

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

<u>ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</u>

Προεπεξεργασία επικίνδυνων υπολειμμάτων από Μονάδα Αποτέφρωσης Αστικών Στερεών Αποβλήτων

Γράψα Μαρία



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων)Καθ. Ευάγγελος ΔιαμαντόπουλοςΛεκτ. Δανάη Βενιέρη

Χανιά 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας εκπονήθηκε στα πλαίσια της συνεργασίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με το Πανεπιστήμιο της Πάντοβα Ιταλίας κατά το εαρινό εξάμηνο του 2011.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την πολύτιμη καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου στο Πανεπιστήμιο της Πάντοβα, τον κ. Raffaello Cossu.

Ευχαριστώ πολύ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και την κ. Δανάη Βενιέρη για την παρουσία τους και την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να δώσω ευχαριστίες στα μέλη του ερευνητικού και εργαστηριακού προσωπικού του εργαστηρίου Περιβαλλοντικής και Υγειονομικής Μηχανικής του Πανεπιστημίου της Πάντοβα, την κ. Tiziana Lai, την κ. Annalisa Sandon και τον κ. Nicola Rinaldo, για την αποφασιστική συμβολή τους στην διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου για την αμέριστη υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ Α. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
1.1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗΣ	5
1.2. Η ΚΑΤ ΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	8
1.3. Μονάδα Αποτέφρωσης ΑΣΑ από την οποία σύλλεχθηκαν τα δειγματά	9
1.4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	9
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
2.1. ΔΕΙΓΜΑΤ Α ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΜΟΝΑΔΑ ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗΣ ΑΣΑ	12
2.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	12
2.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	17
2.4 ФҮΣІКО-ХНМІКН АΝАЛҮΣН	18
2.5 ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΛΥΣΗΣ ΣΕ ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ	19
2.6. Meoodos $\Delta iadoxikon ekxyatseon$ - Sequential Extraction Procedure (SEP)	19
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	21
3.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΡΧΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	21
3.1.1 Φυσικο-χημική ανάλυση	21
3.1.2. Αποτελέσματα των batch leaching tests	22
3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΛΥΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	25
3.2.1 Φυσικο-χημική ανάλυση του στερεού κλάσματος των πλυμένων δειγμάτων	25
3.2.2 Αποτελέσματα των leaching batch tests για τα πλυμένα δείγματα αποβλήτων	26
3.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ (ELUATES) ΑΠΟ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΛΥΣΗΣ	29
3.4 Αποδόσεις δοκιμών πλύσεων	30
3.4.1 Αποδόση απομάκρυνσης (Removal efficiency) λόγω της επεξεργασίας με πλύση	30
3.4.2 Βελτίωση της αποδοχής των στερεών αποβλήτων σε χώρο υγειονομικής ταφής (landfill acce	ptability)31
3.5. Meoodos $\Delta iadoxikon ekxyatseon$ - Sequential Extraction Procedure (SEP)	33
3.5.1 SEP στα δείγματα BA	33
3.5.2 SEP στα δείγματα FA_{bg}	35
3.5.3 SEP στα δείγματα FA _{esp}	37
4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	44

CONTENT

B. ENGLISH VERSION

1. INTRODUCTION	
1.1 WASTE TRANSFORMATION THROUGH COMBUSTION	
1.2 Municipal Solid Waste (MSW)	
1.3 MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATOR (MSWI)	
1.3.1 Description of the combustion process	
1.3.2 Electrostatic precipitator (ESP)	
1.3.3 Fabric filter (BG)	
1.3.4 Dry and semi-dry systems	
1.4 Goal of this experiment	53
2. MATERIALS AND METHODS	
2.1 WASTE SAMPLES	55
2.2 DESCRIPTION OF THE EXPERIMENTAL PROCESS	56
2.3 COMPOSITION ANALYSIS OF THE SAMPLES	57
2.4 PHYSICAL- CHEMICAL CHARACTERIZATION OF RAW WASTE SAMPLES	
2.5 WASHING TESTS IN TECHNICAL SCALE	
2.6 Sequential Extraction Procedure (SEP)	
3. RESULTS	63
3.1 RAW WASTE CHARACTERIZATION	63
3.1.1 Physical- Chemical characterization of raw waste samples	
3.1.2 Results of batch leaching tests for raw waste	
3.2 W ASHED WASTE CHARACTERIZATION	66
3.2.1 Physical- Chemical characterization of washed waste samples	
3.2.2 Results of leaching batch test for washed waste samples	
3.3 WASTE WASHING ELUATE CHARACTERIZATION	
3.4 WASTE WASHING EFFICIENCIES	71
3.4.1 Removal efficiency by washing treatment	
3.4.2 Improvement of landfill acceptability	
3.5. Sequential Extraction Procedure	
3.5.1 SEP on samples of BA	
3.5.2 SEP on samples of FA _{bg}	
3.5.3 SEP on samples of FA_{esp}	
4. DISCUSSION	79
5. CONCLUSION	
6. REFERENCES	
7. APPENDIX	

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ζήτημα της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων εμφανίζεται τα τελευταία χρόνια σε πολλές χώρες, αναπτυγμένες ή αναπτυσσόμενες, με τη μορφή της θερμικής επεξεργασίας τους. Το μεγάλο πλεονέκτημα που μπορεί να προκύψει από την θερμική επεξεργασία, εκτός από την αξιοσημείωτη ελάττωση του όγκου και της μάζας των απορριμάτων, είναι η ανάκτηση ενέργειας που μπορεί να προκύψει. Η πλειοψηφία των Μονάδων Αποτέφρωσης Αστικών Στερεών Αποβλήτων (Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI)) που λειτουργούν σε αρκετές χώρες παγκοσμίως αποτεφρώνουν Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ) ενώ παράλληλα παράγουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Με την παραγόμενη ενέργεια οι Μονάδες καλύπτουν τις ενεργειακές τους ανάγκες αφ'ενός, και αφ' ετέρου αποτελούν Μονάδες Παραγωγής Ενέργειας, προσφέροντας μια σοβαρή βοήθεια στην αντιμετώπιση του τεράστιου περιβαλλοντικού και κοινωνικού ζητήματος: αυτού της Ενέργειας.

1.1. Επεξεργασία Αστικών Στερεών Αποβλήτων μέσω της αποτέφρωσης

Η θερμική επεξεργασία των Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ) αποσκοπεί κυρίως στην ελάττωση του όγκου τους, τη μετατροπή τους σε λιγότερο επιβλαβή υλικά, και/ ή στην ανάκτηση του ενεργειακού περιεχομένου τους (Παναγιωτακόπουλος Δ., 2007). Το οργανικό κλάσμα των ΑΣΑ μπορεί να μετατραπεί μέσω ποικίλων χημικών και βιολογικών διεργασιών ανάλογα με το είδος της θερμικής επεξεργασίας (καύση, πυρόλυση ή αεριοποίηση).

Η πλέον συνήθης θερμική επεξεργασία είναι η καύση – αποτέφρωση. Με την αποτέφρωση επιτυγχάνεται μείωση του αρχικού όγκου των ΑΣΑ από 85 έως και 95% (Tchobanoglous et al. 1993), και μείωση της μάζας των ΑΣΑ έως και 60% της αρχικής (IAWG, 1997), ενώ ταυτόχρονα καταστρέφονται παθογόνοι μικροοργανισμοί και οργανική ύλη. Παράλληλα υφίσταταται ανάκτηση ενέργειας μέσω των αερίων που δημιουργούνται κατά την καύση των ΑΣΑ.

Η αποτέφρωση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 850- 1100 °C. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 990 °C ελαχιστοποιείται η έκλυση διοξινών, φουρανίων και άλλων εν δυνάμει επικίνδυνων ενώσεων (Παναγιωτακόπουλος Δ., 2007).

