

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Π.Μ.Σ: «Γεωτεχνολογία & Περιβάλλον»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΘΕΜΑ:

**ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ
ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ**

ΤΣΙΛΙΓΙΑΝΝΗ ΣΠΥΡΙΔΟΥΛΑ

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Καθ. Κ. Κομνίτσας (επιβλέπων)

Καθ. Δ. Βάμβουκα

Λέκτορας Δ. Πεντάρη

Χανιά, Ιανουάριος 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον» με στόχο την σταθεροποίηση ανόργανων ρύπων σε διάφορες μήτρες και θερμοκρασίες.

Με την ολοκλήρωση της διατριβής θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας.

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κων/νο Κομνίτσα, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, την συνεχή υποστήριξη, καθοδήγηση επιμονή και υπομονή καθώς και για την άψογη συνεργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής Λέκτορα κα. Δ. Πεντάρη για τις συμβουλές της και την καθοδήγησή της σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας καθώς και την Καθηγήτρια κα. Δ. Βάμβουκα. για τις σημαντικές της παρατηρήσεις.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Δήμητρα Ζαχαράκη, Διδάκτορα και μέλος του εργαστηρίου «Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων» που με την πολύτιμη εμπειρία και καθοδήγησή της, βοήθησε καθοριστικά στην εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την συνεχή υποστήριξη και ενθάρρυνση που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών. Τέλος δε θα μπορούσα να παραλείψω τους φίλους που όλο αυτό το διάστημα βοήθησαν με την υπομονή και την πολύτιμη συντροφιά τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση του εδάφους δεν αποτελεί ένα σύγχρονο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η ανθρώπινη δραστηριότητα ανέκαθεν προκαλούσε υποβάθμιση στα οικοσυστήματα σε μικρή ή και μεγάλη κλίμακα. Η αναγνώριση των σημαντικών αρνητικών επιπτώσεων που είναι δυνατόν να προκληθούν από την εδαφική ρύπανση ήταν η αφορμή για την ανάπτυξη διαφόρων τεχνολογιών αποκατάστασης καθώς και μεθόδων ελέγχου της αποτελεσματικότητάς τους.

Οι υπάρχουσες τεχνολογίες αποκατάστασης είναι δυνατόν να ταξινομηθούν σε ξεχωριστές κατηγορίες βάση διάφορων κριτηρίων. Οι χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες μπορούν να διακριθούν με βάση το χώρο εφαρμογής, την επίδραση στον εκάστοτε ανεπιθύμητο ρύπο καθώς και με βάση τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια.

Ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας των μεθόδων αποκατάστασης συνήθως γίνεται με δοκιμές εκχύλισης. Οι δοκιμές εκχύλισης εφαρμόζονται έτσι ώστε να προσομοιάζουν σενάρια εκχύλισης επί τόπου ή για να προσδιορίσουν ειδικές ιδιότητες του υλικού, όπως για παράδειγμα ο βαθμός σταθεροποίησης ενός ρύπου ή η κινητικότητα των ρύπων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον μπορούν να εφαρμοστούν με σκοπό την σύγκριση της αποτελεσματικότητας μιας τεχνικής σταθεροποίησης ή μιας διαδικασίας με μία άλλη, ή για την επιλογή του κατάλληλου ρυθμού εφαρμογής των μέσων σταθεροποίησης.

Στη συγκεκριμένη εργασία μελετάται αρχικά η εκχυλισσιμότητα των ρύπων σε δύο εδάφη (P1 και P2) καθώς και σε σκόνη χαλυβουργίας (SD), τα οποία έχουν τεχνητά ρυπανθεί με βαρέα μέταλλα (Cu, Ni και Zn). Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές εκχύλισης: έκπλυση με απιονισμένο νερό, τοξικότητας TCLP κατά EPA και βιοδιαθεσιμότητας. Στη συνέχεια τα ίδια υλικά, μετά από προσθήκη γυαλιού σε ποσοστά 10% και 30%, υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία, με σκοπό τη σταθεροποίηση των ρύπων και τη μείωση της εκχυλισσιμότητάς τους. Πραγματοποιήθηκαν εκ νέου οι δοκιμές έκπλυσης, τοξικότητας και βιοδιαθεσιμότητας, τα αποτελέσματα των οποίων έδειξαν τη σταθεροποίηση των ρύπων στα υλικά.

ABSTRACT

The pollution of the soil is not a new environmental problem. Human activities always cause degradation on ecosystems in small or large scale. The recognition of the significant negative impacts that may be caused on soils, was the cause for the development of various remediation technologies and control methods of their effectiveness.

The existing remediation technologies can be classified into distinct categories based on various criteria. The technologies can be distinguished by the site of application, the effect on each unwanted pollutant and the reagents used.

The effectiveness of remediation methods is usually determined by leaching tests. These are applied in order to simulate leaching scenarios on site or to identify specific properties of the material, for example the degree of stabilization of a pollutant or mobility of pollutants under certain environmental conditions. Moreover they can be applied in order to compare the effectiveness of a stabilization technique or a process to another, or to select the appropriate rate of means of the stabilization media.

In this study we first examine the extractability of pollutants in both soils (P1 and P2) and steel slag (SD), which have been artificially contaminated with heavy metals (Cu, Ni and Zn). Specifically, various leaching tests were performed: leaching with deionized water, TCLP Toxicity test by EPA and bioavailability test. Then the same materials, after addition of glass in 10% and 30% w/w, were subjected to thermal treatment in order to stabilize and reduce the leachability of pollutants. Leaching, toxicity and bioavailability tests were carried out again and the results showed the sufficient stabilization of pollutants.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iv
ABSTRACT	v
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ.....	10
1.1 Ταξινόμηση των μεθόδων αποκατάστασης.....	11
1.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι.....	13
1.2.1 Φυσικός διαχωρισμός των ρύπων	13
1.2.2 Ηλεκτροκινητική μέθοδος.....	14
1.2.3 Συστήματα υδατοστεγών περιβλημάτων.....	15
1.2.4 Επικάλυψη.....	16
1.2.5 Απομάκρυνση ρύπων με τη μέθοδο BAG.....	16
1.3 Χημικές μέθοδοι.....	16
1.3.1 Δοκιμές εκχύλισης.....	17
Έκπλυση (soil flushing)	18
Εδαφική πλύση (Soil washing)	19
1.3.2 Άντληση εδαφικού αέρα (soil vapor extraction).....	20
1.3.3 Άλλες χημικές μέθοδοι.....	21
1.4 Βιολογικές μέθοδοι	22
1.4.1 Βιοαποκατάσταση	22
1.4.2 Φυτοαποκατάσταση	25
1.5 Θερμικές μέθοδοι	26
1.6 Σταθεροποίηση / στερεοποίηση	30
1.6.1 Μέθοδοι Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης.....	32
1.6.2 Μηχανισμοί Στερεοποίησης/Σταθεροποίησης	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	43
2.1 Γενικά	44
2.2 Όρια Ποιότητας.....	49
2.3 Συμπεριφορά των ιόντων Cu, Ni και Zn στα εδάφη	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	59
3.1 Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών	59

3.1.1 Εδάφη Παλαιόχωρας (P1 και P2).....	59
3.1.2 Σκόνη Χαλυβουργίας (SD).....	61
3.2 Εργαστηριακή Μεθοδολογία.....	63
3.2.1 Δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό	65
3.2.2 Δοκιμή τοξικότητας TCLP	68
3.2.3 Δοκιμή Βιοδιαθεσιμότητας	70
3.2.4 Υαλοποίηση.....	71
3.2.5 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης.....	72
3.2.6 Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Μετάλλων	73
3.2.7 Ανάλυση περίθλασης ακτίνων-X (XRD)	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	77
4.1 Δοκιμή Έκπλυσης.....	77
4.2 Δοκιμή Τοξικότητας.....	80
4.3 Δοκιμή Βιοδιαθεσιμότητας	83
4.4 Υαλοποίηση.....	87
4.4.1 Δοκιμή έκπλυσης μετά από θερμική επεξεργασία των δειγμάτων	87
4.4.2 Δοκιμή τοξικότητας TCLP μετά από θερμική επεξεργασία των δειγμάτων ..	88
4.4.3 Δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας μετά από θερμική επεξεργασία των δειγμάτων...	89
4.5 Ορυκτολογικές αναλύσεις.....	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	95
5.1 Συμπεράσματα	95
5.2 Προτάσεις	97
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	98
Διεθνείς αναφορές	98
Ελληνικές αναφορές.....	102
Ιστότοποι	103

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση του εδάφους δεν αποτελεί ένα σύγχρονο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η ανθρώπινη δραστηριότητα ανέκαθεν προκαλούσε υποβάθμιση στο βιοτικό επίπεδο σε μικρή ή και μεγάλη κλίμακα. Η αναγνώριση των σημαντικών αρνητικών επιπτώσεων που είναι δυνατόν να προκληθούν από την εδαφική ρύπανση ήταν η αφορμή για την ανάπτυξη διαφόρων τεχνολογιών αποκατάστασης.

Η Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση (Σ/Σ) αποτελεί μια βέλτιστη διαθέσιμη τεχνολογία για την κατεργασία εδαφών και των ιλύων που ρυπαίνονται με βαρέα μέταλλα. Στοχεύει στη μείωση της εκχυλισιμότητας των ρύπων από το ρυπασμένο έδαφος και επομένως στην παρεμπόδιση της μετανάστευσής τους στο περιβάλλον. Στην παρούσα εργασία μελετάται η συμπεριφορά δυο εδαφών (P1 και P2) και σκόνης χαλυβουργίας (SD), τα οποία έχουν ρυπανθεί με βαρέα μέταλλα (Cu, Ni και Zn). Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές έκπλυσης, τοξικότητας TCLP κατά EPA και βιοδιαθεσιμότητας κατά Tessier, τόσο στα ρυπασμένα εδάφη όσο και σε μίγματα εδαφών με γυαλί, τα οποία θερμάνθηκαν στους 600, 800 και στους 1000°C.

Στο 1^ο Κεφάλαιο της παρούσας εργασίας αναφέρονται οι μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών. Παρουσιάζονται τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους καθώς και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους. Πιο αναλυτικά αναφέρονται οι ακόλουθες μέθοδοι αποκατάστασης: φυσικοχημικές, βιολογικές, μέθοδοι σταθεροποίησης/στερεοποίησης και θερμικές.

Στο 2^ο Κεφάλαιο παρέχονται πληροφορίες για τα βαρέα μέταλλα (Cu, Ni, και Zn) τα οποία περιέχονται στα εδάφη και τη σκόνη χαλυβουργίας που χρησιμοποιήθηκαν. Περιγράφονται οι χρήσεις τους, πως απαντώνται στο περιβάλλον, καθώς και η συμπεριφορά τους στα εδαφικά συστήματα.

Στο 3^ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Αφού χαρακτηρίστηκαν οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται οι δοκιμές έκπλυσης, τοξικότητας, βιοδιαθεσιμότητας καθώς και η διαδικασία υαλοποίησης. Με τη ανάλυση περίθλασης ακτίνων-X (XRD) εξήχθησαν πληροφορίες όσον αφορά το σχηματισμό νέων κρυσταλλικών φάσεων μετά την υαλοποίηση.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στο 4^ο Κεφάλαιο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης με απιονισμένο νερό, τοξικότητας και βιοδιαθεσιμότητας παρατηρείται αρκετά μεγάλη εκχυλισιμότητα των ρύπων και για τα τρία υλικά. Η διαφοροποίηση των ποσοστών εκχύλισης για κάθε υλικό οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως ο χρόνος παραμονής του εκχυλιστικού διαλύματος, το pH των εκχυλιστικών διαλυμάτων καθώς και η αναλογία στερεού – υγρού. Με τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες επιτυγχάνεται σταθεροποίηση των ρύπων στα υλικά και σαφώς μικρότερη εκχυλισιμότητα των ρύπων.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι η θερμική επεξεργασία των ρυπασμένων εδαφών αποτελεί μια μέθοδο σταθεροποίησης των ανόργανων ρύπων με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στην τελευταία ενότητα της εργασίας παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα και κάποιες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΛΑΦΩΝ

Στο παρόν κεφάλαιο θα προσδιοριστούν οι γνωστές μέχρι σήμερα μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους καθώς και τα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα της κάθε μεθόδου. Αναπτύσσονται οι ακόλουθες μέθοδοι αποκατάστασης: φυσικοχημικές, βιολογικές, μέθοδοι σταθεροποίησης/ στερεοποίησης και θερμικές.

Τα ρυπασμένα εδάφη μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων όπως και μεγάλη περιβαλλοντική επιβάρυνση (Κομνίτσας, 2007). Τα κύρια αίτια που μπορούν να προκαλέσουν τη ρύπανση του γεωπεριβάλλοντος είναι είτε φυσικές διεργασίες (π.χ. διάλυση αλάτων κατά τη διήθηση των υπογείων υδάτων μέσω πετρωμάτων) είτε ανθρώπινες ενέργειες που σχετίζονται με τη διάθεση αποβλήτων όπως βιομηχανικά υγρά απόβλητα και ιλύες, στερεά και υγρά παραπροϊόντα εκμετάλλευσης ορυκτών πόρων και απόβλητα κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970 έγινε η πρώτη προσπάθεια για να θεσπιστούν νόμοι όσον αφορά την τελική διάθεση των ραδιενεργών καταλοίπων των πυρηνικών σταθμών. Έγινε η διερεύνηση για την ασφαλή τους αποθήκευση σε υπόγειους θαλάμους σε μεγάλο βάθος μελετώντας την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων που αναπτύσσονται κατά τη διάσπαση των ραδιενεργών ουσιών αλλά και τη δυνατότητα διαφυγών τους προς τα υπόγεια νερά. Οι πρώτες νομοθετικές πρωτοβουλίες που ξεκίνησαν από την Αμερική κατέληξαν στα εξής:

Επιβλήθηκαν αυστηροί νόμοι στις μεθόδους αποθήκευσης αποβλήτων με την απαίτηση κατασκευής διπλής επένδυσης στον πυθμένα χώρων διάθεσης ειδικών συστημάτων συλλογής των στραγγισμάτων και ανίχνευσης πιθανών διαφυγών. Οι περιορισμοί αυτοί ενσωματώθηκαν στην πράξη RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) που είχε θεσπιστεί από το 1976. Θεσπίστηκαν προδιαγραφές για την κατασκευή των χώρων απόθεσης αποβλήτων γεγονός που είχε σαν συνέπεια την ανάπτυξη της σχετικής τεχνολογίας. Για πρώτη φορά στην ιστορία η ανάπτυξη της τεχνολογίας ακολούθησε τη θέσπιση των σχετικών νόμων ενώ γενικώς συμβαίνει το αντίθετο.

Το 1980, θεσπίστηκε από το Κογκρέσο η νομοθετική πράξη CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act) με την οποία δημιουργήθηκε ένα ειδικό ταμείο (Superfund) για την χρηματοδότηση έργων απορρύπανσης περιοχών, στις οποίες οι υπεύθυνοι της ρύπανσης είτε ήταν άγνωστοι είτε βρισκόταν σε αδυναμία να αναλάβουν το κόστος των απαιτούμενων έργων αποκατάστασης. Τα τελευταία 20 χρόνια το ταμείο αυτό χρηματοδότησε πολλά έργα απορρύπανσης στις ΗΠΑ, ενώ στα πλαίσια των σχετικών δραστηριοτήτων αναπτύχθηκαν νέες τεχνολογίες απορρύπανσης των εδαφών και υπόγειων υδροφόρων. Η Ευρωπαϊκή πρακτική ακολούθησε αντίστοιχη ανάπτυξη με την Αμερικάνικη, όσον αφορά την επιβολή νομοθετικών περιορισμών στα επί μέρους θέματα προστασίας του γεωπεριβάλλοντος από τη ρύπανση, με τη θέσπιση κατά την τελευταία εικοσαετία πληθώρας Οδηγιών που ισχύουν στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν ακόμα ελλείψεις στη ρύθμιση ζητημάτων χαρακτηρισμού και αποκατάστασης περιοχών που έχουν ρυπανθεί.

Στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να αναπτύσσεται περιβαλλοντική ευαισθησία σε θέματα προστασίας του εδάφους και των υπόγειων υδροφορέων από τη ρύπανση, η οποία εκφράζεται με τον σχεδιασμό των νέων χώρων απόθεσης αστικών απορριμμάτων (χωματερών) αλλά και την απορρύπανση υφιστάμενων ρυπασμένων περιοχών.

Συνοψίζοντας, η ραγδαία ανάπτυξη τεχνολογιών αποκατάστασης οφείλεται κυρίως στη θέσπιση αυστηρών περιοριστικών κανόνων στους τρόπους αποθήκευσης και διάθεσης των αποβλήτων στο έδαφος και τα υπόγεια νερά. Η θέσπιση των κανόνων αυτών απαίτησε έρευνες που είχαν σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης των σχετικών φαινομένων, καθώς και μιας σειράς τεχνολογιών προστασίας από τη ρύπανση, περιορισμού της επέκτασης της ρύπανσης αλλά και απορρύπανσης εδαφών και υδροφορέων (Καββαδάς και Πανταζίδου, 2007).

1.1 Ταξινόμηση των μεθόδων αποκατάστασης

Ως επικίνδυνα απόβλητα, τα οποία όταν ταφούν ή διατεθούν στο έδαφος, προκαλούν εκτεταμένη περιβαλλοντική επιβάρυνση θεωρούνται αυτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα και ενώσεις τους, αμιάντο ή άλλα επικίνδυνα ορυκτά, ραδιενεργά συστατικά και επικίνδυνες οργανικές χημικές ενώσεις, πετρέλαια ή πίσσες καθώς και ουσίες που χαρακτηρίζονται από μεγάλη αναφλεξιμότητα

Οι μεγαλύτερες εκτάσεις ρυπασμένων εδαφών ή εδαφών που χαρακτηρίζονται από υψηλή πιθανότητα ρύπανσης βρίσκονται κυρίως σε περιοχές διάθεσης επικίνδυνων στερεών αποβλήτων, σε μεταλλευτικές, μεταλλουργικές και χημικές βιομηχανίες, σε χυτήρια, χώρους απόθεσης και επεξεργασίας σκραπ, σε βιομηχανίες δέρματος, διυλιστήρια και περιοχές απόθεσης υγρών καυσίμων, σε φαρμακευτικές επιχειρήσεις καθώς και λιμάνια, σιδηροδρομικούς σταθμούς και στρατιωτικές εγκαταστάσεις.

Οι υπάρχουσες τεχνολογίες αποκατάστασης είναι δυνατόν να ταξινομηθούν σε ξεχωριστές κατηγορίες βάση διάφορων κριτηρίων. Μπορούν να διακριθούν με βάση το χώρο εφαρμογής τους σε επί τόπου επεξεργασίας των ρυπασμένων εδαφών (*in situ*), επεξεργασίας των ρυπασμένων εδαφών εντός της ευρύτερης ρυπασμένης περιοχής (π.χ. σε κατάλληλες εγκαταστάσεις της μονάδας από την οποία προκλήθηκε η ρύπανση) καθώς και επεξεργασίας των ρυπασμένων εδαφών εκτός της ρυπασμένης περιοχής (*ex situ*).

Η επί τόπου επεξεργασία των ρυπασμένων εδαφών δεν περιλαμβάνει εκσκαφή και μεταφορά του εδάφους, αλλά επί τόπου εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων, με σκοπό την εξαγωγή, αδρανοποίηση ή σταθεροποίηση των ρύπων. Οι μέθοδοι αποκατάστασης οι οποίες εφαρμόζονται εντός ή εκτός της ρυπασμένης περιοχής, περιλαμβάνουν εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους και μεταφορά του στη μονάδα επεξεργασίας. Μετά την επεξεργασία του και εφόσον πληρούνται οι κατάλληλες προϋποθέσεις το καθαρό πλέον έδαφος μπορεί να τοποθετηθεί στην αρχική του θέση.

Οι μέθοδοι αποκατάστασης, με βάση την επίδραση στον εκάστοτε ανεπιθύμητο ρύπο μπορεί περιλαμβάνουν την πλήρη καταστροφή του (π.χ. βιοαποικοδόμηση), την απομάκρυνσή του από το ρυπασμένο πεδίο (π.χ. τεχνολογία άντλησης εδαφικού αέρα), τη δέσμευσή του (π.χ. φυτοεξυγίανση) ή απλά τον περιορισμό του (π.χ. ενεργοί αντιδρώντες τοίχοι) (Γιδαράκος, Αίβαλιώτη, 2005).

Οι μέθοδοι αποκατάστασης, με βάση τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια, ταξινομούνται ως φυσικοχημικές, βιολογικές, σταθεροποίησης-στερεοποίησης και θερμικές.

Σημαντικός παράγοντας για την επιλογή και τον τρόπο αποτελεί η μακροπρόθεσμη αποτελεσματικότητά τους. Για την επιλογή της μεθόδου αποκατάστασης που θα εφαρμοσθεί πρέπει να ληφθούν υπ' όψη και άλλοι παράγοντες όπως η διάρκεια του σταδίου εφαρμογής της προτεινόμενης μεθόδου, ο χρόνος, μετά την εφαρμογή της που θα αποκτήσει η μέθοδος τη μέγιστη αποτελεσματικότητα, η πιθανότητα μείωσης της αποτελεσματικότητας και σε ποιο βαθμό, το μέγεθος της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης σε περίπτωση μη επαρκούς

απομάκρυνσης του ρύπου καθώς και τα προβλήματα που μπορεί να προκαλέσει η εναπόθεση των ρυπαντών σε κάποια άλλη περιοχή (Κομνίτσας, 2005).

1.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι

Παρατίθενται οι κυριότερες φυσικοχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους που δεν ανήκουν στην κατηγορία.

1.2.1 Φυσικός διαχωρισμός των ρύπων

Ως φυσικές μέθοδοι αποκατάστασης χαρακτηρίζονται αυτές που δεν επιφέρουν αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων που έχουν συσσωρευτεί στο έδαφος. Ο μηχανικός /φυσικός διαχωρισμός των ρύπων στοχεύει στο διαχωρισμό του μη ρυπασμένου κλάσματος του εδάφους, από το κλάσμα το οποίο περιέχει τις φάσεις με τους στερεούς ή υγρούς ρύπους. Μπορεί να είναι από απλές μηχανικές μέθοδοι, όπως εξαγωγή και εναπόθεση του ρυπασμένου εδάφους μέχρι διεργασίες που βασίζονται στην εφαρμογή ημιπερατών ή περατών φραγμάτων (www.prosodol.gr) .

Οι μέθοδοι φυσικού διαχωρισμού των ρύπων, εκμεταλλεύονται διάφορες ιδιότητες των εδαφικών κλασμάτων, όπως τη διαφορά του μεγέθους των κόκκων, τη διαφορά στην ταχύτητα καθίζησης σε κατάλληλο υγρό ή αέριο μέσο και τη διαφορά ως προς τις μαγνητικές ιδιότητες των κόκκων του καθαρού και του ρυπασμένου εδάφους .

Πλεονεκτούν ως προς το ότι παρέχουν τη δυνατότητα άμεσης διάθεσης ή απομάκρυνσης διάφορων ρύπων. Κύριος περιορισμός εφαρμογής της μεθόδου είναι η παρουσία στα ρυπασμένα εδάφη μεγάλων ποσοτήτων αργιλικών ή οργανικών υλικών με αποτέλεσμα να παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων τα οποία πρέπει να υποστούν περαιτέρω διαχείριση ενώ και το κόστος τους για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές είναι σχετικά υψηλό. Οι φυσικές μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών μπορούν να διακριθούν σε:

α) Μεθόδους εκτός πεδίου, οι οποίες απαιτούν την εξαγωγή και μεταφορά του εδάφους προς καθαρισμό σε μονάδα επεξεργασίας. Σε αυτές τις μεθόδους περιλαμβάνεται ο μηχανικός διαχωρισμός και η εξαγωγή και αποθήκευση του ρυπασμένου εδάφους για περαιτέρω επεξεργασία.

Ο μηχανικός διαχωρισμός είναι μια διεργασία κατά την οποία τα ρυπασμένα τμήματα του εδάφους διαχωρίζονται και απομακρύνονται. Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές διαχωρισμού

είναι: βαρυτικός διαχωρισμός (εκμεταλλεύεται τη διαφορά πυκνότητας κλασμάτων εδάφους), επεξεργασία σε κυκλώνες, κοσκίνηση και μαγνητικός διαχωρισμός.

Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το ότι επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του όγκου του ρυπασμένου εδάφους ενώ μειονεκτήματα αποτελούν το ότι δεν εφαρμόζεται σε περίπτωση ομοιογενούς διασποράς των ρύπων στο έδαφος, είναι αναποτελεσματική για ορισμένους τύπους εδάφους (π.χ. αργιλικά) ενώ το ρυπασμένο κλάσμα εδάφους πρέπει να καθαριστεί με κάποια άλλη μέθοδο

Η εξαγωγή και αποθήκευση του ρυπασμένου εδάφους περιλαμβάνει εξαγωγή της επιβαρυμένης επιφάνειας με μηχανικούς εκσκαφείς και αποθήκευση σε κατάλληλη τοποθεσία για περαιτέρω καθαρισμό με κατάλληλη μέθοδο (π.χ. βιοδιάσπαση). Ο χώρος αποθήκευσης πρέπει να προφυλάσσεται για να αποφευχθεί η διάβρωση.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η γρήγορη εφαρμογή, το ότι δεν χρειάζεται εξειδικευμένος εξοπλισμός ή προσωπικό και μπορεί να εφαρμοστεί ως μέτρο επείγουσας ανάγκης. Μειονεκτήματα αποτελούν το ότι με απλά σκαπτικά μηχανήματα, η εκσκαφή μπορεί να φτάσει σε βάθος μόνο 3 μέτρων περίπου και για μικρής κλίμακας εφαρμογή το κόστος μπορεί να είναι αναλογικά μεγάλο (www.prosodol.gr).

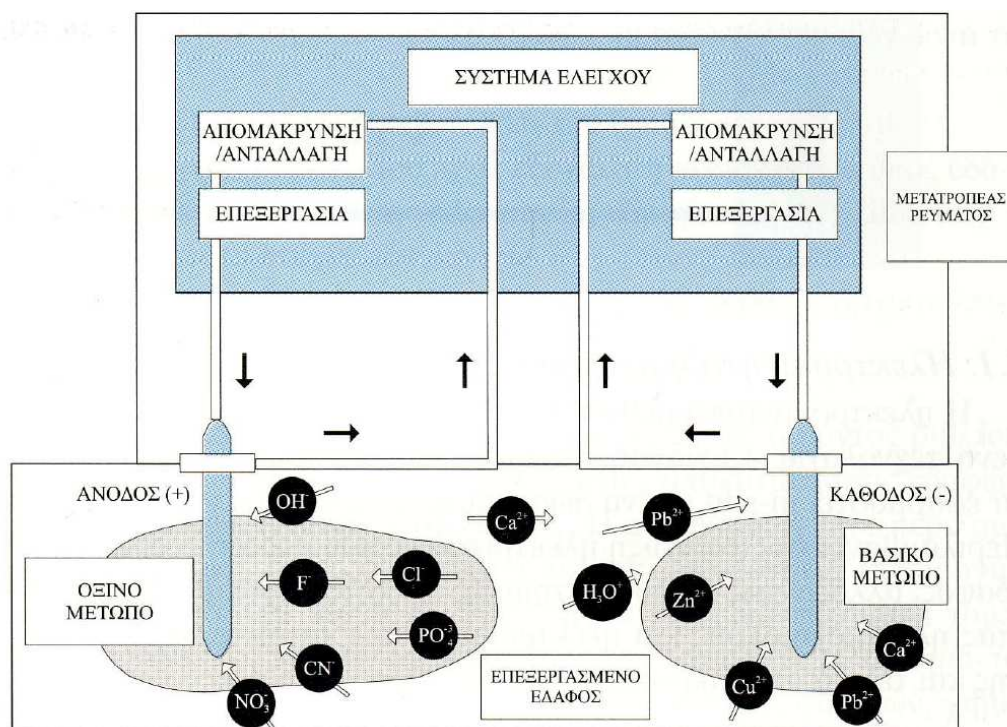
β) Μεθόδους πεδίου, που μπορούν να εφαρμοστούν επί τόπου, χωρίς τη μεταφορά του εδάφους όπως η ηλεκτροκινητική μέθοδος και τα συστήματα υδατοστεγών περιβλημάτων.

1.2.2 Ηλεκτροκινητική μέθοδος

Η μέθοδος βασίζεται στην απομάκρυνση των ρύπων υπό την επίδραση κατάλληλα εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Τα στοιχεία προς απομάκρυνση πρέπει να έχουν μόνιμο ηλεκτρικό φορτίο και συνεπώς η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη μόνο για την απομάκρυνση πολικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων. Κατά την εφαρμογή της, εισάγονται ηλεκτρόδια στο έδαφος (Σχήμα 1.1) και εφαρμόζεται χαμηλή τάση συνεχούς ρεύματος, με στόχο την δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου. Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού αυτού πεδίου τα φορτισμένα είδη του εδάφους κινητοποιούνται, με αποτέλεσμα τα υπάρχοντα ιόντα και το νερό να κινούνται προς τα κατάλληλα ηλεκτρόδια (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

Αποτελεί την μόνη μέθοδο πεδίου για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και μπορεί να εφαρμοστεί για διάφορα μέταλλα. Επιπλέον επιτυγχάνεται απομάκρυνση του ρύπου και όχι απλή ακινητοποίηση καθώς και η διαλυτοποίηση των υπάρχοντων ρύπων γίνεται χωρίς τη χρήση οξέων, εκμεταλλευόμενοι τη μείωση του pH. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί

το γεγονός ότι η μέθοδος βρίσκεται σε εξέλιξη και η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται από πολλές παραμέτρους (π.χ ομοιογένεια του εδάφους). Επιπλέον το κόστος εφαρμογής σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αρκετά υψηλό.



Σχήμα 1-1: Γραφική απεικόνιση της ηλεκτροκινητικής μεθόδου αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών [Πηγή: Γιδάρκος και Αιβαλιώτη, 2005].

1.2.3 Συστήματα υδατοστεγών περιβλημάτων

Πρόκειται για συστήματα «φραγμάτων» κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, τα οποία τοποθετούνται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Ο κυριότερος ρόλος των φραγμάτων είναι η παρεμπόδιση της εξάπλωσης των ρύπων από τη ρυπασμένη εστία. Η παρουσία κατάλληλων χημικών υποστρωμάτων επιτρέπει τη μετατροπή των ρύπων σε μη τοξικές μορφές, φιλικές προς το περιβάλλον.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν το ότι είναι εφαρμόσιμη για οργανική και ανόργανη ρύπανση και έχει άμεσα αποτελέσματα. Μειονεκτήματα αποτελούν το ότι η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από τη δραστηριότητα των υποστρωμάτων (με αποτέλεσμα την συχνή παρακολούθηση), οι φυσικές – μηχανικές βλάβες μειώνουν την απόδοση καθώς και η ροή των υπογείων υδάτων πρέπει να είναι καλά προσδιορισμένη (www.prosodol.gr).

1.2.4 Επικάλυψη

Είναι μία φυσική μέθοδος βασισμένη στην επικάλυψη μιας ρυπασμένης περιοχής ώστε να αποφευχθεί η διασπορά τοξικών ουσιών στο περιβάλλον μέσω της βροχής ή του αέρα. Οι επιστρώσεις αποτελούνται από συνδυασμούς υλικών, π.χ. συνθετικές ίνες, πηλός, τσιμέντο. Η κατασκευή γίνεται σε 4 επίπεδα:

- Προστατευτικό στρώμα με αναπτυσσόμενα φυτά για τη μείωση της επιφανειακής διάβρωσης.
- Λεκάνη αποστράγγισης, όπου περισυλλέγεται το νερό που διαπερνά το προστατευτικό στρώμα.
- Μη περατό φράγμα για την προστασία από νερά.
- Στρώμα βάσης, κατασκευασμένο από επιλεγμένα υλικά με κατάλληλη κοκκομετρία και μηχανικές ιδιότητες.

Εφαρμόζεται συνήθως όταν το ρυπασμένο έδαφος παραμένει στην τοποθεσία ρύπανσης και η υπόγεια ρύπανση είναι πολύ εκτενής και είναι αδύνατη η εξαγωγή και απομάκρυνση του επιβαρυσμένου εδάφους. Μπορεί να εφαρμοσθεί και σε περιπτώσεις όπου οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ρυπαντών δεν ευνοούν χρήση άλλων μεθόδων.

1.2.5 Απομάκρυνση ρύπων με τη μέθοδο BAG

Η μέθοδος BAG βασίζεται στις ιοντοεναλλακτικές και ροφητικές ιδιότητες αργιλοπηριτικών υλικών (ζεόλιθοι). Είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση ή την ακινητοποίηση βαρέων μετάλλων, ραδιοϊσοτόπων και ορισμένων οργανικών ενώσεων. Φυσικοί ή συνθετικοί ζεόλιθοι τοποθετούνται στο έδαφος και κατακρατούν τα βαρέα μέταλλα μέσω ρόφησης και ιοντοεναλλαγής.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι τα υλικά που έρχονται σε επαφή με το έδαφος είναι φιλικά προς το περιβάλλον και η ρόφηση των βαρέων μετάλλων μπορεί να είναι επιλεκτική. Μειονεκτήματα είναι το ότι περιορίζεται η ροφητική ικανότητα του υλικού λόγω της μορφοποίησης του σε μπρικέτα και είναι αναγκαίο να διατηρείται η υγρασία του εδάφους στα επιθυμητά επίπεδα κατά τη διάρκεια της διεργασίας (www.prosodol.gr).

1.3 Χημικές μέθοδοι

Οι χημικές μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών σκοπεύουν στην αποδόμηση των συσσωρευμένων ρύπων ή σε τροποποίηση των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων ώστε να μειωθεί η τοξικότητά τους.

Χημικές μέθοδοι μπορεί να αναπτυχθούν με βάση τις εξής χημικές διεργασίες: οξείδωση & αναγωγή, εξαγωγή, σχηματισμός και καθίζηση δυσδιάλυτων ενώσεων και σταθεροποίηση του pH.

Τα βασικά πλεονεκτήματα των χημικών μεθόδων είναι το μεγάλο φάσμα εφαρμογής τους, η υψηλή αποτελεσματικότητα και η εξειδίκευση εφαρμογών για συγκεκριμένους ρύπους. Τα μειονεκτήματά τους αφορούν κυρίως στο κόστος, την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων καθώς και τα προβλήματα στον έλεγχο των διεργασιών (www.prosodol.gr).

1.3.1 Δοκιμές εκχύλισης

Όταν τα ρυπασμένα εδάφη έλθουν σε επαφή με το επιφανειακό ή υπόγειο νερό προκαλείται διαλυτοποίηση συστατικών σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό. Ο βαθμός και ο ρυθμός διαλυτοποίησης των συστατικών του ρυπασμένου εδάφους εξαρτάται από έναν αριθμό φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων. Η διαδικασία της διαλυτοποίησης των στοιχείων ονομάζεται εκχύλιση, το μέσο στο οποίο εκχυλίζονται οι ρύποι (συνήθως νερό ή υδατικό διάλυμα) ονομάζεται εκχυλιστικό μέσο, το ρυπασμένο νερό που περνά από το στερεό υλικό ονομάζεται εκχύλισμα και η ικανότητα οποιουδήποτε στερεού υλικού να εκχυλίζεται ονομάζεται εκχυλισιμότητα. Οι κύριοι φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση είναι ο χρόνος επαφής, η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, το μέγεθος των κόκκων, το πορώδες και η διαπερατότητα του στερεού υλικού. Οι κύριοι χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση είναι το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η παρουσία ανόργανων ή οργανικών συμπλοκοποιητικών μέσων στο εκχυλιστικό μέσο και η μορφή των ρύπων στο στερεό υλικό (Van der Sloot κ.ά., 1997).

Οι δοκιμές εκχύλισης συχνά εφαρμόζονται έτσι ώστε να προσομοιάζουν σενάρια εκχύλισης επί τόπου ή για να προσδιορίσουν ειδικές ιδιότητες του υλικού, όπως για παράδειγμα η κινητικότητα των ρύπων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος, η αποδέσμευση συστατικών που σχετίζονται με την γονιμότητα του εδάφους (διαθεσιμότητα θρεπτικών) κ.λπ. Δοκιμές εκχύλισης έχουν αναπτυχθεί διεθνώς, που αφορούν διάφορους τύπους υλικών καθώς επίσης τα σενάρια διαχείρισής τους και τις συνθήκες έκθεσης. Υπάρχει επίσης ένας αριθμός παραμέτρων που μπορεί να επηρεάσει την εκχυλισιμότητα των ρύπων, οι οποίες λαμβάνονται υπόψη όταν σχεδιάζεται και υλοποιείται μια δοκιμή.

