	0.054	0.725	0.136	0.0087	0.031	<DL	0.196	0.0031
28^{η} μέρα	0.020	0.420	0.071	0.0081	0.042	<DL	0.256	0.0028
50-50								
1^{η} μέρα	0.157	2.056	1.258	0.0136	0.059	0.0008	0.596	0.0049
7^{η} μέρα	0.132	1.269	0.796	0.0099	0.055	<DL	0.452	0.0035
14^{η} μέρα	0.094	0.965	0.256	0.0086	0.024	<DL	0.369	0.0030
28^{η} μέρα	0.022	0.560	0.075	0.0049	0.0088	<DL	0.236	0.0023
40-60								
1^{η} μέρα	0.161	2.095	1.296	0.0158	0.065	0.0010	0.653	0.0050
7^{η} μέρα	0.134	1.284	0.854	0.0084	0.057	0.0004	0.468	0.0036
14^{η} μέρα	0.091	0.994	0.124	0.0052	0.006	<DL	0.257	0.0024
28^{η} μέρα	0.0372	0.760	0.056	0.0041	<DL	<DL	0.1820	0.0018
30-70								
1^{η} μέρα	0.169	2.354	1.569	0.0164	0.073	0.0011	0.698	0.0050
7^{η} μέρα	0.136	1.569	1.168	0.0098	0.065	0.0001	0.532	0.0037
14^{η} μέρα	0.099	1.156	0.357	0.0050	0.014	<DL	0.269	0.0011
28^{η} μέρα	0.048	0.990	0.051	0.0032	<DL	<DL	0.148	0.0004

Στις μετρήσεις βαρέων μετάλλων στο επί ξηρού δείγμα των αποθέσεων παρατηρήθηκαν αρκετά μεγάλες τιμές στις συγκεντρώσεις του νικελίου και του χρωμίου. Μετά την εκχύλιση των αποθέσεων τα δύο αυτά μέταλλα δεν εκχυλίζονται σε μεγάλο βαθμό και η τιμή τους είναι κάτω από τα όρια που εισάγει η EPA για να χαρακτηριστεί ένα απόβλητο ως επικίνδυνο. Πιθανότατα συμβαίνει λόγω της δυσδιαλυτότητας των ενώσεων των δυο αυτών μετάλλων. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει και το pH του μέσου εκχύλισης μιας και τα δυο αυτά μέταλλα είναι πιο ευδιάλυτα σε βασικό pH (το pH εκχύλισης ήταν περίπου 4 βάσει της μεθόδου) (Οικονομόπουλος, 2005). Επειδή η μέθοδος εκχύλισης διαρκεί μόνο δεκαοκτώ ώρες και οι συγκεντρώσεις των δύο αυτών μετάλλων στην περιοχή είναι αρκετά υψηλές, είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η ακριβής ποσότητα η οποία θα εκχυλιστεί σε βάθος χρόνου. Όσον αφορά τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα παρατηρούνται επίσης πολύ χαμηλές τιμές εκτός από αυτές του σιδήρου που είναι όμως κάτω από τα όρια επικινδυνότητας.

Στα σταθεροποιημένα δείγματα των αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα εκχυλίσματα. Για όλες τις αναλογίες με την πάροδο του χρόνου οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μειώνονται. Γενικά στις αναλογίες με μεγαλύτερη ποσότητα αποθέσεων οι συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες από αυτές με μεγαλύτερη ποσότητα τσιμέντου. Αυτό είναι λογικό μιας και περιέχουν τα δείγματα μεγαλύτερη ποσότητα αποβλήτου.

Συμπερασματικά διαπιστώνεται ότι η μέθοδος στερεοποίησης – σταθεροποίησης με τσιμέντο έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην συγκράτηση των βαρέων μετάλλων μιας και οι τιμές εκχύλισης των σταθεροποιημένων δειγμάτων είναι περίπου μία τάξη μεγέθους κάτω από αυτές των αποθέσεων. Τα σταθεροποιημένα δείγματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως μη επικίνδυνα μιας και οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι κάτω από τα όρια επικινδυνότητας για όλες τις αναλογίες. Έτσι, είναι δυνατή η απόθεσή τους σε ΧΥΤΑ εφόσον η τεχνική στερεοποίησης – σταθεροποίησης έχει θετικά αποτελέσματα και στη συγκράτηση των ινών του αμιάντου.

Δεύτερη σειρά πειραμάτων

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων για όλες τις αναλογίες αλλά και τις μέρες των δοκιμών της δεύτερης σειράς πειραμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μετά την εκχύλιση των σταθεροποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Δεύτερη σειρά πειραμάτων.

	Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (mg/l)							
	Cr	**Fe**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Ba**	**Pb**
Αποθέσεις (2mm-60mm)	0.143	3.720	1.931	0.019	0.084	0.0012	0.690	0.0052
Αποθέσεις (63μm-2mm)	0.230	3.010	1.620	0.008	0.065	0.0001	0.746	0.0046
Τσιμέντο	0.014	0.430	0.080	0.004	0.065	<DL	0.145	0.0012
Αναλογίες τσιμέντου/αποθέσεων								
60-40								
1η μέρα	0.185	1.911	1.124	0.0111	0.051	<DL	0.495	0.0031
7η μέρα	0.146	1.532	0.962	0.0060	0.026	<DL	0.356	0.0015
14η μέρα	0.095	1.026	0.361	0.0062	<DL	<DL	0.312	0.0004
28η μέρα	0.037	0.567	0.064	0.0055	<DL	<DL	0.294	<DL
50-50								
1η μέρα	0.191	1.995	1.156	0.0126	0.056	<DL	0.531	0.0038
7η μέρα	0.152	1.628	0.992	0.0075	0.029	<DL	0.392	0.0023
14η μέρα	0.099	1.136	0.398	0.0065	0.0035	<DL	0.329	0.0008
28η μέρα	0.042	0.578	0.069	0.0058	<DL	<DL	0.318	<DL
40-60								
1η μέρα	0.195	2.003	1.232	0.0132	0.059	0.0006	0.623	0.0049
7η μέρα	0.159	1.632	0.999	0.0081	0.032	0.0002	0.432	0.0041
14η μέρα	0.094	1.128	0.334	0.0073	0.0087	<DL	0.321	0.0011
28η μέρα	0.045	0.697	0.063	0.0064	0.0046	<DL	0.359	0.0009
30-70								
1η μέρα	0.198	2.256	1.265	0.0137	0.064	0.0007	0.695	0.0049
7η μέρα	0.166	1.633	1.025	0.0082	0.039	0.0004	0.502	0.0042
14η μέρα	0.102	1.259	0.547	0.0079	0.0096	0.0001	0.412	0.0016
28η μέρα	0.061	0.952	0.085	0.0073	0.0057	<DL	0.387	0.0011

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων είναι παρεμφερή με αυτά της πρώτης σειράς. Τα μέταλλα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι το νικέλιο και ο σίδηρος. Παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων όταν η ποσότητα των αποθέσεων είναι μεγαλύτερη και μείωση κατά τη διάρκεια ωρίμανσης του τσιμέντου.

Βάσει των αποτελεσμάτων η μέθοδος στερεοποίησης – σταθεροποίησης με τσιμέντο μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη συγκράτηση βαρέων μετάλλων. Τα σταθεροποιημένα δείγματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως μη επικίνδυνα λόγω του ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι κάτω από τα όρια επικινδυνότητας για όλες τις αναλογίες.

Τρίτη σειρά πειραμάτων

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα της τρίτης σειράς πειραμάτων, είναι όμοια με αυτά των προηγούμενων σειρών. Το τσιμέντο ταχείας πήξεως είναι ικανό να συγκρατήσει τα βαρέα μέταλλα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι όμοιες με αυτές των άλλων δυο σειρών. Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων για όλες τις αναλογίες της τρίτης σειράς πειραμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 5.7.

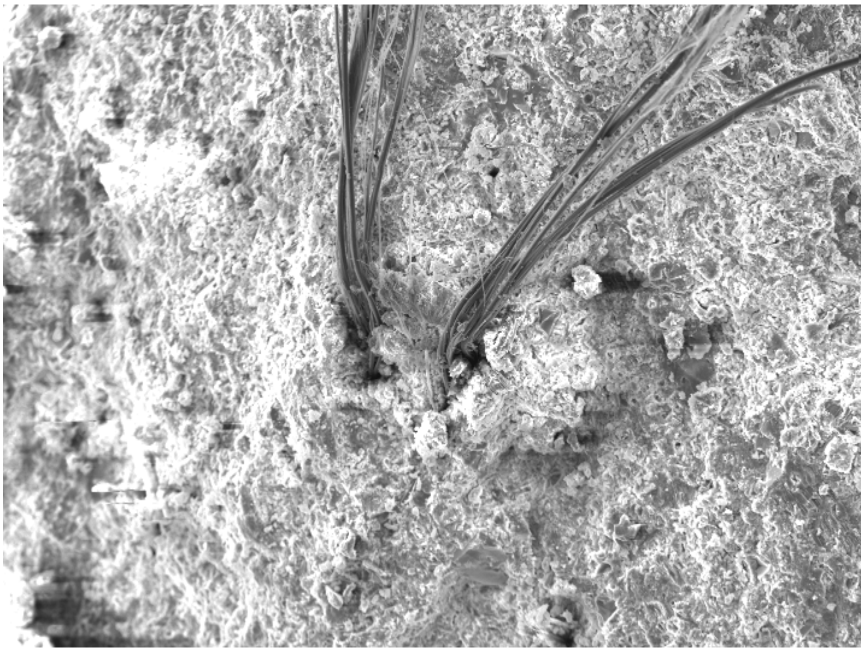
Πίνακας 5.7: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μετά την εκχύλιση των σταθεροποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Τρίτη σειρά πειραμάτων.

	Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (mg/l)							
	Cr	**Fe**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Ba**	**Pb**
Αποθέσεις (2mm-60mm)	0.143	3.720	1.931	0.019	0.084	0.0012	0.690	0.0052
Αποθέσεις (63μm-2mm)	0.230	3.010	1.620	0.008	0.065	0.0001	0.746	0.0046
Τσιμέντο	0.014	0.430	0.080	0.004	0.065	<DL	0.145	0.0012
Αναλογίες τσιμέντου/αποθέσεων								
60-40								
$1^η$ μέρα	0.189	1.932	1.114	0.0119	0.054	<DL	0.494	0.0034
50-50								
$1^η$ μέρα	0.193	1.954	1.196	0.0146	0.055	<DL	0.521	0.0037
40-60								
$1^η$ μέρα	0.195	2.006	1.228	0.0164	0.061	0.0004	0.614	0.0042
30-70								
$1^η$ μέρα	0.199	2.259	1.356	0.0172	0.062	0.0006	0.647	0.0051

Αντίστοιχη μελέτη έχει πραγματοποιηθεί από τον Y.M. Chan et al, 2000, στην οποία μελετάται η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων σταθεροποιημένου αμιάντου με τσιμέντο που προήλθε από τακάκια φρένων αυτοκινήτων. Στην μελέτη αυτή, χρησιμοποιήθηκε ακριβώς η ίδια μέθοδος όπως και αναλογίες με την παρούσα. Σε όλες τις αναλογίες οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την παρούσα εργασία, δεν είναι δυνατό όμως να γίνει πλήρης σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο εργασιών, μιας και η φύση του αποβλήτου είναι εντελώς διαφορετική (Chan et al, 2000).