Τα προϊόντα της καύσης διακρίνονται σε:

Α) αέριες εκπομπές: μη όξινα αέρια (CO, ατμοί), όξινα αέρια (CO₂, NO_x, SO₂, SO₃, HS, HCl), άλλες επιβλαβείς ουσίες (HF, διοξίνες, άλλοι υδρογονάνθρακες, βαρέα μέταλλα (Pb, Kd, Hg κ.α.), καπνός και σκόνη (ιπτάμενη τέφρα: στερεά ανόργανα σωματίδια μεγέθους < 1 μm).
B) στερεά υπολείμματα: α) Ιπτάμενη τέφρα (Fly ash): αποτελείται από το ελαφρύτερο μέρος της τέφρας, το οποίο παρασύρεται από τα απαέρια και συλλέγεται από ειδικά φίλτρα. Έχει υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. β) Καθιζάμενη Τέφρα (Bottom ash): Πρόκειται για το υπόλειμμα που μαζεύεται στο κάτω μέρος του κλιβάνου. γ) Τέφρα από τους λέβητες (Boiler ash).
δ) Κονιορτός από τα φίλτρα καθαρισμού (Filter dust). ε) Στερεά κατάλοιπα από τη διαδικασία καθαρισμού των απαερίων. (Λάλας κ.α., 2007)

Οι εκπομπές αυτές πριν απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα ή στο έδαφος υφίστανται επεξεργασία έτσι ώστε να ικανοποιούνται τα επιτρεπόμενα όρια εκπομπών (KYA 22912/1117/2005). Οι ρύποι συλλέγονται σε φίλτρα, σε συσκευές έκπλυσης ή κατακάθισης, ή στη στάχτη για ελεγχόμενη διάθεση. Τα παραγόμενα αέρια διέρχονται από σύστημα καθαρισμού και ψύξης (κατακράτησης της σκόνης, του καπνού και των αερίων ρύπων). Για ανάκτηση της ενέργειας τα αέρια οδηγούνται, πριν από την ψύξη, σε ειδικό εναλλάκτη θερμότητας για παραγωγή ατμού (και στη συνέχεια για παραγωγή ηλεκτρικής ή θερμικής ενέργειας). Μια τυπική μονάδα αποτέφρωσης ΑΣΑ παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.

Τα στερεά υπολείμματα αντιστοιχούν στο 25- 35% του αρχικού βάρους των ΑΣΑ, ανάλογα με τη σύνθεσή τους και την τεχνολογία καύσης (σε πολύ προηγμένες τεχνολογίες περιορίζονται έως και στο 10% του αρχικού βάρους των ΑΣΑ). Από αυτά το 75- 85% αντιστοιχεί σε τέφρα πυθμένα (ή Καθιζάμενη Τέφρα- Bottom Ash) που προωθείται σε άλλες χρήσεις (κατόπιν προεπεξεργασίας σε κατασκευή οικοδομικών υλικών από μείγμα τέφρας με τσιμέντο, με υδράσβεστο, ή με άλλα υλικά- αποτελεί εξελισσόμενο πεδίο έρευνας (Zhu et al. 2009, Bertolini et al., 2004)). Το υπόλοιπο (3- 8% του αρχικού βάρους των ΑΣΑ) περιέχει βαρέα μέταλλα και άλλες τοξικές ουσίες, όπως διοξίνες, και αποτίθεται υποχρεωτικά σε ειδικό χώρο ταφής τοξικών αποβλήτων (Tchobanoglous et al. 1993).



Εικόνα 1: Τυπική μονάδα αποτέφρωσης αστικών στερεών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Λάλας κ.α., 2007).

Παρ' όλη την ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας αποτέφρωσης τις τελευταίες δεκαετίες, ο έλεγχος των αερίων εκπομπών παρουσιάζει προβλήματα στην εφαρμογή του. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλη αλλαγή στις τεχνολογίες που σχετίζονται με τον έλεγχο των αερίων εκπομπών (air pollution control systems – APC systems). Η επιθυμία για μείωση των εκπομπών των ανεπιθύμητων συστατικών στην ατμόσφαιρα έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μεγάλης ποικιλίας APC-συστημάτων. Έτσι σαν αποτέλεσμα το γεγονός αυτό έχει επιδράσει στα χαρακτηριστικά και στην ποιότητα των στερεών υπολειμμάτων και των αερίων εκπομπών (καθώς και των υγρών αποβλήτων) που δημιουργούνται στις Μονάδες Αποτέφρωσης (IAWG, 1997).

Η προεπεξεργασία, πριν την εναπόθεση σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Υπολειμμάτων (XYTY) ή την πιθανή επαναχρησιμοποίηση, της Ιπτάμενης Τέφρας (Fly Ash) -που παράγεται από τα συστήματα ελέγχου αερίων εκπομπών (APC control systems)- καθώς και της Καθιζάμενης Τέφρας (Bottom Ash) -προερχόμενη από τον κλίβανο κατά τη διαδικασία της αποτέφρωσης- απασχολεί ιδιαίτερα πολλές μελέτες στις μέρες μας σε παγκόσμιο επίπεδο (Bertolini et al., 2004, Bruder-Hubscher et al., 2002, Chimenos et. al., 2005, Chou et. al., 2009, Derie, 1996, Ferreira et al., 2003 κ.α.), καθώς επίσης και την παρούσα μελέτη. Σκοπός της εξελισσόμενης έρευνας είναι να προβούμε σε μια περιβαλλοντικά αποδεκτή λύση, όσον αφορά

την διαχείριση αυτών των αποβλήτων, και επομένως σε μια ακίνδυνη εφαρμογή των τεχνολογιών αποτέφρωσης ΑΣΑ.

1.2. Η κατάσταση στην Ελλάδα

Στη χώρα μας λειτουργεί μια Μονάδα Αποτέφρωσης, η οποία επεξεργάζεται νοσοκομειακά απόβλητα, στα Άνω Λιόσια της Αττικής. Ο Αποτεφρωτήρας Νοσοκομειακών Αποβλήτων Αθηνών έχει δυναμικότητα καύσης αποβλήτων 30 tn/ημέρα, ενώ δεν διαθέτει την τεχνολογία για παραγωγή ενέργειας (Κατσανεβάκης κ.α., 2010). Τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν από τον συγκεκριμένο αποτεφρωτήρα είναι: α) Ιπτάμενη Τέφρα (Fly Ash): Συλλέγεται από τα σακόφιλτρα (bag-filters) και τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (esp), αποθηκεύεται προσωρινά και στη συνέχεια αποστέλλεται στο εξωτερικό για περαιτέρω επεξεργασία. Η μονάδα βρίσκεται σε αναμονή για αδειοδότηση μονάδας διαχείρισης ιπτάμενης τέφρας στις εγκαταστάσεις της. β) Καθιζάνουσα Τέφρα (Bottom Ash): Συλλέγεται από τον κλίβανο σε βαρέλια, αποθηκεύεται προσωρινά και στη συσωρινά στο χώρο της μονάδας. Δύναται να διατεθεί τελικά σε ΧΥΤΥ.

Γενικότερα, σε ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης στερεών αποβλήτων, η διάθεση των ανεπεξέργαστων στερεών αποβλήτων σε ΧΥΤΥ αποτελεί την τελευταία εναλλακτική λύση. Παράλληλα η διάθεση για ταφή ανεπεξέργαστων στερεών αποβλήτων, εκτός του ότι δεν είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή λύση, δεν επιτρέπεται και από το Κοινοτικό και Ελληνικό θεσμικό πλαίσιο του 1999 και 2002, αντίστοιχα.