Οι πιο σημαντικές παράμετροι είναι οι ακόλουθες:

- Τύπος του εκχυλιστικού μέσου. Χρησιμοποιούνται διάφορα διαλύματα όπως για παράδειγμα απιονισμένο νερό, οξικό οξύ, νιτρικό οξύ, συνθετική όξινη βροχή, κ.λπ.
- pH του εκχυλιστικού μέσου. Σε πολλές δοκιμές εκχύλισης, το pH δεν ελέγχεται και έτσι η τελική τιμή του καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του υλικού που υπόκειται σε εκχύλιση. Σε άλλες δοκιμές, χρησιμοποιείται ρυθμιστικό διάλυμα ή διαλύματα οξέων ή βάσεων για τη διατήρηση του pH σε μία συγκεκριμένη τιμή.
- Αναλογία υγρού προς στερεό (L/S). Είναι ο όγκος του εκχυλιστικού μέσου (L) ο οποίος είναι σε επαφή με τη συγκεκριμένη ποσότητα υλικού, προς την ξηρή μάζα (S) του υλικού πριν από την εκχύλιση. Οι πιο κοινές αναλογίες L/S είναι 10 ή 20 L/kg.
- Μέγεθος κόκκων του υλικού. Αν το υλικό είναι λεπτομερές τότε παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφάνεια η οποία είναι διαθέσιμη για εκχύλιση και επομένως χαρακτηρίζεται από υψηλότερους ρυθμούς διαλυτοποίησης ρύπων.
- Χρόνος επαφής. Όταν η διαλυτοποίηση των συστατικών εξαρτάται από την κινητική, τότε ο χρόνος επαφής επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα της εκχύλισης.
- Θερμοκρασία
- Ρυθμός ανάδευσης

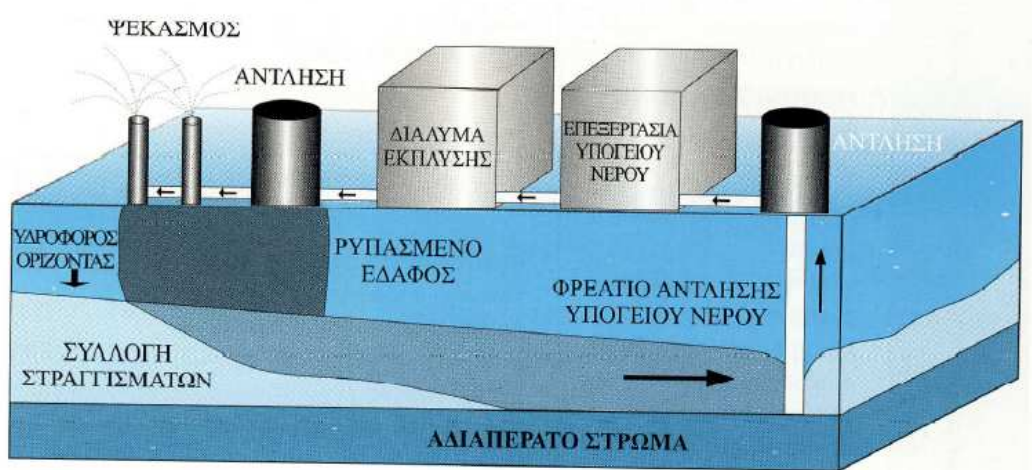
Έκπλυση (soil flushing)

Η εδαφική έκπλυση αποτελεί μια καινοτόμο, εκτός πεδίου, τεχνολογία επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών, η οποία περιλαμβάνει την εισαγωγή ενός υδατικού διαλύματος μέσα στην υφιστάμενη ζώνη ρύπανσης, με στόχο την μεταφορά των ρύπων στο χρησιμοποιούμενο διάλυμα και τη μετέπειτα απομάκρυνσή τους με την άντληση του ρυπασμένου πλέον διαλύματος.

Κύριος στόχος είναι η μεταφορά των ρύπων από το έδαφος σε υδατική φάση, η οποία είναι δυνατόν να συλλεχθεί και να επεξεργαστεί κατάλληλα. Η χρησιμοποιούμενη υγρή φάση μπορεί να περιέχει οργανικές ενώσεις, οξέα, βάσεις, διαλύτες ή και καθαρό νερό με στόχο την αύξηση της κινητικότητας και της διαλυτότητας των υφιστάμενων εδαφικών ρύπων (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

Το χρησιμοποιούμενο διάλυμα διατίθεται από την επιφάνεια του εδάφους και στη συνέχεια διηθείται μέσα σε αυτό, δεσμεύοντας ή παρασύροντας μαζί του τους υφιστάμενους ρύπους. Μόλις φτάσει στον υδροφορέα παρασύρεται με το υπόγειο νερό, ελεγχόμενα, προς το φρεάτιο άντλησης, από όπου συλλέγεται και μεταφέρεται στην επιφάνεια για επεξεργασία ή επανακυκλοφορία στο έδαφος (Σχήμα 1.2)

Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι είναι αποτελεσματική και γρήγορη μέθοδος καθαρισμού εδαφών με υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Μειονεκτήματα αποτελούν το υψηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας της μονάδας καθαρισμού, η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων στερεών και υγρών αποβλήτων τα οποία χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία. Επιπλέον με την αφαίρεση εδάφους από την ρυπασμένη περιοχή, το δευτερογενώς επεξεργασμένο υλικό είναι κατάλληλο μόνο σαν κατασκευαστικό υλικό.



Σχήμα 1-2: Σύστημα εδαφικής έκπλυσης με ψεκασμό [Πηγή: www.frtr.gov]

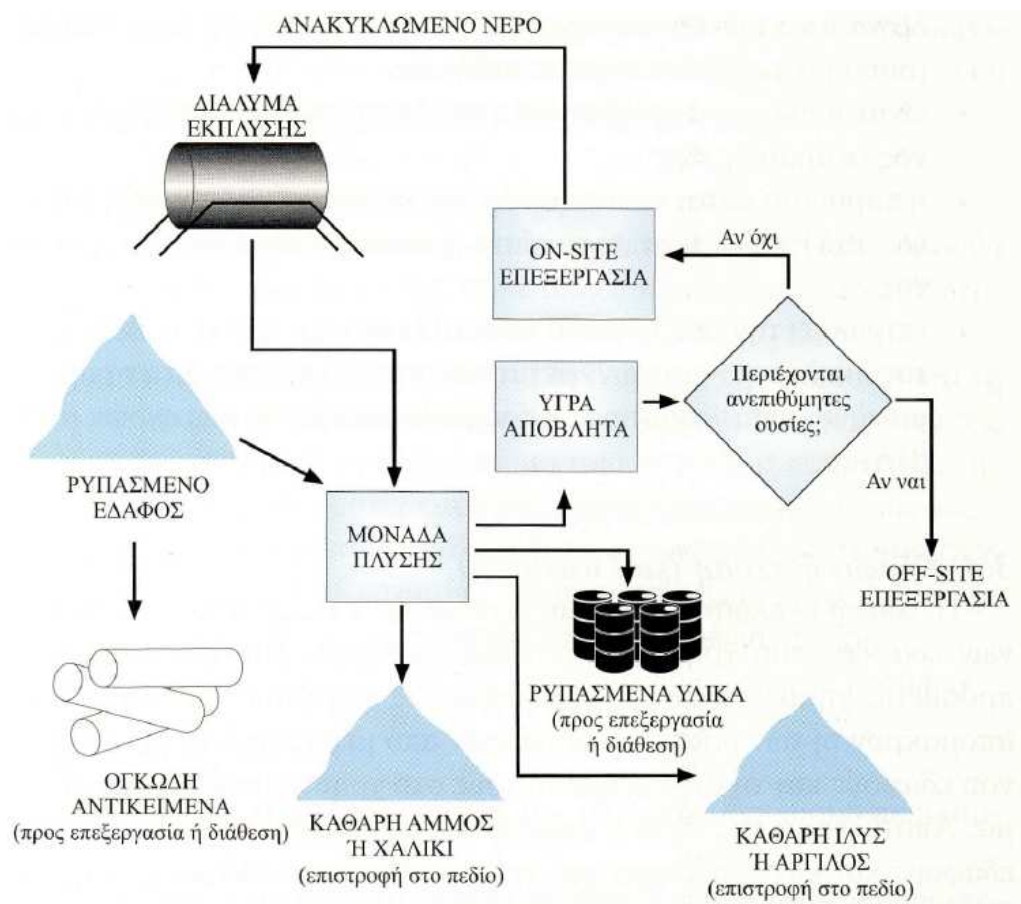
Εδαφική πλύση (Soil washing)

Είναι παρόμοια με την έκπλυση και χρησιμοποιείται για τους ίδιους ρυπους (βαρέα μέταλλα) αλλά επί τόπου. Η διαδικασία της εδαφικής πλύσης όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3, περιλαμβάνει την εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους και τη μεταφορά του, το κοσκίνισμα του εδάφους, τη μεταφορά του σε μονάδα πλύσης, το διαχωρισμό του από το διάλυμα πλύσης και τον καθαρισμό του με νερό, τον διαχωρισμό των σωματιδίων ανάλογα με την κοκκομετρία τους, έλεγχο της ρύπανσης και τέλος τον έλεγχο του χρησιμοποιούμενου διαλύματος για πιθανότητα επαναχρησιμοποίησης (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

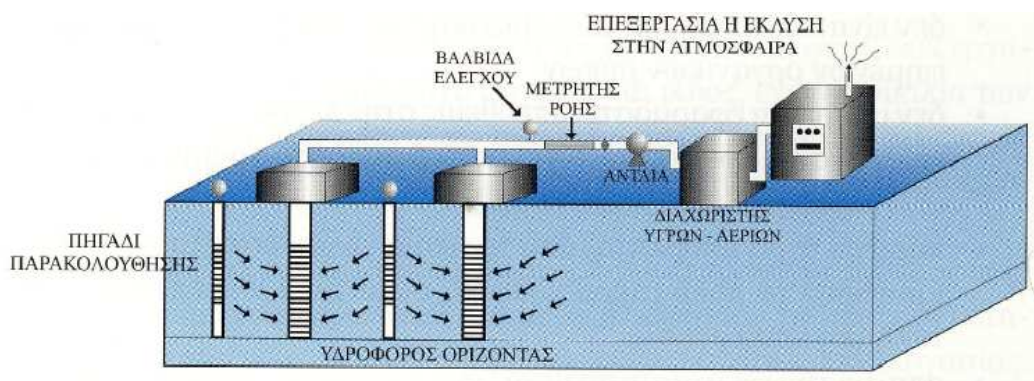
Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι δεν παράγονται στερεά απόβλητα ενώ μειονεκτήματα της μεθόδου είναι οι μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων, πολλές φορές η μερική απομάκρυνση των ρύπων (τα ισχυρά δεσμευμένα βαρέα μέταλλα παραμένουν), απαιτείται παρακολούθηση της διεργασίας, περισυλλογή των εκροών και μόνωση καθώς και το υψηλό κόστος εγκατάστασης.

1.3.2 Αντληση εδαφικού αέρα (soil vapor extraction)

Αποτελεί μια in-situ τεχνολογία και χρησιμοποιείται σε εδάφη που έχουν ρυπανθεί από πτητικά οργανικά συστατικά. Η εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας περιλαμβάνει την εγκατάσταση πηγαδιών στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους και τη σύνδεσή του με μια αντλία κενού μέσω της οποίας ασκείται υποπίεση (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005). Η υποπίεση που ασκείται έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ροής του εδαφικού αέρα στο υπέδαφος και τη συλλογή του από τα πηγάδια άντλησης. Ο εδαφικός αυτός αέρας περιέχει σημαντικές ποσότητες πτητικών ρύπων και οδηγείται σε ειδική μονάδα επεξεργασίας πριν την έκλυσή του στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1-3: Σύστημα εδαφικής έκπλυσης [Πηγή ΕΡΑ, 1996].



Σχήμα 1-4: In-situ σύστημα άντλησης εδαφικού αέρα [Πηγή: Suthersan, 1997]

Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ικανοποιητική της απόδοση, εφαρμόζεται με ελάχιστες επεμβάσεις στο πεδίο και είναι οικονομική για επεμβάσεις σε μεγάλους όγκους. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι η εφαρμογή της εξαρτάται από τα γεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής τα οποία πρέπει να είναι ομοιογενή και να έχουν υψηλή διαπερατότητα, η επεξεργασία των αντλούμενων αερίων είναι απαραίτητη και αυξάνει την πολυπλοκότητα και το κόστος του συστήματος.

1.3.3 Άλλες χημικές μέθοδοι

Η επεξεργασία των ρυπασμένων εδαφών με σκοπό την απομάκρυνση των ρύπων, μπορεί να πραγματοποιηθεί και με διάφορες άλλες χημικές μεθόδους, οι οποίες κυρίως εφαρμόζονται είτε εντός είτε εκτός της ρυπασμένης περιοχής. Οι μέθοδοι οι οποίες παρουσιάζουν την μεγαλύτερη εφαρμοσιμότητα είναι η εξουδετέρωση, η υδρόλυση, η χημική οξείδωση και η αναγωγή. Μικρότερη εφαρμοσιμότητα παρουσιάζουν μέθοδοι όπως η φωτόλυση, η οξείδωση με χρήση όζοντος και η ηλεκτρόλυση.

Μειονεκτήματα κατά την εφαρμογή των συγκεκριμένων μεθόδων αφορούν την ποιότητα του τελικού προϊόντος η οποία πρέπει να πληρεί τις περιβαλλοντικές προδιαγραφές της ασφαλούς διάθεσης, την χρήση μεγάλων αντιδραστήρων ώστε να ολοκληρωθεί η μετατροπή των ρύπων σε αδρανείς ενώσεις και χρήση περίσσειας αντιδραστηρίων τα οποία μπορεί να προκαλέσουν διαλυτοποίηση ανεπιθύμητων συστατικών του εδάφους και δευτερογενή ρύπανση του περιβάλλοντος (Κομνίτσας, 2007).

1.4 Βιολογικές μέθοδοι

Οι βιολογικές χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών, εκμεταλλεύονται τη δράση διάφορων μικροοργανισμών που υπάρχουν τα εδάφη, με σκοπό τη μετατροπή των πολύ επικίνδυνων ρύπων, σε αδρανείς ενώσεις, όπως CO₂ και H₂O (Alexander et al, 1997).

Μπορούν να διακριθούν σε 2 κατηγορίες:

Μέθοδοι *βιοαποκατάστασης*, οι οποίες βασίζονται στη δραστηριότητα μικροοργανισμών και εφαρμόζονται κυρίως στην αποκατάσταση εδαφών επιβαρυνμένων με οργανικές ουσίες. Τελευταία εξετάζεται η χρήση μικροοργανισμών και για περιπτώσεις επιβάρυνσης με ανόργανους ρύπους. Οι πλέον διαδεδομένες τεχνολογίες βιοαποκατάστασης θεωρούνται ο βιοαερισμός, οι βιοαντιδραστήρες *slurry*, η εδαφική καλλιέργεια και η κομποστοποίηση.

Μέθοδοι *φυτοαποκατάστασης*, όπου με χρήση φυτών επιτυγχάνεται η αποδόμηση και απομάκρυνση διαφόρων ρύπων, οργανικών και ανόργανων. Οι πιο συνηθισμένες κατηγορίες φυτοαποκατάστασης είναι η φυτοσταθεροποίηση και η φυτοεξαγωγή / φυτοαποδόμηση.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται και άλλες βιολογικές μέθοδοι, όπως βιοαποδόμηση στη ριζόσφαιρα, ριζοφιλτράρισμα και φυτοεξαέρωση. Η βιοαποδόμηση στη ριζόσφαιρα εμπίπτει στις μεθόδους βιοαποκατάστασης ενώ το ριζοφιλτράρισμα αφορά κυρίως σε καθαρισμό υδάτων.

Τα πλεονεκτήματα των βιολογικών μεθόδων αποκατάστασης εδαφών είναι το μεγάλο εύρος εφαρμογών και η υψηλή αποτελεσματικότητα αλλά σε περιορισμένο εύρος συγκεντρώσεων το οποίο καθορίζεται από την ανεκτικότητα των μικροοργανισμών στις συγκεντρώσεις των ρύπων.

Τα συχνότερα προβλήματα αφορούν την εξάρτηση της απόδοσης της διεργασίας από τη βιοδιαθεσιμότητα και τις ιδιότητες των ρύπων, τη συχνά μεγάλη διάρκεια εφαρμογής ενώ σε μερικές περιπτώσεις παράγονται τοξικά απόβλητα.

1.4.1 Βιοαποκατάσταση

Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας βασίζονται στην προώθηση και διατήρηση της μεταβολικής δραστηριότητας ενός μικροβιακού πληθυσμού, ο οποίος αποδομεί ή μειώνει την τοξικότητα συγκεκριμένων ρύπων. Για τον κατάλληλο σχεδιασμό μιας εγκατάστασης βιοαποκατάστασης είναι σημαντικό να ελεγχθούν ορισμένοι παράγοντες, οι οποίοι είναι κρίσιμοι για τη διατήρηση της μικροβιακής δραστηριότητας. Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την αποδοτικότητα των μεθόδων βιο-αποκατάστασης είναι η διαθεσιμότητα του

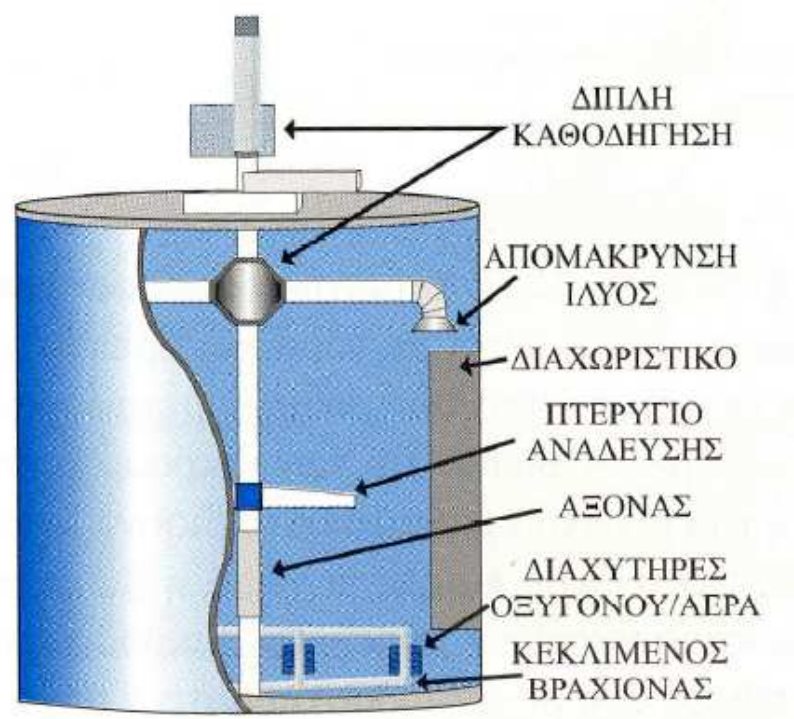
δέκτη ηλεκτρονίων και των θρεπτικών συστατικών, καθώς και ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η υγρασία, η θερμοκρασία και το pH (King et al., 1998).

Στον *βιοαερισμό* ο κύριος στόχος είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο υπέδαφος με απευθείας εισαγωγή αέρα σε αυτό, μέσω κατάλληλων πηγαδιών. Ο ρυθμός ροής αέρα είναι μικρός έτσι ώστε να αποφεύγεται η εξάτμιση των ρύπων και παράλληλα να ενισχύεται η μικροβιακή δράση. Αρκετές φορές είναι αναγκαία η άντληση εδαφικού αέρα για την αποφυγή συσσώρευσης πτητικών ρύπων. Η επιτυχία εφαρμογής της τεχνολογίας εξαρτάται από την διαπερατότητα του εδάφους και την παρουσία κατάλληλων βιοαποικοδομιτών σε αυτό. Η μέθοδος εφαρμόζεται για εξυγίανση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες και μη χλωριωμένους διαλύτες. Πλεονεκτήματα είναι η ελάχιστη παρέμβαση στο προς εξυγίανση πεδίο, η εφαρμογή σε δύσκολα προσβάσιμες περιοχές, το λογικό κόστος αποκατάστασης (30-140€/tn εδάφους) και συνδυάζεται με άλλες μεθόδους. Μειονεκτήματα αποτελούν η προσθήκη μικροοργανισμών όταν αυτό είναι απαραίτητο ενώ η ύπαρξη ετερογένειας καθώς και η χαμηλή διαπερατότητα αποτρέπει την εφαρμογή της (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

Η βιολογική επεξεργασία των εδαφών που λαμβάνει χώρα σε *αεριζόμενους αντιδραστήρες* (π.χ. βιοαντιδραστήρες Slurry) περιλαμβάνει ανάμιξη του ρυπασμένου εδάφους με τα θρεπτικά μέσα και προσθήκη κατάλληλων μικροοργανισμών και νερού (Σχήμα 1.5). Με την εισαγωγή οξυγόνου λαμβάνει χώρα η βιοαποικοδόμηση των υφιστάμενων οργανικών ρύπων ενώ για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας προτιμούνται οι αερόβιες διεργασίες, επειδή οι αναερόβιες είναι συνήθως αρκετά αργές, με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά ο χρόνος παραμονής του ρυπασμένου εδάφους στους αντιδραστήρες (Κομνίτσας, 2007).

Η *εδαφική επεξεργασία* είναι μια βιολογική διεργασία αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών. Περιλαμβάνει την εκσκαφή του προς επεξεργασία εδάφους και την εξάπλωσή του σε στρώματα στην επιφάνεια μιας περιοχής, με σκοπό την ενίσχυση της βιοαποικοδόμησης των περιεχόμενων ρύπων, μέσω του αερισμού και της προσθήκης κατάλληλων ουσιών. Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η εύκολα σχεδιαζόμενη τεχνολογία, τα μικρά χρονικά διαστήματα και το χαμηλό κόστος εξυγίανσης. Μειονεκτήματα είναι ότι η απόδοση δεν είναι μεγαλύτερη από 95%, δεν είναι εφαρμόσιμη για υψηλές συγκεντρώσεις εδαφικών ρύπων, απαιτείται μεγάλη έκταση εφαρμογής και η έντονη παρουσία βαρέων μετάλλων περιορίζει την μικροβιακή δραστηριότητα.

Η διεργασία της *κομποστοποίησης* περιλαμβάνει την εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους και την ανάμειξή του με διάφορα υλικά όπως πριονίδια και απορρίμματα κήπων τα οποία είναι εύκολα αποικοδομήσιμα. Η αποικοδόμηση αυτών των υλικών αυξάνει τη θερμοκρασία του προς επεξεργασία εδάφους και έτσι ενισχύεται η μικροβιολογική δραστηριότητα. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε σωρούς όπου μπορεί να υπάρχει συνεχής ή και καθόλου ανάμιξη με επιπλέον υλικό ή και σε κλειστούς αντιδραστήρες. Εφαρμόζεται επιτυχώς στην επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, αλογονομένα πτητικά και ημιπτητικά υλικά καθώς και φυτοφάρμακα (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005). Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι η εφαρμογή είναι εύκολη και το κόστος συντήρησης χαμηλό, εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα και το τελικό προϊόν έχει δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης. Μειονεκτήματα αποτελούν ότι μεγάλη συγκέντρωση ρύπων περιορίζει την εφαρμοσιμότητά της και είναι δυνατόν να προκαλέσει εκπομπές πτητικών ρύπων οι οποίες είναι δύσκολο να ελεγχθούν.



Σχήμα 1-5: Τυπικός βιοαντιδραστήρας Slurry [Πηγή: Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]

1.4.2 Φυτοαποκατάσταση

Η φυτοαποκατάσταση αναφέρεται σε μια ομάδα τεχνολογιών και διεργασιών, οι οποίες περιλαμβάνουν τη χρήση φυτών για το καθαρισμό λυμάτων, ρυπασμένων εδαφών, ιζημάτων και ιλύος από εγκαταστάσεις λυμάτων. Τα φυτά που χαρακτηρίζονται κατάλληλα για φυτοαποκατάσταση ονομάζονται υπερσυσσωρευτές και έχουν τη δυνατότητα να συσσωρεύουν μέταλλα σε 100πλάσια ποσότητα από τα συνηθισμένα φυτά. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και αναφέρονται διάφοροι μηχανισμοί φυτοαποκατάστασης (Fiorenza et al., 1998) οι οποίοι περιλαμβάνουν:

- α) την εξαγωγή των ρύπων από το έδαφος και συσσώρευσή τους στον ιστό του φυτού για την απομάκρυνση τους (φυτοεξαγωγή-phytoextraction),
- β) την αποδόμηση των οργανικών ρύπων στη ζώνη του ριζικού συστήματος από μικροοργανισμούς (ριζοαποδόμηση-rhizodegradation),
- γ) την πρόσληψη των ρύπων από το έδαφος και την αποδόμηση τους στα διάφορα τμήματα του φυτού (φυτοαποδόμηση- phytodegradation),
- δ) την εξάτμιση – εξαέρωση ή μεταφορά των πτητικών ρύπων από τα φυτά στον αέρα (φυτοεξάτμιση- phytovolatilisation),
- ε) την ακινητοποίηση των ρύπων στη ζώνη του ριζικού συστήματος (φυτοσταθεροποίηση- phytostabilization) και
- στ) την προσρόφηση των ρύπων στις ρίζες για συσσώρευση και/η απομάκρυνση (ριζοδιήθηση- rhizofiltration).

Η φυτοαποκατάσταση εκμεταλλεύεται φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυτά οι οποίες περιλαμβάνουν απορρόφηση νερού και χημικών ενώσεων, μεταβολισμό εντός του φυτού, απελευθέρωση ανόργανων και οργανικών ενώσεων (εκκρίματα) στο έδαφος και φυσικές και βιολογικές επιδράσεις των ριζών του φυτού. Τα φυτά χρειάζονται 13 ανόργανα θρεπτικά συστατικά (N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Cl, Zn, Mn, Cu, B και Mo) για την ανάπτυξή τους, τα οποία προσλαμβάνονται από το ριζικό σύστημα. Εκτός από τα παραπάνω απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, είναι δυνατόν να προσληφθούν από τα φυτά και άλλα μη απαραίτητα ανόργανα συστατικά όπως ορισμένοι κοινοί ανόργανοι (Pb, Cd, As, κ.λπ.) ή οργανικοί ρύποι. Για να προσληφθεί ένα χημικό συστατικό από το φυτό χρειάζεται να είναι διαλυμένο είτε στο νερό του εδάφους είτε στο υπόγειο νερό. Το νερό απορροφάται από το εδαφικό διάλυμα στον εξωτερικό ιστό των ριζών και έτσι οι περιεχόμενοι στο νερό ρύποι

μπορεί να μετακινηθούν στα διαφορετικά μέρη του φυτού όπου μπορεί να ροφηθούν, δεσμευθούν ή μεταβολισθούν.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα χημικών συστατικών στις ρίζες των φυτών είναι η υδροφοβία, η πολικότητα, οι ιδιότητες ρόφησης και η διαλυτότητα. Προκειμένου να εφαρμοστεί μια μέθοδος αποκατάστασης σε εδάφη ρυπασμένα από οργανικούς ρύπους, ο ρύπος πρέπει να βρίσκεται σε επαφή με τις ρίζες του φυτού και να είναι διαλυμένος στο νερό του εδάφους. Οι διαφορετικοί τύποι φυτοαποκατάστασης απαιτούν διαφορετικά είδη φυτών και εφαρμόζονται σε ειδικούς τύπους ρύπων.

Πλεονεκτήματα της φυτοαποκατάστασης είναι το χαμηλό κόστος, η βελτίωση αισθητικά της ρυπασμένης περιοχής το ότι δεν παράγει σημαντικά απόβλητα και είναι αποτελεσματική για πολλών ειδών ρύπους. Επιπλέον συνδυάζεται και με άλλες μεθόδους αποκατάστασης. Σημαντικοί περιορισμοί εφαρμοσιμότητας της τεχνολογίας αυτής που πρέπει να εξετασθούν πριν από την τελική επιλογή της, σχετίζονται με το βάθος της ρύπανσης, το απαιτούμενο χρονικό διάστημα για τον καθαρισμό σε επίπεδα χαμηλότερα από τα επιτρεπόμενα, τη δυνητική ρύπανση της βλάστησης και κατ' επέκταση της τροφικής αλυσίδας και τη δυσκολία της φύτευσης και διατήρησης της βλάστησης σε ορισμένες ρυπασμένες περιοχές.

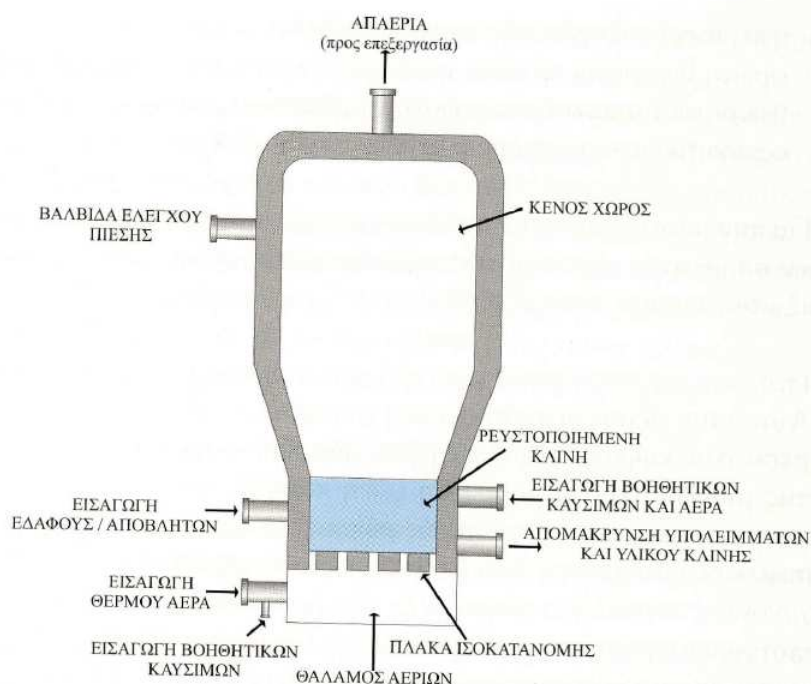
1.5 Θερμικές μέθοδοι

Η θερμική επεξεργασία των ρυπασμένων εδαφών περιλαμβάνει τεχνολογίες αποκατάστασης οι οποίες εφαρμόζονται είτε επιτόπου είτε εκτός της ρυπασμένης περιοχής, με σκοπό την απομάκρυνση ρύπων που χαρακτηρίζονται από υψηλή πτητικότητα (υδρογονάνθρακες, αλογονούχοι υδρογονάνθρακες κτλ). Έχει σαν στόχο την καταστροφή των οργανικών ρύπων και τη μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα τελικά προϊόντα. Ανάλογα με τη θερμοκρασία επιτυγχάνεται διαφορετικό ποσοστό καταστροφής των υφιστάμενων ρύπων και έκλυση απαερίων διαφορετικής σύστασης. Πολλές φορές χρησιμοποιείται θερμότητα όχι για την καταστροφή των εδαφικών ρύπων, αλλά για την εξάτμιση τους και το φυσικό διαχωρισμό τους από το έδαφος. Κατά κύριο λόγο εφαρμόζονται ex-situ τεχνολογίες από τις οποίες οι βασικότερες είναι η αποτέφρωση, η πυρόλυση και η θερμική εκρόφηση ενώ η in situ θερμική επεξεργασία επιτυγχάνεται με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος, ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας και εισαγωγή θερμού αέρα ή ατμών.

Η αποτέφρωση περιλαμβάνει την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών (870-1200°C) για την εξάτμιση, την αποσύνθεση και την καταστροφή οργανικών ρύπων, η οποία επιτυγχάνεται

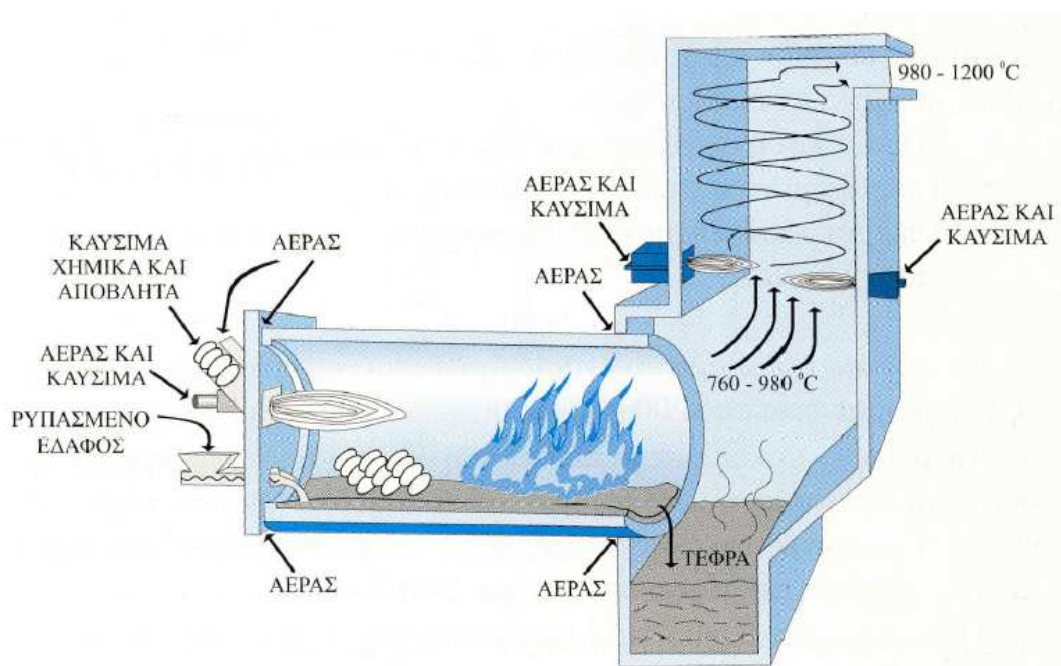
μέσω πυροδιάσπασης ή οξειδωσης. Οι οργανικοί ρύποι μετατρέπονται κυρίως σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό ενώ παράλληλα παράγονται και άλλες ενώσεις όπως οξείδια του αζώτου και του θείου, αμμωνία κ.α. Τα απαέρια που παράγονται απαιτούν ειδική επεξεργασία για την απομάκρυνση στερεών σωματιδίων (χρήση σακκόφιλτρων και ηλεκτροστατικών κατακρημνιστών) και την εξουδετέρωση των περιεχόμενων επικίνδυνων ρύπων.

Υπάρχουν διάφορα συστήματα αποτεφρωτών (Σχήματα 1.6, 1.7) των οποίων η απόδοση φτάνει μέχρι και το 99,9% (Γιδαράκος και Αίβαλιώτη, 2005).



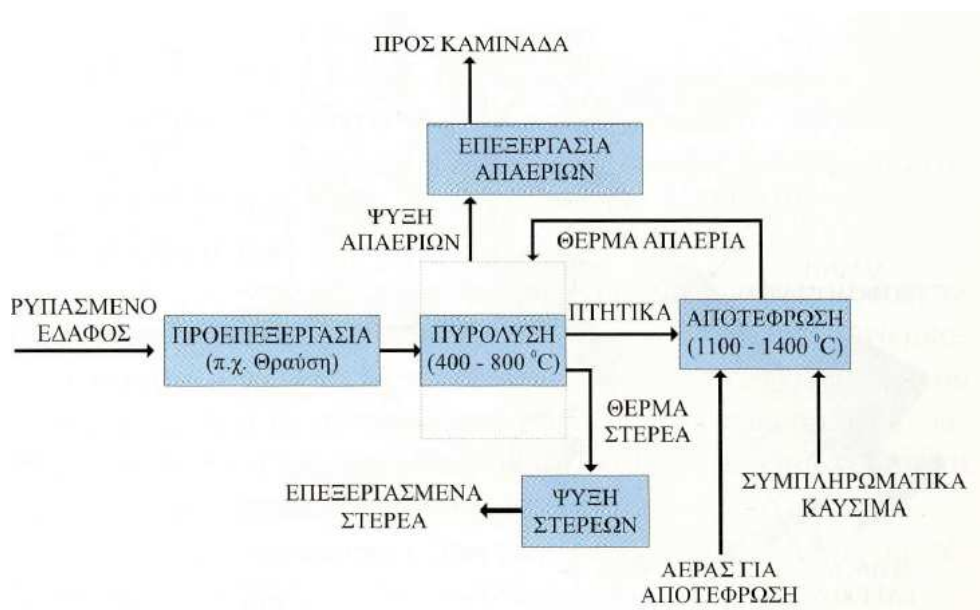
Σχήμα 1-6: Αποτεφρωτής ρευστοποιημένης κλίνης [Πηγή: La Greca, 2001]

Η *πυρόλυση* είναι μια διαδεδομένη θερμική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων, η οποία περιλαμβάνει τη θερμική αποδόμηση οργανικών ρύπων, απουσία οξυγόνου ή άλλων αντιδρώντων αερίων. Λαμβάνει χώρα υπό πίεση σε θερμοκρασίες άνω των 430°C ενώ τα τελικά προϊόντα περιλαμβάνουν καύσιμα αέρια συστατικά, μικρές ποσότητες υγρών και ένα στερεό υπόλειμμα που περιέχει άνθρακα και τέφρα. Στο Σχήμα 1.8 παρουσιάζεται μια ολοκληρωμένη διεργασία πυρόλυσης η οποία περιλαμβάνει την προετοιμασία του εδάφους, την καύση, την αποτέφρωση τον έλεγχο και επεξεργασία απαερίων και τέλος την ορθή διαχείριση των στερεών υπολειμμάτων.