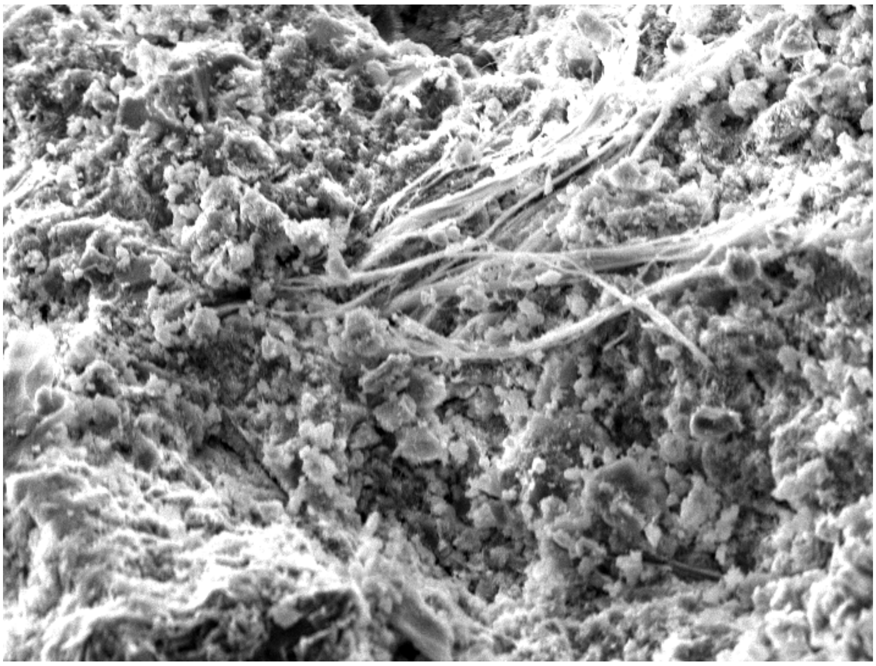
5.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

Για να διαπιστώσουμε κατά πόσο η μέθοδος της στερεοποίησης – σταθεροποίησης είναι κατάλληλη για αποκατάσταση εδαφών που εμπεριέχουν αμίαντο, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Σκοπός ήταν να διαπιστωθεί πόσο καλά σταθεροποιήθηκαν οι ίνες του χρυσοτιλικού αμιάντου με το τσιμέντο. Στην Εικόνα 5.4 διακρίνονται δέσμες από ίνες αμιάντου σταθεροποιημένες στο τσιμέντο μετά τη θραύση του δοκιμίου και για αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 60-40.



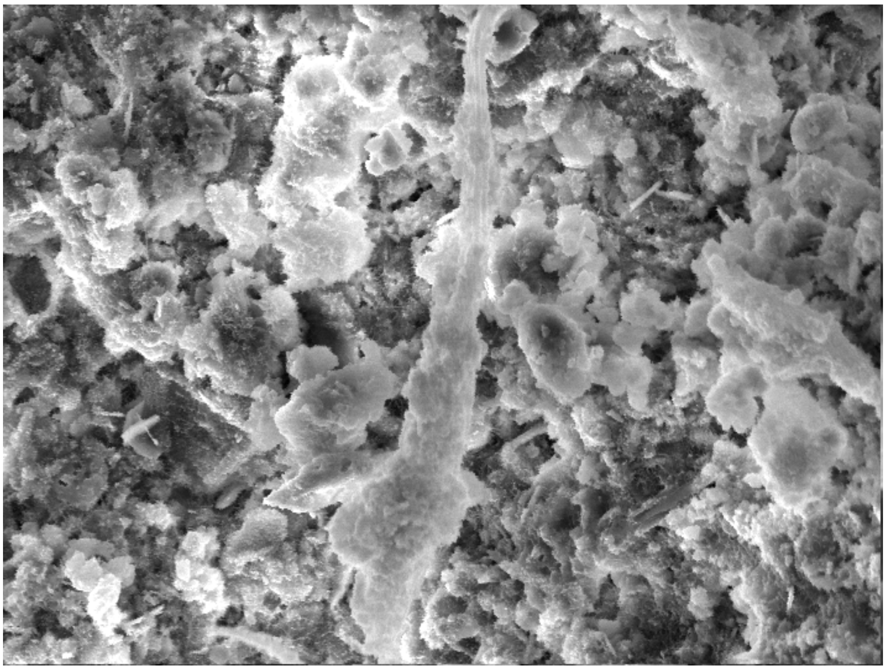
50 μm

Εικόνα 5.4: Σταθεροποιημένες δέσμες ινών αμιάντου. Αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 60-40.