Στην Ελλάδα, τα τελευταία χρόνια γίνονται σημαντικές προσπάθειες για την προώθηση της ανακύκλωσης και της επεξεργασίας των αποβλήτων, με τη θερμική τους επεξεργασία – και την ταυτόχρονη ενεργειακή αξιοποίησή τους – να έχει αρχίσει να επανέρχεται στο προσκήνιο ως πιθανή λύση. Πρέπει να σημειωθεί βέβαια πως υπάρχουν ακόμα πολλά περιθώρια βελτίωσης και ανάπτυξης – τεχνολογικής, κοινωνικής κλπ. – συνολικά όσον αφορά στον τομέα διαχείρισης των στερεών αποβλήτων στη χώρα μας και ειδικά όσον αφορά την πιθανή θερμική επεξεργασία τους με σκοπό την ελάττωση του όγκου τους και της μάζας τους, την μετατροπή τους σε λιγότερο επιβλαβή υλικά, και την ανάκτηση ενέργειας. Συχνά, η θερμική επεξεργασία θεωρείται λαθεμένα ανταγωνιστική της ανακύκλωσης, ωστόσο λειτουργεί συμπληρωματικά, καθώς στοχεύει στα υπολείμματα των κέντρων διαλογής και στα υλικά και λειτουργικά της ανακύκλωσης (Κατσανεβάκης κ.α., 2010).

1.3. Μονάδα Αποτέφρωσης ΑΣΑ από την οποία συλλέχθηκαν τα δείγματα για το συγκεκριμένο πείραμα

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της συγκεκριμένης μελέτης προέρχονται από Μονάδα Αποτέφρωσης Αστικών Στερεών Αποβλήτων η οποία παράγει και ενέργεια, και βρίσκεται στην περιφέρεια του Veneto της Ιταλίας. Η Καθιζάμενη Τέφρα (B.A.-Bottom Ash) προέρχεται από τον κλίβανο στον οποίο γίνεται η καύση (εσχάρες) αφού σβηστεί με νερό, η Ιπτάμενη Τέφρα- esp (F.A.-esp: Fly Ash- esp) προέρχεται απο τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (electrostatic precipitator (ESP)) της μονάδος και τέλος η Ιπτάμενη Τέφρα-bg (F.A.-bg: Fly Ash- bg) προέρχεται απο τα σακόφιλτρα (bagfilter (BG)) της μονάδος.

Η συγκεκριμένη Μονάδα Αποτέφρωσης ΑΣΑ έχει την δυνατότητα ξεχωριστής συλλογής των Ιπτάμενων Τεφρών και της Καθιζάμενης Τέφρας. Αναλυτική περιγραφή της λειτουργίας της συγκεκριμένης μονάδας (τυπικής μονάδας) αποτέφρωσης ΑΣΑ που παράγει και ενέργεια υπάρχει στην αγγλική έκδοση της παρούσας διπλωματικής εργασίας (βλ. κεφάλαιο 1.3. Municipal Solid Waste Incinerator σελ. 49).

1.4. Σκοπός της πειραματικής εργασίας

Η σύσταση των αστικών στερεών αποβλήτων αποτελείται από έναν απεριόριστο αριθμό χημικών ενώσεων και σχεδόν κάθε χημικό στοιχείο. Ο σκοπός της καύσης των αποβλήτων είναι να καταστραφούν τα οργανικά συστατικά και να μετατραπούν τα ανόργανα είδη ουσιαστικά σε αδρανή υλικά. Αφού όλες οι χημικές διεργασίες ελέγχονται από ισοζύγια, η ολοκληρωτική μετατροπή από τα μεν στα δε μπορεί να είναι αδύνατη σε πολλές περιπτώσεις. Επιπρόσθετα, παράπλευρες αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα δημιουργώντας ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Πολλές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στον κλίβανο αποτέφρωσης ή στα τελικά προϊόντα της μονάδας αποτέφρωσης ενδέχεται να παράγουν συστατικά τα οποία έχουν την δυνατότητα να επηρεάσουν το περιβάλλον μέσω της μόλυνσης του αέρα, του εδάφους ή των υπογείων υδάτων. Αυτές οι αντιδράσεις είναι αναγκαίο να ελαχιστοποιηθούν μέσω κατάλληλου ελέγχου της ίδιας της διαδικασίας της αποτέφρωσης και όλων των άλλων διαδικασιών που έπονται και σχετίζονται με την αποτέφρωση των ΑΣΑ και παράλληλα μέσω επαρκούς επεξεργασίας των τελικών αποβλήτων- υπολειμμάτων που προέρχονται από τις μονάδες αποτέφρωσης. Λόγω της ανάγκης ελαχιστοποίησης του ενδεχόμενου περιβαλλοντικού κινδύνου, πολλές μελέτες ερευνούν τις μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων που προέρχονται από μονάδες αποτέφρωσης. Σκοπός είναι να επιτυγχάνεται ο περιορισμός στα τελικά απόβλητα όλων των παραμέτρων κάτω από τα επιτρεπτά όρια που αφορούν την εναπόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής ή των απαραίτητων συνθηκών για την επαναχρησιμοποίησή τους.

Σειρά μελετών προτείνουν την επιλογή των δοκιμών πλύσης (washing tests) σαν επεξεργασία πριν την εναπόθεση σε ΧΥΤΥ ή την επαναχρησιμοποίηση στην βιομηχανία τσιμέντου (Chimenos et al., 2005, Cossu et al., 2010, Chou et al., 2009, Zhu et al., 2009). Οι περισσότερες από τις μελέτες αφορούν στην Καθιζάνουσα Τέφρα (Bottom Ash) ή στις Ιπτάμενες Τέφρες που προέρχονται από τα σακόφιλτρα (fabric filters ή bag filters) ή στις αναμειγμένες Ιπτάμενες Τέφρες (από όλα τα σημεία παραγωγής ιπτάμενης τέφρας της μονάδος). Στη συγκεκριμένη μελέτη, εκτός από την Καθιζάνουσα Τέφρα και την Ιπτάμενη Τέφρα προερχόμενη απο σακόφιλτρα, ερευνάται και η συμπεριφορά της Ιπτάμενης Τέφρας η οποία προέρχεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (electrostatic precipitator-esp) της μονάδος. Ερευνάται η συμπεριφορά των τριών τεφρών όταν υπόκεινται σε δοκιμές πλύσης με ποικίλα χαρακτηριστικά. Οι δοκιμές εκχύλισης (batch leaching tests) και οι διαδοχικές δοκιμές εκχύλισης (sequential extraction procedures-SEP) (Fuentes et al., 2004, Abbas et al., 2003, Yao et al., 2010, Chou et al., 2009, Bruder-Hubscher et al., 2002) αποτελούν χρήσιμα εργαλεία έτσι ώστε να αξιολογηθεί ο πιθανός κίνδυνος για μόλυνση του περιβάλλοντος όταν εναποτίθενται σε ΧΥΤΥ τα συγκεκριμένα απόβλητα. Και αυτό διότι προσομοιώνουν τις συνθήκες εναπόθεσης σε ΧΥΤΥ, την εκχύλιση των συστατικών που πραγματώνεται με το νερό της βροχής και μπορεί να συμπαρασύρει επικίνδυνα συστατικά στα υπόγεια ύδατα προεργόμενα από τα στερεά απόβλητα. Σε αυτή την περίπτωση όμως εκτός από τον ρόλο που παίζουν σε πιθανή περιβαλλοντική μόλυνση τα επικίνδυνα συστατικά αυτών των αποβλήτων και η συνολική συγκέντρωσή τους, πολύ σημαντικό είναι να ληφθεί υπ' όψιν και η βιοδιαθεσιμότητά τους, το πόσο δηλαδή βιοδιαθέσιμα είναι σε περίπτωση που έλθουν σε επαφή –απευθείας ή μέσω του νερού– με φυτικούς ή ζωικούς οργανισμούς. Έτσι, στη συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκε μια μέθοδος διαδοχικών δοκιμών εκχύλισης (SEP) η οποία βασίζεται σε αυτή που ανέπτυξαν στη μελέτη τους οι Barbafieri et al., 1996, έτσι ώστε να λάβει χώρα σύγκριση της βιοδιαθεσιμότητας των συστατικών των αποβλήτων που ήδη μελετήθηκαν. Μετά τις δοκιμές πλύσης εξετάστηκαν τα συστατικά των πλυμένων και μη αποβλήτων, έτσι ώστε να υπολογιστεί η αποδοτικότητα των δοκιμών πλύσης όσον αφορά συγκεκριμένες παραμέτρους. Επιπρόσθετα, υλοποιήθηκε η συγκεκριμένη μέθοδος διαδοχικών δοκιμών εκχύλισης (SEP) έτσι ώστε να εκτιμηθεί η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα συγκεκριμένα απόβλητα.