Σχήμα 1-7: Αποτεφρωτής περιστρεφόμενου κλιβάνου [Πηγή: Freeman, 1998]

Πλεονεκτήματα της τεχνολογίας είναι ότι οι χαμηλές θερμοκρασίες μειώνουν το κίνδυνο εκπομπών επικίνδυνων αερίων, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι ενδόθερμες οπότε είναι δυνατόν να ελεγχθούν, η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας και η εξάτμιση βαρέων μετάλλων είναι μειωμένη ενώ στα μειονεκτήματα περιλαμβάνονται η προεπεξεργασία του εδάφους και ο συνδυασμός της με αποτέφρωση.



Σχήμα 1-8: Σύστημα πυρόλυσης ρυπασμένων εδαφών [Πηγή: Freeman, 1998].

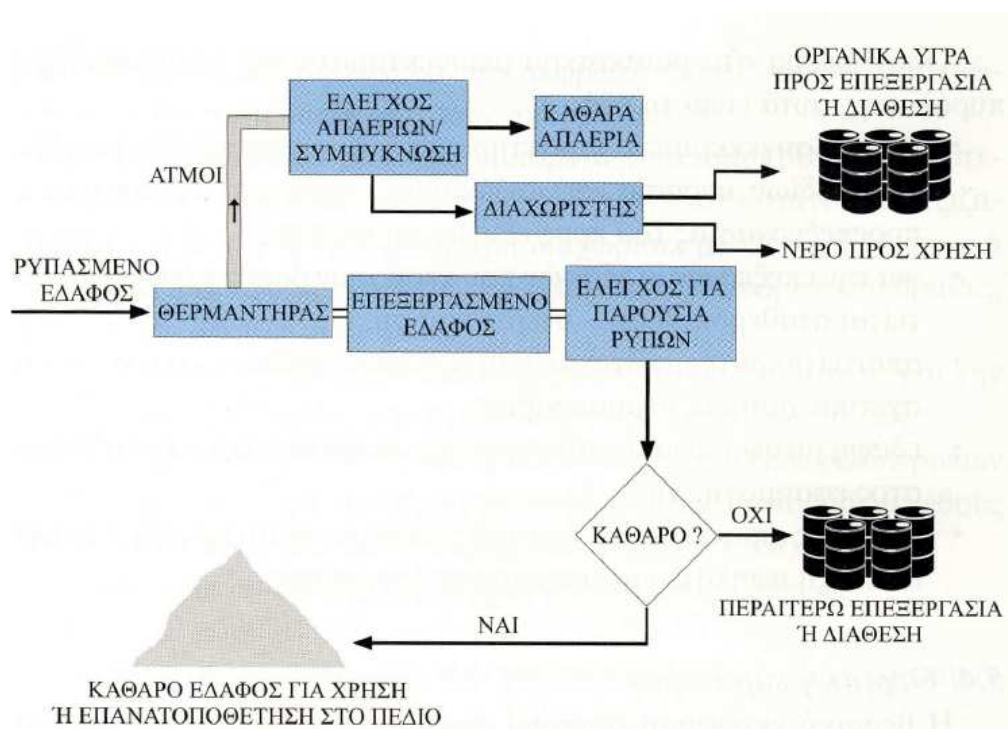
Η θερμική εκρόφηση αποτελεί μια φυσική διαδικασία διαχωρισμού, η οποία δε στοχεύει στην καταστροφή των υφιστάμενων οργανικών ρύπων. Αντίθετα περιλαμβάνει τη θέρμανση του προς επεξεργασία εδάφους για την εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των οργανικών ρύπων, οι οποίοι στη συνέχεια οδηγούνται σε ειδικό σύστημα απαερίων (Σχήμα 1.9). Για να επιτευχθεί εξάτμιση και όχι οξείδωση των οργανικών ρύπων, επιλέγονται η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής στα συστήματα εκρόφησης. Υπάρχουν τρεις διαθέσιμοι τρόποι εκρόφησης:

- Με άμεση καύση, όπου πραγματοποιείται κατευθείαν πάνω στην επιφάνεια του προς επεξεργασία εδάφους, με στόχο την εκρόφηση των περισσότερων υφιστάμενων ρύπων και την αναγκαστική θερμική οξείδωση μέρους αυτών
- Με έμμεση καύση, όπου το προς επεξεργασία έδαφος έρχεται σε επαφή με ένα θερμό ρεύμα αέρα, το οποίο προκαλεί την εκρόφηση του περιεχομένου νερού και των υφιστάμενων ρύπων
- Με έμμεση θέρμανση, όπου με τη χρήση ενός περιστροφικού ξηραντήρα πραγματοποιείται εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των υφιστάμενων ρύπων, οι οποίοι οδηγούνται σε ειδική μονάδα επεξεργασίας απαερίων.

Με βάση την αναπτυσσόμενη θερμοκρασία, η εκρόφηση διαχωρίζεται σε υψηλής θερμοκρασίας (320-560°C), η οποία χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με αποτέφρωση και S/S χαμηλής θερμοκρασίας (90-320°C).

Στις *in situ* τεχνολογίες περιλαμβάνονται οι τεχνολογίες με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος, η οποία λόγω ηλεκτρικής αντίστασης που παρουσιάζει το έδαφος προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας. Η αναπτυσσόμενη θερμοκρασία αφενός ξηραίνει το έδαφος δημιουργώντας ρωγμές και αυξάνοντας το πορώδες και αφετέρου ενισχύει την εξάτμιση των υφιστάμενων ρύπων, οι οποίοι μεταφέρονται στην αέρια φάση και συλλέγονται από πηγάδια άντλησης.

Ένα εναλλακτικό τρόπο θέρμανσης ρυπασμένων εδαφών αποτελεί η χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία δημιουργείται από την τοποθέτηση σειρών οριζοντίων καλωδίων στο έδαφος. Ο θερμαινόμενος όγκος εδάφους βρίσκεται μεταξύ 2 οριζοντίων ηλεκτροδίων και περιέχει ένα τρίτο οριζόντιο καλώδιο στο οποίο διοχετεύεται ενέργεια. Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται ξεπερνούν τους 300°C ενώ η απόδοση της τεχνολογίας περιορίζεται από την ίδια καθώς όσο αυξάνεται η διαπερατότητα του εδάφους μειώνεται ο ρυθμός ροής του ηλεκτρικού ρεύματος.



Σχήμα 1-9: Τυπική διεργασία θερμικής εκρόφησης [Πηγή: EPA, 1997].

Μια τελευταία μέθοδος είναι η εισαγωγή θερμού αέρα ή ατμών στο έδαφος, η οποία αποτελεί παραλλαγή της τεχνολογίας του βιοαερισμού, στοχεύει στη εξάτμιση των ρύπων και την εκφύσησή τους από το έδαφος.

Οι περιορισμοί στην εφαρμογή των in-situ τεχνολογιών έχουν να κάνουν με την παρουσία αντικειμένων μεγάλου όγκου, η παρουσία υγρών εδαφών αυξάνει την απαιτούμενη ενέργεια και τη θερμοκρασία επεξεργασίας των εδαφών, η απόδοση είναι μικρή σε εδάφη με οργανικούς ρύπους και τέλος η απόδοση των συστημάτων εισαγωγής θερμού αέρα περιορίζεται από τη μικρή θερμοχωρητικότητα του αέρα (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

1.6 Σταθεροποίηση / στερεοποίηση

Η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση αποτελούν τεχνικές κατεργασίας, οι οποίες μειώνουν την κινητικότητα των ρύπων, εγκλωβίζοντας ή κινητοποιώντας τους με χημικό ή φυσικό τρόπο μέσα στο έδαφος. Οι διαδικασίες αυτές εφαρμόστηκαν αρχικά για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων και τη σταθεροποίηση βιομηχανικών ιλύων ενώ στη συνέχεια λόγω αλλαγών στην περιβαλλοντική νομοθεσία εφαρμόστηκαν και σε επικίνδυνα απόβλητα και ρυπασμένα εδάφη. Στη σταθεροποίηση / στερεοποίηση τα σταθεροποιητικά

μέσα αναμιγνύονται για την επίτευξη ενός ή περισσότερων από τους παρακάτω στόχους (U.S EPA, 1989; 1997, Wiles, 1997):

- Τη μείωση της διαλυτότητας επικίνδυνων ρύπων που περιέχονται στα ρυπασμένα εδάφη λόγω της προσρόφησης τους στο έδαφος ή του σχηματισμού ενώσεων χαμηλής διαλυτότητας (π.χ. υδροξείδια, ανθρακικά άλατα, πυριτικά άλατα, φωσφορικά άλατα ή θειούχες ενώσεις).
- Τον περιορισμό της επαφής μεταξύ υγρών φάσεων και ρύπων και τη μείωση της διαπερατότητας του υλικού ή το σχηματισμό ενός κρυσταλλικού, υαλώδους ή πολυμερούς πλαισίου που περιβάλλει τα τεμαχίδια του υλικού
- Τη βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών των ρυπασμένων εδαφών.

Η *στερεοποίηση* είναι η διεργασία εκείνη κατά την οποία προστίθενται επαρκείς ποσότητες μέσων στερεοποίησης για να εγκλωβίσουν τα ρυπασμένα εδάφη σε ένα στερεό σώμα υψηλής αντοχής. Ο εγκλωβισμός μπορεί να αφορά μεμονωμένα λεπτομερή ρυπασμένα τεμαχίδια είτε μεγάλα μπλοκ ρυπασμένου υλικού. Το στερεό υλικό που προκύπτει και καλείται συχνά μονόλιθος, παρουσιάζει συνήθως αυξημένη αντοχή και μειωμένη διαπερατότητα (La Greca et al., 2001). Η στερεοποίηση δεν περιλαμβάνει απαραίτητα τη και τη χημική αντίδραση μεταξύ των ρύπων και των αντιδραστηρίων της στερεοποίησης. Η μετανάστευση ρύπων περιορίζεται με τη μείωση της επιφάνειας που εκτίθεται σε εκχύλιση ή και την απομόνωση του υλικού μέσα σε μια αδιαπέραστη μάζα.

Στη *σταθεροποίηση* χρησιμοποιούνται πρόσθετες ουσίες για να μειώσουν τον ενδεχόμενο κίνδυνο από ρυπασμένα εδάφη με τη μετατροπή των ρύπων στην ελάχιστη διαλυτή, διαθέσιμη ή τοξική μορφή τους. Η σταθεροποίηση πρέπει να θεωρηθεί ως η τεχνική εκείνη που μειώνει το ρυθμό μετανάστευσης των ρύπων στο περιβάλλον σε αποδεκτές τιμές. (La Greca et al., 2001).

Ο όρος *στερεοποίηση/σταθεροποίηση* (S/S) χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει και τις δύο τεχνικές. Η S/S αποτελεί βέλτιστη διαθέσιμη τεχνολογία για την κατεργασία εδαφών και των ιλύων που ρυπαίνονται με βαρέα μέταλλα. Μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας ανόργανα συνδετικά μέσα όπως το τσιμέντο και η ιπτάμενη τέφρα, οργανικά όπως η πίσσα και ανόργανων ή οργανικών ουσιών που αποσκοπούν στην μετατροπή των μετάλλων σε μια λιγότερο ευκίνητη μορφή. Η μορφή του τελικού προϊόντος (εδάφους ή απορρίμματος) των μεθόδων S/S μπορεί να μεταβάλλεται από την μορφή απλού εδαφικού υλικού μέχρι την δομή μονολίθων υψηλής μηχανικής αντοχής (US EPA, 1997). Η ανάμιξη των ρυπασμένων εδαφών

με τα σταθεροποιητικά /στερεοποιητικά μέσα μπορεί να γίνει είτε επιτόπου είτε σε απομακρυσμένη περιοχή με τη χρήση του κατάλληλου εξοπλισμού.

1.6.1 Μέθοδοι Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης

Οι μέθοδοι S/S μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: Στις χημικές και στις φυσικές. Οι χημικές διεργασίες προϋποθέτουν ότι μια χημική αντίδραση πραγματοποιείται μεταξύ των προστιθέμενων αντιδραστηρίων και του ρυπασμένου εδάφους ενώ οι φυσικές δεν περιλαμβάνουν μια τέτοια αντίδραση.

Στις περισσότερες περιπτώσεις αφενός το σχετικά χαμηλό επίπεδο της ρύπανσης και αφετέρου οι απαιτήσεις των χρήσεων γης μετά την κατεργασία, επιβάλλουν τη μη χρήση τεχνικών στερεοποίησης για την μετατροπή των εδαφών σε στερεή μάζα (Conner και Hoeffner, 1998). Στις περιπτώσεις αυτές εφαρμόζονται τεχνικές σταθεροποίησης που συνήθως αναφέρονται και ως μέθοδοι χημικής σταθεροποίησης. Για τα ρυπασμένα με μέταλλα ή μεταλλοειδή εδάφη, η σταθεροποίηση αναφέρεται επίσης ως χημική ακινητοποίηση ή επιτόπου αδρανοποίηση και θεωρείται μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση αποκατάστασης χαμηλού κόστους.

Για την αξιολόγηση της σταθεροποίησης είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι φυσικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες του σταθεροποιημένου υλικού. Δεδομένου ότι οι τεχνικές S/S στοχεύουν κυρίως στη μείωση του ποσοστού μετανάστευσης των ρύπων στο περιβάλλον, η πραγματοποίηση δοκιμών εκχύλισης θεωρείται κύριο κριτήριο για την αξιολόγηση της μεθόδου.

Σύμφωνα με μελέτη των Cubukcuoglu και Ouki (2012), που αφορούσε τη σταθεροποίηση σκωριών χαλυβουργίας με προσθήκη MgO και τσιμέντου Portland, οι δοκιμές εκχύλισης που ακολούθησαν έδειξαν την σταθεροποίηση των μετάλλων στο υλικό σύμφωνα με τα αποδεκτά όρια απόθεσης της Βρετανίας. Επιπλέον μελετήθηκαν διάφορες αναλογίες των προσθετικών υλικών οι οποίες έδειξαν την ικανότητα αντικατάστασης του τσιμέντου από MgO.

Άλλες πρόσφατες μελέτες που έχουν διεξαχθεί (Napia et al, 2012), αναφέρονται στην προσθήκη ζεολίθων σε συνδυασμό με τσιμέντο με σκοπό την σταθεροποίηση των ρύπων καθώς και την προσθήκη μίγματος Ca/CaO (Srinivasa et al. 2012).

1.6.2 Μηχανισμοί Σταθεροποίησης/Σταθεροποίησης

Οι μέθοδοι σταθεροποίησης κυρίως στοχεύουν στη μείωση εκχυλισιμότητας ρύπων από το ρυπασμένο έδαφος και επομένως στην παρεμπόδιση μετανάστευσής τους στο περιβάλλον. Οι βασικοί μηχανισμοί για την ακινητοποίηση των ρύπων και κυρίως βαρέων μετάλλων σε εδάφη είναι οι ακόλουθοι:

- Έλεγχος pH με την προσθήκη αλκαλικών υλικών όπως άσβεστος, ασβεστόλιθος, ανθρακικό νάτριο, υδροξείδιο του μαγνησίου κ.α.
- Χημική καταβύθιση στη μορφή ενώσεων χαμηλής διαλυτότητας, όπως τα υδροξείδια, θειούχες ενώσεις, σουλφίδια, πυριτικά και φωσφορικά
- Συμπλοκοποίηση με οργανικά, όπου υλικά με οργανικές ρίζες μπορούν να δράσουν συμπλοκοποιητικά και να δεσμεύσουν μεταλλικά ιόντα
- Ρόφηση, με τη χρήση φυσικών υλικών όπως ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας και οξείδια/υδροξείδια μετάλλων
- Ιοντοανταλλαγή, η οποία περιλαμβάνεται μέχρι ενός ορισμένου βαθμού σε όλες τις μεθόδους σταθεροποίησης
- Εγκλωβισμός που περιλαμβάνει την πλήρη κάλυψη μικρών σωματιδίων ή μεγάλων ποσοτήτων ρυπασμένου εδάφους με τσιμέντο, πολυμερή, ασφαλτο ή παρόμοια υλικά.

Σε πολλά συστήματα είναι δύσκολο να γίνει σαφής διαχωρισμός του κύριου μηχανισμού που είναι υπεύθυνος για την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, αφού αφενός περισσότεροι από ένας μηχανισμός λαμβάνει χώρα και αφετέρου ο μηχανισμός ακινητοποίησης μπορεί να είναι διαφορετικός για δυο διαφορετικά στοιχεία.

1.6.2.1 Έλεγχος pH

Σε γενικές γραμμές, η εκχυλισιμότητα των μετάλλων εξαρτάται από το pH. Ο έλεγχος του pH μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη στο ρυπασμένο έδαφος όξινων ή και αλκαλικών υλικών. Τα πιο συνηθισμένα υλικά προσθήκης για τον έλεγχο του pH είναι η άσβεστος (CaO ή και Ca(OH)_2), ο ασβεστόλιθος (CaCO_3), το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), το καυστικό νάτριο και σε μικρότερο βαθμό, το υδροξείδιο του μαγνησίου. Το τελευταίο, παρόλο που χρησιμοποιείται σπανίως στα εμπορικά συστήματα σταθεροποίησης, εξαιτίας της διαθεσιμότητας άλλων αλκαλικών υλικών με χαμηλότερο κόστος, θεωρείται ως εκχυλιστικό αντιδραστήριο όταν απαιτείται πιο ακριβής έλεγχος του pH, αφού παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και επομένως δεν αυξάνει αμέσως το pH. Τα αλκαλικά

συνδετικά υλικά περιλαμβάνουν το τσιμέντο Portland, σκόνη από την παραγωγή τσιμέντου και ασβέστου, ιπτάμενη τέφρα τύπου C και πυριτικό νάτριο (US EPA, 1997).

1.6.2.2 Καταβύθιση

Η καταβύθιση ως ενώσεις χαμηλής διαλυτότητας και χαμηλής διαθεσιμότητας θεωρείται ένας πολύ σημαντικός μηχανισμός σταθεροποίησης μετάλλων στα ρυπασμένα εδάφη. Τα μέταλλα που περιέχονται στα εδάφη μπορεί να επανακαταβυθιστούν ως υδροξείδια, θειούχες ενώσεις, ανθρακικά, πυριτικά, φωσφορικά και να παραμείνουν έτσι στο σταθεροποιημένο έδαφος. Από πρακτικής άποψης, χρησιμοποιούνται επαρκείς ποσότητες σταθεροποιητικών μέσων για την ακινητοποίηση συγκεκριμένων μετάλλων. Αυτά τα πρόσθετα υλικά μπορεί να παραμείνουν στο σύστημα μέχρι να εξαντληθούν στις αντιδράσεις όπου είναι απαραίτητα εκτός και αν οι αντιδράσεις σταθεροποίησης είναι πολύ γρήγορες (Conner και Hoeffner, 1998).

Καταβύθιση μετάλλων με τη μορφή υδροξειδίων

Η διαλυτότητα των πιο γνωστών υδροξειδίων είναι συνάρτηση της τιμής του pH. Η αντίδραση της καταβύθισης των υδροξειδίων των μετάλλων μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω ισορροπία (Stumm και Morgan, 1981):



Από την οποία προκύπτει η ακόλουθη εξάρτηση του $\log[\text{Me}^{z+}]$ σε σχέση με το pH:

$$\log [\text{Me}^{z+}] = \log K_s - z \text{ pH} \quad [2]$$

όπου K_s είναι η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση [1]. Για την πλήρη αξιολόγηση της διαλυτότητας των μετάλλων στην υδατική φάση πρέπει να ληφθεί υπόψη και τα σύμπλοκα ιόντα μετάλλων που σχηματίζονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις υδρόλυσης στην υδατική φάση. Στην περίπτωση αυτή η ολική συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων με το στερεό οξείδιο ή υδροξείδιο εκφράζεται ως:

$$\text{Me}_t(\text{aq}) = [\text{Me}^{z+}] + \sum [\text{Me}(\text{OH})_i] \quad [3]$$

Για παράδειγμα, η ύπαρξη συμπλόκων υδρόλυσης ψευδαργύρου θα διαφοροποιήσει τη διαλυτότητα του ZnO. Υπάρχει μια τιμή pH για την οποία ένα συγκεκριμένο μέταλλο παρουσιάζει την ελάχιστη διαλυτότητα. Είναι επίσης γνωστό, ότι τα περισσότερα μέταλλα παρουσιάζουν την ελάχιστη διαλυτότητα στις περιοχές pH που κυμαίνονται από 7,5 έως 11. Στις περισσότερες αλκαλικές ή όξιμες περιοχές pH, η διαλυτότητα αυξάνεται. Όταν το υπό εξέταση για σταθεροποίηση ρυπασμένο έδαφος περιέχει έναν αριθμό από διαφορετικά

μέταλλα, είναι πιθανό οι διαλυτότητές τους να μην συμπίπτουν. Στις περιπτώσεις που οι τιμές pH ελάχιστης διαλυτότητας είναι παρόμοιες, μπορεί να επιλεγεί ο μέσος όρος pH για την καθίζηση των μετάλλων.

Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, δεν είναι απαραίτητη η επίτευξη της ελάχιστης διαλυτότητας εφόσον οι τιμές εκχυλισιμότητας των μετάλλων δεν είναι αρκετά χαμηλές για την αποτελεσματική σταθεροποίησή τους. Όταν οι τιμές pH δυο ή περισσότερων στοιχείων διαφέρουν κατά πολύ, θα πρέπει να επιλέγονται άλλες μορφές (π.χ. θειούχες ενώσεις, φωσφορικές ενώσεις κτλ) για την καθίζηση των μετάλλων (US EPA, 1993).

Επιπλέον πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι τιμές της θεωρητικής διαλυτότητας μετάλλων, μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από τις πραγματικές, αφού οι πρώτες υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις σταθερές ισορροπίας σε ολική χαμηλή ιοντική ισχύ και χωρίς να λαμβάνονται υπόψη διάφορες πιθανές επιδράσεις όπως το κοινό ιόν, η συμπλοκοποίηση και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Επιπλέον, η συγκαταβύθιση και η επιφανειακή προσρόφηση μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερες από τις αναμενόμενες τελικές συγκεντρώσεις.

Καταβύθιση μετάλλων με μορφή θειούχων ενώσεων

Η σταθεροποίηση των μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη με καταβύθιση ως θειούχες ενώσεις αποτελεί εναλλακτική μέθοδο στη καταβύθιση υδροξειδίων. Για το λόγο αυτό, η καταβύθιση με τη μορφή θειούχων ενώσεων δίνει τη δυνατότητα μείωσης της εκχυλισιμότητας των μετάλλων σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα. Όμως, οι θειούχες ενώσεις των μετάλλων είναι επιρρεπείς σε οξείδωση και επαναδιαλυτοποίηση υπό την επίδραση νερού και οξυγόνου.

Έχουν ερευνηθεί και χρησιμοποιηθεί 3 κατηγορίες θειούχων αντιδραστηρίων σε συστήματα σταθεροποίησης: α) διαλυτές ανόργανες θειούχες ενώσεις, β) αδιάλυτες ανόργανες θειούχες ενώσεις και γ) οργανικές θειούχες ενώσεις.

Οι διαλυτές θειούχες ενώσεις περιλαμβάνουν αντιδραστήρια όπως θειούχο νάτριο (Na_2S), υδρόθειο (H_2S), όξινο θειούχο νάτριο (NaHS) και θειούχο ασβέστιο (CaS). Χρησιμοποιώντας διαλυτές θειούχες ενώσεις είναι απαραίτητο η τιμή του pH να παραμένει υψηλότερη του 8, προκειμένου να εμποδιστεί ο σχηματισμός και η εκπομπή H_2S . Οι διαλυτές θειούχες ενώσεις συνήθως προστίθενται ως διαλύματα πριν από την προσθήκη των αντιδραστηρίων στερεοποίησης για να εμποδιστεί η κατανάλωση θειούχων από το ασβέστιο, το μαγνήσιο, σίδηρο και άλλα μέταλλα που περιέχονται σε αυτά. Για την καταβύθιση των μετάλλων είναι απαραίτητη η προσθήκη περίσσειας θειούχων ιόντων, όμως η περίσσεια αυτή

πρέπει να είναι η ελάχιστη δυνατή για την αποφυγή της επεξεργασίας τυχόν ελεύθερων θειούχων ιόντων. Το υδρόθειο δε χρησιμοποιείται σε συστήματα σταθεροποίησης καθώς είναι αρκετά δύσκολο στη διαχείρισή του.

Οι θειούχες ενώσεις χαμηλής διαλυτότητας ή αδιάλυτες που χρησιμοποιούνται στα συστήματα S/S είναι ο δισθενής θειούχος σίδηρος και το στοιχειακό θείο (S). Ο δισθενής θειούχος σίδηρος που παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό διαλυτοποιείται με πολύ χαμηλούς ρυθμούς και παρέχει ιόντα S^{2-} που χρησιμοποιούνται στην καταβύθιση των μετάλλων. Έτσι υπάρχει μια συνεχής διαλυτοποίηση του FeS μέχρι να καταναλωθεί πλήρως ή να καταβυθιστούν όλα τα μέταλλα. Το πλεονέκτημα του χαμηλού ρυθμού διαλυτοποίησης είναι ότι η παρουσία περίσσειας θειούχων ιόντων στο σύστημα είναι πολύ μικρή και έτσι αποκλείεται το πρόβλημα της εκπομπής H_2S . Στην περίπτωση που τα μέταλλα στο έδαφος βρίσκονται στη μορφή υδροξειδίων, είναι δυνατή η μετατροπή των υδροξειδίων των μετάλλων σε περισσότερο σταθερές θειούχες ενώσεις.

Καταβύθιση μετάλλων με τη μορφή φωσφορικών ενώσεων

Ο φώσφορος αντιδρά με αρκετά βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή και ραδιονουκλίδια προς σχηματισμό δευτερευόντων φωσφορικών ιζημάτων που θεωρούνται σταθερά κάτω από ένα εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών. Οι φωσφορικές ενώσεις του Pb παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα, αρκετές τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από τα αντίστοιχα οξείδια, υδροξείδια, ανθρακικά και θειικά. Έτσι η εφαρμογή φωσφορικών πρόσθετων έχει αναγνωρισθεί ως μια δυναμικά αποτελεσματική επί τόπου χημική τεχνική ακινητοποίησης για εδάφη ρυπασμένα από βαρέα μέταλλα. Πολλά φυσικά ή τεχνικά υλικά που περιλαμβάνουν φυσικούς ή τεχνητούς απατίτες, φωσφορικά πετρώματα, φωσφορικό οξύ ή φωσφορικά άλατα κυρίως του ασβεστίου και του νατρίου έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγές φωσφόρου για την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη. Μεταξύ των ανόργανων πηγών P, οι απατίτες αποτελούν την πιο οικονομική λύση για τη σταθεροποίηση εδαφών ρυπασμένων με Pb, λόγω της διαθεσιμότητάς τους και του χαμηλού τους κόστους (Καββαδάς και Πανταζίδου, 2007).

Καταβύθιση μετάλλων με τη μορφή πυριτικών ενώσεων

Η αντίδραση των μετάλλων στο διάλυμα και των διαλυτών πυριτικών έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή αδιάλυτων ιζημάτων που είναι συνήθως μη κρυσταλλικά και επομένως είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν όσον αφορά την δομή τους. Συχνά

περιγράφονται ως ένυδρα μεταλλικά ιόντα που σχετίζονται με το πυρίτιο. Οι πυριτικές ενώσεις των μετάλλων αποτελούν μη στοιχειομετρικές ενώσεις στις οποίες το μέταλλο συντάσσεται με την ομάδα υδροξειδίου του πυριτίου (SiOH).

Η καταβύθιση του πυριτικών ενώσεων των μετάλλων εξαρτάται από την τιμή του pH. Εφόσον τα μέταλλα μπορούν να καταβυθιστούν ως υδροξείδια, η τιμή του pH θα πρέπει να συγκρατείται χαμηλότερα από την τιμή που απαιτείται για την καταβύθιση των υδροξειδίων. Η σειρά με την οποία τα μέταλλα καταβυθίζονται ως πυριτικές ενώσεις των μετάλλων είναι χαλκός> ψευδάργυρος>μαγγάνιο>κάδμιο>μόλυβδος>νικέλιο>άργυρος>μαγνήσιο> ασβέστιο.

1.6.2.3 Εγκλωβισμός

Ο εγκλωβισμός βασίζεται στη στερεοποίηση και στοχεύει στην πρόληψη της επαφής του ρυπασμένου εδάφους με πιθανά εκχυλιστικά μέσα όπως για παράδειγμα το νερό. Περιλαμβάνει την ολική κάλυψη ή επίστρωση του ρυπασμένου υλικού με συνδετικά υλικά όπως τσιμέντο, πολυμερή, άσφαλτο ή παρόμοια υλικά. Ο εγκλωβισμός διακρίνεται σε μικροεγκλωβισμό και αναφέρεται στον εγκλωβισμό μεμονωμένων τεμαχίων και των μακροεγκλωβισμό που αναφέρεται στον εγκλωβισμό μεγάλων τμημάτων ρυπασμένου εδάφους ή μικροεγκλωβισμένου υλικού.

Μικροεγκλωβισμός

Ο μικροεγκλωβισμός είναι ο μηχανισμός με τον οποίο τα ρυπασμένα υλικά εγκλωβίζονται φυσικά μέσα στην κρυσταλλική δομή της στερεοποιημένης μήτρας σε μικροσκοπικό επίπεδο. Η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάμιξη του ρυπασμένου εδάφους με το μέσο εγκλωβισμού πριν από τη στερεοποίηση. Καθώς οι ρύποι έχουν εγκλωβιστεί φυσικά στη στερεοποιημένη δομή και δεν είναι χημικά τροποποιημένοι ή δεσμευμένοι, ο ρυθμός αποδέσμευσης των ρύπων από τη στερεοποιημένη μάζα μπορεί να αυξηθεί με την αύξηση της δεσμευμένης επιφάνειας (La Greca et al, 2001).

Το τσιμέντο Portland, οι ποζολάνες, η άσβεστος και τα οργανικά πολυμερή χρησιμοποιούνται για τον μικροεγκλωβισμό των ρυπαντών στα εδάφη. Τα οργανικά πολυμερή παρουσιάζουν ένα κύριο πλεονέκτημα σε σχέση με τα περισσότερα ανόργανα συστήματα: έχουν χαμηλότερη διαπερατότητα και τείνουν να παραμείνουν σε μονολιθική μορφή λόγω της αντοχής και της ελαστικότητάς τους (Conner και Hoeffner, 1998).

Τα περισσότερα από αυτά τα προϊόντα είναι υδρόφοβα μετά τη στερεοποίηση και τείνουν να παραμένουν ανθεκτικά στην εκχύλιση ακόμα και μετά από θραύση τους. Έτσι είναι αποτελεσματικά στη συγκράτηση υψηλά τοξικών μετάλλων και οργανικών συστατικών. Ένα άλλο χαρακτηριστικό των συστημάτων οργανικών πολυμερών είναι ότι μπορεί να επιτευχθεί γρήγορη ζελατινοποίηση και ανάπτυξη της φυσικής αντοχής όταν αυτό είναι απαραίτητο (Conner και Hoeffner, 1998).

Μακροεγκλωβισμός

Ο μακροεγκλωβισμός είναι ο μηχανισμός ο οποίος επιτρέπει το φυσικό εγκλωβισμό επικίνδυνων συστατικών σε μεγαλύτερες δομικές μήτρες. Το επικίνδυνο υλικό συγκρατείται σε ασυνεχείς πόρους εντός του υλικού στερεοποίησης. Έχουν προταθεί και εφαρμοστεί αρκετά μέσα για το μακροεγκλωβισμό ρυπασμένων εδαφών που περιλαμβάνουν τσιμέντο, οργανικά υλικά (πολυαιθυλένιο, πολυεστέρας, κλπ κλπ. Η διαδικασία μακροεγκλωβισμού περιλαμβάνει απόχυση του εγκλωβιστικού μέσου πάνω και γύρω από μια μεγάλη μάζα ρυπασμένου εδάφους, εγκλωβίζοντάς το σε ένα στερεοποιημένο μπλοκ. Τα εγκλωβισμένα υλικά συνήθως παρουσιάζουν υψηλή συγκράτηση ρύπων κάτω από εκχύλιση με διάφορα υδατικά διαλύματα και μπορούν να αντέξουν σε υψηλή μηχανική καταπόνηση. Ορισμένες όμως περιβαλλοντικές πιέσεις (όπως οι κύκλοι υγρασίας/ξηρασίας) μπορεί να προκαλέσουν φυσική αποσύνθεση του στερεοποιημένου υλικού (La Grega et al, 2001). Έτσι το ρυπασμένο υλικό μπορεί να εκτεθεί σε εκχύλιση και οι περιεχόμενοι ρύποι να κινητοποιηθούν.

Όσον αφορά τα χρησιμοποιούμενα υλικά για τη S/S ρυπασμένων εδαφών υπάρχουν διάφορα υλικά όπως το τσιμέντο, υλικά με ποζολανικές ιδιότητες, η άργιλος τα θερμοπλαστικά υλικά και διαλυτά πυριτικά ορυκτά. Σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιείται ως πρόσθετο υλικό η υδρύαλος και η ιπτάμενη τέφρα.

Τσιμέντο Portland

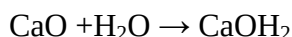
Η επεξεργασία των εδαφών με τη χρήση του τσιμέντου Portland περιλαμβάνει την ανάμιξη του ρυπασμένου εδάφους με επαρκείς ποσότητες τσιμέντου και νερού. Με την ανάμιξη του εδάφους με τα προϊόντα τσιμέντου, τα μεταλλικά ιόντα του εδάφους αντιδρούν με τις ανθρακικές ενώσεις και τα υδροξείδια που περιέχονται στο τσιμέντο και έτσι οι υπάρχοντες ρύποι μετατρέπονται σε αδιάλυτες ενώσεις. Λόγω του υψηλού pH του τσιμέντου, τα μέταλλα συγκρατούνται στο στερεοποιημένο μίγμα ως υδροξείδια ή ανθρακικά άλατα.

Ποζολάνες

Υλικά με ποζολανικές ιδιότητες θεωρούνται αυτά τα οποία περιέχουν ενεργές ενώσεις του πυριτίου και του αλουμινίου. Τα ποζολανικά υλικά όταν αντιδρούν με άσβεστο παρουσία νερού, δημιουργούν μια μάζα με ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου. Τέτοια υλικά είναι η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία υψικαμίνων. Τα ποζολανικά υλικά όταν αναμιχθούν με εδάφη τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών ρύπων, σχηματίζουν ενώσεις με ζελατινώδη υφή και σταθερή δομή, οι οποίες χαρακτηρίζονται από χαμηλή διαπερατότητα και αυξημένη ικανότητα δέσμευσης των βαρέων μετάλλων σε σταθερή μορφή.

Άσβεστος

Η άσβεστος χρησιμοποιείται όταν το ρυπασμένο έδαφος περιέχει συστατικά με ποζολανικές ιδιότητες. Η ανάμιξη των εδαφών με υδροξείδια ή οξείδια του ασβεστίου προσκαλεί το σχηματισμό ενώσεων του ασβεστίου με ζελατινώδη υφή, οι οποίες δεσμεύουν το νερό και προκαλούν σημαντική μείωση της εκχυλισιμότητας των ρύπων. Χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν προσβληθεί από βαρέα μέταλλα με υψηλή εκχυλισιμότητα (Kontopoulos et al, 1996). Επιπλέον χρησιμοποιείται και για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν προσβληθεί από οργανικούς ρύπους όπως πετρελαιοειδή. Στη περίπτωση αυτή, το οξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Θερμοπλαστικά υλικά

Σταθεροποίηση ρύπων μπορεί να επιτευχθεί με τετηγμένα θερμοπλαστικά υλικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα κυριότερα θερμοπλαστικά υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση ρυπασμένων εδαφών είναι το πολυαιθυλένιο, η παραφίνη, το πολυπροπυλένιο, το θείο και η πίσσα (Tittlebaum et al., 1985).