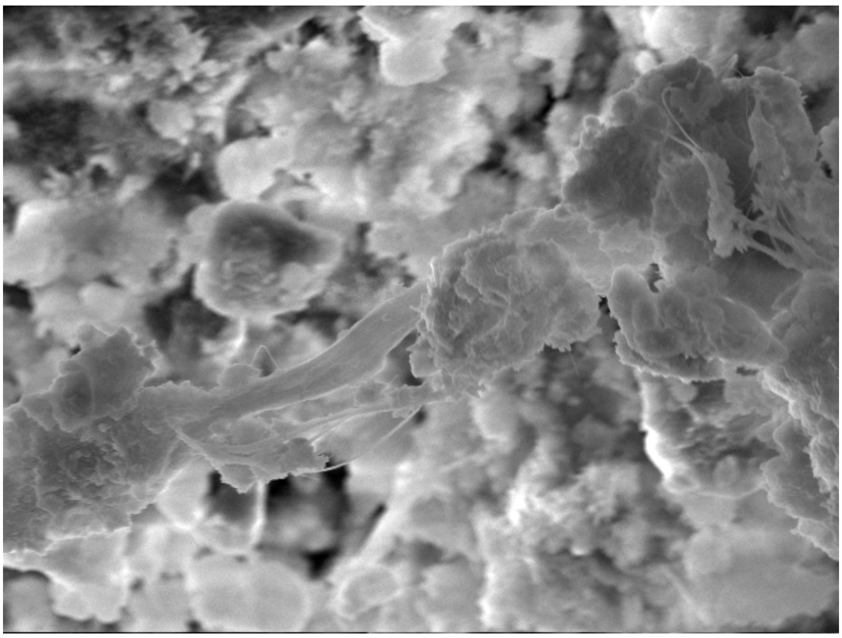
10 μm.

Εικόνα 5.5: Σταθεροποιημένη δέσμη ινών αμιάντου. Αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 50-50.



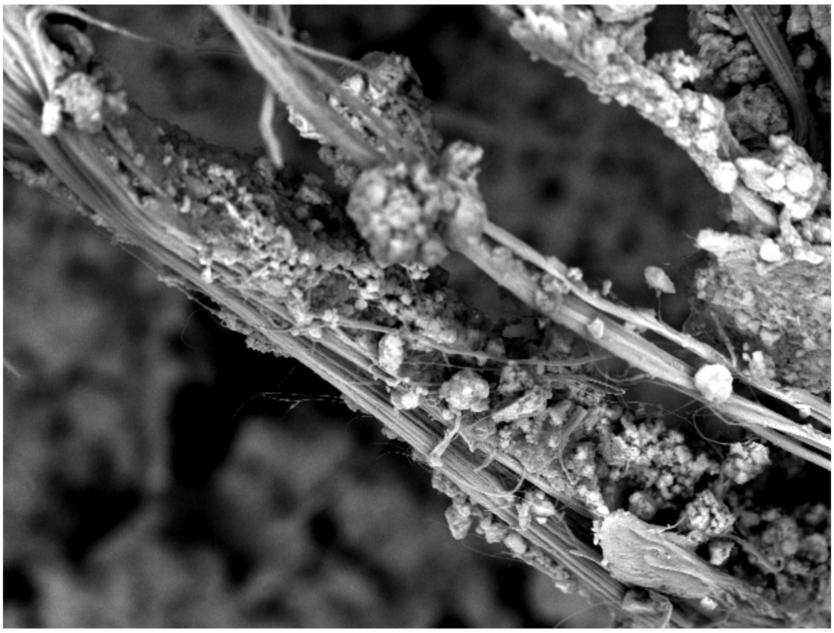
Εικόνα 5.6: Σταθεροποιημένη ίνα αμιάντου. Αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 50-50.

Επίσης στην αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 50-50 είναι πολύ καλά σταθεροποιημένες οι ίνες όπως προκύπτουν από τις Εικόνες 5.5 και 5.6.



Εικόνα 5.7: Σταθεροποιημένη ίνα αμιάντου. Αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 40-60.

Στην Εικόνα 5.7 παρατηρούμε μια ίνα αμιάντου η οποία περιβάλλεται από τσιμέντο και είναι καλά σταθεροποιημένη στο κυρίως σώμα του δοκιμίου.



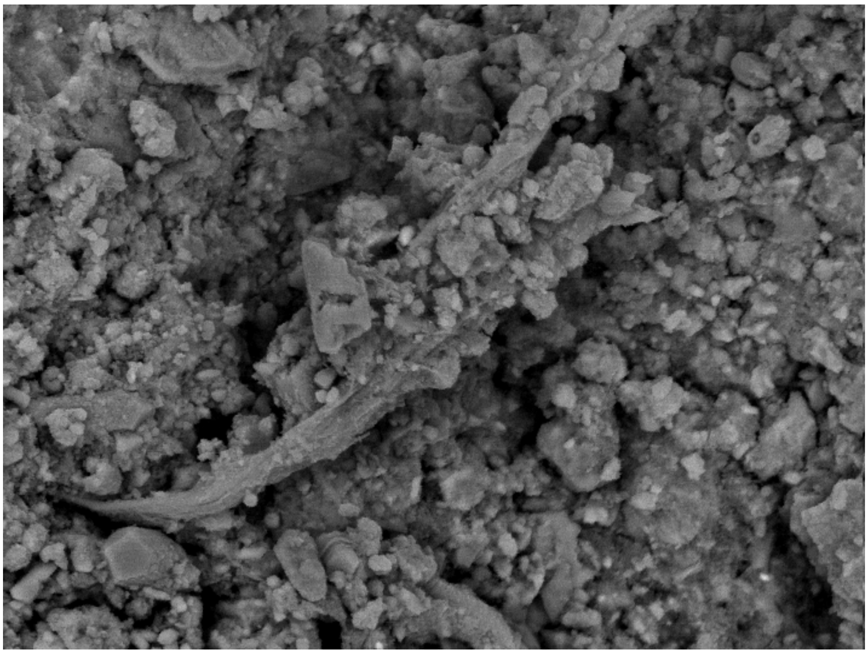
50 μm.