Επομένως, σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι αφ' ενός η μελέτη της συμπεριφοράς των διαφόρων αποβλήτων από μονάδα αποτέφρωσης κατά την επεξεργασία τους με δοκιμές πλύσης και επιπρόσθετα η μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα απόβλητα- πριν και μετά την επεξεργασία τους με δοκιμές πλύσης- για την διαπίστωση πιθανής περιβαλλοντικής μόλυνσης στην περίπτωση εναπόθεσής τους σε ΧΥΤΥ.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Δείγματα αποβλήτων από την Μονάδα Αποτέφρωσης ΑΣΑ.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της συγκεκριμένης μελέτης προέρχονται από Μονάδα Αποτέφρωσης Αστικών Στερεών Αποβλήτων η οποία παράγει και ενέργεια, και βρίσκεται στην περιφέρεια του Veneto της Ιταλίας. Η Καθιζάμενη Τέφρα (B.A.-Bottom Ash) προέρχεται από τον κλίβανο στον οποίο γίνεται η καύση (εσχάρες) αφού σβηστεί με νερό, η Ιπτάμενη Τέφρα- esp (F.A.-esp: Fly Ash- esp) προέρχεται απο τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (electrostatic precipitator (ESP)) της μονάδος και τέλος η Ιπτάμενη Τέφρα-bg (F.A.-bg: Fly Ash- bg) προέρχεται απο τα σακόφιλτρα (bagfilter (BG)) της μονάδος.

Η συνολική ποσότητα των δειγμάτων που συλλέχθηκαν φαίνεται στον πίνακα 2.1 (σελ. 17).

2.2. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Όλα τα δείγματα αποβλήτων υποβλήθηκαν σε φυσικο-χημική ανάλυση, ώστε να προσδιοριστεί αφ'ενός η σύστασή τους στο στερεό τους κλάσμα, και αφ'ετέρου η σύσταση στα εκχυλίσματά τους (κατόπιν στάνταρ batch leaching tests).

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές πλύσης των 0,5, 3 και 6 ωρών για κάθε δείγμα. Τα πλυμένα δείγματα αποβλήτων υποβλήθηκαν σε φυσικο-χημική ανάλυση, για τον προσδιορισμό της σύστασής τους στο στερεό τους κλάσμα και στα εκχυλισμάτά τους (κατόπιν batch leaching tests).

Τέλος, τα αρχικά δείγματα αποβλήτων και αυτά που υποβλήθηκαν σε δοκιμή πλύσης 0,5 ωρών επεξεργάστηκαν περαιτέρω με την μέθοδο SEP (Sequential Extraction Procedure- μέθοδος διαδοχικών δοκιμών εκχύλισης).

Το διάγραμμα ροής που περιγράφει την πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας (L = ποσότητα του νερού πλύσης, S = ποσότητα του δείγματος που υποβλήθηκε στη δοκιμή πλύσης, $x_{S,i}$ = συγκέντρωση της i- ουσίας στο αρχικό δείγμα, L* = ποσότητα υγρών αποβλήτων μετά την πλύση, $x_{L,i}$ = συγκέντρωση της i- ουσίας στα υγρά απόβλητα, $e_{r,i}$ = συγκέντρωση της i- ουσίας στο εκχύλισμα του batch leaching test για το αρχικό δείγμα, L_{r-1} , L_{r-2} , L_{r-3} = εκχυλισμένα διαλύματα με την μέθοδο SEP για το αρχικό δείγμα, L_{w-1} , L_{w-2} , L_{w-3} = εκχυλισμένα διαλύματα με την μέθοδο SEP για το πλυμένο δείγμα).

Σχεδιάγραμμα του πειράματος

Στις επόμενες σελίδες παρουσιάζεται σχεδιάγραμμα του πειράματος με μικρή περιγραφή της διαδικασίας που πραγματοποιήθηκε σε κάθε στάδιο.



Στάδια πειραματικής διαδικασίας (1/3)





Στάδια πειραματικής διαδικασίας (3/3)

2.3. Χαρακτηρισμός της σύστασης των δειγμάτων

Στην περίπτωση της Καθιζάμενης Τέφρας (BA) κρίθηκε απαραίτητος ο διαχωρισμός (με τη μέθοδο του κοσκινίσματος) του λεπτού κλάσματος (< 10 mm) από τα υλικά που δεν ήταν πλήρως αποτεφρωμένα. Στα απόβλητα από μονάδα αποτέφρωσης ΑΣΑ μπορούν να βρεθούν υλικά που είναι αδύνατο να αποτεφρωθούν, όπως μέταλλα, αδρανή υλικά (κεραμικά, γυαλιά κλπ.) ή απομεινάρια υλικών που δεν αποτεφρώθηκαν πλήρως, όπως κάρβουνο, χαρτί, ξύλο, σφουγγάρι κλπ. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η συνολική ποσότητα και η ποσότητα του λεπτού κλάσματος (< 10 mm) των δειγμάτων. Στον πίνακα 2.2 φαίνονται τα διάφορα κλάσματα του δείγματος BA εκφρασμένα και ως ποσοστό % του συνολικού βάρους του δείγματος, έτσι όπως καταγράφηκαν μετά τον χαρακτηρισμό της σύστασης του δείγματος.

Το λεπτό κλάσμα < 10 mm θεωρήθηκε ως το αρχικό δείγμα BA για όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Δείγμα	Βάρος	Λεπτό κλάσμα (< 10mm)
	[kg]	[kg]
BA	66.3	49.3
FA _{bg}	36.9	36.9
FA _{esp}	40.7	40.7

Πίνακας 2.1: Συνολική ποσότητα και ποσότητα λεπτού κλάσματος των δειγμάτων.

Πίνακας 2.2: Χαρακτηρισμός σύστασης δείγματος καθιζάμενης τέφρας (bottom ash). Κλάσματα του δείγματος εκφασμένα και ως ποσοστό % του συνολικού βάρους του δείγματος.

ΚΑΘΙΖΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	[kg]	[%]
Αδρανή	12.1	18
Μέταλλα	4.08	6
Άλλα	0.79	1
Λεπτό κλάσμα <10 mm	49.32	75
Σύνολο	66.3	100

2.4 Φυσικο-χημική ανάλυση

Όλα τα δείγματα αποβλήτων υποβλήθηκαν σε φυσικο-χημική ανάλυση, ώστε να προσδιοριστεί αφ'ενός η σύστασή τους στο στερεό τους κλάσμα και αφ'ετέρου η σύσταση στα εκχυλίσματά τους (κατόπιν στάνταρ batch leaching tests).

Οι παράμετροι που αναλύθηκαν στο στερεό κλάσμα των δειγμάτων είναι οι εξής:

- Ολικά Στερεά Totals Solids (TS) και Πτητικά Στερεά- Volatile Solids (VS),
- Ολικός Οργανικός Άνθρακας- Total Organic Carbon (TOC),
- Μέταλλα (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης (batch leaching tests) έτσι ώστε να προσδιοριστεί το διαλυτό κλάσμα κάθε συστατικού που υπάρχει σε κάθε δείγμα αποβλήτου. Τα αποτελέσματα των batch leaching tests δείχνουν την απελευθέρωση των διαλυτών συστατικών που υπάρχουν στο δείγμα στο νερό. Όλα τα batch leaching tests έγινα με την στάνταρ μέθοδο UNI EN 12547-2, η οποία προβλέπει αναλογία υγρού αντιδραστηρίου (απιονισμένου νερού) (L) και στερεού δείγματος (S): L/S= 10 l/kg_{TS}.