Το ρυπασμένο έδαφος αφού καταρχήν ξηραθεί και θερμανθεί αναμιγνύεται με την κατάλληλη ποσότητα των θερμοπλαστικών υλικών σε συσκευές μεγάλης χωρητικότητας (πχ συσκευές παραγωγής τσιμέντου) και θερμαίνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 130 και 230 °C. Με τη διαδικασία αυτή, τα θερμοπλαστικά υλικά τήκονται και περιβάλλουν τους κόκκους του ρυπασμένου εδάφους. Το τελικό προϊόν το οποίο σχηματίζεται μετά την ψύξη χαρακτηρίζεται από χαμηλή εκχυλισιμότητα και χαμηλή τάση βιοαποικοδόμησης των ρύπων.

Επίσης θεωρείται ως αρκετά ανθεκτικό όταν προσβάλλεται από τα περισσότερα υδατικά διαλύματα.

Κατά το στάδιο της επεξεργασίας των ρυπασμένων εδαφών με θερμοπλαστικά υλικά, απαιτείται να λαμβάνονται τα απαραίτητα προστατευτικά μέτρα, ώστε να αποφευχθούν πιθανές εκρήξεις και εκπομπές τοξικών αερίων.

Η εφαρμοσιμότητα της μεθόδου κρίνεται ικανοποιητική, σε ότι αφορά την αποκατάσταση εδαφών, τα οποία έχουν ρυπανθεί από βαρέα μέταλλα. Αν το έδαφος έχει ρυπανθεί από οξέα (υδροχλωρικό ή υδροφθορικό οξύ) τότε αυτά θα πρέπει να εξουδετερωθούν πριν από την επεξεργασία τους με θερμοπλαστικά υλικά. Η παρουσία των οξειδωτικών ενώσεων, όπως υπερμαγγανικό ή διχρωμικό κάλιο, προκαλεί ρωγμές στην τελική θερμοπλαστική μήτρα και πιθανόν να προκαλέσει διαλυτοποίηση τοξικών συστατικών του εδάφους. Τέλος η παρουσία νιτρικών ή υπερχλωρικών αλάτων έχει δυσμενή αποτελέσματα όσον αφορά στη σταθερότητα του τελικού προϊόντος, διότι προκαλεί συνεχείς κύκλους ξήρανσης /ενυδάτωσης με αποτέλεσμα να διαρρηγνύεται η τελική θερμοπλαστική μήτρα (La Greca et al., 2001).

Υαλοποίηση

Μια είδους διεργασία S/S εδαφών είναι η υαλοποίηση. Με την υαλοποίηση καταστρέφονται ή απομακρύνονται τα οργανικά συστατικά και ακινητοποιούνται τα περισσότερα ανόργανα συστατικά χωρίς την προσθήκη ουσιών. Χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση πτητικών υδρογονανθράκων, διοξινών και μετάλλων.

Εφαρμόζεται ηλεκτρικό ρεύμα για την τήξη του εδάφους σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ακινητοποιώντας τους ανόργανους ρύπους και καταστρέφοντας με πυρόλυση τους οργανικούς (Σχήμα 1.10).

Καθώς αναπτύσσεται ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων, το έδαφος και οι περιεχόμενοι ρύποι θερμαίνονται μέχρι το σημείο τήξης. Τα τηγμένα συστατικά λειτουργούν σαν αγωγοί θερμότητας, παρέχοντας ενέργεια στα περιβάλλοντα συστατικά για να συνεχιστεί η διεργασία. Καθώς η ζώνη υαλοποίησης εξαπλώνεται καταστρέφονται τα μη πτητικά στοιχεία και πυρολύονται τα οργανικά συστατικά ενώ η ζώνη τήξης αυξάνεται όσο το σύστημα τροφοδοτείται με ενέργεια.

Η υαλοποίηση αποτελεί μια συνεχώς αναπτυσσόμενη μέθοδο διαχείρισης των στερεών αποβλήτων. Μέσω της υαλοποίησης επιτυγχάνονται ταυτόχρονα μείωση του όγκου του αποβλήτου και σταθεροποίηση των τοξικών συστατικών του. Τα προϊόντα της υαλοποίησης

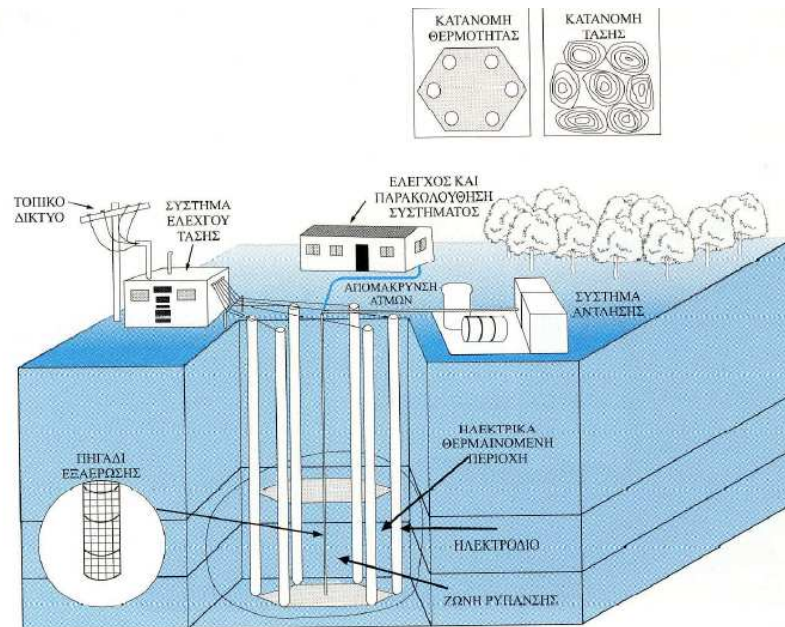
μπορούν με περαιτέρω θερμική επεξεργασία να μετατραπούν σε υαλοκεραμικά με ενδιαφέρουσες ιδιότητες (μηχανικές, θερμικές, χημικές) ενώ οι ιδιότητές τους καθορίζονται από την αρχική σύσταση του γυαλιού και τις συνθήκες θερμικής επεξεργασίας.

Πίνακας 1-1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μεθόδων σταθεροποίησης -στερεοποίησης

ΥΛΙΚΟ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Τσιμέντο	-Φθινό υλικό, -Γνωστή τεχνική -Δεν απαιτείται απομάκρυνση του νερού από το έδαφος -Προσαρμόζεται εύκολα σε αλλαγές τα χημικής σύστασης των εδαφών	-Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες τσιμέντου -Η τελική σταθερότητα -Εξαρτάται από την παρουσία διάφορων ρύπων -Η παρουσία οξέων αυξάνει την εκχυλισιμότητα των ρύπων πιθανότητα έκλυσης NH_3 παρουσία NH_4 -Ο όγκος αποβλήτων αυξάνεται χαρακτηριστικά
Ασβέστος	-Φθινό υλικό -Γνωστή τεχνική -Καθορισμένες χημικές αντιδράσεις -Δεν απαιτείται απομάκρυνση του νερού από το έδαφος -Μεγάλο εύρος εφαρμογής	-Αυξημένη διαλυτότητα ρύπων παρουσία οξέων -Η διαχείριση της ασβέστου παρουσιάζει δυσκολίες -Απαιτούνται σημαντικές ποσότητες ασβέστου
Ποζολανικά Υλικά	-Απαιτούνται σχετικά μικρές ποσότητες ποζολανικών υλικών -Καλή μακροπρόθεσμη σταθερότητα τελικού προϊόντος -Γνωστές χημικές αντιδράσεις	-Η σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με αργούς ρυθμούς -Ευαισθησία της μεθόδου στην παρουσία οξέων
Θερμοπλαστικά Υλικά	-Ελάχιστη διαλυτότητα ρύπων -Πλήρης εγκλωβισμός ρύπων -Μικρή δυνατότητα βιοαποικοδόμησης ρύπων -Τα υλικά είναι ανθεκτικά στα περισσότερα υδατικά διαλύματα	-Απαιτούνται ειδικές συσκευές και εξειδικευμένο προσωπικό κίνδυνοι έκρηξης και πυρκαγιάς -Κίνδυνος αέριας ρύπανσης -Υψηλό κόστος -Απαιτείται ξήρανση του εδάφους

Αν και η υαλοποίηση είναι μια μέθοδος κατά την οποία καταναλώνονται σημαντικά ποσά ενέργειας, και με μεγάλο κόστος εξοπλισμού, αποτελεί μια μέθοδο όπου διασπώνται τα οργανικά τοξικά ενώ χρησιμοποιείται και για την ανάκτηση μετάλλων. Στη μέθοδο χρησιμοποιείται συνήθως ως πρώτη ύλη σκωρία ή τέφρα. Η σκωρία επαναχρησιμοποιείται

κυρίως είτε σαν οικοδομικό υλικό είτε σαν πρόσθετο τσιμέντου ενώ η τέφρα για επανάκτηση μετάλλων (Yang et al, 2008).



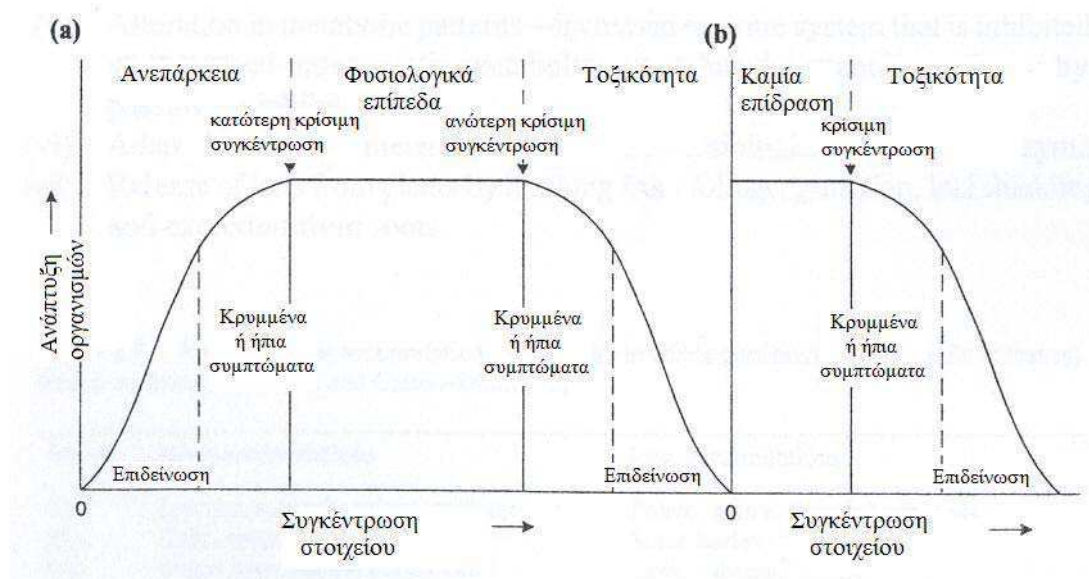
Σχήμα 1-10: Σύστημα in-situ υαλοποίησης [πηγή: www.frtr.gov].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Οι 3 πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν διαβράχθηκαν με διαλύματα βαρέων μετάλλων (Ni, Cu, Zn). Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι χρήσεις τους, πως απαντώνται στο περιβάλλον, καθώς και η συμπεριφορά τους στα εδαφικά συστήματα.

Τα **βαρέα μέταλλα** αποτελούν συστατικά του στερεού φλοιού της γης και χαρακτηρίζονται από πυκνότητες μεγαλύτερες των 5 gr/cm^3 (Forstner-Wittmann, 1983) ή έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20 (Mason, 1991). Περιλαμβάνονται τα στοιχεία που έχουν ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκόνδιο) και του 84 (πολώνιο). Βιβλιογραφικά, βαρέα μέταλλα θεωρούνται εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου, όπως είναι ο Pb, το Ni, ο Hg, το Cd, ο Zn, ο Cu, το Mn κ.α. Η πλειονότητα των βαρέων μετάλλων χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα με αποτέλεσμα κάποια από αυτά να καλούνται και ιχνοστοιχεία. Τα ιχνοστοιχεία έχουν συγκέντρωση μικρότερη του 0.1 % στη λιθόσφαιρα ή μικρότερη του 1 ppm στο θαλασσινό νερό.

Παρά τις χαμηλές τους συγκεντρώσεις η επίδρασή τους στους ζώντες οργανισμούς και τα διάφορα οικοσυστήματα είναι σημαντική. Παρεμβαίνοντας στις βιοχημικές-βιολογικές λειτουργίες, συμμετέχουν στις μεταβολικές διεργασίες και επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών. Διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα, ανάλογα με τη χρησιμότητά τους στον άνθρωπο. Απαραίτητα θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα που ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγιείς ιστούς και δεν προκαλούν διαταραχές ή ασθένειες, όπως συμβαίνει με τα μη απαραίτητα μέταλλα. Η τοξικότητα των μετάλλων είναι ανεξάρτητη από το αν είναι απαραίτητα στους οργανισμούς, αφού όλα τα μέταλλα είναι εν δυνάμει τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις (Κατσιμίχα, 2006). Επιπλέον έχουν παρατηρηθεί σχέσεις ανταγωνισμού και συνεργασίας μεταξύ των μετάλλων όσον αφορά την ταυτόχρονη επίδρασή τους σε ζωντανούς οργανισμούς. Για παράδειγμα η τοξική επίδραση του As στους ανθρώπους μειώνεται με την παρουσία του ανταγωνιστικού στοιχείου Se, ενώ αντίθετα ο Pb αυξάνει την έλλειψη Cu και Ca που ήδη υφίστανται σε ένα οργανισμό (Siegel, 2002). Γενικότερα υπάρχουν πολύ συγκεκριμένα όρια στις συγκεντρώσεις των μετάλλων τα οποία είναι απαραίτητα για την φυσιολογική λειτουργία των οργανισμών. Στο Σχήμα 2.1 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των απαραίτητων στοιχείων με την κατάσταση της υγείας ενός οργανισμού.



Σχήμα 2-1: Η επίδραση των (α) απαραίτητων και (β) μη απαραίτητων ιχνοστοιχείων στην ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών (Alloway, 1995).

2.1 Γενικά

Χαλκός

Ο χαλκός ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και είναι ευρέως διαδεδομένος στο περιβάλλον σε διάφορες μορφές. Ο ατομικός αριθμός του χαλκού είναι 29 και το μοριακό του βάρος είναι 63,546 g/mole. Το σημείο τήξης του χαλκού είναι 1083 °C και το σημείο βρασμού του 2595 °C. Στη φύση ο χαλκός απαντάται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις, Cu^0 , Cu^+ , Cu^{+2} και Cu^{+3} . Οι πιο συχνά εμφανιζόμενες είναι ο μονοσθενής και ο δισθενής χαλκός. Ο μονοσθενής χαλκός είναι ασταθής σε υδατικά διαλύματα και συνήθως οξειδώνεται στη δισθενή μορφή. Απαντάται είτε σε στοιχειακή είτε σε μεταλλική μορφή. Το μέταλλο έχει κόκκινο χρώμα, είναι ελατό, καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Η μεταλλική μορφή του είναι πολύ σταθερή στον ξηρό αέρα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά υπόκειται σε αργές αντιδράσεις στον υγρό αέρα για την παραγωγή υδροξυανθρακικών και θεικών μορφών, σχηματίζοντας μια πράσινη επιφάνεια. Ο διαλυτός χαλκός μπορεί ορισμένες φορές να προσδώσει ένα ελαφρά μπλε ή πράσινο-μπλε χρώμα και μια ανεπιθύμητη, μεταλλική και πικρή γεύση στο νερό (WHO, 2004).

Ο χαλκός που απαντάται στο περιβάλλον προέρχεται κυρίως από αποσάθρωση των θειούχων και ανθρακούχων ορυκτών σε οξειδωτικές συνθήκες. Ένα μικρό ποσοστό του χαλκού που ανιχνεύεται στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές, καθώς τα χαλκούχα ορυκτά

είναι ιδιαίτερα αδιάλυτα. Οι ανθρωπογενείς εισροές χαλκού στα υδάτινα συστήματα (περίπου το 33-60% της συνολικής εισροής χαλκού στο περιβάλλον), περιλαμβάνουν τη διάβρωση των σωληνώσεων από ορείχαλκο και χαλκό, την απόρριψη ιλύος από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, τη χρήση χαλκούχων ενώσεων σε αλγιοκτόνα, τη ρύπανση του υπόγειου νερού μέσω απορροής από γεωργική χρήση, του χαλκού σε μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα, καθώς και ως συστατικό των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων από βιομηχανικές πηγές, ορυχεία κ.α.

Η κατανομή του χαλκού στο έδαφος επηρεάζεται από ορισμένες παραμέτρους, όπως η οξύτητα, η συγκέντρωση οξειδίων και οργανικής ύλης, η ικανότητα οξειδοαναγωγής καθώς και οι κλιματικές συνθήκες και η χλωρίδα της περιοχής. Η συγκέντρωση του χαλκού σε μη ρυπασμένο έδαφος κυμαίνεται από 2-250 mg/kg με μια τυπική τιμή γύρω στα 30 mg/kg. Μεταλλουργικές δραστηριότητες και εφαρμογή μυκητοκτόνων αυξάνουν κατά πολύ αυτές τις συγκεντρώσεις. Σύμφωνα με τους Holmgren et al. (1993) οι συγκεντρώσεις του χαλκού σε επιφανειακά δείγματα εδάφους από αγροτικές περιοχές των Η.Π.Α., κυμαίνονταν από 0,3-495 mg/kg ξηρού εδάφους.

Όσον αφορά την ύπαρξη του χαλκού στην ατμόσφαιρα, οφείλεται στην ατμοσφαιρική διασπορά της σωματιδιακής γεωλογικής ύλης καθώς και της σωματιδιακής ύλης από τις καπνοδόχους των απαερίων. Συνολικά, αυτές οι πηγές αντιπροσωπεύουν μόνο το 0,4% του χαλκού που απελευθερώνεται στο περιβάλλον. Σε έρευνα της EPA (1987) για την περίοδο 1977-1983, το εύρος των συγκεντρώσεων του χαλκού σε 23.814 δείγματα αέρα ήταν 0,003-7,32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η μέση συγκέντρωση του χαλκού σε 3800 δείγματα περιβάλλοντος αέρα, από 29 περιοχές στον Καναδά κατά την περίοδο 1984-1993 ήταν 0,014 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η μέγιστη καταγεγραμμένη τιμή ήταν 0,418 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2004).

Ο χαλκός παρουσιάζεται επίσης σε επιφανειακά, υπόγεια και θαλάσσια ύδατα, αλλά κυρίως συμπλοκοποιημένος ή ως σωματιδιακή ύλη. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στα επιφανειακά νερά είναι στο εύρος 0,0005-1 mg/L σε αρκετές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στις Η.Π.Α. Η μέση τιμή είναι τα 0,01 mg/L. Στην Αγγλία, η μέση συγκέντρωση του χαλκού στον ποταμό Stour ήταν 0,006 mg/L (0,003-0,019 mg/L). Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο πόσιμο νερό ποικίλουν ως αποτέλεσμα των διαφοροποιήσεων στα χαρακτηριστικά του νερού, π.χ. στο pH, τη σκληρότητα και τη διαθεσιμότητα του χαλκού στο σύστημα διανομής. Τα επίπεδα του χαλκού σε τρεχούμενο νερό είναι συνήθως χαμηλά ενώ σε στάσιμα νερά είναι υψηλότερα. Οι συγκεντρώσεις του

χαλκού στο πόσιμο νερό αυξάνουν μέσα στο δίκτυο διανομής, ιδιαίτερα σε συστήματα με όξινο ή αλκαλικό pH (WHO, 2004).

Ο μεταλλικός χαλκός και μίγματα του χαλκού χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο περισσότερο από 5000 χρόνια. Δεκαπέντε εκατομμύρια τόνοι χαλκού χρησιμοποιούνται ετησίως, ενώ περίπου το 1/3 της ποσότητας αυτής προέρχεται από ανακυκλωμένο χαλκό. Ο χαλκός χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων, αγωγών, βαλβίδων, εξαρτημάτων, νομισμάτων, οικιακών σκευών και δομικών υλικών. Οι ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και συντηρητικά ξύλων, χρωστικές ουσίες καθώς και σε επιμεταλλώσεις, στη χαρακτηριστική, τη λιθογραφία, τη διύλιση πετρελαίου και την πυροτεχνουργία. Οι ενώσεις του χαλκού μπορούν να προστεθούν ως θρεπτικά συστατικά σε λιπάσματα και ζωοτροφές για την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών και των ζώων. Ο $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ προστίθεται, ορισμένες φορές σε επιφανειακά νερά για τον έλεγχο των αλγών (WHO, 2004).

Βάσει στοιχείων, η θανατηφόρα δόση χαλκού για τους ενήλικες κυμαίνεται ανάμεσα στα 4 με 400 mg Cu(II) ανά κιλό σωματικού βάρους. Σε χαμηλές δόσεις, τα ιόντα του χαλκού μπορεί να προκαλέσουν τυπικά συμπτώματα τροφικής δηλητηρίασης. Το μέγιστο αποδεκτό όριο λήψης για τους ενήλικες δεν είναι ξεκάθαρο, αλλά κυμαίνεται σε μερικά mg/ημέρα (2-3 mg/ημέρα) σύμφωνα με μελέτες (WHO, 2004). Ο χρόνος ημιζωής του χαλκού στους ανθρώπους εκτιμάται στις τέσσερις εβδομάδες. Ο χαλκός μπορεί να προσδώσει απωθητική γεύση στο νερό. Το όριο, της ανθρώπινης γεύσης για το χαλκό είναι χαμηλό 5-7,5 ppm (Οικονομόπουλος, 2001).

Νικέλιο

Το νικέλιο είναι ένα σκληρό μέταλλο που σχηματίζει ενώσεις σε αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις. Το δισθενές ιόν είναι το πιο σημαντικό τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ενώσεις. Σχηματίζει ενώσεις με ανθρακικά, σουλφίδια και οξείδια, οι οποίες είναι αδιάλυτες στο νερό, αλλά μπορούν να διαλυτοποιηθούν σε υγρά που περιέχουν οργανικές ενώσεις. Σχηματίζει διαλυτές ενώσεις με νιτρικά, θειικά και το χλώριο. Το καρβονυλικό νικέλιο ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) είναι ένα πτητικό, άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού τους 43°C, το οποίο αποσυντίθεται στους 50°C. Σε βιολογικά συστήματα, το νικέλιο σχηματίζει σύμπλοκα με τις πεπτίνες, τα αμινοξέα, τις πρωτεΐνες την τριφωσφορική αδενοσίνη και το δεσοξυριβοζονουκλεϊκό οξύ (WHO, 2000).

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές νικελίου στην ατμόσφαιρα είναι η καύση των ορυκτέλαιων, η εξόρυξη και ο καθαρισμός του νικελίου από προσμίξεις, καθώς και η αποτέφρωση των απορριμμάτων. Αυτές οι πηγές αποτελούν το 90% των ολικών παγκόσμιων εκπομπών, οι οποίες υπολογίζονται στα $42,85 \times 10^6$ kg/έτος. Η κύρια μορφή του νικελίου στην ατμόσφαιρα είναι το θειικό νικέλιο. Οι εκτιμήσεις για εκπομπές από φυσικές πηγές κυμαίνονται από $8,5 - 160 \times 10^6$ kg/έτος (WHO, 2000).

Η μέση περιεκτικότητα του νικελίου στη λιθόσφαιρα είναι περίπου 100ppm. Στα εδάφη κυμαίνεται από 5-500ppm με μέση τιμή περίπου 40ppm. Σχετικά υψηλά επίπεδα νικελίου εμφανίζονται σε σερπεντινιούχα εδάφη ή σε εδάφη εμπλουτισμένα με ιλύ βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (Ιωάννου, 2001). Σε αγροτικά εδάφη το περιεχόμενο νικέλιο κυμαίνεται από 3-1000mg/kg (WHO, 2000).

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των πηγών που απελευθερώνουν νικέλιο, οι συγκεντρώσεις του νικελίου στην ατμόσφαιρα διαφοροποιούνται σημαντικά. Σε περιοχή της Αρκτικής τα επίπεδα του νικελίου ήταν $0,38 - 0,62 \text{ ng/m}^3$, ενώ σε ευρύτερη περιοχή ενός χυτηρίου η μέση συγκέντρωση ήταν 124 ng/m^3 . Υψηλότερες συγκεντρώσεις ($110 - 180 \text{ ng/m}^3$) εντοπίζονται σε περιοχές με βαριά βιομηχανία (WHO, 2000).

Τα φυσικά επίπεδα νικελίου στο νερό είναι σχετικά χαμηλά. Σε νερά ωκεανών κυμαίνεται από $0,228 - 0,693 \text{ } \mu\text{g/L}$, ενώ σε συστήματα φρέσκου νερού, η συγκέντρωσή του είναι μικρότερη των $2 \text{ } \mu\text{g/L}$ (WHO, 2000). Ορισμένη ποσότητα νικελίου απομακρύνεται μέσω της συμβατικής επεξεργασίας του νερού, επομένως, τα επίπεδα του νικελίου σε επεξεργασμένα νερά είναι συνήθως μικρότερα από τα αρχικά (Οικονομόπουλος, 2001). Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στο πόσιμο νερό, σε ευρωπαϊκές χώρες κυμαίνονται από $2 - 13 \text{ } \mu\text{g/L}$. Μια μέση συγκέντρωση των $9 \text{ } \mu\text{g/L}$ και μια αντίστοιχη μέγιστη των $34 \text{ } \mu\text{g/L}$ έχουν καταγραφεί στη Γερμανία. Το νικέλιο, μπορεί να εκπλυθεί από υδραυλικές εγκαταστάσεις, σε επίπεδα έως και $500 \text{ } \mu\text{g/L}$ ενώ σε περιοχές κοντά σε εγκαταστάσεις εξόρυξης, μπορεί να εμφανιστούν τιμές συγκέντρωσης έως και $200 \text{ } \mu\text{g/L}$ στο πόσιμο νερό (WHO, 2000).

Οι δυο μεγαλύτεροι παραγωγοί νικελίου είναι ο Καναδάς και η Ρωσία, που παράγουν το 20-25% η καθεμία, της ολικής ετήσιας παραγωγής, η οποία ανέρχεται στους 1.000.000 τόνους περίπου.

Ενδιάμεσες χρήσεις του νικελίου περιλαμβάνουν την παραγωγή χάλυβα (42%), την παραγωγή κραμάτων (36%) και την επιμετάλλωση (18%). Οι κυριότερες τελικές χρήσεις του νικελίου είναι οι μεταφορές (23%), η χημική βιομηχανία (15%), οι ηλεκτρολογικοί εξοπλισμοί (12%) και οι κατασκευές (10%) (WHO, 2000).

Το νικέλιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για αρκετά είδη ζώων, φυτών αλλά και για τον άνθρωπο, αν και δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία σχετικά με την έλλειψη νικελίου. Σοβαρές βλάβες στους πνεύμονες έχουν καταγραφεί από άμεση εισπνοή καρβονυλικού νικελίου. Ανατρέψιμα νεφρικά προβλήματα (σε εργάτες), αλλεργική δερματίτιδα (κυρίως σε γυναίκες) καθώς και βλεννώδεις ερεθισμοί και άσθμα (σε εργάτες) έχουν καταγραφεί από έκθεση σε ανόργανες ενώσεις του νικελίου. Δεν υπάρχουν προς το παρόν στοιχεία που να συνδέουν την έκθεση σε νικέλιο με καρκινογενέσεις (WHO, 2000).

Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι ένα εύθρυπτο μέταλλο με ελαφρά κυανή χροιά, το οποίο οξειδώνεται επιφανειακά στον αέρα. Το σημείο τήξης του είναι 419,58°C και το σημείο βρασμού του 907°C. Κύρια ορυκτά του είναι ο σφαλερίτης και ο σμιθσονίτης.

Βρίσκεται σε μικρές ποσότητες σχεδόν σε όλα τα πυριγενή πετρώματα. Η φυσική περιεκτικότητα ψευδαργύρου στα εδάφη εκτιμάται ότι είναι 1-300 mg/kg (WHO, 2003). Προέρχεται από την αποσάθρωση του σφαλερίτη, διαφόρων σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών και δευτερογενών ορυκτών της αργίλου. Σημαντική, επίσης, πηγή ψευδαργύρου είναι τα διάφορα φυτικά και ζωικά υπολείμματα, που κατά την αποικοδόμησή τους απελευθερώνουν Zn^{2+} (Ιωάννου, 2001). Οι Sun et al. (2001) αναφέρουν ότι τα επίπεδα του ψευδαργύρου σε περιοχές της Αγγλίας και της Γαλλίας, στις οποίες υπήρχε είτε προηγούμενη απόθεση ιλύος, είτε λειτουργία βιομηχανικής μονάδας, κυμαίνονταν από 1,9-30,3g/kg.

Σε αγροτικές περιοχές, οι συγκεντρώσεις του ατμοσφαιρικού ψευδαργύρου κυμαίνονται μεταξύ 10 και 100ng/m³. Σε αστικές περιοχές, οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου είναι πιο αυξημένες (100-500 ng/m³). Μέσες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου που σχετίζονται με σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα είναι 85 ng/m³ και 170 ng/m³, στον Καναδά και στη Φινλανδία, αντίστοιχα (WHO, 2003).

Σε φυσικά επιφανειακά νερά, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι συνήθως μικρότερη των 10μg/L και σε υπόγεια νερά, είναι 10-40μg/L. Σε νερό βρύσης, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη, εξαιτίας της έκπλυσης του ψευδαργύρου από τις σωληνώσεις. Τα πιο διαβρωτικά νερά είναι εκείνα με χαμηλό pH, υψηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και χαμηλή περιεκτικότητα σε ορυκτά άλατα. (WHO, 2003).

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται στην παραγωγή κραμάτων και μπρούντζου, σε μπαταρίες, ως σταθεροποιητής πολυμερών, καθώς και για το γαλβανισμό του χάλυβα και

των προϊόντων του σιδήρου. Το οξείδιο του ψευδαργύρου, το οποίο π.χ. χρησιμοποιείται ως χρωστική στα ελαστικά, είναι η κυριότερη ένωση του ψευδαργύρου που χρησιμοποιείται σε παραγωγικές διαδικασίες παγκοσμίως (WHO, 2004).

Ο ψευδάργυρος είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στη διατροφή του ανθρώπου. Άμεση τοξικότητα προκαλείται από κατάποση υπερβολικής ποσότητας αλάτων του ψευδαργύρου ενώ μαζικές δηλητηριάσεις έχουν καταγραφεί από την κατανάλωση όξινων ποτών, τα οποία διατηρούνταν σε γαλβανισμένα κιβώτια. Η έλλειψη χαλκού αποτελεί τη μεγαλύτερη συνέπεια της χρόνιας λήψης ψευδαργύρου, για θεραπευτικούς λόγους. Άμεση τοξικότητα έχει καταγραφεί από την εισπνοή ψευδαργύρου σε εργαζόμενους (πνευμονολογικά προβλήματα, πυρετός, ρίγη και γαστρεντερίτιδα). Δεν υπάρχουν προς το παρόν ενδείξεις ότι ο ψευδάργυρος συνδέεται με περιπτώσεις θανάτου, από οποιαδήποτε μορφή καρκίνου (WHO, 2003).

2.2 Όρια Ποιότητας

Όρια ποιότητας για πόσιμο νερό

Σύμφωνα με την Π.Ο.Υ. (Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας), ο χαλκός και το νικέλιο ανήκουν στην κατηγορία των χημικών που είναι σημαντικά για την ανθρώπινη υγεία, εφόσον εντοπιστούν στο πόσιμο νερό. Ο ψευδάργυρος δεν συμπεριλαμβάνεται σε αυτήν την κατηγορία.

Τα όρια που προτείνει η Π.Ο.Υ. για αυτά τα μέταλλα στο πόσιμο νερό είναι: 2mg/L για το χαλκό (το όριο αυτό είναι προαιρετικό, καθώς οι πληροφορίες για επιπτώσεις στην υγεία είναι περιορισμένες) και 20μg/L για το νικέλιο (WHO, 1995). Ο ψευδάργυρος και ο χαλκός αναφέρονται στην κατηγορία των ουσιών του πόσιμου νερού, οι οποίες μπορεί να εγείρουν παράπονα από μέρους των καταναλωτών. Ο ψευδάργυρος σε συγκέντρωση 3mg/L, μπορεί να προσδώσει χρώμα και ανεπιθύμητη γεύση στο νερό. Ο χαλκός σε συγκέντρωση 1mg/L, μπορεί να προκαλέσει εμφάνιση κηλίδων σε πλυμένα ρούχα και απολυμασμένα είδη (WHO, 1995). Η Ευρωπαϊκή Ένωση το 1998 εξέδωσε μια Οδηγία για την ποιότητα του νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Σύμφωνα με αυτήν την Οδηγία τα όρια για το χαλκό και το νικέλιο είναι 2mg/L και 20μg/L, αντίστοιχα (Οδηγία 98/83/EC).

Όρια ποιότητας νερού για διάφορες χρήσεις

Σύμφωνα με την Π.Ο.Υ., είναι απαγορευτική η χρήση νερού για αρδευτικούς σκοπούς, εφόσον σε αυτό έχουν εντοπιστεί χαλκός, νικέλιο και ψευδάργυρος σε συγκεντρώσεις της τάξης των 0,2mg/L, 0,2mg/L και 2,0mg/L, αντίστοιχα. Τέλος, στο νερό που καταναλώνεται από τα οικόσιτα ζώα οι συγκεντρώσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου δε θα πρέπει να υπερβαίνουν τα 0,5mg/L και 25mg/L αντίστοιχα. (Οικονομόπουλος, 2001).

2.3 Συμπεριφορά των ιόντων Cu, Ni και Zn στα εδάφη

Χαλκός

Ο χαλκός σε εδαφικά στερεά και διαλύματα απαντάται σχεδόν αποκλειστικά ως δισθενές κατιόν Cu^{2+} . Παρόλα αυτά, η αναγωγή του Cu^{2+} σε Cu^+ και Cu^0 είναι πιθανή υπό αναγωγικές συνθήκες. Ο χαλκός έχει την τάση να συνδέεται με σουλφίδια στα αδιάλυτα στερεά, Cu_2S και CuS . Σε αναγωγικά εδάφη, επομένως, ο χαλκός έχει πολύ χαμηλή κινητικότητα. Τα περισσότερα κολλοειδή υλικά των εδαφών (οξείδια του Mn, Al και Fe, πυριτικές άργιλοι και χούμος) προσροφούν τον Cu^{2+} ισχυρά και αυξανόμενα, όσο αυξάνει το pH (McBride, 1994). Για εδάφη με υψηλή συσσώρευση Cu, είναι πιθανή η καθίζηση σε pH μεγαλύτερα του 6. Ο Cu^{2+} που έχει συμπλοκοποιηθεί οργανικά δεσμεύεται πιο ισχυρά από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο μετάπτωσης. Η αστάθεια αυτών των συμπλόκων είναι πολύ χαμηλή, περιορίζοντας τη βιοδιαθεσιμότητα. Ο χαλκός θεωρείται στοιχείο χαμηλής κινητικότητας σε ουδέτερα εδάφη. Συσσωρεύεται στην επιφάνεια των ρυπασμένων εδαφών. Στα περισσότερα αλκαλικά εδάφη, ενώ η διαλυτότητα του ελεύθερου Cu^{2+} είναι εξαιρετικά χαμηλή, σχηματίζονται διαλυτά σύμπλοκα του Cu^{2+} (με υδροξύλια, ανθρακικά και την οργανική ύλη) και αυξάνουν τη συνολική διαλυτότητα του χαλκού. Επομένως, η κινητικότητα μπορεί να είναι σημαντική σε υψηλές τιμές του pH. Το μεγαλύτερο τμήμα του ολικού διαλυτού χαλκού σε επιφανειακά εδάφη σε ένα αρκετά μεγάλο εύρος του pH (και ιδιαίτερα σε υψηλές τιμές) είναι στη μορφή συμπλόκων Cu^{2+} - οργανικών. Σε εδάφη που έχουν σχηματισθεί από πετρώματα πλούσια σε σουλφίδια του χαλκού εμφανίζεται τοξικότητα φυσικής προέλευσης, ιδιαίτερα όταν τα εδάφη είναι όξινα (McBride, 1994).

Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση

Η παραμονή του χαλκού σε ορισμένα εδάφη σχετίζεται με το σχηματισμό στερεάς φάσης του Cu, όπως το $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Οι Frost και Griffin εξέτασαν την απομάκρυνση του

χαλκού από αργιλικά ορυκτά και συμπέραναν ότι η καθίζηση αποτελεί έναν σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης για τιμές pH μεγαλύτερες του 6,5 (Κατσιμιχα, 2006)).