Εικόνα 5.8: Σταθεροποιημένες δέσμες ινών αμιάντου. Αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 30-70.

50 μm.

Εικόνα 5.9: Σταθεροποιημένες δέσμες ινών αμιάντου. Αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 30-70.

Οι Εικόνες 5.8 και 5.9 παρουσιάζουν σταθεροποιημένες ίνες αμιάντου σε δείγματα με τη μικρότερη ποσότητα σε τσιμέντο. Όπως και στις άλλες αναλογίες οι ίνες έχουν σταθεροποιηθεί πολύ καλά.



Εικόνα 5.10: Σταθεροποιημένη ίνα αμιάντου. Χρήση τσιμέντου ταχείας πήξεως. Αναλογία τσιμέντου – αποθέσεων 70-30.

Στην Εικόνα 5.10 διακρίνεται μια καλά σταθεροποιημένη ίνα αμιάντου από τσιμέντο ταχείας πήξεως.

Σύμφωνα με τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου η μέθοδος παρέχει πολύ καλά αποτελέσματα για όλες τις αναλογίες τσιμέντου – αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Οι ίνες παραμένουν σταθεροποιημένες ακόμα και μετά την αστοχία των δοκιμίων που δημιουργήθηκαν. Έτσι, η μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί ως κατάλληλη για επεξεργασία αποβλήτων χρυσοτιλικού αμιάντου και μετέπειτα εναπόθεσή τους σε κάποιο ΧΥΤΑ.

5.6 Εκτίμηση κόστους της μεθόδου Στερεοποίησης – σταθεροποίησης

Γενικά, οι μέθοδοι επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών όπως οι θερμικές και οι χημικές έχει αποδειχθεί ότι δεν είναι αρκετά οικονομικές, λόγω της υψηλής ενέργειας που απαιτείται αλλά και λόγω των ακριβών και επικίνδυνων κατά τα άλλα αντιδραστηρίων.

Στη μέθοδο στερεοποίησης – σταθεροποίησης ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το τσιμέντο. Το κόστος του τσιμέντου ανέρχεται στα 105€/τόνο. Στην παρούσα μελέτη αποδείχθηκε ότι μία αναλογία τσιμέντου – αποβλήτων (30% - 70%) είναι ικανοποιητική για την σωστή σταθεροποίηση των ινών και των βαρέων μετάλλων των αποθέσεων. Έτσι, το κόστος του τσιμέντου, για σταθεροποίηση ενός τόνου αποθέσεων, χρησιμοποιώντας αυτή την αναλογία (30% - 70%) ανέρχεται στα 45€/τόνο. Σε αυτή την τιμή θα πρέπει να προστεθούν φυσικά το κόστος του νερού, οι αμοιβές των εργαζομένων, ο απαιτούμενος μηχανολογικός εξοπλισμός και τα έξοδα μεταφοράς σε ΧΥΤΑ. Στην περίπτωση των ΜΑΒΕ θα μπορούσαμε να αποφύγουμε τα έξοδα μεταφοράς σε περίπτωση μετατροπής των μεταλλείων σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων Αμιάντου (ΧΥΤΑΜ).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η εφαρμογή της τεχνικής στερεοποίησης – σταθεροποίησης παρουσιάζει πολύ καλά αποτελέσματα στην στερεοποίηση των ινών του χρυσοτιλικού αμιάντου αλλά και στην σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων.

Ο χρόνος σκλήρυνσης των σταθεροποιημένων αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου ανέρχεται μεταξύ έξι και δεκαοκτώ ωρών. Αυτό εξαρτάται βέβαια από την ποσότητα των αποθέσεων στο μίγμα. Μεγαλύτερη ποσότητα αποθέσεων συνεπάγεται μεγαλύτερο χρόνο σκλήρυνσης. Αυτό προφανώς οφείλεται στην υδρόφοβη συμπεριφορά του αμιάντου. Με χρήση τσιμέντου ταχείας πήξεως ο χρόνος σκλήρυνσης είναι δεκαπέντε λεπτά.

Τα ποσοστά αύξησης του όγκου των αποβλήτων αμιάντου μετά την σταθεροποίησή τους είναι σχετικά υψηλά και ανέρχονται από 21.93% για την αναλογία με το λιγότερο τσιμέντο έως 55.39% για την αναλογία με το περισσότερο τσιμέντο. Συνεπώς, η εφαρμογή της τεχνικής στερεοποίησης – σταθεροποίησης συμβάλει στην αύξηση του όγκου των αποθέσεων και κατ’ επέκταση του απαιτούμενου χώρου σε ένα ΧΥΤΑ.

Αναλυτικά, από τα αποτελέσματα των δοκιμών σε μονοαξονική θλίψη για την πρώτη σειρά πειραμάτων συμπεραίνεται ότι με την αύξηση της ποσότητας των αποθέσεων οι αντοχές μειώνονται. Για όλες τις αναλογίες όμως είναι ικανοποιητικές για απόθεσή τους σε κάποιο ΧΥΤΑ μετά τις επτά ημέρες. Μόνο για τις δύο τελευταίες αναλογίες τσιμέντου – αποθέσεων (40-60) και (30-70), η αντοχή δεν υπερβαίνει το όριο αντοχής θλίψης σταθεροποιημένων υλικών για απόθεσή τους σε ΧΥΤΑ για την πρώτη μέρα.

Τα δοκίμια μπορούν να συμπεριφερθούν σαν «οπλισμένα» λόγω της ινώδους μορφής του αμιάντου. Επίσης, η αντοχή μπορεί να επηρεαστεί από τον προσανατολισμό της πλειοψηφίας των ινών καθώς και από το μέγεθός τους.