Τα batch leaching test πραγματοποιήθηκαν σε δοχεία HDPE (υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο) 1 λίτρου με 0,090 kg_{TS} στερεού δείγματος- απαλλαγμένο από την υγρασία τουκαι 0,9 1 απιονισμένου νερού. Τα δείγματα ανακινήθηκαν σε μηχανή overhead mixer Rotax 6.8 στην ταχύτητα των 10 rpm για 24 ώρες. Τα εκχυλίσματα, αφού πέρασαν από φίλτρο των 0,45 μm, υποβλήθηκαν σε αναλύσεις για να προσδιοριστούν οι εξής παράμετροι:

- pH,
- Ηλεκτρική Αγωγιμότητα- Electric Conductivity (EC),
- Χλωριούχα- Chlorides (CΓ),
- Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας- Dissolved Organic Carbon (DOC),
- Μέταλλα (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

Όλες οι παράμετροι, στο στερεό κλάσμα και στα εκχυλίσματα, προσδιορίστηκαν κατόπιν τριπλών δειγμάτων ακολουθώντας στάνταρ μεθόδους οι οποίοι φαίνονται στον πίνακα 2.3 (σελ. 60).

2.5 Δοκιμές πλύσης σε τεχνική κλίμακα

Όλα τα δείγματα συμμετείχαν σε δοκιμές πλύσης τεχνικής κλίμακας, μέσα σε μηχανή ανάδευσης σκυροδέματος. Ικανοποιητική ποσότητα δείγματος (3 kgrs) αναδεύτηκε με αντίστοιχη ποσότητα νερού έτσι ώστε να ικανοποιείται η αναλογία υγρού/στερεού L/S = 5 l/kgrs. Κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε δοκιμές πλύσης των 0,5, 3 και 6 ωρών. Η ταχύτητα ανάδευσης της μηχανής ρυθμίστηκε στα 26 rpm. Όλες οι δοκιμές πλύσης πραγματοποιήθηκαν σε εξωτερικό χώρο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μετά την κάθε δοκιμή πλύσης, το στερεό κλάσμα, αφού διαχωρίστηκε απο το υγρό (eluate), αποθηκεύτηκε για την διεκπεραίωση αναλύσεων. Αντίστοιχα το υγρό κλάσμα, αφού φιλτραρίστηκε (διάμετρος πόρων χαρτιού φιλτραρίσματος: 25-30 μm), επίσης αποθηκεύτηκε για την διεκπεραίωση αναλύσεων.

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν στα πλυμένα στερεά δείγματα αποβλήτων είναι οι εξής:

- Ολικός Οργανικός Άνθρακας- Total Organic Carbon (TOC),
- Μέταλλα (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν στα υγρά απόβλητα (eluates) μετά τις δοκιμές πλύσης είναι οι εξής:

- pH,
- Ηλεκτρική Αγωγιμότητα- Electric Conductivity (EC),
- Χλωριούχα- Chlorides (C1),
- Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας- Dissolved Organic Carbon (DOC),
- Μέταλλα (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

Όλες οι παράμετροι, στο στερεό κλάσμα και στα υγρά απόβλητα, προσδιορίστηκαν κατόπιν τριπλών δειγμάτων ακολουθώντας στάνταρ μεθόδους, οι οποίοι καταγράφονται στον πίνακα 2.3 (σελ. 60).

2.6. Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων - Sequential Extraction Procedure (SEP)

Τα αρχικά δείγματα αποβλήτων και αυτά που υποβλήθηκαν σε δοκιμή πλύσης της 0,5 ώρας επεξεργάστηκαν περαιτέρω με την μέθοδο SEP (Sequential Extraction Procedure- μέθοδος διαδοχικών δοκιμών εκχύλισης), η οποία βασίζεται σε αυτή που ανέπτυξαν στη μελέτη τους οι

Barbafieri et al., 1996. Αποφασίσθηκε να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος SEP για τα πλυμένα δείγματα που είχαν υποβληθεί σε δοκιμή πλύσης της 0,5 ώρας διότι παρατηρείται στα αποτελέσματα των αναλύσεων μια αξιοσημείωτη μείωση της συγκέντρωσής τους, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, σε μεγάλο αριθμό βαρέων μετάλλων και σε χλωριούχα. Το ότι εμφανίστηκαν αξιοσημείωτα αποτελέσματα όσον αφορά στην μείωση της συγκέντρωσης αρκετών παραμέτρων σε λιγότερη χρονική διάρκεια, έπαιξε σημαντικό ρόλο στην περαιτέρω πορεία των πειραμάτων, αφού σε δοκιμές πλύσης μικρότερης διάρκειας καταναλώνονται, καταρχήν, χαμηλότερα ποσά ενέργειας.

Ο εξοπλισμός για τη μέθοδο SEP αποτελείται από δοχεία των 50 ml PE (πολυαιθυλένιο) στα οποία τοποθετούνται 4 g ξερού δείγματος και 20 ml του εκάστοτε διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε στάδιο εκχύλισης (extraction). Το περιεχόμενο των δοχείων υπόκειται σε ανάδευση 2 ωρών για κάθε στάδιο της μεθόδου SEP, σε μηχάνημα μαγνητικής ανάδευσης, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν το εκχυλισμένο διάλυμα διαχωρίζεται (μηχανή centrifuge σε 4000 rpm, 10 min), φιλτραρίζεται (διάμετρος πόρων χαρτιού φιλτραρίσματος: 25-30 μm) και αραιώνεται έως τα 100 ml με απιονισμένο νερό. Στην περίπτωση των FA_{bg} δειγμάτων κρίθηκε απαραίτητη η προσθήκη μικρής ποσότητας HNO₃ (1 ml~5 ml) προκειμένου να επιτευχθούν όξινες συνθήκες, απαραίτητες για τη συγκεκριμένη μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης των μετάλλων. Πρώτος διαλύτης στο πρώτο στάδιο της μεθόδου ήταν το απιονισμένο νερό, δεύτερος το KNO₃ (1 M) και τρίτος το Na₂EDTA (1%).

Όλες οι συνθήκες της μεθόδου παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε σε τριπλά δείγματα για κάθε είδος αποβλήτου, έτσι ώστε να έχουμε αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα ελαχιστοποιώντας τα ανάλογα σφάλματα.

Κλάσμα	Διαλύτος	Συνθήκες εκχύλισης					
	Διαλύτης	Χρόνος ανάδευσης(h)	Θερμοκρασία (°C)				
i	20 ml H ₂ O	2	20				
ii	20 ml KNO ₃ (1 M)	2	20				
iii	20 ml Na ₂ EDTA (1%)	2	20				

Πίνακας	2.4: Συνθή	KEC THC	μεθόδου	διαδογικών	εκγυλίσεων ((SEP).
110 anas	2.1.20001		μουυου	01000211007		

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν στα εκχυλισμένα διαλύματα (extraction solutions) είναι οι εξής:

- pH,
- Ηλεκτρική Αγωγιμότητα- Electric Conductivity (EC),
- Μέταλλα (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων

3.1.1 Φυσικο-χημική ανάλυση αρχικών δειγμάτων

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού του στερεού κλάσματος των αρχικών δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ВА	FA_{bg}	FA _{esp}
TS	g τs/ g τα	0,75	1,00	0,99
VS	gvs∕g⊤s	0,06	0,05	0,01
ТС	% TS	1,49	1,00	1,00
Ва	mg/kg _{TS}	564	11,9	733
Cd	mg/kg _{⊤s}	2,00	4,66	303
Cr	mg/kg _{⊤s}	101	0,98	336
Cu	mg/kg _{⊤s}	1175	29,8	1422
Мо	mg/kg _{⊤s}	3,00	0,98	12,8
Ni	mg/kg _{⊤s}	52,3	1,97	46,3
Pb	mg/kg _{⊤s}	970	51,2	4426
Zn	mg/kg _{TS}	1486	181	16667

Πίνακας 3.1. Χαρακτηρισμός στερεού κλάσματος αρχικών δειγμάτων.