Προσρόφηση/ Εκρόφηση

Ο χαλκός προσροφάται ισχυρά στα εδάφη μέσω τριών διαφορετικών μηχανισμών: (α) συμπλοκοποίηση με την οργανική ύλη, (β) ειδική προσρόφηση και (γ) ιοντοανταλλαγή. Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι σε επιφανειακά εδάφη, η εδαφική οργανική ύλη αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό που ελέγχει την προσρόφηση του χαλκού. Η παρουσία των ιόντων δισθενούς χαλκού είναι αυτή που κυριαρχεί στη διαλυτοποιημένη φάση των όξινων εδαφών και για αυτόν τον λόγο στα εδαφικά διαλύματα, πάνω από ένα εύρος τιμών pH, συνήθως περιλαμβάνονται οι μορφές: Cu^{+2} , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 , Cu^+ , CuCl , και τα πολυάριθμα οργανικά σύμπλοκα Cu (Mattigod και Sposito, 1977).

Οι συντελεστές σταθερότητας και διαλυτότητας επιδρούν ανεξάρτητα στον έλεγχο των συγκεντρώσεων ιόντων Cu^+ ή Cu^{+2} στο διάλυμα. Οι Leckie και Davis προσδιόρισαν τις σταθερές υδρόλυσης του Cu^{+2} στους 25°C, ως συνάρτηση του pH και της ολικής περιεκτικότητας του διαλύματος σε Cu^{+2} (Leckie και Davies, 1979). Παρατήρησαν ότι σε τιμές pH < 6,9 επικρατούν τα δισθενή ιόντα Cu^{+2} , ενώ σε τιμές pH > 7 επικρατούν οι υδρολυμένες μορφές $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Παράλληλα παρουσίασαν πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας 11 ενώσεων χαλκού και ισορροπίες σχηματισμού 23 ανόργανων και 36 οργανικών συμπλόκων.

Στα περισσότερα καλλιεργούμενα εδάφη με pH > 5.5, ο χαλκός εμφανίζεται με τη μορφή ιόντων και προσροφημένων συμπλόκων. Για την ερμηνεία της ειδικής προσρόφησης του Cu^{+2} και άλλων ιόντων από τα αργιλικά ορυκτά, έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί (Marshall, 1964). Ο πρώτος μηχανισμός αναφέρεται στην επέκταση του οκταεδρικού επιπέδου του 2:1 πλέγματος των αργιλικών ορυκτών. Το προεξέχον τμήμα του οκταεδρικού επιπέδου περιλαμβάνει μία φάση υδροξειδίου σε ισορροπία με τα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος. Επειδή η διαλυτότητα του τμήματος αυτού δεν θα είναι ίδια με την αντίστοιχη του μακροκρυσταλλικού υδροξειδίου, θα μπορέσει να την πλησιάσει μόνο αν υπάρξουν αρκετά υδροξείδια που θα γεφυρώσουν τα κενά μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων και θα σχηματίσουν περιοχές με τρισδιάστατη κρυσταλλικότητα. Ο δεύτερος μηχανισμός αναφέρεται στην ανακατασκευή του οκταεδρικού επιπέδου εντός των περιορισμών που επιβάλλουν τα τετραεδρικά στρώματα του πυριτίου των αργιλικών ορυκτών. Τα ανόργανα οξέα (mineral acids) προκαλούν διαφορετική διάλυτοποίηση των πυριτικών στρωμάτων, μέσα

στα οποία τα οκταεδρικά επίπεδα διαλυτοποιούνται πιο γρήγορα από ότι τα ίδια τα πυριτικά. Οι νέες συνθήκες ευνοούν τον σχηματισμό υδροξειδίων και τότε παρατηρείται ανασύσταση των αρχικών οκταεδρικών επιπέδων. Οι παραπάνω μηχανισμοί λειτουργούν όταν προστίθενται στο διάλυμα ιόντα Cu^{+2} σε pH υψηλότερο από αυτό της αιώρησης των αργίλων (Dragun, 1988; Marshall, 1964).

Με βάση την κατά βάρος περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά, η προσρόφηση των ιόντων Cu^{+2} είναι κατά φθίνουσα σειρά η εξής: καολινίτης > πυρίμαχη άργιλος > ιλλίτης > σμεκτίτης. Εφόσον η σχέση της σύστασης είναι ανάλογη με την αύξηση της οκταεδρικής δέσμευσης των μετάλλων, οι δύο μηχανισμοί που περιγράφηκαν προηγουμένως φαίνονται τουλάχιστον επαρκείς για την ερμηνεία της ειδικής προσρόφησης των ιόντων Cu^{+2} από τα αργιλικά εδάφη. Η ειδική προσρόφηση του χαλκού μέσω οκταεδρικών δεσμών δηλώνει ότι η δέσμευσή του δεν εξαρτάται άμεσα από την κατιονική εναλλακτική ικανότητα CEC των αργίλων, αλλά από το pH (Kuo, και Baker, 1980) και επομένως από τον κορεσμό της βάσης των ανταλλασσόμενων συμπλόκων και της αφθονίας των οκταεδρικών ιόντων στις εκτεινόμενες επιφάνειες.

Όσο αυξάνει η δραστηριότητα ενός διαλύματος σε Cu^{+2} συναρτήσει του ποσοστού των ειδικά προσροφημένων ιόντων Cu^{+2} , άλλο τόσο αυξάνει και το ποσοστό των ασταθών ιόντων χαλκού. Η σχέση όμως μεταξύ των τριών κλασμάτων ποικίλει ανάλογα με το pH των εδαφών, την ποσότητα και σύσταση του οργανικού υλικού και την αφθονία - σύσταση των ανόργανων ορυκτών. Αυτός είναι ο λόγος που τα εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό εμφανίζουν τάσεις απομάκρυνσης του χαλκού από τα διαλύματα. Ακόμα και στα εδάφη με φυσιολογικά επίπεδα οργανικής ύλης (1 - 8%), ο Cu δημιουργεί δεσμούς σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό με τα οργανικά συστατικά από ότι με τα ορυκτά (Stevenson και Fitch, 1981). Μία μελέτη πάνω στα διάφορα κλάσματα Cu, σε αντιπροσωπευτικά δείγματα 24 διαφορετικών εδαφών από την Μ. Βρετανία, έδειξε ότι ο κύριος όγκος του μετάλλου συγκρατήθηκε στο πλέγμα ορυκτών (> 50%), περίπου το 30% δεσμεύτηκε από την οργανική ύλη και το 15% προσροφήθηκε από ένυδρα οξείδια Fe και Mn. Η συνολική ποσότητα του υδατοδιαλυτού και εναλλάξιμου Cu, που συνδέεται άμεσα με την δραστηριότητα των Cu^{+2} στο εδαφικό διάλυμα, ήταν πολύ μικρή (1-2%).

Η παρουσία της οργανικής ύλης μπορεί να εξηγήσει τον λόγο για τον οποίο οι άργιλοι που διαχωρίστηκαν από διάφορα εδάφη είχαν παραπλήσια ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων, η οποία όμως ήταν πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που παρατηρείται στα καθαρά αργιλικά ορυκτά.

Οι ανόργανοι και οι οργανικοί υποκαταστάτες έχουν ποικίλες επιδράσεις στην προσρόφηση του χαλκού από τα εδάφη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα μονοσθενή ιόντα (NO_3^- , ClO_4^-) έχουν πολύ μικρή επίδραση στην προσρόφηση του χαλκού από τα οξείδια του σιδήρου. Οι οργανικοί υποκαταστάτες που δημιουργούν σύμπλοκα (π.χ., το EDTA) μπορεί να ελαττώσουν την προσρόφηση του χαλκού. Παρόλα αυτά, τόσο θετικά όσο και αρνητικά φορτισμένα οργανικά σύμπλοκα του χαλκού με υποκαταστάτες μπορούν να προσροφηθούν ηλεκτροστατικά στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια των οξειδίων και στις αρνητικά φορτισμένες αργίλους, προκαλώντας αύξηση της διατήρησης του ολικού χαλκού. Τα μοντέλα που περιγράφουν την προσρόφηση του χαλκού από επιφάνειες ορυκτών βασίζονται στην προσρόφηση του Cu^{2+} και στον ταυτόχρονο σχηματισμό και στην προσρόφηση του CuOH^+ .

Νικέλιο

Η +2 οξειδωτική κατάσταση είναι η μοναδική σταθερή μορφή του νικελίου σε εδαφικά περιβάλλοντα (McBride, 1994). Οι συγκεντρώσεις του Ni στο έδαφος μπορεί να ελέγχονται είτε από διεργασίες προσρόφησης/εκρόφησης, είτε από διεργασίες καθίζησης/διαλυτοποίησης. Η προσρόφηση/εκρόφηση μπορεί να είναι σημαντική σε μη ρυπασμένα εδάφη με χαμηλό pH, ενώ οι διεργασίες καθίζησης/διαλυτοποίησης μπορεί να λειτουργούν σε εδάφη με υψηλό pH και/ή υψηλά επίπεδα Ni. Η προσρόφηση του Ni επηρεάζεται από έναν αριθμό εδαφικών παραγόντων, όπως το pH, η σύσταση, το περιεχόμενο CaCO_3 , η οργανική ύλη κ.α. Οι πιο σημαντικοί προσροφητές στα εδάφη είναι η οργανική ύλη, οι επιστρώσεις πυριτικών, τα υδροξείδια των Si, Al, Fe και Mn και τα ανθρακικά ιόντα. Τα πιο ισχυρά προσροφόμενα είδη είναι τα κατιονικά είδη Ni^{+2} και NiOH^+ (Zehetner & Wenzel, 1999). Το Ni^{2+} εφαρμόζει εύκολα σε οκταεδρικές θέσεις, συγκατακρημνιζόμενο εύκολα με οξείδια των Mn και Fe στα εδάφη, ως το μικρότερο από τα δισθενή μεταλλικά κατιόντα μεταπτώσεως. Υψηλό ποσοστό οργανικής ύλης σε εδάφη πλούσια σε Ni μπορεί να διαλυτοποιεί το Ni^{2+} , ως οργανικά σύμπλοκα, τουλάχιστον σε υψηλά pH. Το Ni^{2+} είναι σχεδόν τόσο ηλεκτροαρνητικό όσο και ο Cu^{2+} . Το γεγονός αυτό, καθώς και η ηλεκτρονιακή του δομή ευνοούν το σχηματισμό συμπλόκων με την οργανική ύλη, συγκρινόμενης σταθερότητας με εκείνης του Cu^{2+} (McBride, 1994). Κατιόντα, όπως τα Ca^{2+} και Mg^{2+} , έχει αναφερθεί ότι μειώνουν την προσρόφηση του νικελίου, εξαιτίας του ανταγωνισμού για τις θέσεις προσρόφησης (EPRI, 1984).

Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση

Το NiFe_2O_4 είναι πιθανόν να ελέγχει τη συγκέντρωση του Ni^{2+} σε φυσικά συστήματα . Η καθίζηση του NiFe_2O_4 αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό ελέγχου της παραμονής του νικελίου σε εδάφη, σε pH κυμαινόμενο από 5,5 έως 8,6. Επίσης, σύμφωνα με Sadiq (1984) αναφέρεται ότι βάσει θεωρητικών και πειραματικών μελετών πάνω στο σχηματισμό στερεών φάσεων από το νικέλιο, το NiFe_2O_4 αποτελούσε το πιο σταθερό διάλυμα που έλεγχε τα στερεά είδη του νικελίου στα εδάφη (Κανάκη και Κατσιμίχα, 2006). Άλλες στερεές φάσεις του νικελίου, όπως σύμπλοκα με ανθρακικά, φωσφορικά, θειικά, οξείδια και υδροξείδια, σουλφίδια, καθώς επίσης και τα Ni_2SiO_4 και NiAl_2O_4 , ήταν μετασταθή σε σχέση με το NiFe_2O_4 υπό τυπικές εδαφικές συνθήκες. Έχει παρατηρηθεί μη-αντιστρεπτή προσρόφηση του νικελίου σε βασικά εδάφη, γεγονός που υποδηλώνει τη δημιουργία στερεών φάσεων του νικελίου. Το NiS , επίσης, είναι σταθερό σε υδατικά περιβάλλοντα, αλλά μόνο υπό αναγωγικές συνθήκες και αποτελεί το στερεό που ελέγχει τη διαλυτότητα του νικελίου σε νερά μεγάλων βαθών.

Προσρόφηση/ Εκρόφηση

Το νικέλιο προσροφάται από τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Η ισχύς της προσρόφησης είναι μικρότερη από των Cu και Zn. Η προσρόφηση στα εδάφη, όπως και στα υπόλοιπα κατιονικά μέταλλα, πιθανόν ελέγχεται από την υδρόλυση, την ειδική προσρόφηση και την ιοντοανταλλαγή. Επομένως, τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, και σε μικρότερο βαθμό τα αργιλικά ορυκτά, αποτελούν τους σημαντικότερους προσροφητές. Η οργανική ύλη, φαίνεται να μην αποτελεί σημαντικό προσροφητή στα εδάφη. Η προσρόφηση του νικελίου εξαρτάται από το pH.

Ανταγωνιστικά κατιόντα και υποκαταστάτες συμπλοκοποίησης μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την προσρόφηση του νικελίου από εδάφη. Αυξημένη ιοντική ισχύς με NaCl , NaClO_4 , NaNO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ή $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ μειώνει την προσρόφηση του νικελίου από τις αργίλους. Η ανταγωνιστικότητα των κατιόντων για τις θέσεις προσρόφησης καθώς και η μειούμενη ενεργότητα του Ni^{2+} αποτελούν δυο πιθανές εξηγήσεις για αυτό το φαινόμενο. Μεγαλύτερη μείωση στην προσρόφηση παρατηρείται όταν κυριαρχεί το Ca^{2+} , γεγονός που δείχνει ότι αποτελεί τον πιο σημαντικό ανταγωνιστή του νικελίου. Ομοιότητες στη φαινόμενη χημεία προσρόφησης δείχνει ότι ο Zn και το Cd μπορεί να αποτελούν πιθανούς ανταγωνιστές του νικελίου για τις θέσεις προσρόφησης σε ορισμένα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου.

Κάποιες μελέτες δείχνουν ότι η κινητική της εκρόφησης του νικελίου από ουδέτερα και βασικά εδάφη μπορεί να είναι αργή. Αυτή η μερικώς μη αντιστρεπτή προσρόφηση μπορεί να καταδεικνύει το σχηματισμό μιας αδιάλυτης στερεάς φάσης του νικελίου, η οποία μειώνει περαιτέρω τη μεταφορά του νικελίου στα υποεπιφανειακά περιβάλλοντα (Κανάκη και Κατσιμίχα, 2006).

Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος έχει την τάση να απαντάται ως ορυκτό ZnS σε πετρώματα. Η +2 οξειδωτική κατάσταση του ψευδάργυρου είναι η μοναδική που μπορεί να εμφανιστεί σε εδάφη. Σε όξινα, αερόβια εδάφη, ο ψευδάργυρος έχει μέση κινητικότητα και δεσμεύεται σε ανταλλάξιμες μορφές σε αργίλους και στην οργανική ύλη. Σε υψηλότερα pH, εντούτοις, η χημειορόφηση σε οξείδια και αργιλοπυριτικά καθώς και η συμπλοκοποίηση με το χούμο μειώνουν σημαντικά τη διαλυτότητα του Zn^{2+} . Συνεπακόλουθα, η κινητικότητα του Zn σε ουδέτερα εδάφη είναι πολύ χαμηλή. Εάν τα εδάφη είναι ελαφρώς αλκαλικά, ακόμη και αν η ενεργότητα του ελεύθερου Zn^{2+} είναι εξαιρετικά χαμηλή, τα σύμπλοκα Zn -οργανικών μπορεί να γίνουν διαλυτά και να αυξήσουν την κινητικότητα. Σε ισχυρά αλκαλικά εδάφη, μπορεί να σχηματίζονται ανιόντα Zn-υδροξυλίων αυξάνοντας τη διαλυτότητα. Σε εδάφη ρυπασμένα με υψηλά επίπεδα Zn, η καθίζηση των οξειδίων, υδροξειδίων και των όξινων ανθρακικών του Zn μπορεί να περιορίσουν την κινητικότητα του Zn^{2+} σε pH μεγαλύτερα του 6. Υπό όξινες, οξειδωτικές συνθήκες, το Zn^{2+} είναι ένα από τα πιο διαλυτά και ευκίνητα κατιόντα ιχνομετάλλων. Δε δημιουργεί ισχυρά σύμπλοκα με την οργανική ύλη σε χαμηλά pH. Ασβεστώδη και αλκαλικά εδάφη παρουσιάζουν συχνά έλλειψη σε Zn εξαιτίας της χαμηλής του κινητικότητας (McBride, 1994).

Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση

Σε υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και υψηλό pH, η συγκέντρωση του Zn ελέγχεται από το $Zn(OH)_2$ ή τον $ZnCO_3$. Έχει παρατηρηθεί ότι ο προσροφημένος στα εδάφη ψευδάργυρος, δεσμευόταν πιο ισχυρά με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση στη σταθερότητα του προσροφημένου ψευδαργύρου αποδόθηκε στην επανακρυσταλλοποίηση την προσροφημένης φάσης σε μια μη-προσροφημένη στερεά φάση (Κανάκη και Κατσιμίχα, 2006).

Προσρόφηση/ Εκρόφηση

Τα σημαντικότερα εδαφικά μόρια που ελέγχουν την προσρόφηση Zn είναι: τα αργιλικά ορυκτά, τα ένυδρα οξείδια μετάλλου και η οργανική ύλη. Αυτά αποτελούν και την κολλοειδή φάση ενός εδάφους. Σε φυσιολογικές τιμές pH, η επιφάνεια της κολλοειδούς φάσης είναι αρνητικά φορτισμένη και οι θέσεις αυτές συμπληρώνονται με ίσες ποσότητες θετικών φορτίων, δηλαδή με πρωτόνια και άλλα κατιόντα, όπως παραδείγματος χάριν ιόντα Zn. Η προσρόφηση Zn^{+2} στη στερεά φάση του εδαφικού διαλύματος συνοδεύεται γενικότερα από μία ταυτόχρονη διαδικασία εκρόφησης ισοδύναμων ποσοτήτων άλλων κατιόντων, από την στερεά φάση πίσω στο εδαφικό διάλυμα. Πρόκειται δηλαδή καθαρά για μία διαδικασία ιοντοανταλλαγής (Alloway, 1995).

Από τις διάφορες μελέτες (Farrah και Pickering, 1977; Lindsay, 1972; Wada και Abd-Elfattah, 1978) προκύπτει ότι οι άργιλοι και η οργανική ύλη μπορούν να προσροφήσουν ισχυρώς τα ιόντα Zn, ενώ συνήθως λαμβάνουν χώρα δύο διαφορετικοί μηχανισμοί προσρόφησης: α) σε όξινες συνθήκες που σχετίζονται με θέσεις ανταλλαγής κατιόντων και β) σε αλκαλικές συνθήκες με χημορόφηση.

Οι Tiller και Hodgson (1962) διαπίστωσαν ότι ο Zn προσροφάται αντιστρεπτά με ιοντοανταλλαγή και μη-αντιστρεπτά με διείσδυση στο πλέγμα αργιλικών ορυκτών. Οι McBride και Blasiak (1979) αναφέρουν ότι ο σχηματισμός πυρήνων υδροξειδίων Zn πάνω στις επιφάνειες αργίλων μπορεί να δημιουργήσει συνθήκες εξαρτώμενες από το pH, που θα διατηρήσουν τον Zn στα εδάφη. Οι Reddy και Perkins (1974) μελέτησαν την προσρόφηση του Zn σε μπεντονίτες, ιλλίτες και καολινίτες σε διάφορες τιμές pH, με διαδοχική εναλλαγή ύγρυνσης και ξήρανσης και μετά την επίτευξη ενός βαθμού κορεσμού των δειγμάτων. Βρήκαν λοιπόν ότι ο Zn δεσμεύτηκε είτε λόγω καταβύθισης, μιας φυσικής «παγίδας» στο πλέγμα των αργίλων, είτε λόγω ισχυρής προσρόφησης στις θέσεις ανταλλαγής ιόντων. Τα πειράματα προσρόφησης έδειξαν ότι ο Zn προσροφάται καλύτερα σε αλκαλικές τιμές pH (Jurinak και Bauer, 1956, Randhawa και Broadbent, 1965). Μελέτες πάνω στην επίδραση του pH έδειξαν ότι σε όξινες συνθήκες η προσρόφηση του Zn μειώνεται ακόμα περισσότερο στα αμμώδη εδάφη, από ότι στα εδάφη που είναι πλούσια σε κολλοειδή σωματίδια. Συμπερασματικά λοιπόν, τα αργιλικά ορυκτά, τα ένυδρα οξείδια, το οργανικό υλικό και το pH αποτελούν τις σημαντικότερες παραμέτρους προσρόφησης του ψευδαργύρου από διάφορα εδάφη.

Από το 1850 και τα πρώτα πειράματα του Way (1950) πάνω στο φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής στα εδάφη μέχρι σήμερα, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την

κατανόηση της σχέσης που συνδέει την ποσότητα των ροφημένων ιόντων με την συγκέντρωσή τους στο διάλυμα ισορροπίας. Μία πρώτη προσέγγιση κατέληξε στην δημιουργία εμπειρικών εξισώσεων ως αποτέλεσμα παρατηρήσεων ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου στο αρχικό διάλυμα, η ποσότητα των ροφημένων ιόντων είναι ανάλογη των αντίστοιχων συγκεντρώσεων. Οι εξισώσεις Langmuir και Freundlich ανήκουν σε αυτήν την ομάδα εμπειρικών εξισώσεων.

Επιπλέον ένα σημαντικό κλάσμα του Zn μπορεί να δεσμεύεται με τρόπο μη-αντιστρεπτό από το έδαφος και έτσι με την εκρόφιση δεν απελευθερώνεται ολόκληρη η ποσότητα των προσροφημένων ιόντων Zn, αλλά λιγότερη.

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται υστέρηση και ερμηνεύει κατά κάποιο τρόπο την ακινητοποίηση του Zn στα εδάφη, καθώς φαίνεται να συμμετέχουν συνολικά στην προσρόφιση και άλλου είδους αντιδράσεις εκτός της απλής ανταλλαγής ιόντων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι παράμετροι που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εκλεκτική προσρόφιση του στοιχείου και στην εμφάνιση του φαινομένου της υστέρησης κατά την προσρόφιση-εκρόφιση των ιόντων του:

- η τιμή του pH, που καθορίζει τις θέσεις προσρόφισης
- οι αλληλεπιδράσεις με άμορφα υδροξείδια
- η ικανότητα να σχηματίζονται σύμπλοκα οργανικής-ορυκτής ύλης και η σταθερότητά τους
- ο σχηματισμός υδροξυ – συμπλόκων και
- οι ιδιότητες του ιόντος (ιοντική ακτίνα, πολικότητα, πάχος της ένυδρης στοιβάδας, ισοδύναμη αγωγιμότητα, ενθαλπία και εντροπία).

Η επίδραση της υστέρησης μπορεί να έχει σημαντικά πρακτικά αποτελέσματα και εφαρμογές. Για παράδειγμα, η προσθήκη εκλεκτικών κατιονικών εναλλακτών, όπως είναι οι μακροπορώδεις πολυστυρολικές ρητίνες με τα ασθενώς όξινα ενεργά κέντρα τους, μειώνει την δέσμευση του Zn από τα φυτά που καλλιεργούνται σε ρυπασμένα αμμώδη εδάφη (Κανάκη και Κατσιμίχα, 2006)., 2006). Παρόμοια αποτελέσματα μπορεί να επιτύχει και η προσθήκη σε αυτά τα εδάφη υλικού πλούσιου σε αργιλικά (Kiekens, 1986). Η προσρόφιση δηλαδή υπερισχύει της εκρόφισης και το «βελτιωμένο» έδαφος δεν απελευθερώνει πλέον τόσα ιόντα στο διάλυμα, όπως προκύπτει από την ισορροπία ρόφισης - εκρόφισης, αλλά πολύ λιγότερα, με αποτέλεσμα να μειώνεται και το ποσοστό των ιόντων που θα μπορούσαν να δεσμεύσουν τα ίδια τα φυτά από το διάλυμα.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η οξύτητα του εδάφους επιδρά σημαντικά στην προσρόφηση του Zn, αφού σε κανονικές συνθήκες pH το ροφημένο κλάσμα του στοιχείου είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο υδατο-διαλυτό. Η τελευταία παρατήρηση και το γεγονός ότι η εκρόφηση λαμβάνει χώρα σε όξινες συνθήκες, σε μία κρίσιμη τιμή $\text{pH} = 5$ για τον Zn, μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για πλείστες εφαρμογές απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα (Cottenie και Kiekens, 1972).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σταθεροποίηση/στερεοποίηση των πρώτων υλών. Πιο αναλυτικά, πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές εκχύλισης: έκπλυση με απιονισμένο νερό, τοξικότητας TCLP κατά EPA και βιοδιαθεσιμότητας κατά Tessier, τόσο στα ρυπασμένα εδάφη όσο και σε μίγματα εδαφών με γυαλί τα οποία θερμάνθηκαν στους 600, 800 και στους 1000°C. Στόχος είναι η σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη καθώς και η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σχετικά με την επίδραση της προσθήκης γυαλιού και της θέρμανσης σε διάφορες θερμοκρασίες.

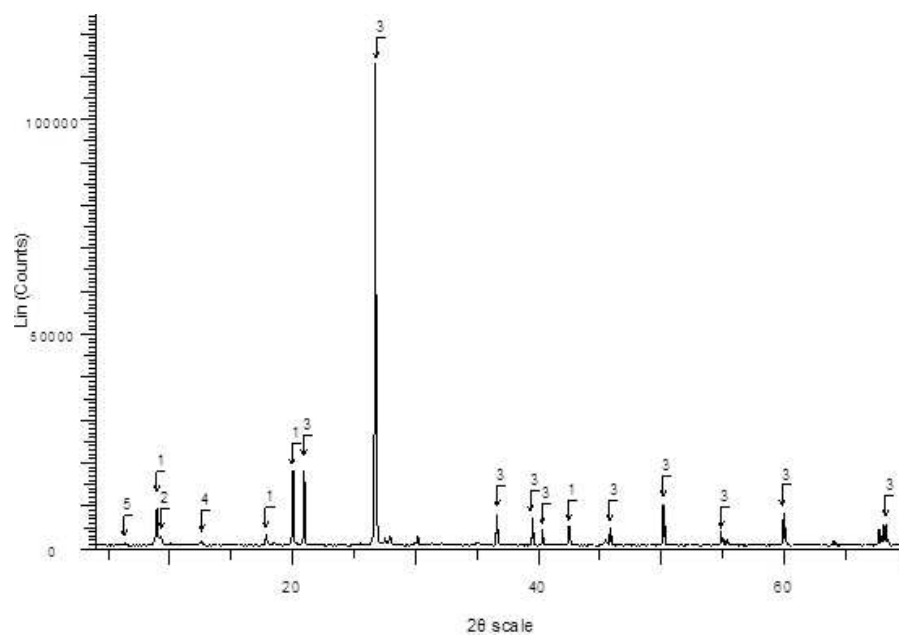
3.1 Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών

Για την πραγματοποίηση των δοκιμών έκπλυσης, τοξικότητας και βιοδιαθεσιμότητας, χρησιμοποιήθηκαν 3 πρώτες ύλες οι οποίες ξηράνθηκαν και λειοτριβήθηκαν. Αυτές είναι έδαφος Παλαιόχωρας P1, έδαφος Παλαιόχωρας P2 και σκόνη χαλυβουργίας SD.

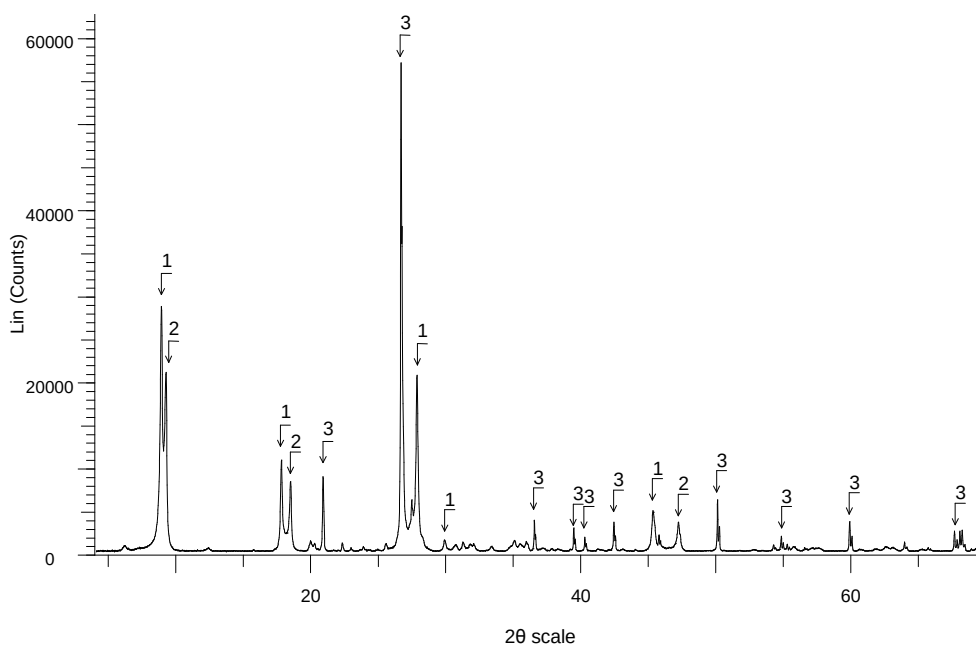
3.1.1 Εδάφη Παλαιόχωρας (P1 και P2)

Το πλούσιο σε χαλαζία εδαφικό δείγμα (P1) και το εδαφικό δείγμα (P2) που είναι πλούσιο σε μοσχοβίτη συλλέχθηκαν από την περιοχή Παλαιόχωρας στη δυτική Κρήτη. Τα εδάφη P1 και P2 λειοτριβήθηκαν ελαφρώς σε αχάτη. Από την ορυκτολογική ανάλυση XRD του εδαφικού δείγματος P1, παρατηρείται η παρουσία σε μεγάλο ποσοστό χαλαζία καθώς και μοσχοβίτη, παραγονίτη, καολινίτη και χλωρίτη (Σχ 3.1).

Από την ορυκτολογική ανάλυση XRD του εδάφους P2, προκύπτει ότι αποτελείται κυρίως από μοσχοβίτη και χαλαζία καθώς και παραγονίτη όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.2). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ποσοτική ανάλυση των εδαφών P1 και P2 βάση των αναλύσεων XRD (Πίνακας 3.1.).



Σχήμα 3-1: Ορυκτολογική ανάλυση του εδαφικού δείγματος P1 της περιοχής της Παλαιόχωρας, Ν. Κρήτης (1: μοσχοβίτης, 2: παραγονίτης, 3: χαλαζίας, 4: καολινίτης, 5: χλωρίτης)



Σχήμα 3-2: Ορυκτολογική ανάλυση του εδαφικού δείγματος P2 της περιοχής της Παλαιόχωρας, Ν. Κρήτης (1: μοσχοβίτης, 2: παραγονίτης, 3: χαλαζίας)

Πίνακας 3-1: Ποσοτική ανάλυση των εδαφών P1 και P2 με βάση την ανάλυση XRD.

% Ορυκτό	P1	P2
Μοσχοβίτης	18.0	39.0
Παραγονίτης $\text{NaAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	7.0	27.0
Χαλαζίας SiO_2	69.5	34.0
Καολινίτης $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	4.0	-
Χλωρίτης $\text{Mg}_3(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{O}_3$	1.0	-
Σύνολο	99.5	100.0

3.1.2 Σκόνη Χαλυβουργίας (SD)

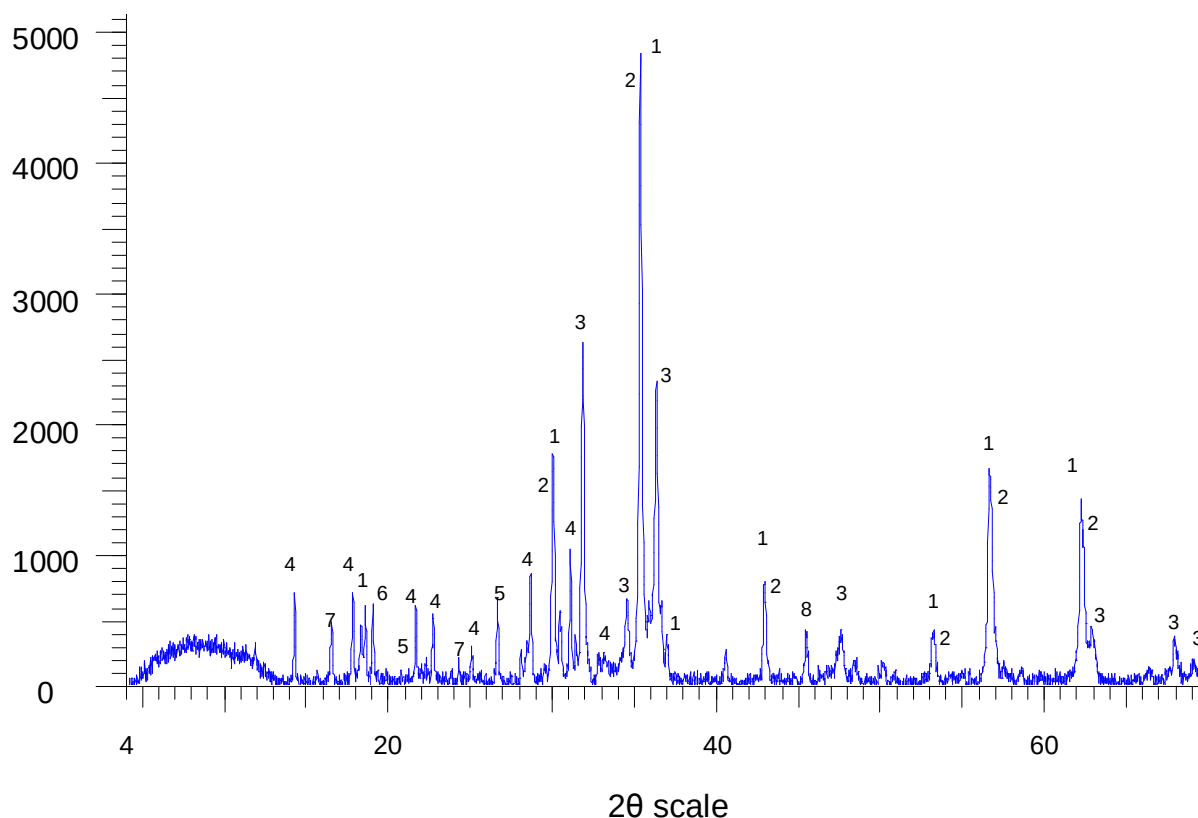
Η χημική σύσταση της σκόνης σακκοφίλτρων χαλυβουργιών εξαρτάται από την ποιότητα scrap που χρησιμοποιείται, το είδος του χάλυβα που παράγεται, τις τεχνικές παραμέτρους της διαδικασίας και το ποσοστό ανακύκλωσης της σκόνης στον ηλεκτρικό κλίβανο. Η σκόνη χαλυβουργίας είναι πλούσια σε ψευδάργυρο, σίδηρο και μόλυβδο για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται προς ανάκτηση των χρήσιμων αυτών μετάλλων. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης XRF της σκόνης χαλυβουργίας που προέκυψαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2

Η σκόνη σακκοφίλτρων ηλεκτροκαμίνου (ΣΣΗ), προκύπτει ως παραπροϊόν από τη βιομηχανία χάλυβα. Κατά την τήξη scrap γαλβανισμένου χάλυβα τοξικές χημικές ουσίες διαφεύγουν από την ηλεκτροκάμινο και κατακρατώνται από ειδικά φίλτρα. Εκεί στερεοποιούνται υπό μορφή κόνεως και δημιουργούν την ΣΣΗ. Η τοξικότητά της οφείλεται στη συγκέντρωση Cr, Pb, Zn και Cu. Περίπου το 1-2% των πρώτων υλών της χαλυβουργίας μετατρέπεται σε ΣΣΗ. Στην Ευρώπη μόνο παράγεται 1Mt/y και η παγκόσμια παραγωγή το 2005 έφτασε τους 5 Mt.

Από την ορυκτολογική ανάλυση XRD της σκόνης χαλυβουργίας, προκύπτει ότι αποτελείται κυρίως από σπινέλιο, μαγνητίτη, ζινκίτη και χαλαζία όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα.3.3.