Εξαιτίας της υδρόφοβης συμπεριφοράς του αμιάντου, κατά την παραμονή του μίγματος στις μήτρες παρατηρήθηκε το φαινόμενο να ανέρχεται το νερό στην επιφάνεια των μητρών και εν συνεχεία να αποβάλλεται από αυτές. Αυτό είχε ως συνέπεια να μην υπάρχει η απαιτούμενη ποσότητα νερού για την σωστή ωρίμανσή του τσιμέντου, με αποτέλεσμα τα δοκίμια να έχουν πολύ μικρές αντοχές την πρώτη μέρα.

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών σε μονοαξονική θλίψη για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων διαπιστώνεται ότι αύξηση της ποσότητας των αποθέσεων έχει ως αποτέλεσμα ανάλογη μείωση της αντοχής. Για όλες τις αναλογίες η αντοχή είναι μεγαλύτερη από το όριο αντοχής θλίψης σταθεροποιημένων υλικών για απευθείας απόθεσή τους σε ΧΥΤΑ ακόμα και για την πρώτη μέρα. Χρησιμοποιώντας τις αποθέσεις σε αναλογίες κοκκομετρίας, ανάλογες με αυτές στην περιοχή μελέτης, οι αντοχές των δοκιμίων είναι πιο μεγαλύτερες από αυτές της πρώτης σειράς πειραμάτων. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι υφίσταται μεγαλύτερη ποσότητα λεπτόκοκκου υλικού και άρα μεγαλύτερη ποσότητα ελεύθερων ινών στα δοκίμια.

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών σε μονοαξονική θλίψη για την τρίτη σειρά πειραμάτων, συμπεραίνεται ότι χρησιμοποιώντας τσιμέντο ταχείας πήξεως μπορεί να επιτευχθούν μεγάλες αντοχές πολύ γρήγορα. Στην περίπτωση αυτή το κόστος είναι απαγορευτικό για χρήση του σε περιοχές όπως τα ΜΑΒΕ που θα χρειαζόντουσαν τεράστιες ποσότητες τσιμέντου.

Στις μετρήσεις βαρέων μετάλλων στο επί ξηρού δείγμα των αποθέσεων υπήρχαν αρκετά υψηλές τιμές συγκεντρώσεων νικελίου και χρωμίου. Από τα αποτελέσματα όμως των εκχυλίσεων των αποθέσεων διαπιστώνεται ότι τα δύο αυτά μέταλλα δεν εκχυλίζονται σε μεγάλο βαθμό και η τιμή τους είναι χαμηλότερη από τα όρια που η EPA χαρακτηρίζει ένα απόβλητο ως επικίνδυνο. Πιθανότατα να συμβαίνει λόγω της δυσδιαλυτότητας των ενώσεών των δυο αυτών μετάλλων. Πολύ σημαντικό ρόλο επίσης παίζει και το pH του μέσου εκχύλισης, μιας και τα δυο αυτά μέταλλα είναι πιο ευδιάλυτα σε βασικό pH (το pH εκχύλισης ήταν περίπου 4 βάσει της μεθόδου). Οι τιμές των υπολοίπων βαρέων μετάλλων είναι επίσης πολύ χαμηλές εκτός από αυτή του σιδήρου που είναι όμως κάτω από τα όρια επικινδυνότητας.

Μετά την εφαρμογή της μεθόδου στερεοποίησης – σταθεροποίησης με τσιμέντο, αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου, συμπεραίνεται ότι επιφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην συγκράτηση των βαρέων μετάλλων. Οι τιμές εκχύλισης των σταθεροποιημένων δειγμάτων ανέρχονται σε περίπου μία τάξη μεγέθους κάτω από αυτές των αποθέσεων. Τα σταθεροποιημένα δείγματα μπορούν με τον τρόπο αυτό να χαρακτηριστούν ως μη επικίνδυνα μιας και οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι χαμηλότερες σε σχέση με τα όρια επικινδυνότητας για όλες τις αναλογίες. Έτσι καθίσταται δυνατή η απόθεσή τους σε ΧΥΤΑ.

Βάσει των αποτελεσμάτων του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπιστώνεται ότι η μέθοδος στερεοποίησης – σταθεροποίησης προσφέρει πολύ καλά αποτελέσματα για όλες τις αναλογίες τσιμέντου – αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου. Οι ίνες παραμένουν σταθεροποιημένες ακόμα και μετά την αστοχία των δοκιμίων που δημιουργήθηκαν. Έτσι, η μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί ως κατάλληλη για επεξεργασία αποβλήτων χρυσοτιλικού αμιάντου και μετέπειτα εναπόθεσή τους σε ΧΥΤΑ.

Η μέθοδος στερεοποίησης – σταθεροποίησης δεν μπορεί να χαρακτηριστεί επίσης ως αρκετά ακριβή μιας και το κόστος του τσιμέντου για σταθεροποίηση ενός τόνου αποβλήτου ανέρχεται σε περίπου 50 €.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης προτείνεται η διεξαγωγή νέας σειράς πειραμάτων εκχύλισης σε σταθεροποιημένα δείγματα χρυσοτιλικού αμιάντου της περιοχής των ΜΑΒΕ, με μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης, με πιο ισχυρά μέσα εκχύλισης (π.χ. πιο ισχυρά οξέα από το οξικό οξύ) ή σε διαφορετικές συνθήκες pH και ρυθμού ανάδευσης. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να διαπιστωθεί τόσο η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων από το καθαρό δείγμα αλλά και ο βαθμός σταθεροποίησής τους στο τσιμέντο σε ακραίες συνθήκες.