Όλες οι τιμές είναι αποτέλεσμα του μέσου όρου τριών επαναλήψεων για τον υπολογισμό κάθε παραμέτρου. Οι τιμές όλων των επαναλήψεων παρουσιάζονται στο Appendix. Οι τιμές σε γκρι φόντο είναι συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης του επιστημονικού οργάνου.

Ολικά Στερεά - Totals Solids (TS) και Πτητικά Στερεά- Volatile Solids (VS). Η υψηλή τιμή υγρασίας του δείγματος της Καθιζάνουσας Τέφρας – BA οφείλεται στη διαδικασία της σβέσης που υφίσταται μετά την αποτέφρωση και επίσης λόγω των συνθηκών αποθήκευσής της. Από την άλλη μεριά, οι χαμηλές τιμές υγρασίας των Ιπτάμενων Τεφρών (FA_{bg}, FA_{esp}) αντικατοπτρίζει τις συνθήκες στα φίλτρα και στους συσσωρευτές σκόνης. Η χαμηλή τιμή πτητικών στερεών (VS) αποδεικνύει πως η περιεκτικότητα σε νερό στα δείγματα οφείλεται στην εξωτερική ατμοσφαιρική υγρασία παρά στη σύσταση των ίδιων των δειγμάτων.

Ολικός Άνθρακας- Total Carbon (TOC). Για όλα τα δείγματα οι τιμές ολικού άνθρακα είναι πολύ χαμηλές. Αυτό συμβαίνει λόγω της νομοθεσίας η οποία επιβάλλει χαμηλά όρια στα απόβλητα από μονάδες αποτέφρωσης.

Μέταλλα. Οι υψηλότερες τιμές μετάλλων παρατηρούνται για τον χαλκό, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο. Συγκεκριμένα για το δείγμα FA_{esp} παρατηρούνται υψηλότερες τιμές για όλα τα μέταλλα συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα αποβλήτων. Άλλες μελέτες επίσης αναφέρουν υψηλές συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων μετάλλων (Chiang et al., 2009, Yao et al., 2010, Chimenos et al., 2005, Coss et al., 2010, Herck et al., 2001). Ενώ οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στις τέφρες ενδέχεται να διαφέρουν μεταξύ τους, ανάλογα με τα στερεά απόβλητα τα οποία έχουν αποτεφρωθεί σε κάθε περίπτωση. Σε γενικές γραμμές όμως παρατηρείται πως τα συγκεντρώσεών τους. Σύμφωνα με άλλες μελέτες, όσον αφορά τις Ιπτάμενες Τέφρες, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος είναι τα βαρέα μέταλλα που έχουν την πιο αυξημένη παρουσία διότι μεταφέρονται στην ροή της μονάδας αποτέφρωσης σε πτητικές χλωριούχες ενώσεις (volatile chlorides) που αργότερα συμπυκνώνονται στους κόκκους των τεφρών (Chiang et al., 2005, Fernandez et al., 1992). Από την άλλη μεριά, όσον αφορά το δείγμα BA, υποδεικνύεται πως τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται κυρίως στην Καθιζάνουσα Τέφρα κατά τη διαδικασίας της καύσης (Yao et al., 2010).

3.1.2. Αποτελέσματα των batch leaching tests για τα εκχυλίσματα των αρχικών δειγμάτων

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν μετά τα batch leaching tests για τα εκχυλίσματα των αρχικών δειγμάτων αναφέρονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα των batch leaching tests για τα εκχυλίσματα των αρχικών δειγμάτων συγκινόμενα με τα ευρωπαϊκά νομοθετικά όρια για ταφή, για διαφορετικά είδη αποβλήτων (I=αδρανή, NH=όχι επικίνδυνα., SH= σταθερά-ανενεργά-επικίνδυνα, H= επικίνδυνα).

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΛΕΣ	BA	FAbr	FAcen	ΟΡΙΑ ΤΑΦΗΣ				
		2	og	ep	I	N-H	S-H	Н	
DOC	mgC/l	19,33	770	2 <i>,</i> 55	50	100	80	100	
Ва	mg/l	7,48	0,20	0,52	2	10	10	30	
Cd	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,004	0,1	0,1	0,5	
Cr	mg/l	0,02	0,02	5 <i>,</i> 40	0,05	1	1	7	
Cu	mg/l	0,17	0,02	0,02	0,2	5	5	10	
Мо	mg/l	0,03	0,02	0 <i>,</i> 58	0,05	1	1	3	
Ni	mg/l	0,04	0,04	0,04	0,04	1	1	4	
Pb	mg/l	2,74	0,68	0,06	0,05	1	1	5	
Zn	mg/l	0,27	0,12	0,02	0,4	5	5	20	
Cl	(mg Cl ^{-/} l)	194,50	26,50	16558	80	2500	1500	2500	
рН	-	13,17	11,84	11,30	-	-		-	
EC	mS/cm	8,00	147	59,60	-	-		-	

Όλες οι τιμές είναι αποτέλεσμα του μέσου όρου τριών επαναλήψεων για τον υπολογισμό κάθε παραμέτρου. Οι τιμές όλων των επαναλήψεων παρουσιάζονται στο Appendix. Οι τιμές σε γκρι φόντο είναι συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται κάτω του ορίου ανίχνευσης του επιστημονικού οργάνου.

Πίνακας 3.3: Συκέντρωση σε ποσοστό [%] των μετάλλων στα εκχυλίσματα, σε σχέση με την συνολική ποσότητα στα αρχικά στερεά δείγματα.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ВА	FA _{bg}	FA _{esp}
Ва	13,3	16,4	0,71
Cd	10,0	4,29	0,07
Cr	0,20	20,4	16,1
Cu	0,15	0,67	0,01
Мо	9,17	20,4	45,7
Ni	0,76	20,3	0,86
Pb	2,82	13,3	0,01
Zn	0,18	0,68	0,00

Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας- Dissolved Organic Carbon (DOC). Οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου οργανικού άνθρακα στα εκχυλίσματα των δειγμάτων BA και FA_{esp} κυμαίνονται κάτω του ορίου για εναπόθεση σε XYTY όσον αφορά αδρανή στερεά απόβλητα. Αντίθετα, όσον

αφορά το δείγμα FA_{bg}, οι τιμές συγκέντρωσης DOC στα εκχυλίσματά του ξεπερνούν όλα τα όρια για αδρανή, μη επικίνδυνα, σταθερά- ανενεργά- επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα.

Μέταλλα. Όσον αφορά το δείγμα ΒΑ παρατηρούμε τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων για τα μέταλλα βάριο και μόλυβδο. Στην περίπτωση του FAbg παρατηρούνται υψηλές τιμές συγκεντρώσεων για το μόλυβδο, το βάριο και τον ψευδάργυρο. Τέλος, το δείγμα FAesn παρουσιάζει υψηλές τιμές συγκεντρώσεων για το χρώμιο, το βάριο και το μολυβδαίνιο. Οι συγκεντρώσεις του καδμίου, όσον αφορά όλα τα δείγματα, υπερβαίνουν τα όρια για εναπόθεση σε ΧΥΤΥ για αδρανή στερεά απόβλητα. Γενικά, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως η ικανότητα κάθε μετάλλου να εκλύεται στο νερό (leachability) εξαρτάται περισσότερο από την συμπεριφορά και την εσωτερική δομή του (mineralogy) και όχι απαραίτητα από την αυξημένη συγκέντρωση που μπορεί να παρουσιάζει στην ανάλυση των παραμέτρων του στερού δείγματος. Μερικά μέταλλα τα οποία βρέθηκαν με υψηλή συγκέντρωση στο στερεό τους κλάσμα δεν απελευθερώθηκαν σε αντίστοιχο βαθμό στο εκχύλισμα- αποτέλεσμα του batch leaching test. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό στον πίνακα 3.3, ο οποίος παρουσιάζει την συγκέντρωση σε ποσοστό των μετάλλων στα εκχυλίσματα, σε σχέση με την συνολική ποσότητα που υπήρχε στο αρχικό δείγμα. Όπως παρατηρείται για παράδειγμα, ο χαλκός παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές στο στερεό κλάσμα για όλα τα δείγματα αποβλήτων (1175, 29,8, 1423 mg/kg_{TS} για BA, FA_{bg} and FAesp, αντίστοιχα), εκ των οποίων όμως το ποσοστό το οποίο απελευθερώνεται στα εκχυλίσματα είναι χαμηλό (0,15, 0,67 and 0,01% για BA, FA_{bg} and FA_{esp} , αντίστοιχα). Γενικά είναι προφανές πως μερικά μέταλλα είναι περισσότερο διαλυτά σε σχέση με άλλα και μάλιστα ένα αξιοπρόσεγτο ποσοστό από αυτά μπορεί να αφαιρεθεί με τις δοκιμές πλύσης με νερό, ενώ για κάποια άλλα αυτό δεν ισχύει. Είναι πιθανό ένα μεγάλο κλάσμα του μετάλλου να είναι εγκλωβισμένο σε κάποια πυριτική (silicate) πολυεδρική δομή κάποιας ένωσης ή να αποτελεί αδιάλυτο ορυκτό (Herck et al., 2001). Έτσι, η φόρμα, η ένωση με την οποία εμφανίζεται το κάθε μέταλλο στις τέφρες αποτελεί πολύ σημαντικό στοιχείο. Η μέθοδος SEP, που χρησιμοποιήθηκε επίσης σε αυτή τη μελέτη, βοηθάει περισσότερο να κατανοήσουμε την συμπεριφορά έκλυσης- διάλυσης των μετάλλων στο νερό.