Πίνακας 3-2: Χημική σύσταση της σκόνης χαλυβουργίας SD

	%
ZnO	36.03
Fe ₂ O ₃	30.71
CaO	11.77
Cl	6.13
PbO	5.99
SiO ₂	2.29
K ₂ O	2.12
MnO	1.54
MgO	1.09
Al ₂ O ₃	0.76
SO ₃	0.51
P ₂ O ₅	0.3
Cu	0.25
Cr	0.22
TiO ₂	0.1
Rb	0.05
Sb ₂ O ₃	0.04
BaO	0.03
V	0.02
Ni	0.01
Σύνολο	99.96



Σχήμα 3-3: Ορυκτολογική ανάλυση σκόνης χαλβουργίας (1: σπινέλιος $\text{Zn}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}(\text{Fe}_{1.93}\text{Zn}_{0.07})\text{O}_4$, 2: μαγνητίτης Fe_3O_4 , 3: ζινκίτης ZnO , 4: $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5: χαλαζίας SiO_2 , 6: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 7: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 8: φορστερίτης $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$)

3.2 Εργαστηριακή Μεθοδολογία

Τοποθετήθηκαν 200g από κάθε πρώτη ύλη σε 3 ποτήρια ζέσεως. Το κάθε υλικό διαβράχθηκε με διάλυμα σύστασης: 25.6 mg/L Ni, 23.6 mg/L Cu και 9.28 mg/L Zn έτσι ώστε να προσροφηθούν τα βαρέα μέταλλα (Ni, Cu, Zn) στα υλικά. Στη συνέχεια πληρώθηκε μια δεύτερη σειρά ποτηριών ζέσεως από τα 3 υλικά τα οποία διαβράχθηκαν με διάλυμα σύστασης: 258 mg/L Ni, 204 mg/L Cu, 86.7 mg/L Zn. Τέλος μια τρίτη σειρά ποτηριών ζέσεως από τις αρχικές πρώτες ύλες πληρώθηκε με: 1100 mg/L Ni, 825 mg/L Cu και 334.5 mg/L Zn. Το δεύτερο διάλυμα είχε συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα δεκαπλάσια του πρώτου διαλύματος ενώ το τρίτο διάλυμα είχε συγκέντρωση τετραπλάσια του δεύτερου (Πίνακας 3.3).

Τα διαλύματα προέκυψαν από τη διαλυτοποίηση $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (καθαρότητας 98%), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (καθαρότητας 100%) και $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (καθαρότητας 99%).

Κάθε ένα από τα παραπάνω δείγματα διαβράχθηκε με προσθήκη 50 mL από το εκάστοτε διάλυμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος γινόταν η πλήρης απορρόφηση του διαλύματος

μέχρι την επόμενη διαβροχή (συνολικά έγιναν 5 διαβροχές με 50 mL διαλύματος κάθε φορά). Η διαδικασία διήρκησε περίπου 1 μήνα, καθώς η πλήρης απορρόφηση σε συνθήκες περιβάλλοντος ήταν χρονοβόρα. Συνολικά το κάθε δείγμα απορρόφησε 250 mL διαλύματος.

Με βάση τον όγκο του διαλύματος που απορρόφησε το κάθε δείγμα, υπολογίστηκε η αρχική περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων σε mg/kg, που περιείχαν τα δείγματα (Πίν.3.5).

Πίνακας 3-3: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα διαλύματα διαβροχής

Διάλυμα διαβροχής mg/L	Ni	Cu	Zn
1ο	25,6	23,6	9,28
2ο	258	204	86,7
3ο	1100	825	334,5

Πίνακας 3-4: Κωδικοποίηση των πειραμάτων

	Σκόνη Χαλυβουργίας SD	Έδαφος Παλαιόχωρας P1	Έδαφος Παλαιόχωρας P2
No1	SD1	P11	P21
No2	SD2	P12	P22
No3	SD3	P13	P23

Πίνακας 3-5: Αρχική ποσότητα βαρέων μετάλλων που προστέθηκε ανά kg υλικού (mg/kg)

	Ni	Cu	Zn
1 ^η σειρά	32	29,5	11,6
2 ^η σειρά	322,5	255	108,4
3 ^η σειρά	1375	1031,3	418,1

3.2.1 Δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό

Για την εκτέλεση της δοκιμής, ζυγίστηκαν 10g από κάθε σειρά (SD, P1, P2) καθώς και από την αρχική ύλη, σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας τύπου KERN ALS120-4 (120 g max) (Εικ.3.1). Η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη στην οποία προστέθηκαν 100 mL απιονισμένου νερού καθώς και κατάλληλος μαγνήτης. Η φιάλη τοποθετήθηκε στους μαγνητικούς αναδευτήρες τύπου AGIMATIC-ED και AREC - Velp Scientifica και ακολούθησε ανάδευση για μια ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μετά την ανάδευση ακολούθησε ο διαχωρισμός της υγρής από την στερεή φάση προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των μετάλλων στην υγρή φάση. Ο διαχωρισμός των φάσεων επιτεύχθηκε με την χρήση διηθητικών φίλτρων. Η υγρή φάση που προέκυψε σχεδόν σε όλα τα δείγματα ήταν ελαφρώς θολή και έτσι τα δείγματα υπεβλήθησαν σε δεύτερη διήθηση με σκοπό την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων. Μετά το τέλος της δεύτερης διήθησης η υγρή φάση ήταν αρκετά διαυγής και έτσι τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά μπουκάλια των 100 mL τα οποία κωδικοποιήθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως οι κωνικές φιάλες. Επιπλέον σε κάθε δείγμα μετρήθηκε το pH με τη χρήση pHμετρου τύπου Hanna (Εικ.3.2).

Τέλος μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διάλυμα σε συσκευή ατομικής απορρόφησης τύπου Analyst 100, του Εργαστηρίου Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων όσον αφορά τον Zn, ενώ όσον αφορά τον Cu και το Ni οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματοόμετρο τύπου LaMotte Smart2 (1919-EX2) (Εικ.3.3). Τα διαλύματα που διηθήθηκαν, αραιώθηκαν κατάλληλα πριν τη μέτρηση. Οι συσκευές αυτές έχουν πολύ συγκεκριμένα όρια ανίχνευσης για τα στοιχεία που μελετώνται και δίνονται σε πίνακες στο εγχειρίδιο που συνοδεύει το όργανο. Γνωρίζοντας λοιπόν τις ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και έπειτα από κάποιες δοκιμές καθορίστηκαν οι αραιώσεις που έπρεπε να γίνουν στα διαλύματα.

Στο επόμενο και τελικό στάδιο είναι απαραίτητη η δημιουργία της πρότυπης καμπύλης του στοιχείου. Στην καμπύλη αυτή απεικονίζεται το ποσοστό απορρόφησης της φωτεινής δέσμης συναρτήσει γνωστών συγκεντρώσεων διαλύματος του μετάλλου. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απορρόφηση της ακτινοβολίας. Με γνωστό το ποσοστό της απορρόφησης για γνωστές συγκεντρώσεις μετάλλου (πρότυπη καμπύλη), η συσκευή μετράει την απορρόφηση που προκαλούν τα ιόντα των διαλυμάτων και έτσι προσδιορίζεται η αντίστοιχη συγκέντρωση μετάλλου.



Εικόνα 3-1: Ζυγαριά ακριβείας KERN ALS120-4



Εικόνα 3-2: ρΗμετρο τύπου microprocessor Hanna



Εικόνα 3-3: Χρωματόμετρο LaMotte Smart2

3.2.2 Δοκιμή τοξικότητας TCLP

Η πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων. Η δοκιμή αυτή αναπτύχθηκε το 1986 από την EPA (Environmental Protection Agency) και οριστικοποιήθηκε το 1990, ώστε να προκύψουν επαναλήψιμα αποτελέσματα τόσο για οργανικούς όσο και για ανόργανους ρυπαντές. Στην παρούσα εργασία, η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων στο δείγμα σκόνης χαλυβουργίας SD καθώς και στα 2 εδάφη (P1 και P2).

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (Κορνίτσας, 2007). Το δείγμα λειοτριβείται ώστε να διέρχεται από κόσκινο 9,5 mm, η ειδική επιφάνειά του να είναι ίση ή μεγαλύτερη από 3,1 cm²/g ή το υλικό να είναι μικρότερο από 1 cm στη μικρότερη του διάσταση. Εάν η επιφάνειά του είναι μικρότερη ή το μέγεθος του μεγαλύτερο από αυτό που προαναφέρθηκε, τότε το υλικό πρέπει να λειοτριβηθεί περαιτέρω.

Στη συνέχεια επιλέγεται το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης. Ζυγίζονται 5 g του δείγματος (μέγεθος κόκκου <1 mm), προστίθενται 96,5 g απιονισμένου νερού και καταγράφεται η ένδειξη του pH. Η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.

Καταγράφεται εκ νέου η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1ο διάλυμα εκχύλισης, όπως αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική φιάλη 3,5 mL 1N HCl, ακολουθεί πολυφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος στους 50° C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν pH<5, τότε χρησιμοποιείται το 1ο διάλυμα εκχύλισης, εάν pH>5 χρησιμοποιείται το 2ο διάλυμα εκχύλισης.

Το 1ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 4,93±0,05. Το 2^ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 2,88±0,05.

Αφού επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, αναμιγνύεται με το δείγμα, σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος. Η φιάλη τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης και περιστρέφεται με 302 rpm για 18 ώρες. Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται με μικροδιήθηση και

ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των εκχυλισμάτων σε συσκευή ατομικής απορρόφησης.

Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας αποβλήτων. Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων (mg/L) επιλεγμένων τοξικών συστατικών σε παραγόμενα εκχυλίσματα με βάση τη δοκιμή TCLP, παρατίθενται στον Πίνακα 3.6 (Kiely, 1997).

Τα όρια της δοκιμής TCLP αυτά βασίζονται στα όρια του πόσιμου νερού χρησιμοποιώντας ένα παράγοντα αραίωσης της τάξης του 100 για τον υπολογισμό της μείωσης, αραίωσης και αποικοδόμησης μεταξύ του σημείου παραγωγής του εκχυλίσματος και του σημείου επαφής με το νερό.

Πίνακας 3-6: Επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών συστατικών με βάση τη δοκιμή TCLP (Kiely, 1997)

Αρίθμηση τοξικού αποβλήτου (κατά EPA)	Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
D004	Αρσενικό	5,0
D005	Βάριο	100,0
D006	Κάδμιο	1,0
D007	Χρώμιο	1,0
D008	Μόλυβδος	5,0
D009	Υδράργυρος	0,2
D010	Σελήνιο	1,0
D011	Άργυρος	5,0
D012	Endrin	0,0
D013	Lindane	0,4
D018	Βενζόλιο	0,5
D021	Χλωροβενζόλιο	100,0
D022	Χλωροφόρμιο	6,0
D023	Κρεζόλη	200,0
D038	Πυριδίνη	5,0
D040	Τριχλωροαιθυλένιο	0,5
D043	Χλωριούχο βινύλιο	0,2

3.2.3 Δοκιμή Βιοδιαθεσιμότητας

Υπάρχουν ορισμένες δοκιμές εκχυλισιμότητας που χρησιμοποιούνται για την διερεύνηση ειδικών θεμάτων της εκχύλισης του εδάφους, όπως η αναλογία των βαρέων μετάλλων σε διάφορες μορφές, η φυτοδιαθεσιμότητα των συστατικών στο έδαφος ή η βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων.

Ως βιοδιαθέσιμο κλάσμα ενός τοξικού συστατικού ορίζεται το κλάσμα (ποσοστό) του τοξικού συστατικού, το οποίο μπορεί να μεταφερθεί από ένα επικίνδυνο απόβλητο ή ρυπασμένο έδαφος άμεσα ή έμμεσα, σε ένα έμβιο οργανισμό ή φυτό αντίστοιχα. Επομένως το βιο(φυτο)διαθέσιμο κλάσμα αποτελεί μια σημαντική ένδειξη για τις επιπτώσεις της τοξικότητας διαφόρων συστατικών, που περιέχονται σε επικίνδυνα απόβλητα ή ρυπασμένα εδάφη και σε έμβια όντα ή φυτά.

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι αυτή των διαδοχικών εκχυλίσεων (Tessier et al., 1979) η οποία περιλαμβάνει πέντε στάδια εκχύλισης, με τα οποία μπορούν να προσδιοριστούν τα ακόλουθα κλάσματα των τοξικών συστατικών: υδατοδιαλυτό, ανθρακικό, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπόλειμμα.

Το πρώτο κλάσμα (υδατοδιαλυτό), περιέχει τα μεταλλοκατιόντα που συγκρατούνται με μηχανισμούς ιοντοανταλλαγής στην επιφάνεια των συστατικών του εδάφους. Η εκρόφιση των ιόντων από την επιφάνεια των εδαφών επιτυγχάνεται με ανάμιξη του εδάφους με κατάλληλα διαλύματα αλάτων ενώ ως σημαντικότεροι μηχανισμοί εκρόφισης θεωρούνται:

- α) η αντικατάσταση προσροφημένων μετάλλων από το κατιόν του άλατος σε διάλυση και
- β) η δημιουργία ισχυρών υδατοδιαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ανιόντων του άλατος.

Το δεύτερο κλάσμα περιέχει τις ανθρακικές ενώσεις των μεταλλικών ρύπων καθώς και τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται εγκλωβισμένα στα ανθρακικά συστατικά του εδάφους

Για τα δυο προαναφερθέντα κλάσματα έγινε η δοκιμή εφόσον αυτά είναι και τα άμεσα ή έμμεσα προσλήψιμα από ανθρώπους, ζώα ή φυτά.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (Κορνίτσας, 2007). Αρχικά, το δείγμα ζυγίζεται και λαμβάνεται ποσότητα 10g. Ετοιμάζονται τα εκχυλιστικά διαλύματα για το υδατοδιαλυτό και το ανθρακικό κλάσμα. Για το υδατοδιαλυτό χρησιμοποιείται 8 mL $MgCl_2$ (pH 7) και ακολουθεί συνεχής ανάδευση για μια ώρα. Για το

ανθρακικό κλάσμα χρησιμοποιείται 20 mL NaOAc (pH 5) και ακολουθεί συνεχής ανάδευση για πέντε ώρες σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι εκχυλίσσεις λαμβάνουν χώρα σε σωλήνες πολυπροπυλενίου 50 mL, ώστε να περιοριστούν οι απώλειες στερεού. Ο διαχωρισμός των διαφόρων σταδίων των διαδοχικών εκχυλίσεων γίνεται με φυγοκέντριση, ενώ από το υπερκείμενο διάλυμα παραλαμβάνεται η κατάλληλη ποσότητα δείγματος για την πραγματοποίηση αναλύσεων. Οι ποσότητες αυτές αραιώνονται σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων. Μετά το διαχωρισμό του εκχυλιστικού διαλύματος το στερεό υπόλειμμα ξεπλένεται με 8 mL απιονισμένου νερού και ακολουθεί φυγοκέντριση και απόχυση του νερού. Στη συνέχεια προστίθενται τα αντιδραστήρια του επόμενου σταδίου. Η ανάδευση και η ρύθμιση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με χρήση δονούμενου υδατόλουτρου.

Στη συνέχεια πάλι με χρήση φυγοκέντρου λαμβάνεται η υγρή φάση και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων.

3.2.4 Υαλοποίηση

Η μέθοδος της υαλοποίησης εφαρμόστηκε σε όλα τα δείγματα κάθε σειράς (SD, P1, P2) με σκοπό την σταθεροποίηση των μετάλλων καθώς και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμών εκχύλισης πριν και μετά την θερμική επεξεργασία τους.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής. Δειγματοφορείς (κάννες των 5g) πληρώθηκαν με υλικό από την κάθε σειρά και γυαλί (άμορφο SiO₂), τα οποία ομογενοποιήθηκαν και λειάνθηκαν στον αχάτη. Το ποσοστό του προστιθέμενου γυαλιού ήταν 10% για όλα τα δείγματα. Επιπλέον μια σειρά δειγμάτων (SD3, P13, P23) αναμίχθηκε ξανά, με 30% γυαλί και επαναλήφθηκε η διαδικασία. Τα δείγματα ζυγίστηκαν σε ζυγαριά ακριβείας πριν και μετά τη θέρμανσή τους.

Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων έγινε σε θερμοκρασίες θέρμανσης 600°C, 800°C και 1000°C σε κλίβανο αποτέφρωσης N-8L, SELECTA. Ο ρυθμός θέρμανσης ορίστηκε στους 5 °C/min και ο χρόνος παραμονής στην επιθυμητή θερμοκρασία τα 60 min.

Στη συνέχεια έγινε ορυκτολογική ανάλυση σε όλα τα προκύπτοντα δείγματα και ακολούθησαν δοκιμές έκπλυσης, τοξικότητας και βιοδιαθεσιμότητας για τα δείγματα της σειράς SD3, P13 και P23 (με προσθήκη γυαλιού 10%) τα οποία ψήθηκαν στους 800°C. Ύστερα από κάθε δοκιμή ακολούθησε ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων του κάθε δείγματος.

3.2.5 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Με τη μέθοδο της Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Zn στα υλικά. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φασματόμετρου τύπου AAnalyst 100, της εταιρίας Perkin Elmer (εικόνα 3.4), στο εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Εικόνα 3-4: Φασματόμετρο AAnalyst 100, της εταιρίας Perkin Elmer

Οι μετρήσεις των μετάλλων στο φασματόμετρο πραγματοποιούνται σε υγρά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκε προετοιμασία τριών διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης Zn (πρότυπα διαλύματα) 0,5 ppm, 1ppm και 2 ppm. Έπειτα από κάποιες δοκιμές καθορίστηκαν οι αραιώσεις που έπρεπε να γίνουν στα διαλύματα. Στη συνέχεια τα διαλύματα οδηγήθηκαν στο φασματόμετρο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

Η λειτουργία του φασματόμετρου βασίζεται στην μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, μιας οπτικής μεθόδου ενόργανης ανάλυσης. Συγκεκριμένα, όταν τα άτομα ενός μεταλλοϊόντος, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, εκτεθούν σε ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος, απορροφούν μέρος αυτής και κατ'αυτό τον τρόπο παρέχεται στα ηλεκτρόνια του ατόμου η απαραίτητη ενέργεια για να μεταβούν σε υψηλότερες ενεργειακά στάθμες, σε σχέση με αυτές που βρίσκονταν, να περάσουν δηλαδή από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Η απορρόφηση αυτή συνδέεται με την συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, καθώς ακολουθεί το νόμο του Lambert – Beer. Ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η ατομοποίηση του προς προσδιορισμό στοιχείου, η μέθοδος διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες. Στην περίπτωση αυτή εφαρμόστηκε η μέθοδος της ατομοποίησης με φλόγα.

Το φασματόμετρο αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας, σύστημα ατομοποίησης με φλόγα, μονοχρωμάτορα, ανιχνευτή σήματος και σύστημα μέτρησης της καταγραφής. Με την

έναρξη της διαδικασίας, η πηγή παρείχε ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος για τον Zn, η οποία διερχόταν μέσα από τη φλόγα (διαδρομή δείγματος) αλλά και έξω από αυτή (διαδρομή αναφοράς) με τη βοήθεια τεμαχιστή δέσμης. Μετά τη φλόγα και οι δύο ακτινοβολίες ακολουθούσαν την ίδια διαδρομή μέχρι τον ανιχνευτή. Στο σύστημα ατομοποίησης μικρή ποσότητα από κάθε διάλυμα ψεκάστηκε μέσα στη φλόγα, όπου ακολούθησε εξαέρωσή του, διάσπαση των μοριακών ενώσεων του εξεταζόμενου στοιχείου σε άτομα και διέγερση των ατόμων με την απορρόφηση μέρους της διερχόμενης από τη φλόγα ακτινοβολίας. Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής μέτρησε την ισχύ των δύο ακτινοβολιών, εκείνης που ακολούθησε τη διαδρομή του δείγματος (I_1) και εκείνης που ακολούθησε την διαδρομή αναφοράς (I_0) και το σήμα του αποτυπώθηκε στο σύστημα καταγραφής. Πριν τη μέτρηση των αγνώστων διαλυμάτων, έγινε βαθμονόμηση του οργάνου με τη χρήση των τριών πρότυπων διαλυμάτων και τυφλού διαλύματος (χωρίς Zn). Κατ'αυτόν τον τρόπο σχεδιάστηκε η καμπύλη αναφοράς της συγκέντρωσης συναρτήσει της απορρόφησης, υπολογίστηκαν αυτόματα βάση αυτής, οι συγκεντρώσεις του Zn στα άγνωστα διαλύματα και έγινε η έξοδος των αποτελεσμάτων (σε ppm) στην οθόνη του οργάνου. Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, υπολογίστηκε για κάθε δείγμα η συγκέντρωση του Zn σε mg ανά κιλό υλικού.

3.2.6 Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Μετάλλων

Όσον αφορά τον Cu και το Ni οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρωματόμετρο τύπου LaMotte Smart2 του εργαστηρίου Διαχείρισης Μεταλλουργικών και Μεταλλευτικών αποβλήτων, του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα, ανιχνευτή φωτός και σύστημα απεικόνισης της μέτρησης. Η λειτουργία του βασίζεται στον νόμο του Lambert - Beer που αναπτύχθηκε στην Παράγραφο 3.2.5. Αρχικά επιλέχθηκε ο κατάλληλος κωδικός ώστε να παρέχει ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος την οποία απορροφούν τα εκάστοτε μέταλλα (Cu και Ni). Πρώτα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα τυφλό δείγμα και στη συνέχεια ακολούθησαν οι αναλύσεις των υπόλοιπων δειγμάτων. Η ακτινοβολία περνώντας μέσα από κάθε δείγμα υπέστη απορρόφηση (εκτός του τυφλού δείγματος) και κατέληξε στον ανιχνευτή, όπου καταγράφηκε η έντασή της. Η τιμή αυτή συγκρίθηκε με την τιμή της έντασης της ακτινοβολίας που διήλθε από το τυφλό δείγμα (μηδενική απορρόφηση) και υπολογίστηκε η τιμή της απορρόφησης, η οποία απεικονίστηκε στην οθόνη του οργάνου.

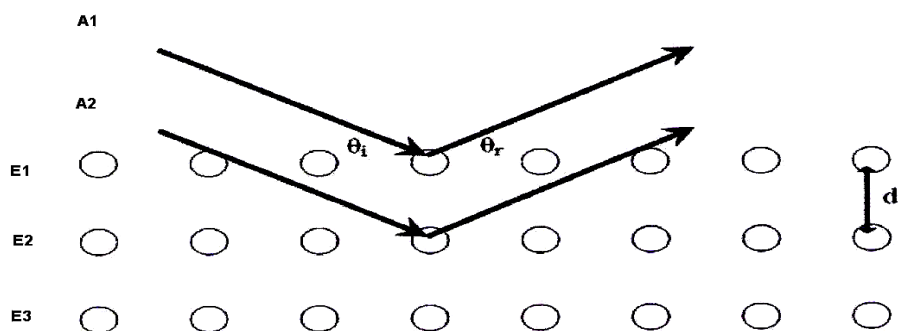
3.2.7 Ανάλυση περίθλασης ακτίνων-X (XRD)

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, με περιθλασίμετρο τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu (Εικόνα 3.5). Το φάσμα σάρωσης κυμαίνεται από 3° έως $70^\circ 2\theta$, με βήμα 0.03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/ βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X, είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του δείγματος. Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους. Το φαινόμενο αυτό ερμήνευσε ο Bragg σύμφωνα με τον οποίο περίθλαση είναι η ανάκλαση των ακτίνων-X, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου. Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, d (Σχήμα 3.4).



Εικόνα 3-5: Περιθλασίμετρο D – 8 Advance, της εταιρίας Bruker



Σχήμα 3-4: Ανάκλαση ακτίνων-X (A1, A2) στα πλεγματικά επίπεδα (E1, E2, E3) ενός κρυστάλλου, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση d (Κωστάκης, 1999).

Σύμφωνα με τον Bragg ισχύει ότι:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta$$

όπου n ακέραιος αριθμός για τον οποίο η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική, λ το μήκος κύματος των ακτίνων και θ η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης των ακτίνων-X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα (Κωστάκης, 1999). Η γωνία μεταξύ αρχικής και περιθλασμένης δέσμης (2θ) για την οποία η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική, δίνει την ανάκλαση με τη μέγιστη ένταση και αποκαλείται γωνία Bragg.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-X καθίσταται δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Τα προς ανάλυση δείγματα λειοτριβήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου, σε ποσότητα περίπου 1g το κάθε ένα. Το επίπεδο παρασκεύασμα που προκύπτει σε κάθε περίπτωση τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X. Το επίπεδο του παρασκευάσματος είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min, ώστε ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας.

Με εφαρμογή της εξίσωσης του Bragg για σταθερό μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μετρούμενη γωνία θ, προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις d που χαρακτήριζαν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανακλάσεις. Με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς, έγινε αντιστοίχιση των d

στα κατάλληλα ορυκτά κι έτσι προσδιορίστηκαν τα ορυκτά που αποτελούσαν τις κρυσταλλικές φάσεις σε κάθε δείγμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που διεξήχθησαν. Στη διαμόρφωση των αποτελεσμάτων σημαντικό ρόλο έπαιξε ο χρόνος παραμονής του εκχυλιστικού διαλύματος, το pH των εκχυλιστικών διαλυμάτων καθώς και η αναλογία στερεού – υγρού.

4.1 Δοκιμή Έκπλυσης

Τα δείγματα (SD1, SD2, SD3, P11, P12, P13, P21, P22 και P23) καθώς και οι πρώτες ύλες (SD, P1, P2), υποβλήθηκαν σε έκπλυση με απιονισμένο νερό.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές εκχύλισης των πρώτων υλών, παρατηρήθηκε ότι εκχυλίζεται όλη η ποσότητα μετάλλων που περιεχόταν σε αυτές.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα pH που μετρήθηκαν στο εκχύλισμα κάθε δείγματος. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη συγκέντρωση των μετάλλων ύστερα από τη δοκιμή έκπλυσης ενώ ο πίνακας 4.3 και το διάγραμμα 4.1, δείχνει το ποσοστό του μετάλλου που εκχυλίζεται. Ομοίως για τα εδάφη P1 και P2 (πίνακες 4.4 - 4.7 και διαγράμματα 4.2 - 4.3).

Για την **σκόνη χαλυβουργίας** παρατηρείται ότι τα υψηλότερα ποσοστά εκχυλισιμότητας παρατηρούνται για τον Zn και κυμαίνονται από 11% - 77,9%. Τα χαμηλότερα ποσοστά εκχυλισιμότητας παρατηρούνται για το Ni και κυμαίνονται από 0,4 % - 2,8%

Για το **έδαφος P1** παρατηρείται ότι τα υψηλότερα ποσοστά εκχυλισιμότητας παρατηρούνται για τον Zn και από 16,2% - 79,9% ενώ τα χαμηλότερα ποσοστά εκχυλισιμότητας παρατηρούνται για το Ni και κυμαίνονται από 0,0 % - 24,7%.

Για το **έδαφος P2** παρατηρείται ότι τα υψηλότερα ποσοστά εκχυλισιμότητας παρατηρούνται για τον Zn και κυμαίνονται από 28,8% - 99,5% ενώ τα χαμηλότερα ποσοστά εκχυλισιμότητας παρατηρούνται για το Ni και κυμαίνονται από 0 % - 21,2%.

Πίνακας 4-1: pH εκχυλίσματος για κάθε δείγμα

	SD	SD1	SD2	SD3	P1	P11	P12	P13	P2	P21	P22	P23
pH	6,3	7,39	6,97	7,24	6,06	6,89	5,58	4,75	4,8	5,68	4,56	4,45

Πίνακας 4-2: Ποσοστό (%) εκχυλισιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) σκόνης χαλβουργίας SD.

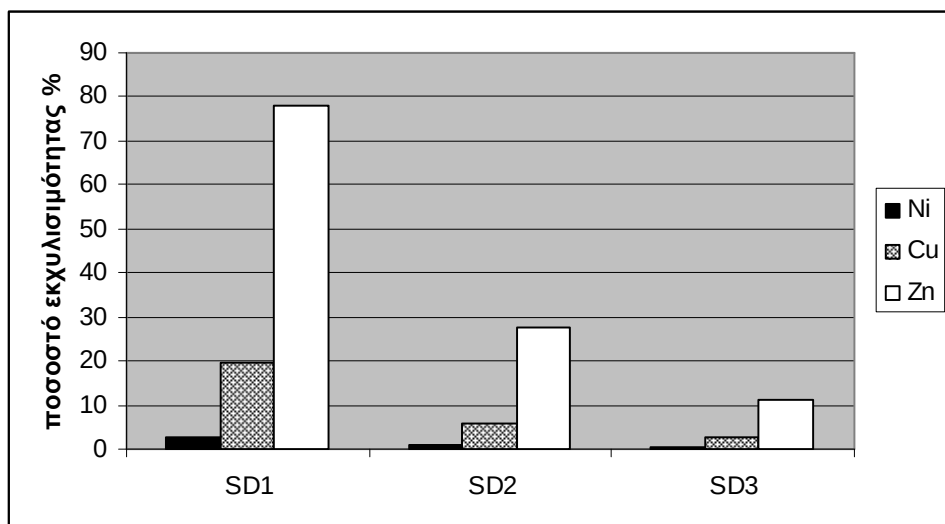
	SD1	SD2	SD3
Ni	2,8	1,0	0,4
Cu	19,7	5,6	2,7
Zn	77,9	27,5	11,0

Πίνακας 4-3: Ποσοστό (%) εκχυλισιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) εδάφους P1.

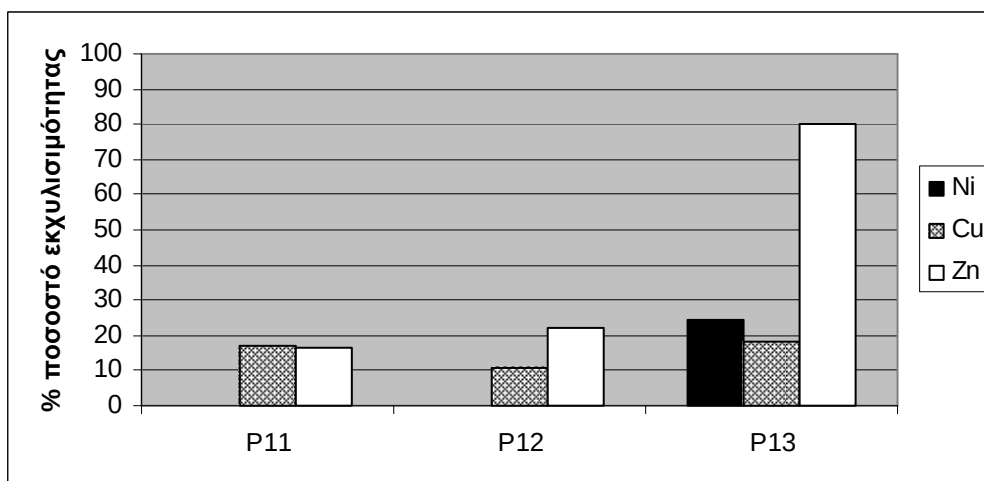
	P11	P12	P13
Ni	0	0,1	24,7
Cu	16,9	11,0	18,4
Zn	16,2	22,4	79,9

Πίνακας 4-4: Ποσοστό (%) εκχυλισιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) εδάφους P2.

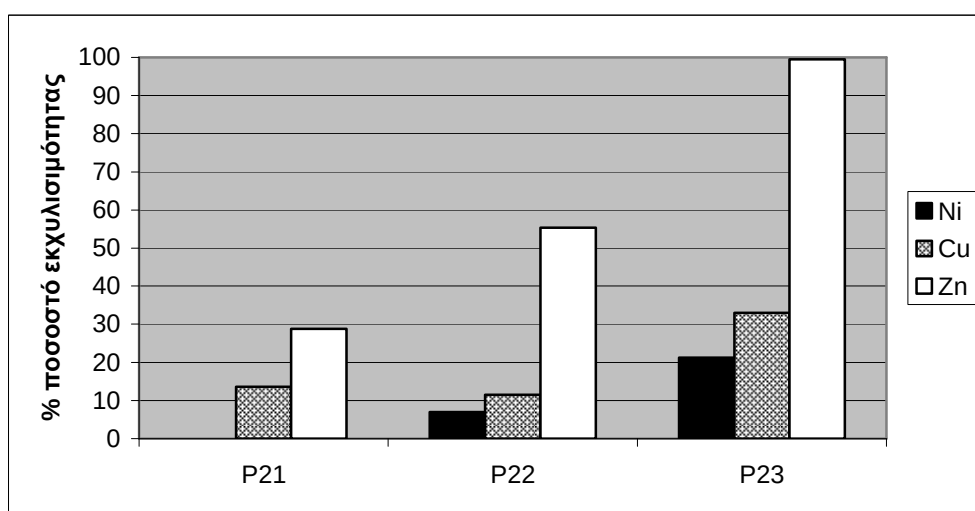
	P11	P12	P13
Ni	0	0,1	24,7
Cu	16,9	11,0	18,4
Zn	16,2	22,4	79,9



Διάγραμμα 4-1: Ποσοστό (%) εκχυλισιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) σκόνης χαλβουργίας SD.



Διάγραμμα 4-2: Ποσοστό (%) εκχυλισσιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) εδάφους P1



Διάγραμμα 4-3: Ποσοστό (%) εκχυλισσιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) εδάφους P2.

Παρατηρείται και για τις τρεις σειρές δειγμάτων ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλισσιμότητας παρουσιάζει ο Zn και τα μικρότερα το Ni. Ο Mc Bride (1994), υποστήριξε πως η συγκράτηση του υδροξειδίου του Zn από τις επιφάνειες της αργίλου καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από την τιμή του pH. Συγκεκριμένα η προσρόφηση του ιόντος Zn^{2+} είναι δυνατό να μειωθεί σε $pH < 7$ από την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων (όπως το Ni στην προκειμένη περίπτωση). Αυτό συντελεί στη μεγάλη κινητικότητα και έκπλυση του Zn από ελαφρώς όξινα εδάφη όπως στην προκειμένη περίπτωση.

Επιπλέον οι διεργασίες της προσρόφησης και της ιοντοανταλλαγής επηρεάζουν την παρουσία του Zn στα εδάφη. Οι κυριότεροι προσροφητές για τον Zn, είναι τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και σε μικρότερο βαθμό το οργανικό κλάσμα και τα αργιλικά ορυκτά. Η προσρόφηση του ψευδαργύρου στα οξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου, του

αργιλίου καθώς και στο διοξείδιο του πυριτίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, γεγονός που οφείλεται στην υδρόλυση του Zn και στην αμφοτερική φύση των ορυκτών οξειδίων και υδροξειδίων (EPRI, 1984).

Όσον αφορά το Cu, σε εδάφη με χαμηλό οργανικό περιεχόμενο όπως στην προκειμένη περίπτωση, η προσρόφηση στα εδαφικά οξείδια Fe και Al μπορεί να αποτελεί τον κύριο μηχανισμό παραμονής του σε αυτά (EPRI, 1984). Σύμφωνα με τον Mc Bride (1994), τα περισσότερα κολλοειδή των εδαφών (οξείδια του Mn, Fe, Al πυριτικές άργιλοι και χούμος), προσροφούν τον Cu ισχυρά και αυξανόμενα με την αύξηση του pH. Στην προκειμένη περίπτωση παρατηρείται μικρότερη εκχυλισσιμότητα ιόντων Cu στη σκόνη χαλυβουργίας και μεγαλύτερη στα εδάφη P1 και P2, στα οποία η τιμή του pH είναι μικρότερη. Επιπλέον η παρουσία και άλλων δισθενών ιόντων μειώνει την προσρόφηση του χαλκού από το έδαφος και ενισχύει την εκχυλισσιμότητά του.

Τέλος όσον αφορά το Ni οι κυριότεροι προσροφητές στα εδάφη είναι τα οξείδια Fe, Al και Mn, και σε μικρότερο βαθμό τα αργιλικά ορυκτά (EPRI, 1984). Στο Ni παρατηρείται μικρή εκχυλισσιμότητα όσον αφορά τη σκόνη χαλυβουργίας SD, (ενώ η εκχυλισσιμότητα αυτή μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του Ni) γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή προσρόφηση του στα προαναφερθέντα οξείδια.

Συγκρίνοντας τις τρεις σειρές δειγμάτων παρατηρείται ότι για τα εδάφη P1 και P2 προκύπτουν μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλισσιμότητας μετάλλων και συνεπώς μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων στο εκχύλισμα σε σχέση με τη σκόνη χαλυβουργίας SD. Λαμβάνοντας υπ' όψιν το pH του εκχυλίσματος (ουδέτερο για την σκόνη χαλυβουργίας και ελαφρώς όξινο προς όξινο για τα εδάφη P1 και P2), διαπιστώνεται ότι με την μείωση του pH αυξάνεται και η κινητικότητα των μετάλλων.

4.2 Δοκιμή Τοξικότητας

Η δοκιμή τοξικότητας (TCLP) πραγματοποιήθηκε για τα 3 υλικά (σκόνη χαλυβουργίας, έδαφος P1 και P2), τα οποία διαβράχθηκαν με διαλύματα βαρέων μετάλλων (Ni, Cu, Zn). Το pH των εκχυλισμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.5, ενώ το ποσοστό του μετάλλου που εκχυλίζεται παρατίθενται στους Πίνακες 4.6- 4.8.