Επίσης, προτείνεται η δοκιμή στερεοποίησης χρυσοτιλικού αμιάντου μαζί με ιπτάμενη τέφρα ή άλλους ρύπους με ποζολανικές ιδιότητες. Έτσι, παρέχεται η δυνατότητα να διαπιστωθεί αν η μέθοδος έχει επιθυμητά αποτελέσματα για σταθεροποίηση συνδυασμού δύο αποβλήτων. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της ιπτάμενης τέφρας σε βαρέα μέταλλα, προτείνεται σειρά πειραμάτων σταθεροποίησης, χρησιμοποιώντας χρυσοτιλικό αμίαντο, ιπτάμενη τέφρα, ενεργό άνθρακα και τσιμέντο. Με τον τρόπο αυτό παρέχεται η δυνατότητα ελέγχου κατά πόσο ο ενεργός άνθρακας βοηθάει στη σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων.

Επίσης μεγάλο ενδιαφέρον αποκτά η στερεοποίηση των ινών χρυσοτιλικού αμιάντου με γεωπολυμερή, και κατά συνέπεια η παραγωγή πολυμερών από ιπτάμενη ή υπολειμματική τέφρα και η μετέπειτα σταθεροποίηση του αμιάντου.

Τέλος, προτείνεται η δοκιμή σταθεροποίησης αποθέσεων αμιάντου σε αναλογίες τσιμέντου μικρότερες από αυτές της παρούσας μελέτης, καθώς επίσης και η δοκιμή σταθεροποίησης καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου με τσιμέντο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

1. Αλεξίου Σ., 'Σημειώσεις ΤΕΤΥ 248, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών', Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2008
2. Αναστασιάδου Κ., 'Εκτίμηση της τοξικότητας της ευρύτερης περιοχής των ΜΑΒΕ Κοζάνης', Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2004
3. Αναστασιάδου Κ., 'Σταθεροποίηση-στερεοποίηση ρυπασμένων εδαφών', μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2007
4. Αξιώτης Δ., 'Υδροθερμική επεξεργασία αμιάντου', Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2009
5. Απόφαση του συμβουλίου της Ε.Ε. της 19ης Δεκεμβρίου 2002 για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα ΙΙ της οδηγίας 1999/31/ΕΚ, 2003/33/ΕΚ
6. Γιδαράκος Ε., Κ. Αναστασιάδου, Ε. Κουμαντάκης, Ν. Στάππας, Γ. Ντούρος, 'Αξιολόγηση του χώρου του ορυχείου των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ) ως χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων αμιάντου (ΧΥΤΑΜ)', LIFE 03ENV/GR/00214, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2006
7. Γιδαράκος Ε., 'Επικίνδυνα Απόβλητα', Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2006
8. Γιδαράκος Ε., Μ. Αϊβαλιώτη, 'Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους', Εκδόσεις Ζυγός, 2005
9. Γκότσης Α., 'Σύνθετα Υλικά', Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2010
10. Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης Α.Ε., 'Ελληνικό πρότυπο, ΕΛΟΤ, Τσιμέντο-Μέρος 1', 2000
11. Ζαχαράκη Δ., 'Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων', Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2009
12. ΚΕΠΕΚ Μακεδονίας – Θράκης, 'Αμίαντος', Τμήμα υγιεινής και ασφάλειας, 2003

13. Κομνίτσας Κ., 'Τεχνολογίες Προστασίας και Αποκατάστασης Περιβάλλοντος', Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2007
14. Κουμαντάκης Ε., 'Προσδιορισμός αμιάντου στις αποθέσεις των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ) – Εκτίμηση της ρύπανσης', Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2007
15. Οικονομοπουλος Α., Οικονομοπούλου Μ., 'Ρύπανση και έλεγχος ρύπανσης νερών', Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2005
16. Πρατσόλη Σ., 'Εκτίμηση επικινδυνότητας αμιάντου στην περιοχή του πρώην εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε. της Ν. Λαμψάκου Ευβοίας και στην ευρύτερη περιοχή', Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2006
17. Προβιδάκης Κ., 'Σημειώσεις ργαστηρίου αντοχής υλικών, Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μηχανικής', Γενικό τμήμα, Τομέας Μηχανικής, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004
18. Στράτης Ι. Α., Ζαχαριάδης Γ. Α., Θεμελής Δ. Γ., Ανθεμίδης Α. Ν., Οικονόμου Α. Σ., 'Ενόργανη Χημική Ανάλυση', Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 2004
19. Σταθογιάννη Φ., 'Ορυκτολογική εξέταση και δοκιμές εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος της περιοχής Κομνηνών Βερμίου', Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007
20. Τσιλιγκερίδης Ε., 'Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Περοβσκιτών για Εφαρμογές Κυψέλων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου', Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 2008

Ξένη

1. Agamuthu P., Subramaniam C., Mizutani S., Takatsuki H., 'Solidification and stabilization of fly ash from mixed hazardous waste incineration using ordinary Portland cement', Environ. Eng. Sci. 13 (5), pp. 289-296, 2006
2. Anastasiadou K., Axiotis D., Gidarakos E., 'Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions', Laboratory of Toxic and Hazardous Waste Management, Department of Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, 2010

3. Anastasiadou K. & Gidarakos E., 'Strategy for Disposing Asbestos Waste Inside the Area of an Inactive Asbestos Mine', 1st International Conference of Hazardous Waste Management, Chania, Greece, 2008
4. ASTMC109/C 109M-95 (1995) 'Test Method for compressive strength of hydraulic cement mortars', 1995
5. Baron P., 'Measurement of Airborne Fibers: A Review', National Institute for Occupational Safety and Health, Industrial Health 39, 39–50, 2001
6. Boccaccini D.N., Leonelli C., Rivasi M.R., Romagnoli M., Veronesi P., Pellacani G.C., Boccaccini A.R., 'Recycling of Microwave Inertised Asbestos Containing Waste in Refractory Materials', Journal of the European Society 27, 2007
7. Chan Y.M., Agamuthu P., Mahalingam R., 'Solidification and stabilization of asbestos waste from an automobile brake manufacturing facility using cement', Journal of Hazardous Materials B77, 209 – 226, 2000
8. EHS, 'Asbestos Awareness', A module prepared (via ODL, ATSDR, EPA, OSHA) by Oklahoma State University
9. Feric T. , Krstulovic R. , Peric J. & Krolo P. , 'Effect of Chrysotile Asbestos on Cement Hydration', Faculty of Technology, University of Split, Split, Croatia, 1997
10. Gidarakos E., Anastasiadou K., 'Asbestos Waste Management: The situation in Greece', Laboratory of Toxic & Hazardous Waste Management, Technical University of Crete, Greece, 2008
11. Gidarakos E., & Anastasiadou K., 'Asbestos Waste Management: The situation in Greece, 1st International Conference of Hazardous Waste Management', Chania, Greece, 2008
12. Gualtieri A.F., Tartaglia A., 'Thermal decomposition of asbestos and Recycling in Traditional Ceramics', Journal of the European Ceramic Society Vol. 20 No 9, 2000
13. Gulumian M., 'An Update on the Detoxification Processes for Silica Particles and Asbestos Fibers : Successes and Limitations', Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 8:453-483, 2005
14. Habaue S., Hirasa T., Akagi Y., Yamashita K., Kajiwara M., 'Synthesis and Property of Silicone Polymer from Chrysotile Asbestos by Acid-Leaching and

Silylation', Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials Vol. 16 No 2, 2006

15. Haberkornard & BRUKER AXS, 'Introduction to XRD', 1999
16. Heasman L. & Baldwin G., 'The Destruction of Chrysotile Asbestos Using Waste Acids', Waste Management & Research, 215-223, 1986
17. Hyatt M., MacRae N., Nesbitt H., 'Chemical Treatment of Chrysotile Asbestos in Laboratory Solutions', Environmental International, Vol. 7 pp. 215 – 220, 1982
18. International standard ISO 11277:1998, 'Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation, p. 7, figure 1 – Particle size distribution chart
19. Kurudirek M., Aygunand Salih Zeki Erzeneoglu, 'Chemical composition, effective atomic number and electron density study of trommel sieve waste (TSW), Portland cement, lime, pointing and their admixtures with TSW in different proportions', Faculty of Science, Department of Physics, Ataturk University, Erzurum-Turkey, 2010
20. Leonelli C., Veronesi P., Boccaccini D.N., Rivasi M.R., Barbieri L., Andreola F., Lancellotti I., Rabitti D., Pellacani G.C., 'Microwave Thermal Inertisation of Asbestos Containing Waste and its Recycling in Traditional Ceramics', Journal of Hazardous Materials B135, 2006
21. Means J., Smith L., Nehring K., Brauning S., Gavaskar A, Sass B., The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials, Battelle Environmental systems and Technology Division, Columbus, Ohio, Lewis Publishers, 1995
22. Mirick W., 'Method for Treating Asbestos', U.S. patent No 5041277, 1991
23. Morgan I.L, Bostick W.D. In: Gilliam T.M. and Wiles C.C., Editors," Solidification Stabilization of hazardous, radio activate and mixes waste, ASTM STP 1123, American society for testing and materials, Philadelphia, PA, p.133, 1992.
24. Mouret M., E. Ringot and A. Bascoul, 'Image Analysis: A Tool for the Characterisation of Hydration of Cement in Concrete – Metrological Aspects of Magnification on Measurement', Cem. Concr. Compos. 23, 201-211, 2001
25. Nolan P. & Langer M., 'Limitations of the Stanton Hypothesis', 'Health effects in mineral dusts, vol. 28, pp. 309 – 326, 1993

26. Plescia P., Gizzi D., Benedetti S., Camilucci L., Fanizza C., Simone P., Paglietti F., 'Mechanochemical Treatment to Recycling Asbestos Containing Waste', Waste Management Vol. 23 pp. 209 – 218, 2003
27. Roger B., 'Mineralogical Conversion of Asbestos Waste', WO 91/00123, PCT, 1991
28. Roskill Information Services Ltd., 'The economic of asbestos', 6^{th} edition, 1990
29. Sugama T., Sabatini R., Petrakis L., 'Decomposition of Chrysotile Asbestos by Fluorosulfonic Acid', Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37 pp. 79-88, 1998
30. U.S EPA, 'Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites', EPA/542-R-00-010, 2000
31. Watt I.M., 'The Principles and Practice of Electron Microscopy', Cambridge University Press, Cambridge, 1997
32. Zaremba T. & Peszko M., 'Investigation of the Thermal Modification of Asbstos Wastes for Potential Use in Ceramic Formulation', Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 92 pp. 873 - 877, 2008

Internet

1. http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d3d12d8_gr
2. http://www.webmineral.com/data/Chrysotile.shtml
3. http://www.steb.gr/ main/center/asbestos_asbestos_STEB_FIN.pdf
4. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp61-c7 [Agency for Toxic Substances and Disease Registry]
5. www.gcisolutions.com/HWFN0593.htm