Πίνακας 4-5: pH εκχυλίσματος για κάθε δείγμα

	SD	SD1	SD2	SD3	P1	P11	P12	P13	P2	P21	P22	P23
pH	6,9	7,37	7,45	7,58	5,05	5,01	4,98	5,15	5,01	5,14	5,12	5,22

Πίνακας 4-6: Ποσοστό (%) εκχυλισσιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) για τη σκόνη χαλβουργίας SD μετά από δοκιμή TCLP.

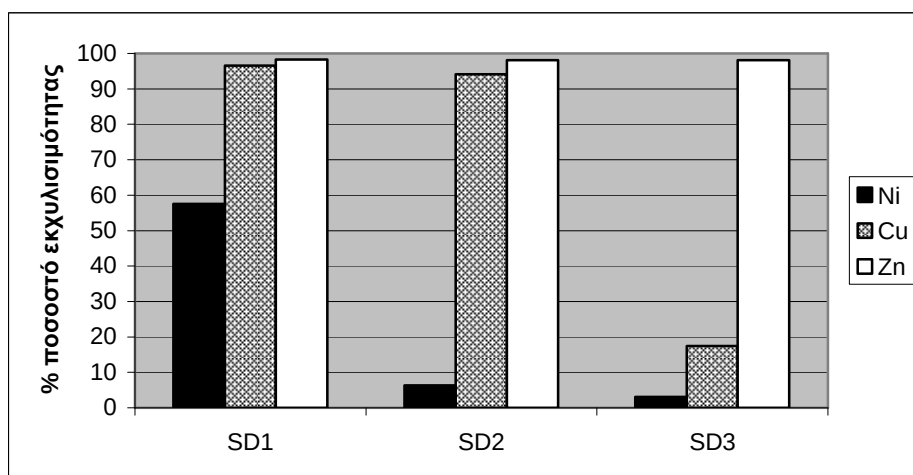
	SD1	SD2	SD3
Ni	58	6	3
Cu	97	94	17
Zn	98	98	98

Πίνακας 4-7: Ποσοστό (%) εκχυλισσιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) εδάφους P1 μετά από δοκιμή TCLP.

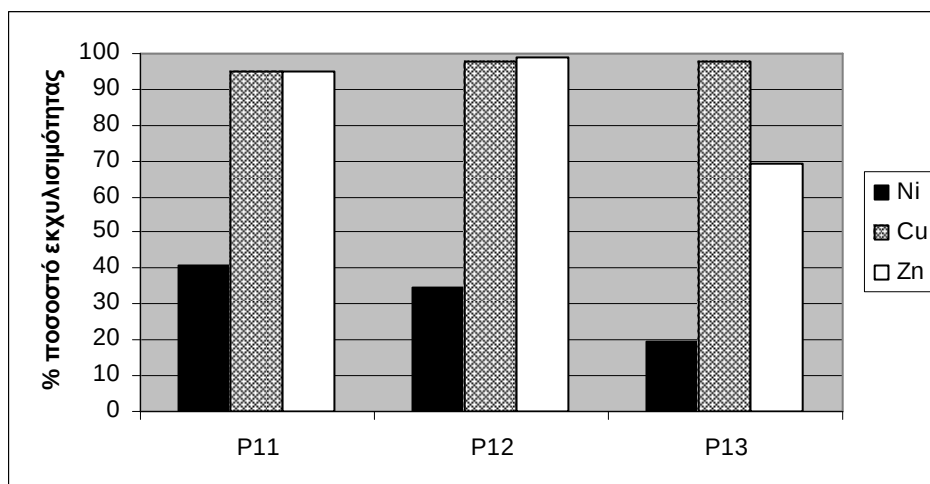
	P11	P12	P13
Ni	40,6	34,9	19,6
Cu	94,9	98,0	98,0
Zn	94,8	98,9	69,4

Πίνακας 4-8: Ποσοστό (%) εκχυλισσιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) εδάφους P2 μετά από δοκιμή TCLP.

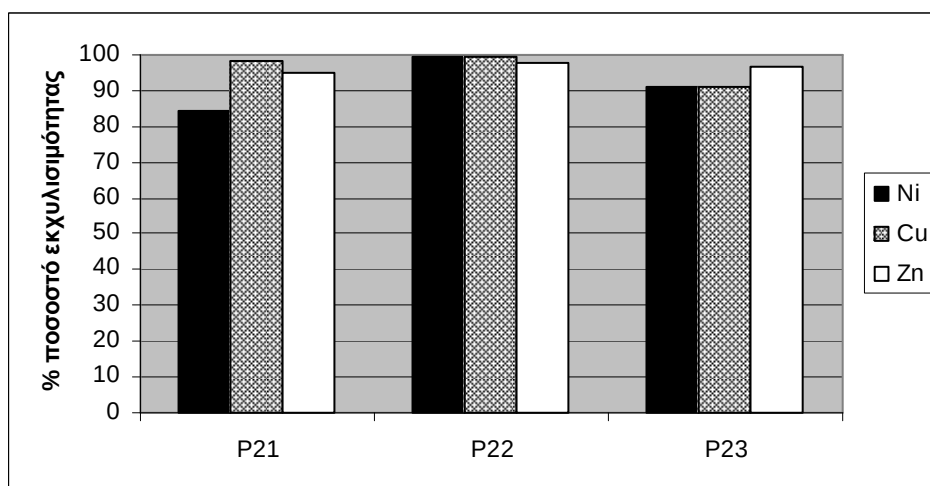
	P21	P22	P23
Ni	84,4	99,2	90,9
Cu	98,3	99,4	91,1
Zn	94,8	97,8	96,9



Διάγραμμα 4-4: Ποσοστό (%) εκχυλισσιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) για τη σκόνη χαλβουργίας SD μετά από δοκιμή TCLP.



Διάγραμμα 4-5: Ποσοστό (%) εκχυλισιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) για το έδαφος P1 μετά από δοκιμή TCLP.



Διάγραμμα 4-6: Ποσοστό (%) εκχυλισιμότητας μετάλλων (Ni, Cu, Zn) εδάφους P2 μετά από δοκιμή TCLP.

Παρατηρείται **για την σκόνη χαλβουργίας SD** ότι το μεγαλύτερο ποσοστό εκχυλισιμότητας έχει ο Zn με ποσοστό 98% και για τις τρεις διαφορετικές αρχικές περιεκτικότητες σε Zn. Όσον αφορά τον Cu παρατηρείται και εκεί υψηλό ποσοστό εκχυλισιμότητας που κυμαίνεται από 17% - 97% ενώ ακολουθεί το Ni με ποσοστά από 3% - 58%.

Από τον πίνακα 4.8 παρατηρείται **για το έδαφος P1** ότι τα ποσοστά εκχυλισιμότητας για τον Cu και τον Zn κυμαίνονται πάνω από 90% ενώ για το Ni από 19,6% - 40,2%. **Για το έδαφος P2** παρατηρείται ότι και τα τρία μέταλλα έχουν υψηλά ποσοστά εκχυλισιμότητας, ενώ συγκριτικά από τα τρία υλικά (SD, P1 και P2), το έδαφος P2 είναι αυτό το οποίο

παρουσιάζει τα μεγαλύτερα ποσοστά μετάλλων και συνεπώς μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων στο εκχύλισμα

Συγκρίνοντας τα εδάφη P1, P2, παρατηρούνται μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλισιμότητας μετάλλων σε σχέση με τη σκόνη χαλυβουργίας SD. Οι όξινες συνθήκες που επιβάλει το TCLP ευνοούν τις αντιδράσεις διαλυτοποίησης των μετάλλων (Dermatas et al., 2006).

4.3 Δοκιμή Βιοδιαθεσιμότητας

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας για τα δυο πρώτα κλάσματα (υδατοδιαλυτό και ανθρακικό) στις 3 πρώτες ύλες (σκόνη χαλυβουργίας SD, έδαφος P1 και P2), οι οποίες διαβράχθηκαν με τα διαλύματα βαρέων μετάλλων (Ni, Cu, Zn).

Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζεται το pH των εκχυλισμάτων. Στους Πίνακες 4.10 - 4.13 παρουσιάζονται τα ποσοστά μετάλλου που περιέχονται σε κάθε κλάσμα ενώ παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα.

Πίνακας 4-9: pH εκχυλίσματος για κάθε δείγμα

	SD1	SD2	SD3	P11	P12	P13	P21	P22	P23
pH 1ο κλάσμα	6,47	7,01	6,85	3,8	3,89	4,5	3,94	3,65	3,61
pH 2ο κλάσμα	8,57	8,07	8,53	7,53	7,43	7,15	7,1	7,07	7,1

Όσον αφορά το pH του 1^{ου} κλάσματος μπορεί να θεωρηθεί από ουδέτερο έως όξινο σε αντίθεση με το pH του 2^{ου} κλάσματος το οποίο είναι ουδέτερο έως βασικό. Παρατηρείται επιπλέον σημαντική μείωση του pH στο 1^ο βιοδιαθέσιμο κλάσμα αν και προστέθηκε διάλυμα MgCl₂ με τιμή pH 7.

Παρατηρείται από τον Πίνακα 4.10 ότι για **την σκόνη χαλυβουργίας SD**, όσον αφορά το Ni, τα ποσοστά εκχυλισιμότητας στα δυο πρώτα κλάσματα είναι χαμηλά και κυμαίνονται από 0% - 3,7%. Αντίθετα ο Cu και ο Zn παρουσιάζουν υψηλή εκχυλισιμότητα (3,6% - 64,4% και 12,1%-87,1% αντίστοιχα). Επιπλέον παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στη σκόνη χαλυβουργίας, τόσο μικρότερη είναι η εκχυλισιμότητα σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δειγμάτων SD (SD1, SD2, SD3).

Πίνακας 4-10: Ποσοστό (%) βιοδιαθέσιμου κλάσματος Ni, Cu, Zn για την σκόνη χαλυβουργίας SD.

	SD1		SD2		SD3	
	1ο	2ο	1ο	2ο	1ο	2ο
	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα
Ni	3,1	0,0	3,7	0,0	0,0	0,0
Cu	64,4	33,9	17,7	16,7	5,5	3,6
Zn	87,1	12,1	77,7	22,0	50,2	14,1

Πίνακας 4-11: Ποσοστό (%) βιοδιαθέσιμου κλάσματος Ni, Cu, Zn για το έδαφος P1.

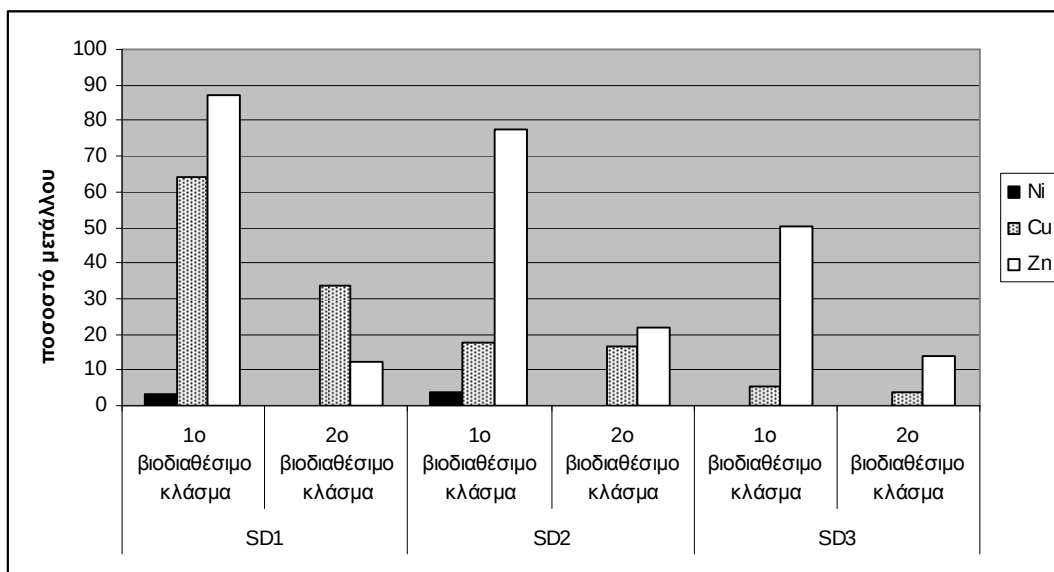
	P11		P12		P13	
	1ο	2ο	1ο	2ο	1ο	2ο
	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα
Ni	34,7	21,9	17,7	6,3	18,4	7,6
Cu	10,8	10,2	3,9	4,7	12,6	15,5
Zn	37,1	20,7	41,5	10,9	58,8	14,1

Πίνακας 4-12 : Ποσοστό (%) βιοδιαθέσιμου κλάσματος Ni, Cu, Zn για το έδαφος P2.

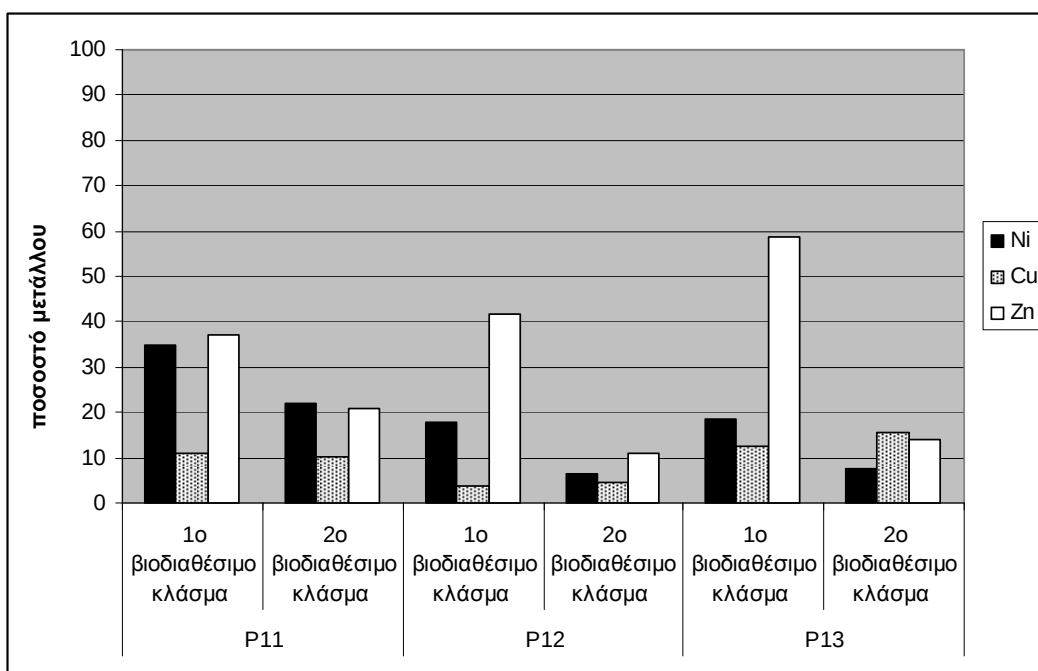
	P21		P22		P23	
	1ο	2ο	1ο	2ο	1ο	2ο
	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα
Ni	21,9	36,7	75,0	23,9	6,5	22,0
Cu	61,0	37,6	51,0	41,2	7,8	20,4
Zn	84,5	14,7	73,8	19,4	42,1	56,9

Επιπλέον και για τα τρία μέταλλα, παρατηρείται μεγαλύτερη διαθεσιμότητα στο υδατοδιαλυτό κλάσμα και μικρότερη στο ανθρακικό, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα βαρέα μέταλλα διατηρούνται στην επιφάνεια των κολλοειδών με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

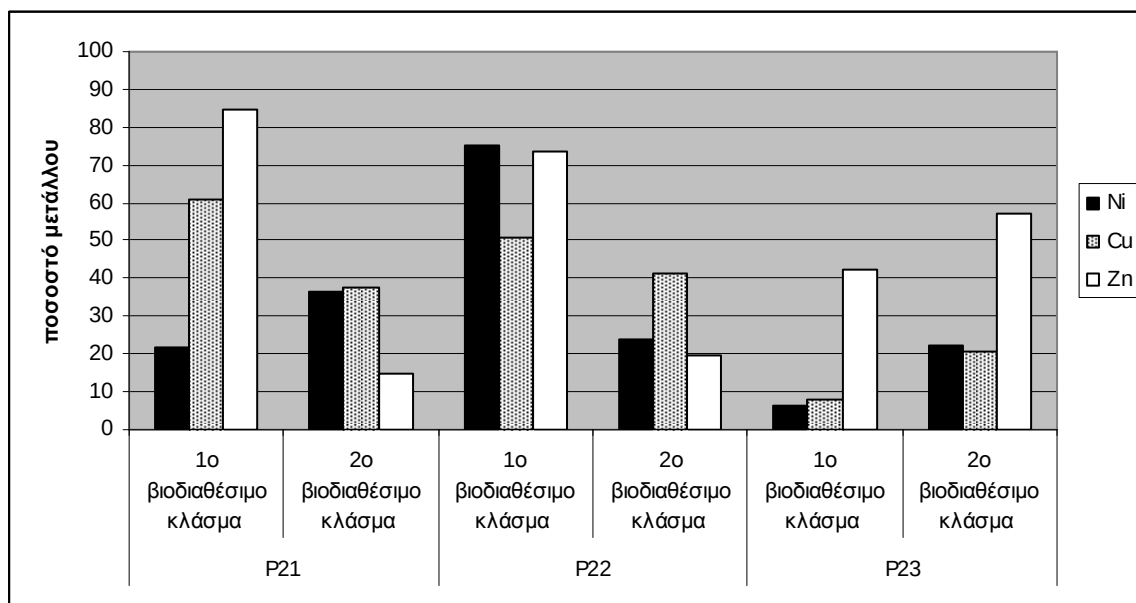
Παρατηρείται από τον Πίνακα 4.11 για το έδαφος P1, όσον αφορά το Cu, χαμηλή εκχυλισιμότητα στα δυο πρώτα κλάσματα (3.9%-15.5%) σε αντίθεση με το Ni και τον Zn, τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη εκχυλισιμότητα στα δυο πρώτα κλάσματα. Επιπλέον και για τα τρία μέταλλα, παρατηρείται μεγαλύτερη εκχυλισιμότητα στο υδατοδιαλυτό κλάσμα.



Διάγραμμα 4-7: Ποσοστό (%) βιοδιαθέσιμου κλάσματος Ni, Cu, Zn για την σκόνη χαλυβουργίας SD.



Διάγραμμα 4-8: Ποσοστό (%) βιοδιαθέσιμου κλάσματος Ni, Cu, Zn για το έδαφος P1.



Διάγραμμα 4-9: Ποσοστό (%) βιοδιαθέσιμου κλάσματος Ni, Cu, Zn για το έδαφος P2.

Στον Πίνακα 4.12 για το έδαφος P2, φαίνεται ότι η εκχυλισιμότητα και για τα τρία μέταλλα είναι υψηλή ενώ συγκριτικά με τη σκόνη χαλυβουργίας SD και το έδαφος P1 έχει την υψηλότερη εκχυλισιμότητα. Επιπλέον για τις σειρές P21 και P22 η εκχυλισιμότητα στο υδατοδιαλυτό κλάσμα είναι μεγαλύτερη από το ανθρακικό, ενώ για την σειρά P23 την υψηλότερη εκχυλισιμότητα παρουσιάζει το ανθρακικό κλάσμα.

Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων είναι το pH. Παρατηρείται ότι η διαθεσιμότητα των μετάλλων αυξάνεται με την πτώση του pH καθώς οι χαμηλές τιμές pH μειώνουν την ικανότητα δέσμευσής τους σε πιο σταθερές μορφές. (Adriano, 1986).

Στο 1^ο κλάσμα παρατηρείται ιοντοανταλλαγή των προσροφημένων μετάλλων που διατηρούνται στην επιφάνεια εδαφικών κολλοειδών, με σχετικά ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

Στο 2^ο κλάσμα, η μείωση του pH (από 7 σε 5) απελευθερώνει ένα ποσοστό που είναι συνδεδεμένο με οξείδια Fe και Al.

Συγκρίνοντας τις τρεις μεθόδους παρατηρείται ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετάλλων στο εκχύλισμα προκύπτουν από τη δοκιμή TCLP, ακολουθεί η δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας και τέλος η δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό.

Σύμφωνα με τους Semra και Osman (2006) σημαντικό ρόλο στην εκχυλισιμότητα παίζει ο χρόνος παραμονής του εκχυλιστικού διαλύματος με τα δείγματα, το pH των εκχυλιστικών διαλυμάτων καθώς και η αναλογία στερεού/υγρού σε κάθε δοκιμή.

Πίνακας 4-13: Σύγκριση δοκιμών εκχύλισης.

ΜΕΘΟΔΟΣ	Εκχυλιστικό μέσο	Αναλογία Υ:Σ	Χρόνος παραμονής (h)	Έλεγχος pH	Θερμοκρασία (°C)
Έκπλυση	Απιονισμένο νερό	10:1	1	-	19 – 25
TCLP	Οξικό οξύ	20:1	18	4,93±0,05	19 - 25
Διαδοχικών εκχυλίσεων	MgCl ₂ / NaOAc	8:10 / 2:1	1 / 5	7 / 5	19 - 25

Γενικότερα ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο εκχυλιστικό μέσο αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την επίτευξη χημικής ισορροπίας στο σύστημα. Επιπλέον όσο χαμηλότερο είναι το pH τόσο αυξάνεται η κινητικότητα των μετάλλων και συνεπώς η συγκέντρωση ιόντων στο εκχύλισμα. Τέλος με αύξηση της αναλογίας Υ/Σ στα ρυπασμένα εδάφη, μειώνει το pH, πιθανόν γιατί διαλυτοποιούνται μεγαλύτερες ποσότητες όξινων συστατικών που περιέχονται στα εδάφη και τη σκόνη χαλυβουργίας.

4.4 Υαλοποίηση

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο νερό, τοξικότητας και βιοδιαθεσιμότητας για τις σειρές SD3, P13 και P23, στα δείγματα που προστέθηκε γυαλί και θερμάνθηκαν στους 800 °C. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 4.14- 4.16). Επιπλέον παρατίθενται συγκριτικοί πίνακες όσον αφορά το βαθμό διαλυτοποίησης των μετάλλων πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία τους.

4.4.1 Δοκιμή έκπλυσης μετά από θερμική επεξεργασία των δειγμάτων

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών μετά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων και ταυτόχρονα γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα πριν την προσθήκη γυαλιού και τη θερμική επεξεργασία.

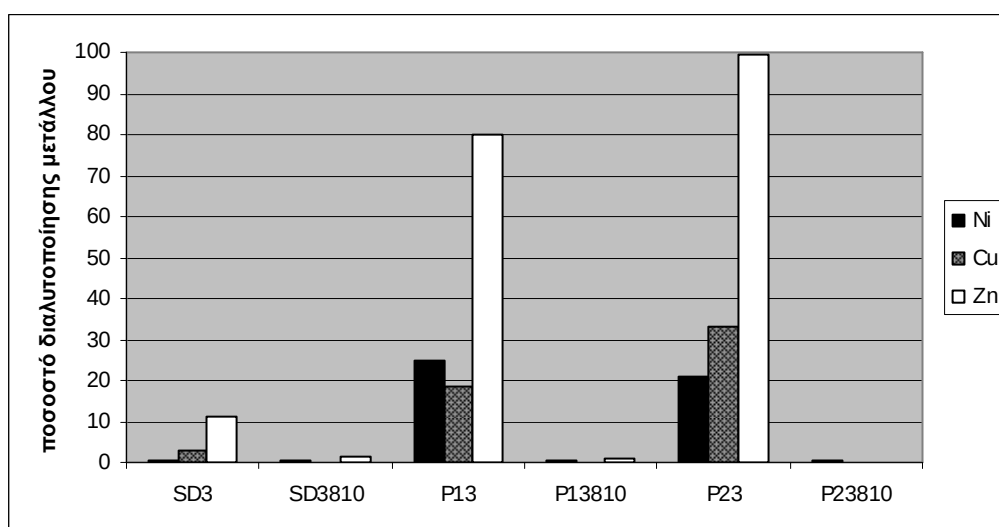
Παρατηρείται από το διάγραμμα 4.10 ότι τα ποσοστά μετάλλων που εκχυλίζονται από τα δείγματα SD3810, P13810 και P23810 είναι πολύ χαμηλά καθώς και η σταθεροποίησή τους και στα τρία δείγματα. Επιπλέον, σε σχέση με τα ποσοστά εκχύλισης πριν τη προσθήκη γυαλιού και την θέρμανσή τους, τα ποσοστά είναι χαμηλότερα και για τα τρία δείγματα.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και για την δοκιμή τοξικότητας καθώς και για τη δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας, για τα μέταλλα Ni, Cu και Zn. Αναλυτικότερα τα

αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.11 όσον αφορά τη δοκιμή τοξικότητας και 4.12-4.13 όσον αφορά τη δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας.

Πίνακας 4-14: Ποσοστό (%) διαλυτοποίησης μετάλλων, πριν και μετά την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων SD3, P13 και P23 στους 800 °C με προσθήκη υάλου 10%.

	SD3	SD3810	P13	P13810	P23	P23810
Ni	0,4	0,39	24,7	0,33	21,2	0,43
Cu	2,7	0,05	18,4	0,02	33	0,03
Zn	11,0	1,32	79,9	1,08	99,49	0,12



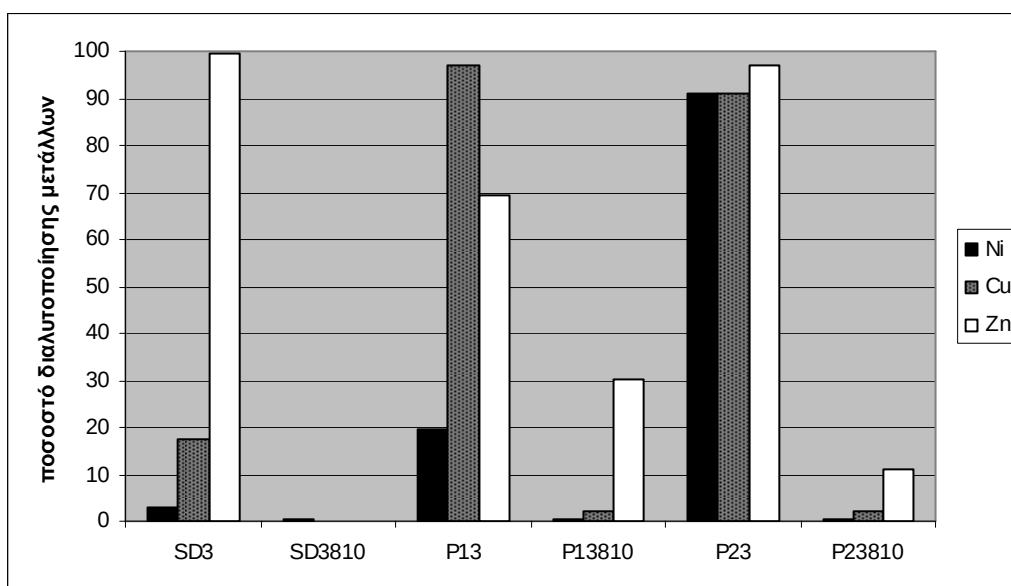
Διάγραμμα 4-10: Ποσοστό (%) διαλυτοποίησης μετάλλων, πριν και μετά την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων SD3, P13 και P23 στους 800 °C με προσθήκη υάλου 10%.

4.4.2 Δοκιμή τοξικότητας TCLP μετά από θερμική επεξεργασία των δειγμάτων

Από το διάγραμμα 4.11 παρατηρείται ότι ο Zn εκχυλίζεται σε μεγαλύτερα ποσοστά από τα υπόλοιπα μέταλλα. Για τα εδάφη P1 και P2 τα ποσοστά ανέρχονται σε 30,38 και 10,88 αντίστοιχα.

Πίνακας 4-15: Ποσοστό (%) διαλυτοποίησης μετάλλων με τη δοκιμή TCLP, πριν και μετά από την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων SD3, P13 και P23 στους 800 °C με προσθήκη υάλου 10%.

	SD3	SD3810	P13	P13810	P23	P23810
Ni	3,11	0,36	19,64	0,28	90,91	0,40
Cu	17,45	0,01	96,96	2,30	91,15	2,33
Zn	99,50	0,18	69,36	30,38	96,87	10,88



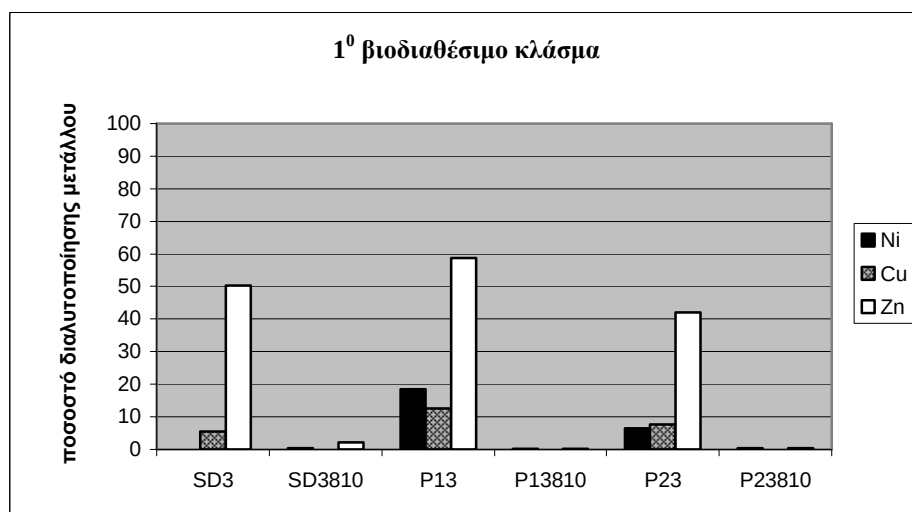
Διάγραμμα 4-11: Ποσοστό (%) διαλυτοποίησης μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα με τη δοκιμή TCLP, πριν και μετά την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων SD3, P13 και P23 στους 800 °C με προσθήκη υάλου 10%.

4.4.3 Δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας μετά από θερμική επεξεργασία των δειγμάτων

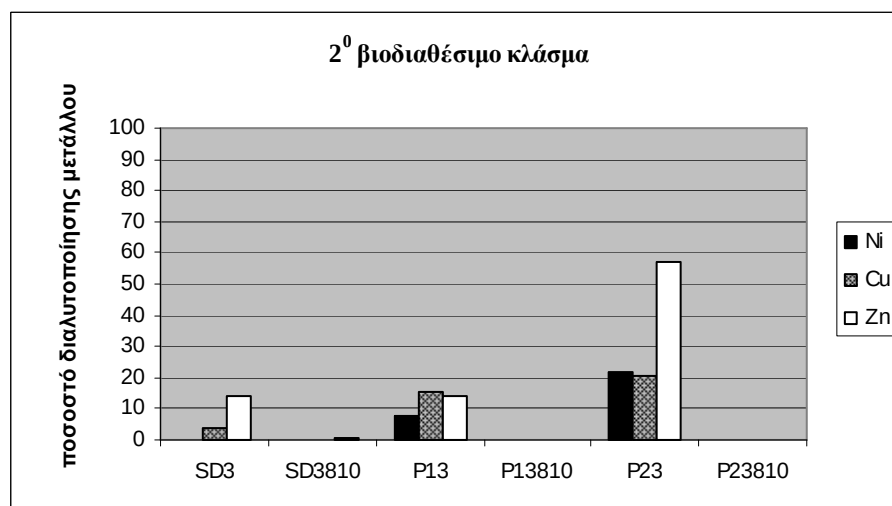
Από τα διαγράμματα 4.12 και 4.13, παρατηρείται και για τις τρεις δοκιμές ελάχιστη εκχυλισσιμότητα των ρύπων και στα δυο βιοδιαθέσιμα κλάσματα .

Πίνακας 4-16: Ποσοστό (%) διαλυτοποίησης μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα με τη δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας, και μετά την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων SD3, P13 και P23 στους 800 °C με προσθήκη υάλου 10%.

1 ^ο βιοδιαθέσιμο κλάσμα						
	SD3	SD3810	P13	P13810	P23	P23810
Ni	0,00	0,36	18,40	0,26	6,47	0,31
Cu	5,50	0,05	12,61	0,10	7,76	0,07
Zn	50,23	2,09	58,84	0,18	42,10	0,32
2 ^ο βιοδιαθέσιμο κλάσμα						
	SD3	SD3810	P13	P13810	P23	P23810
Ni	0,00	0,30	7,64	0,18	22,04	0,22
Cu	3,60	0,00	15,51	0,02	20,36	0,00
Zn	14,11	0,64	14,11	0,23	56,92	0,16



Διάγραμμα 4-12: Ποσοστό (%) διαλυτοποίησης μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα με τη δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας, πριν και μετά την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων SD3, P13 και P23 στους 800 °C με προσθήκη υάλου 10%.



Διάγραμμα 4-13: Ποσοστό (%) διαλυτοποίησης μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα με τη δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας, πριν και μετά την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων SD3, P13 και P23 στους 800 °C με προσθήκη υάλου 10%.

Γενικότερα παρατηρείται ότι με την προσθήκη SiO₂, η εκχυλισσιμότητα των μετάλλων μειώνεται και το υλικό σταθεροποιείται χημικά. Σύμφωνα με τον Park (2002), η χημική σταθερότητα ενός σχηματισμού μπορεί ενισχύεται με την προσθήκη υαλωδών υλικών στο σχηματισμό.

Παρατηρείται ότι ύστερα από τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων και για τις τρεις δοκιμές, τα ποσοστά εκχυλισιμότητας των μετάλλων έχουν μειωθεί σημαντικά σε σχέση με τα ποσοστά που είχαν πριν από τη θερμική επεξεργασία.

Παρόμοια αποτελέσματα εξήχθησαν και από άλλες έρευνες. Σύμφωνα με τους Semra και Osman (2006) πριν από θερμική επεξεργασία αποβλήτων χαλκού που προερχόταν από δραστηριότητες χαλκού στη Μαύρη Θάλασσα, οι δοκιμές τοξικότητας κατέτασσαν τα απόβλητα ως τοξικά ενώ μετά τη θερμική επεξεργασία τα επίπεδα των μετάλλων ήταν εντός ορίων. Η εκχυλισιμότητα του χαλκού μέχρι τους 600 °C αυξανόταν ενώ σε θερμοκρασίες από 600 ως 1200 °C η εκχυλισιμότητα μειώθηκε αισθητά λόγω της υαλώδους φάσης που δημιουργήθηκε. Η προσθήκη SiO₂ και CaCO₃ ενίσχυσε τη χημική σταθερότητα και μείωσε την εκχυλισιμότητα και του μετάλλου.

Σε έρευνα των Pelino et al (2002), μελετήθηκε η συμπεριφορά των μετάλλων (Cr, Pb, Zn, Cu and Cd) που προέχονται από σκόνη χαλυβουργίας. Ύστερα από ανάμιξη τους με γυαλιά διαφόρων συστάσεων καθώς και χαλαζιακής άμμου η σταθερότητα των προϊόντων φάνηκε να επηρεάζεται από τη σύσταση του γυαλιού και το λόγο Si/O. Κάποια δείγματα υπέστησαν δευτερογενή θερμική επεξεργασία και το αποτέλεσμα της θέρμανσης ήταν η δημιουργία της κρυσταλλικής φάσης του σπινελίου, ο οποίος μείωσε την χημική ανθεκτικότητα σε όξινα περιβάλλοντα.

Οι Kuo et al (2009) μελέτησαν τον εγκλωβισμό των μετάλλων σε υαλοποιημένες σκωρίες εφαρμόζοντας διαδοχικές εκχυλίσσεις και πως τα ιόντα Al και η σκωρία επηρέασαν τη σταθεροποίηση. Παρατηρήθηκε ότι η αντικατάσταση των ιόντων Si από ιόντα Al, μείωσε την ικανότητα εγκλωβισμού τους, λόγω του σχετικά πιο αδύναμου δεσμού Al-O. Επιπλέον φαίνεται ότι η υποκατάσταση αυτή ρυθμίζει και την κατανομή των φάσεων της υαλοποιημένης σκωρίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι αερόψυκτες σκωρίες σε σχέση με τις υγρόψυκτες παρουσιάζουν μεγαλύτερη αμορφία και τα μέταλλα εγκλωβίζονται πιο σταθερά στην υαλώδη μάζα.

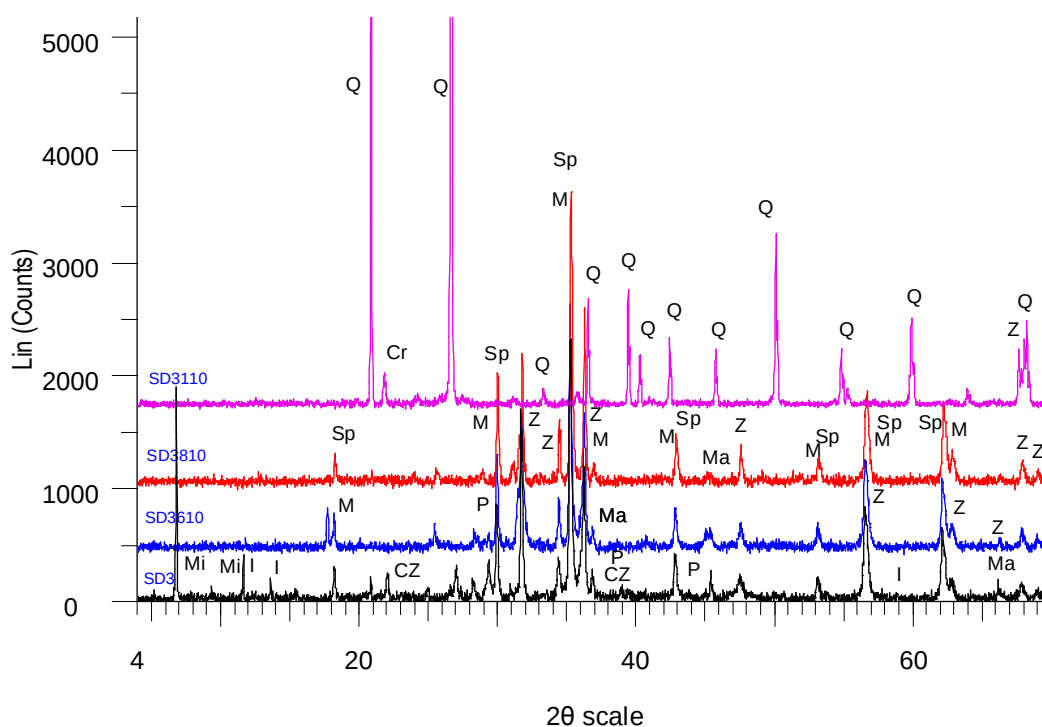
Σύμφωνα με τους Park και Heo (2001), η αυξανόμενη παραγωγή τέφρας από αστικά λύματα έδωσε το έναυσμα για την έρευνα νέων μεθόδων διαχείρισής της. Στη συγκεκριμένη εργασία εξετάστηκε η υαλοποίηση τέφρας με υαλώδεις προσμίξεις καθώς και η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε αυτή. Πραγματοποιήθηκε θέρμανση στους 1300°C και προστέθηκε SiO₂ σε ποσοστά >5% κ.β με αποτέλεσμα την παραγωγή αδρανών προϊόντων ενώ οι διοξίνες καταστράφηκαν. Η σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων έγινε με την ενσωμάτωσή τους στην υαλώδη φάση. Επιπλέον τα υαλώδη

αυτά υλικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω για χρήσεις στον κατασκευαστικό τομέα.

4.5 Ορυκτολογικές αναλύσεις

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε με στόχο να προσδιοριστούν οι νέες φάσεις που σχηματίστηκαν μέσω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, μετά από προσθήκη γυαλιού και θερμική επεξεργασία των δειγμάτων SD3, P13 και P23.

Χαρακτηριστικά διαγράμματα XRD των δειγμάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1-4.3. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται σε ένα σύστημα αξόνων τα αποτελέσματα για τα δείγματα πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία τους στους 600, 800 και 1000 °C.

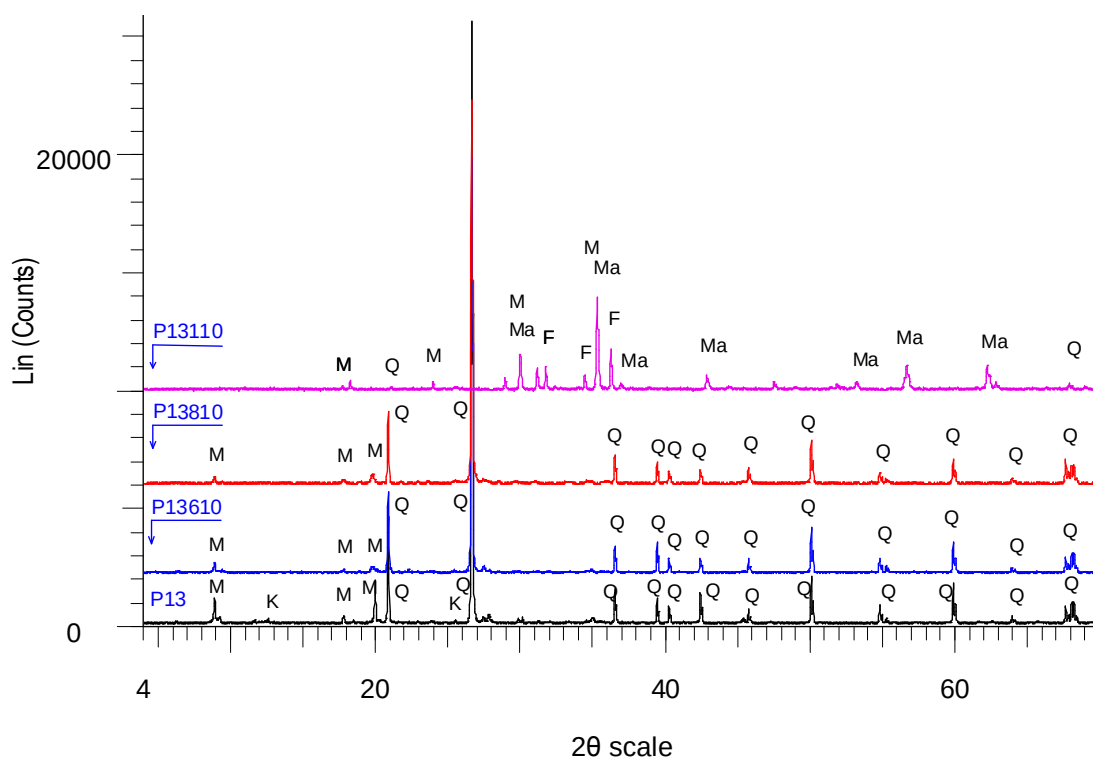


Σχήμα 4-1: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων SD3, SD3610, SD3810 και SD3110 (Q: χαλαζίας SiO_2 , Cr: χριστοβαλίτης SiO_2 , Sp: σπινέλιος $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Zn})_2\text{O}_4$, M: μαγνητίτης Fe_3O_4 , Z: ψευδαργυρίτης ZnO , Mi: μικροκλινής KAlSi_3O_8 , CZ: $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$, P: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Ma: $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$, I: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Στο Σχήμα 4.1, παρατηρείται ότι το δείγμα SD3 αποτελείται κυρίως από ένυδρες φάσεις του ασβεστίου, μαγνητίτη, ψευδαργυρίτη και σπινέλιο, όπως εντοπίζονται και στη σκόνη χαλυβουργίας. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, εντοπίζονται επιπλέον οι φάσεις

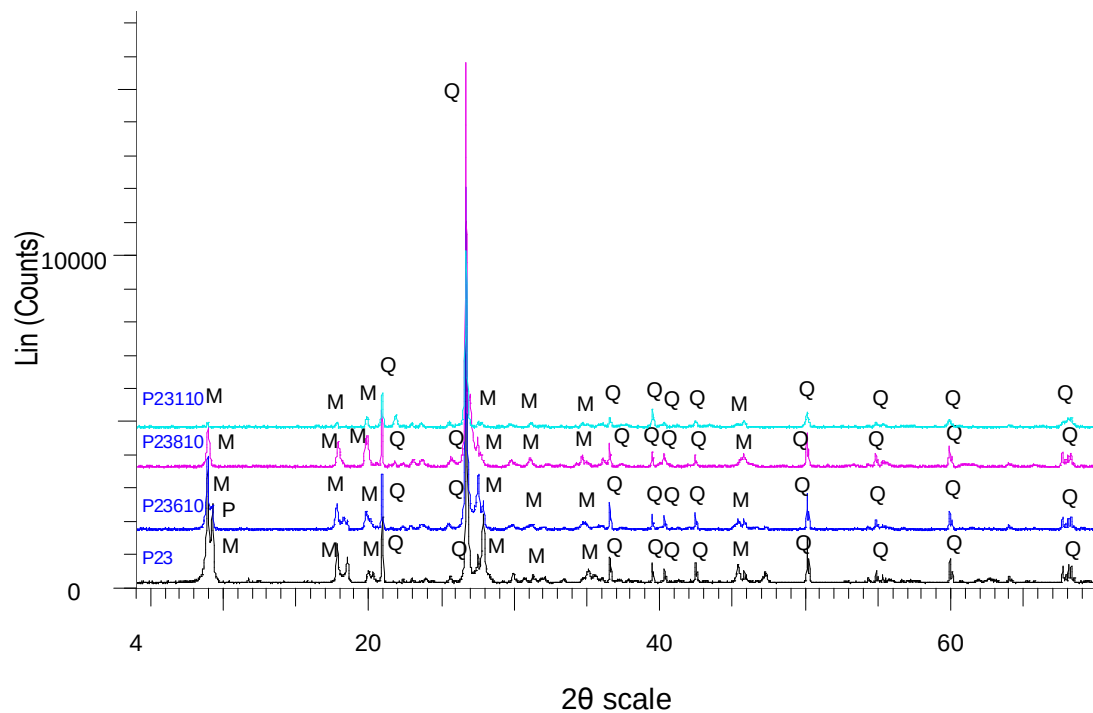
του φορστερίτη και του μαγνητίτη ενώ οι ένυδρες φάσεις δεν υπάρχουν πλέον στο δείγμα. Στους 1000°C παρουσιάζεται μόνο χαλαζίας και χριστοβαλίτης (ο οποίος είναι προϊόν υψηλών θερμοκρασιών μόνο).

Η αμορφία των δειγμάτων που έχουν υποστεί θέρμανση παρατηρείται μέσω της χαρακτηριστικής έντασης των ακτινοδιαγραμμάτων. Πιθανόν τα μέταλλα να ακινητοποιούνται στην άμορφη δομή του υαλοποιημένου υλικού, γεγονός που συμφωνεί με τα μειωμένα ποσοστά εκχύλισης των μετάλλων όπως παρουσιάζονται στα διαγράμματα της προηγούμενης ενότητας



Σχήμα 4-2: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων P13, P13610, P13810 και P13110 (Q: χαλαζίας SiO_2 , K: καολινίτης $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, M: μοσχοβίτης $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})(\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{1.97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Ma: μαγνητίτης Fe_3O_4 , F: φαυαλίτης Fe_2SiO_4)

Στο Σχήμα 4.2 παρατηρούνται τα διαγράμματα XRD για το έδαφος P1. Στα διαγράμματα αυτά εντοπίζεται αρχικά μοσχοβίτης, καολινίτης και χαλαζίας όπως εντοπίζονται και στο έδαφος P1. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι φάσεις που εντοπίζονται είναι χαλαζίας, μοσχοβίτης, μαγνητίτης καθώς και φαυαλίτης.



Σχήμα 4-3: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων P23, P23610, P23810 και P23110 (Q: χαλαζίας SiO_2 , M: μοσχοβίτης $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})(\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{1.97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, P: παραγονίτης $\text{NaAl}_2[(\text{OH})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$)

Στο Σχήμα 4.3 δεν παρατηρείται σχηματισμός νέων φάσεων για το έδαφος P2, με την θέρμανση των δειγμάτων σε 600, 800 και 1000°C. Εντοπίζεται μοσχοβίτης, χαλαζίας και παραγονίτης, όπως και στο έδαφος P2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα:

- Τα μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλισιμότητας μετάλλων παρουσιάζονται κατά φθίνουσα σειρά για τη δοκιμή TCLP, τη δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας και τέλος τη δοκιμή έκπλυσης. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στις όξινες συνθήκες που επικρατούν κατά τη δοκιμή TCLP, οι οποίες ευνοούν τις αντιδράσεις διαλυτοποίησης των μετάλλων, στον μεγαλύτερο χρόνο παραμονής του εκχυλιστικού διαλύματος με τα δείγματα που ευνοεί την επίτευξη χημικής ισορροπίας στο σύστημα και υποδηλώνει την τάση που έχουν τα μέταλλα να μετασχηματίζονται από τις ασθενώς δεσμευμένες μορφές σε πιο σταθερές καθώς και στην αναλογία Υ/Σ γιατί πιθανόν διαλυτοποιούνται μεγαλύτερες ποσότητες όξινων συστατικών που περιέχονται στα εδάφη και τη σκόνη χαλυβουργίας, γεγονός που οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του pH.
- Όσον αφορά τον Zn παρατηρείται ότι γενικότερα σε σχέση με τα τρία μέταλλα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο εκχύλισμα και στις τρεις δοκιμές που πιθανό να οφείλεται στην ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων στα δείγματα και την προσρόφηση αυτών από τα κolloειδή συστατικά (οξειδία Fe, Al και αργιλικά ορυκτά) των εδαφών P1 και P2 καθώς και της σκόνης χαλυβουργίας. Επιπλέον η μεγάλη αρχική συγκέντρωση σε ZnO όσον αφορά τη σκόνη χαλυβουργίας, συντέλεσε στα υψηλά ποσοστά εκχυλισιμότητάς του.
- Και για τις τρεις δοκιμές (έκπλυσης με απιονισμένο νερό, τοξικότητας και βιοδιαθεσιμότητας), τα μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλισιμότητας των μετάλλων παρατηρούνται για το έδαφος P2 (π.χ ο Zn εκχυλίζεται σε ποσοστά >90% στη δοκιμή τοξικότητας), ενώ το pH του εκχυλίσματος βρίσκεται σε χαμηλές τιμές (σχεδόν 2 μονάδες λιγότερο σε σχέση με τη σκόνη χαλυβουργίας). Έτσι αυξάνεται η κινητικότητα και η συγκέντρωση των ιόντων στο εκχύλισμα.
- Κατά τη δοκιμή έκπλυσης παρατηρείται χαμηλή εκχυλισιμότητα του Ni, γεγονός που πιθανό να οφείλεται στην προσρόφηση του στα υδροξείδια Fe και Al, καθώς και σε αργιλικά ορυκτά όπως ο μοσχοβίτης και ο παραγονίτης που υπάρχουν σε μεγάλα ποσοστά στα εδάφη P1 και P2.

- Κατά τη δοκιμή τοξικότητας τα ποσοστά εκχυλισιμότητας των μετάλλων είναι υψηλά και για τα τρία υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, γεγονός το οποίο πιθανόν να οφείλεται στις χαμηλές τιμές pH (4-5) των εκχυλισμάτων όσον αφορά τα 2 εδάφη Παλαιόχωρας. Εξαιρέση αποτελεί το Ni όσον αφορά την εκχυλισιμότητά του από τη σκόνη χαλυβουργίας, το οποίο σε ουδέτερο pH (pH εκχυλίσματος 7,37 - 7,58), παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα.
- Κατά τη δοκιμή της βιοδιαθεσιμότητας, τα μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλισιμότητας μετάλλων παρατηρούνται στο 1^ο κλάσμα γεγονός που υποδεικνύει ότι τα ιόντα βρίσκονται στη επιφάνεια των κολλοειδών των δειγμάτων και συνδέονται με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Έτσι με την προσθήκη $MgCl_2$, γίνεται αντικατάσταση των προσροφημένων μετάλλων από το κατιόν του άλατος, γεγονός που έχει ως συνέπεια τη δημιουργία ισχυρών υδατοδιαλυτών συμπλόκων μεταξύ μετάλλων και ανιόντων του άλατος π.χ. $ZnCl_4^{2-}$.
- Στο 2^ο βιοδιαθέσιμο κλάσμα, η συγκέντρωση των ιόντων των μετάλλων στο εκχύλισμα είναι μικρότερη. Η συγκέντρωση των μετάλλων στο δεύτερο κλάσμα πιθανόν να οφείλονται όχι μόνο στη διαλυτοποίηση του ανθρακικού κλάσματος αλλά και στην επιπλέον μείωση του pH η οποία απελευθέρωσε ένα ποσοστό μετάλλων που είναι συνδεδεμένα σε οξείδια Fe, Al.

Μετά τη προσθήκη γυαλιού σε ποσοστά 10% και 30% καθώς και την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες (600°, 800° και 1000°C) εξήχθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

- Παρατηρείται σταθεροποίηση των μετάλλων και μειωμένη εκχυλισιμότητά τους και στις τρεις δοκιμές. Στην έκπλυση με απιονισμένο νερό τα ποσοστά εκχυλισιμότητας κυμαίνονται από 0,03 - 1,32 %, στη δοκιμή τοξικότητας κυμαίνονται από 0,01-30,38 % και τέλος στη δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας από 0,05 - 2,09 % για το πρώτο κλάσμα και 0 - 0,64 % για το δεύτερο κλάσμα . Πιθανόν τα ιόντα των μετάλλων να εγκλωβίζονται στην υαλώδη μήτρα που δημιουργείται και να σταθεροποιούνται.
- Από την περίθλαση ακτίνων-X όσον αφορά την σκόνη χαλυβουργίας, παρατηρείται από τα ακτινοδιαγράμματα, η χαρακτηριστική απεικόνιση της υαλώδους φάσης, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή ύπαρξη των βαρέων μετάλλων μέσα σε αυτή.

5.2 Προτάσεις

- Η μελέτη των δειγμάτων θα μπορούσε να συνεχιστεί, με την εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων, όπως SEM, FTIR και TG. Οι συγκεκριμένες τεχνικές θα συμβάλουν στη κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Επιπλέον θα μπορούσε να εξεταστεί η συμπεριφορά των πρώτων υλών με την προσθήκη βαρέων μετάλλων σε άλλη μορφή (νιτρικά άλατα).
- Όσον αφορά την αξιοποίηση των παραγόμενων υλικών μετά την υαλοποίησή τους, θα μπορούσε να διερευνηθεί η προσθήκη γυαλιού σε διάφορα ποσοστά καθώς και η θέρμανσή τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες, έτσι ώστε να εκτιμηθεί η καταλληλότητά τους για χρήση στον κατασκευαστικό τομέα (τσιμέντα, πλίνθοι κ.ά.).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνείς αναφορές

1. Adriano, D.C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial, Springer-Verlag, New York.
2. Alexander, M. (1997). Introduction to Soil Microbiology, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York.
3. Alloway, B.J. (1995). Heavy metals in soils, Halsted Press, 34(3), 393-402, New York.
4. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51(7), 844-851.
5. Bardos, R. P. (1998). The NICOLE/NOBIS conference on in situ bioremediation, Review of the Amsterdam meeting. Land Contamination and Reclamation, (6), 39-47.
6. Begley J., B. Croft, R.P.J. Swannel (1996). Current research into the bioremediation of contaminated soil. Land Contamination and Reclamation, 4(3), 199- 207.
7. Conner, J., Hoeffner, R. (1998). The History of Stabilization/Solidification Technology. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 28(4), 325-396.
8. Cottenie, A., Kiekens L (1972). Potassium in Soil. Proceedings 9th Colloquium IPI Landshut, 91.
9. Cucukcuoglu B., Ouki S.K.(2012). Solidification Stabilization of electric furnace waste using low grade MgO. Chemosphere, (86), 789-796.
10. Dermatas D., Pardali S., Chrisohou M. (2006). Pb Speciation versus TCLP Release in army firing range soils. Journal of Hazardous Materials, (136), 34-46.
11. Dragun, J. (1988). The Soil Chemistry of Hazardous Materials. Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Spring, M.D.
12. Electric Power Research Institute (EPRI) (1984). Chemical Attenuation Rates, Coefficients and Constants in Leachate Migration: A critical review, (1), EA-3356, Research project 2198-1.
13. Farrah, H. and Pickering, W.F. (1977).The sorption of Lead and Cadmium species by clay minerals. Australian. Journal of Chemistry, (30), 1417-1422.
14. Fiorenza, S., Balshaw, K., Lowe, D. F., Oubre, C. L., and Ward, C. H (1998). Innovative bioremediation technologies: The DOD/AATDE contribution in global

- Environmental Biotechnology. D. L. Wise, ed. Kluwer Academic Publishers, 365-376.
15. Forstner, U., Wittmann, G.T.W. (1983). Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
 16. Freeman, M. Harry (1998). Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, 2nd Edition, Mc Graw Hill, 76-80.
 17. Henry, R.J. (2000). An overview of the phytoremediation of lead and mercury, US EPA, 51.
 18. Holmgren, G. G. S., Meyer M. W., Chaney R. L., Daniels R. B. (1993). Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of the USA. Journal of Environmental Quality, (22), 335-348.
 19. Jurinak, J.J. and Bauer, N. (1956). A study on adsorption of Pb, Cu, Zn and Cd on natural clay .Soil Science Society of America. Proc. 20, pp.446-471.
 20. Kiekens, L. (1986). Zink availability in relation to selected soil properties. Academiae Analecta, (48), 45.
 21. Kiely G. (1997). Environmental Engineering, Irwin McGraw-Hill.
 22. King, R.B., Long, G.M., Sheldon, J.K. (1998). Practical Environmental Bioremediation, the Field Guide. CRC Press, USA.
 23. Kontopoulos A., K. Komnitsas, A. Xenidis (1996). Rehabilitation of the flotation tailings dam in Lavrion. Part II. Field Application, Proceedings of the III International Conference and Workshop on Clean Technologies for the Mining Industry, 391-400, Santiago, Chile.
 24. Kuo, S. and Baker, A.S. (1980). Sorption of Copper, Zinc and Cadmium by some acid soils. Soil Science Society of America Journal, (44), 969-974.
 25. Kuo Y., Wang C., Wang J., Kuo H. (2009). Effect of Al₂O₃ mole fraction and cooling method on vitrification of an artificial hazardous Material, Part 2: Encapsulation of metals and resistance to acid. Journal of Hazardous Material, (169), 635-642.
 26. La Greca M.D., Buckingham P.L., Evans J.C (2001). Hazardous Waste Management, McGraw- Hill, 2nd edition, New York.
 27. Leckie, J.O. and Davies, J.A. III (1979). Copper in the Environment. Part I: Ecological Cycling, Nriagu, J.O., John Wiley editions., (91), 89-121, New York
 28. Lindsay, W.L. (1972). Zinc in soils and plant nutrition. Advances in Agronomy, (24), 147.

29. Marshall, C.E. (1964). *The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils*. Volume I: Soil Materials, John Wiley, New York.
30. Mason, C.F. (1991). *Biology of Fresh Water Pollution*, 2nd Edition, J. Wiley and Sons, New York.
31. Mattigod, S.C. and Sposito, G., (1977). Estimated association constants for some complexes of some trace metals with inorganic ligands. *Soil Science Society of America Journal*, (41), 1092-1097.
32. McBride, M. B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press.
33. McBride M.B. and Blasiak, J. (1979). Zinc and Copper Solubility as a function of pH in an Acidic Soil. *Soil Science Society of America Journal*, (43), 866-870.
34. McLaren, R.G., Crawford, D.V. (1973). The specific adsorption of copper by soils. *Journal of Soil Science*, (24), 443-452.
35. Napia, C., Theerawat S., Chai J., Prinya C. (2012). Leaching of heavy metals from solidified waste using Portland cement and zeolite as a binder. *Journal of Waste Management*, (32), 1459-1467.
36. Pelino, M., Karamanov A., Piscella P., Crisucci S., Zonetti D. (2002). Vitrification of electric arc furnace dusts. *Waste Management*, (22), 945-949.
37. Park, J., Heo, J., (2002). Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, (91), 83-93.
38. Rademaker, P.D., R.B. Wieggers (1987). The Processing of Industrial Wastes for Immobilization and/or Recycling Applying Pozzolanic Reactions, *Proc. Environmental Technology - 2nd European Conference on Environmental Technology*, 411-421.
39. Randhawa, N.S. and Broadbent, F.E. (1965). *Soil Science*, (99), 362.
40. Reddy, N.R. and Perkins, H.F (1974). Fixation of Zinc by clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, (38), 229-231.
41. Sadiq, M., C.G. (1984). *Soil Science*, Enfield, (138), 335-340
42. Semra C., Osman N. E. (2006). Leaching characteristics of copper waste before and after vitrification. *Elsevier*, (81), 333-338.
43. Shivey W., P. Bishop, D. Gress and T. Brown (1986). Leaching tests of Heavy Metals Stabilised with Portland cement. *J. WPCF*, (38), 234-241.
44. Siegel, R. (2002). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*, Springer, New York.

45. Srinivasa, R.M., Yoshiharu M., Tetsuji O., Shogo S., Mitsunori K. (2012). Enhanced heavy metal immobilization in soil by grinding with addition of monometallic Ca/CaO dispersion mixture. *Chemosphere* (89), 717-723.
46. Stevenson, F.J. Fitch, Lonegran, J.F., Robson A.D., Graham R.D. (1981). Copper in soils and plants. Academic Press, New York, 69-95.
47. Sun B., Zhao F. J., Lombi E., McGrath S. P. (2001). Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, (113), 111-120.
48. Suthersan S. Suthan, (1996). Remediation Engineering: Design Concepts. Lewis Publishers.
49. Tessier A., Campel P.G.C., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, (51), 884-851.
50. Tiller, K.G. and Hodgson, J.F. (1962). The specific sorption of cobalt and zinc by layer silicates. *Clays and Minerals*, (9), 393-401.
51. Tittlebaum M. E., R. K. Seals, F. K. Cartledge and S. Engles (1985). State of The Art of Stabilization of Hazardous Organic Liquid Wastes and Sludges. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, (15), 179-211.
52. U.S. Environmental Protection Agency (1998). NATO/CCMS Pilot Study, Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies of the Treatment and Clean Up of Contaminated Land and Groundwater, Phase II, Final Report, Number 219, EPA 542-R-98-001a.
53. US EPA (1997). Engineering Bulletin: Technology Alternatives for the remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg and Pb, EPA/540/S-97/500, Cincinnati, OH: US EPA, Office of Research and Development.
54. U.S. Environmental Protection Agency, (1996). A Citizen's Guide To Soil Washing, Technology Fact sheet, Technology Innovation Office, EPA 542F/69/002.
55. US EPA (1989). Stabilisation/solidification of CERCLA and RCRA Wastes, Physical Tests Chemical Testing Procedures, Technology Screening and Field Activities, EPA/625/6-89/022, Office of Research and Development.
56. Van Assche, C. and Jensen, G. (1978). Application of selectively acting cation exchanges on soils contaminated with heavy metals. *Landwirtsch Forsch.*, (34), 215-228.
57. Van Der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller (1997). Harmonization of Leaching/extraction tests, *Studies in Environmental Science*. Elsevier, (70), 281.

58. Wada, K. and Abd-El Fattah, A. (1978). Characterization of zinc adsorption sites in two mineral soils. *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, (24), 417.
59. Way, J.T. (1950). On the adsorbent power of Soils. *Royal Agricultural Society of England*, (11), 313.
60. Wiles, C.C. (1997). Solidification and Stabilization Technology, In: *Hazardous Waste Treatment and Disposal*, H.M. Freeman, McGraw-Hill editions, New York.
61. WHO (2004). Copper in Drinking-water-Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/03.04/88.
62. WHO (2003). Zinc in Drinking-water-Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/03.04/17.
63. WHO (2000). Air Quality Guidelines. WHO Regional Publications, European Series 2nd edition, No. 91.
64. WHO (1995). Guidelines for drinking-water quality, WHO, 2nd edition, CEHA. Amman.
65. Yang Y., Xiao Y., Voncken H.L., Wilson N. (2008). Thermal treatment and vitrification of boiler ash from a municipal solid waste indicator. *Journal of Hazardous Materials*, (154), 871-879.
66. Zehetner F., Wenzel W. W. (1999). Adsorption isotherms of nickel in acid forest soils. Chapter 2 in "Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone, Lewis Publishers, 29-58.

Ελληνικές αναφορές

1. Ιωάννου Ι. Δ., (2001). Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαϊκού Κόλπου. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.
2. Γιδαράκος Ε., Αιβαλιώτη Μ. (2005). Τεχνολογίες Αποκατάστασης εδαφών και υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους, εκδ.Ζυγός
3. Καββαδάς Μ., Πανταζίδου Μ. (2007). Διδακτικές σημειώσεις «Στοιχεία Περιβαλλοντικής Γεωτεχνικής», Ε.Μ.Π, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών.
4. Κανάκη Α., Κατσιμίχα Δ. (2006). Προσρόφηση Βαρέων Τοξικών Μετάλλων Σε Ελληνικούς Λιγνίτες, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών.

5. Κορνίτσας Κ. (2007). Διδακτικές σημειώσεις «Τεχνολογίες Προστασίας και Αποκατάστασης Περιβάλλοντος», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.
6. Κωστάκης Γ. (2010). Διδακτικές σημειώσεις «Ενόργανες Μέθοδοι Ορυκτολογικής και Χημικής Ανάλυσης» Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.
7. Οικονομόπουλος Α. Π. (2001). Διδακτικές σημειώσεις «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Ιστότοποι

1. (www.prosodol.gr) – Τεχνολογίες Αποκατάστασης και Προστασίας Εδάφους.
2. (www.frtr.gov) – Federal Remediation Technologies Roundtable, Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, USA.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παρατίθενται πίνακες αποτελεσμάτων σε mg/kg, για όλες τις δοκιμές που διεξήχθησαν.

Πριν τη θερμική επεξεργασία

Πίνακας 1: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Cu, Zn) στο απιονισμένο νερό για τη σκόνη χαλβουργίας SD.

	SD	SD1		SD2		SD3	
	Εκχυλισμ ότητα πρώτης ύλης	Προστιθέμ ενη ποσότητα (mg/kg)	Εκχυλισμ ότητα SD1 (mg/kg)	Προστιθέμ ενη ποσότητα (mg/kg)	Εκχυλισμ ότητα P1(mg/kg)	Προστιθέμ ενη ποσότητα(mg/kg)	Εκχυλισμ ότητα P2(mg/kg)
Ni	0,8	32	0,9	322,5	3,2	1375	5,8
Cu	3,6	29,5	5,8	255	14,4	1031,3	28,0
Zn	10,5	11,6	9,0	108,4	29,8	418,1	46,0

Πίνακας 2: : Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Cu, Zn) στο απιονισμένο νερό εδάφους P1.

P1		P11		P12		P13	
	Έκπλυση πρώτης ύλης	Αρχική περιεκτικότη τα (mg/kg)	Αποτελέσµ ατα έκπλυσης (mg/kg)	Αρχική περιεκτικότη τα (mg/kg)	Αποτελέσµ ατα έκπλυσης (mg/kg)	Αρχική περιεκτικότη τα (mg/kg)	Αποτελέσµ ατα έκπλυσης (mg/kg)
Ni	0	32	0	322,5	0,33	1375	340
Cu	0,6	29,5	5	255	28	1031,3	190
Zn	1,69	11,6	1,88	108,4	24,3	418,1	334

Πίνακας 3: : Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Cu, Zn) στο απιονισμένο νερό εδάφους P2.

	P2	P21		P22		P23	
	Έκπλυση πρώτης ύλης	Αρχική περιεκτικό τητα (mg/kg)	Αποτελέσμ ατα έκπλυσης (mg/kg)	Αρχική περιεκτικό τητα (mg/kg)	Αποτελέσμ ατα έκπλυσης (mg/kg)	Αρχική περιεκτικό τητα (mg/kg)	Αποτελέσμ ατα έκπλυσης (mg/kg)
Ni	0	32	0	322,5	22,71	1375	292
Cu	0	29,5	4	255	29,2	1031,3	340
Zn	2,34	11,6	3,34	108,4	60	418,1	416

Πίνακας 4. Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Cu, Zn) μετά από TCLP για τη σκόνη χαλβουργίας SD.

	SD	SD1		SD2		SD3	
	TCLP Πρώτης Ύλης	Αρχική περιεκτικό τητα (mg/kg)	Αποτελέσμ ατα TCLP (mg/kg)	Αρχική περιεκτικό τητα (mg/kg)	Αποτελέσμ ατα TCLP (mg/kg)	Αρχική περιεκτικό τητα (mg/kg)	Αποτελέσμ ατα TCLP (mg/kg)
Ni	17,6	32	18,4	322,5	20,4	1375	42,8
Cu	9160	29,5	28,5	255	240	1031,3	180
Zn	22660	11,6	11,4	108,4	106,3	418,1	410

Πίνακας 5: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Cu, Zn) μετά από TCLP εδάφους P1.

	P1	P11		P12		P13	
	TCLP Πρώτη ς Ύλης	Αρχική περιεκτικότητα α (mg/kg)	Αποτελέσματ α TCLP (mg/kg)	Αρχική περιεκτικότητα α (mg/kg)	Αποτελέσματ α TCLP (mg/kg)	Αρχική περιεκτικότητα α (mg/kg)	Αποτελέσματ α TCLP (mg/kg)
Ni	11,2	32	13	322,5	112,6	1375	270
Cu	13,2	29,5	28	255	250	1031,3	1011
Zn	17,9	11,6	11	108,4	107,2	418,1	290

Πίνακας 6: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Cu, Zn) μετά από TCLP εδάφους P2.

	P2	P21		P22		P23	
	TCLP Πρώτης Ύλης	Αρχική περιεκτικότητα α (mg/kg)	Αποτελέσματ α TCLP (mg/kg)	Αρχική περιεκτικότητα α (mg/kg)	Αποτελέσματ α TCLP (mg/kg)	Αρχική περιεκτικότητα α (mg/kg)	Αποτελέσματ α TCLP (mg/kg)
Ni	9,6	32	27	322,5	320	1375	1250
Cu	13,8	29,5	29	255	253,5	1031,3	940
Zn	37,42	11,6	11	108,4	106	418,1	405

Πίνακας 7: Συγκέντρωση μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα, μετά από δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας για την σκόνη χαλβουργίας SD.

	SD1			SD2			SD3		
	Αρχική περιεκτικ ότητα (mg/kg)	1ο βιοδιαθέ σιμο κλάσμα	2ο βιοδιαθέ σιμο κλάσμα	Αρχική περιεκτικ ότητα (mg/kg)	1ο βιοδιαθε σιμο κλάσμα	2ο βιοδιαθε σιμο κλάσμα	Αρχική περιεκτικ ότητα (mg/kg)	1ο βιοδιαθε σιμο κλάσμα	2ο βιοδιαθε σιμο κλάσμα
Ni	32	1	0,0	322,5	12	0,0	1375	0	0,0
Cu	29,5	19	10,0	255	45,1	42,7	1031,3	56,7	37,1
Zn	11,6	10,1	1,4	108,4	84,2	23,8	418,1	210	59,0

Πίνακας 8: Συγκέντρωση μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα, μετά από δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας για το έδαφος P1.

	P11			P12			P13		
	Αρχική περιεκτικό τητα (mg/kg)	1ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	2ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	Αρχική περιεκτικό τητα (mg/kg)	1ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	2ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	Αρχική περιεκτικό τητα (mg/kg)	1ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	2ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα
Ni	32	11,1	7	322,5	57	20,4	1375	253	105
Cu	29,5	3,2	3	255	10	12	1031,3	130	160
Zn	11,6	4,3	2,4	108,4	45	11,8	418,1	246	59

Πίνακας 9: Συγκέντρωση μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα μετά από δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας για το έδαφος P2.

	P21			P22			P23		
	Αρχική περιεκτικότ ητα (mg/kg)	1ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	2ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	Αρχική περιεκτικότ ητα (mg/kg)	1ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	2ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	Αρχική περιεκτικότ ητα (mg/kg)	1ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα	2ο βιοδιαθέσ ιμο κλάσμα
Ni	32	7	11,8	322,5	242	77	1375	89	303
Cu	29,5	18	11,1	255	130	105	1031,3	80	210
Zn	11,6	9,8	1,7	108,4	80	21	418,1	176	238

Μετά τη θερμική επεξεργασία

Πίνακας 10: Συγκέντρωση μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα από δοκιμή έκπλυσης, μετά από θερμική επεξεργασία στους 800°C

	SD3810	P13810	P23810
Ni	5,4	4,6	5,9
Cu	0,5	0,2	0,3
Zn	5,5	4,5	0,5

Πίνακας 11. Συγκέντρωση μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα από δοκιμή TCLP, μετά από θερμική επεξεργασία στους 800°C

	SD3810	P13810	P23810
Ni	4,90	3,90	5,50
Cu	0,10	23,70	24,00
Zn	0,77	127,00	45,50

Πίνακας 12: . Συγκέντρωση μετάλλων στο εκχυλιστικό διάλυμα από δοκιμή βιοδιαθεσιμότητας, μετά από θερμική επεξεργασία στους 800°C.

	SD3810		P13810		P23810	
	1 ^ο	2 ^ο	1 ^ο	2 ^ο	1 ^ο	2 ^ο
	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα	βιοδιαθέσιμο κλάσμα
Ni	5,00	4,1	2,5	3,6	4,3	3
Cu	0,50	0	0,2	1	0,7	0
Zn	8,75	2,66	0,96	0,77	1,35	0,68