Χλωριούχα - Chlorides (CF). Υψηλότερη συγκέντρωση χλωριούχων μετρήθηκε για το δείγμα FA_{esp} (16589 mg/l), η οποία υπερβαίνει τα όρια ταφής σε XYTEA για επικίνδυνα στερεά απόβλητα. Η συγκέντρωση του BA είναι 195 mg/l το οποίο είναι άνω του ορίου για αδρανή απόβλητα αλλά κάτω του ορίου για μη- επικίνδυνα. Τέλος, η συγκέντρωση των χλωριούχων για το δείγμα FA_{bg} είναι αναπάντεχα χαμηλή, ενώ άλλες μελέτες αναφέρουν πολύ υψηλότερες τιμές.

pH. Τα εκχυλίσματα όλων των δειγμάτων έχουν αλκαλικό pH με υψηλές τιμές (11,30, 11,84 and 13,17 για BA, FA_{bg} και FA_{esp}, αντίστοιχα). Πολλές μελέτες παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά το pH (Chiang et al., 2009, Wang et al., 2008, Yao et al., 2010).

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα- Electric Conductivity (EC). Η υψηλότερη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζεται για το δείγμα FA_{bg} (147 mS/cm). Σε γενικές γραμμές, υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας μπορεί να συσχετίζονται με υψηλές συγκέντρώσεις σε χλωριούχα, μεταλικά ιόντα, ή και με την παρουσία ελεύθερων ιονισμένων σωματιδίων (Prieto et al., 2000).

3.2 Χαρακτηρισμός πλυμένων δειγμάτων αποβλήτων

3.2.1 Φυσικο-χημική ανάλυση του στερεού κλάσματος των πλυμένων δειγμάτων

Τα αποτελέσματα, τα σχετικά με τα πλυμένα δείγματα αποβλήτων, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4, που ακολουθεί.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	BA 0.5	BA 3	BA 6	FAbg 0.5	FAbg 3	FAbg 6	FAesp 0.5	FAesp 3	FAesp 6
TC	% TS	1,30	1,72	1,38	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ва	mg/kg _{TS}	587	590	469	13,7	23,5	17,8	526	430	447
Cd	mg/kg _{TS}	1,69	1,51	1,15	2,89	4,17	3,76	289	406	419
Cr	mg/kg _{TS}	125	117	108	0,98	0,97	0,96	446	467	447
Cu	mg/kg _{TS}	2005	1585	3708	20,7	27,5	21,4	1312	1543	1458
Мо	mg/kg _{TS}	3,74	5,61	4,00	0,98	0,97	0,96	13	12,9	12,2
Ni	mg/kg _{TS}	61,8	83,1	62,2	1,96	1,95	1,92	71,5	58,1	55,3
Pb	mg/kg _{TS}	1112	768	770	42,2	40,1	40,3	4239	5494	5174
Zn	mg/kg _™	1252	1210	3542	155	223	177	18411	23463	10192

Πίνακας 3.4: Χαρακτηρισμός πλυμένων δειγμάτων μετά από πλύσεις 0,5, 3 και 6 ωρών.

Όλες οι τιμές είναι αποτέλεσμα του μέσου όρου τριών επαναλήψεων για τον υπολογισμό κάθε παραμέτρου. Οι τιμές όλων των επαναλήψεων παρουσιάζονται στο Appendix. Οι τιμές σε γκρι φόντο εκφράζουν συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται κάτω του ορίου ανίχνευσης του επιστημονικού οργάνου.

Ολικός Άνθρακας- Total Carbon (TC). Παρατηρούνται πολύ χαμηλές τιμές ολικού άνθρακα για όλα τα δείγματα ενώ περιέργως παρατηρείται μια αύξηση στα δείγματα ΒΑ, σε σχέση με τα μη πλυμένα αρχικά δείγματα.

Μέταλλα. Οι υψηλότερες τιμές μετάλλων παρατηρούνται για τον χαλκό, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο, ενώ το βάριο και το χρώμιο ακολουθούν, όπως και στην ανάλυση των αρχικών μη πλυμένων δειγμάτων. Για όλα σχεδόν τα μέταλλα παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσής τους στα πλυμένα δείγματα σε σχέση με τα αρχικά δείγματα. Και σε άλλες μελέτες παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο (Chiang et al., 2009, Derie 1996).

3.2.2 Αποτελέσματα των leaching batch tests για τα πλυμένα δείγματα αποβλήτων

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν μετά τα batch leaching tests για τα εκχυλίσματα των πλυμένων δειγμάτων αναφέρονται στον πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Αποτελέσματα των batch leaching tests για τα εκχυλίσματα των πλυμένων δειγμάτων συγκινόμενα με τα ευρωπαϊκά νομοθετικά όρια για ταφή, για διαφορετικά είδη αποβλήτων (I=αδρανή, NH=όχι επικίνδυνα., SH= σταθερά-ανενεργά-επικίνδυνα, H= επικίνδυνα).

												OPIA	ταφης	
ΠΑΡ.	MON.	BA 0,5	BA 3	BA 6	FAbg 0,5	FAbg 3	FAbg 6	FAesp 0,5	FAesp 3	FAesp 6	I	N-H	S-H	н
DOC	mgC/l	6,95	7,8	7,04	50	50	50	1	1	1	50	100	80	100
Ва	mg/l	0,17	0,26	0,19	0,28	0,38	0,7	0,13	0,15	0,13	2	10	10	30
Cd	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0	0,1	0,1	0 <i>,</i> 5
Cr	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02	3,92	3,16	1,93	0 <i>,</i> 05	1	1	7
Cu	mg/l	0,23	0,15	0,09	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,2	5	5	10
Мо	mg/l	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,32	0,38	0,32	0 <i>,</i> 05	1	1	3
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0 <i>,</i> 04	1	1	4
Pb	mg/l	0,03	0 <i>,</i> 08	0,06	0,39	0,29	0,45	0,03	0,06	0,04	0 <i>,</i> 05	1	1	5
Zn	mg/l	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,4	5	5	20
Cl	(mg Cl ⁻ /l)	82,5	67,5	54,5	28	37,5	34,5	3641	8847	7740	80	2500	1500	2500
рН	-	11,9	11,5	11,1	11,3	11,5	11,7	11,3	11,6	11,5	-	-	-	-
EC	mS/cm	1,34	1,02	0,94	85,6	93,1	99	16,3	30,1	26,9	-	-	-	-

Όλες οι τιμές είναι αποτέλεσμα του μέσου όρου τριών επαναλήψεων για τον υπολογισμό κάθε παραμέτρου. Οι τιμές όλων των επαναλήψεων παρουσιάζονται στο Appendix. Οι τιμές σε γκρι φόντο εκφράζουν συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται κάτω του ορίου ανίχνευσης του επιστημονικού οργάνου.

Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας- Dissolved Organic Carbon (DOC). Οι συγκεντρώσεις του DOC είναι μειωμένες σε σχέση με τα αποτελέσματα των leaching tests για τα μη πλυμένα αρχικά δείγματα. Όλες οι τιμές είναι κάτω των ορίων για ταφή σε XYTY ή τις προσεγγίζουν στην περίπτωση του FA_{bg}. Και άλλες μελέτες αναφέρουν υψηλές τιμές DOC, παρ'όλες τις χαμηλές συγκεντρώσεις του TC στο στερεό κλάσμα των δειγμάτων (Cossu et al., 2010)

Μέταλλα. Όσον αφορά το δείγμα ΒΑ παρατηρούμε την υψηλότερη συγκέντρωση για τα μέταλλα βάριο και χαλκό, τα οποία προσεγγίζουν ή υπερβαίνουν τα όρια για αδρανή στερεά απόβλητα. Για το δείγμα FAbg παρατηρούμε υψηλές τιμές συγκετρώσεων για τον μόλυβδο και το βάριο, οι οποίες υπερβαίνουν τα όρια για αδρανή απόβλητα. Τέλος, οι συγκεντρώσεις που αφορούν το δείγμα FAesp είναι υψηλές για τα μέταλλα χρώμιο και μολυβδαίνιο υπερβαίνοντας τα όρια για αδρανή απόβλητα, ενώ στη περίπτωση του βαρίου οι τιμές των συγκεντρώσεών του τα προσεγγίζουν. Σχεδόν για το σύνολο των μετάλλων διαπιστώθηκε μείωση της συγκέντρωσής τους στα αποτελέσματα των batch leaching tests για τα πλυμένα δείγματα αποβλήτων, συγκριτικά με τα αποτελέσματα των τεστ των αντίστοιχων αρχικών δειγμάτων προτού υποβληθούν σε δοκιμές πλύσης. Πολλά μέταλλα για τα οποία διαπιστώθηκε συγκέντρωσή άνω των ορίων για υγειονομική ταφή στα δείγματα προτού πλυθούν, μετά από συγκεκριμένη επεξεργασία δοκιμών πλύσεων, οι τιμές περιορίστηκαν κάτω από τα όρια για αδρανή απόβλητα (Ba, Pb, Zn), για μη- επικίνδυνα (Cd, Mo), ή για επικίνδυνα (Cr). Όπως αποδεικνύεται και σε άλλες μελέτες, αλλά και στην παρούσα- μέσω των αποτελεσμάτων και της τελικής επεξεργασίας των δειγμάτων με τη μέθοδο SEP- ο χαλκός δεν απελευθερώνεται (extract) ιδιαίτερα μόνο με την πλύση με νερό. Στην πραγματικότητα οι τιμές για αυτό το μέταλλο μένουν ανέπαφες ή διαφοροποιούνται ελάχιστα, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα πριν και μετά την επεξεργασία με δοκιμές πλύσης.

Χλωριούχα (Cl'). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωριούχων εντοπίζονται στο εκχύλισμα του FA_{esp}, οι οποίες υπερβαίνουν όλα τα όρια για υγειονομική ταφή. Οι συγκεντρώσεις για το δείγμα BA είναι κάτω του ορίου για αδρανή απόβλητα ή το προσεγγίζουν. Τέλος, το FA_{bg} περιορίζεται στο όριο για αδρανή απόβλητα, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των χλωριούχων. Οι συγκέντρωσεις των χλωριούχων μειώνονται μετά από επεξεργασία δοκιμών πλύσεων, συγκρινόμενες με τα αποτελέσματα των leaching tests των δειγμάτων προτού πλυθούν, για τα δείγματα BA και FA_{esp}, αλλά όχι και για το δείγμα FA_{bg} (Εικόνα 3.1). Γενικά, τα χλωριούχα στις ιπτάμενες τέφρες, τα οποία βρίσκονται κυρίως ως αλκαλικά χλωριούχα, όπως NaCl, KCl και CaCl₂ (IAWG, 1997), απελευθερώνονται εύκολα στο νερό και μπορούν να εξαλειφθούν

διαλύοντάς τα σε νερό. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει όμως για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας FA_{bg}, όπως παρατηρείται στα αποτελέσματα, πιθανά λόγω των αναπάντεχων χαμηλών τιμών που αφορούν τα δείγματα πριν και μετά τις πλύσεις.



Εικόνα 3.1: Συγκέντρωση χλωριούχων στα εκχυλίσμτα των batch leaching tests για τα αρχικά δείγματα (RW) και για τα πλυμένα (WW): BA (a), FA_{bg} (b), FA_{esp} (c).

pH. Τα εκχυλίσματα όλων των δειγμάτων έχουν αλκαλικό pH σε υψηλές σχετικά τιμές, αντίστοιχα με τα αποτελέσματα των batch leaching tests πριν τις πλύσεις.

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα- Electric Conductivity (EC). Η υψηλότερη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζεται για το δείγμα FA_{bg}. Η μείωση της EC, συγκριτικά με την ανάλογη στα leaching tests των αρχικών δειγμάτων- προτού πλυθούν, μπορεί να σχετίζεται με μείωση της συγκέντρωσης σε χλωριούχα και σε μεταλλικά ιόντα.

3.3 Χαρακτηρισμός των υγρών αποβλήτων (eluates) από τις δοκιμές πλύσης

Τα σχετικά αποτελέσματα με τα υγρά απόβλητα από τις δοκιμές πλύσης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.6: Αποτελέσματα παραμέτρων για τα υγρά απόβλητα που δημιουργήθηκαν λόγω των πλύσεων 0,5, 3 και 6 ωρών, συγκρινόμενα με τα ευρωπαϊκά νομοθετικά όρια για απόρριψη στο αστικό αποχετευτικό σύστημα.

	MON	BA	BA	BA	FA_{bg}	FA_{bg}	FA_{bg}	FA_{esp}	FA_{esp}	FA_{esp}	
ΠΑΡ.	WON.	0,5	3	6	0,5	3	6	0,5	3	6	OFIA
DOC	mg/l	31	32	35	50	50	50	1,00	1,00	1,00	-
Ва	mg/l	0,92	1,47	0,22	0,23	0,18	0,12	0,38	0,39	0,30	-
Cd	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,08	0,04	0,02	0,01	0,01	0,04	0,02
Cr	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,57	1,05	1,87	4
Cu	mg/l	0,34	0,29	0,31	0,15	0,10	0,08	0,13	0,09	0,07	0,4
Mo	mg/l	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,14	0,24	0,33	-
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	4
Pb	mg/l	0,28	0,35	0,14	1,63	1,07	0,99	10,50	0,03	0,03	0,3
Zn	mg/l	0,09	0,07	0,05	0,27	0,22	0,18	0,37	0,02	0,02	1
Cl	(mg/l)	195	231	217	18	115	67	32458	32643	34443	-
рН	-	12,7	13,1	12,5	11,5	11,5	11,5	12,3	12,0	10,8	5,5-9,5
EC	mS/cm	6,34	5,86	3,30	147	147	145	94	94	96	-

Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας- Dissolved Organic Carbon (DOC). Οι συγκεντρώσεις του DOC είναι αυξημένες για τα δείγματα BA και FA_{bg}. Και άλλες μελέτες αναφέρουν υψηλές τιμές DOC, παρ'όλες τις χαμηλές συγκεντρώσεις του TC στο στερεό κλάσμα των δειγμάτων (Cossu et al., 2010). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι στο αρχικό στερεό κλάσμα ποσότητα άνθρακα βρίσκεται δεσμευμένη σε άλλες χημικές ενώσεις οι οποίες κατά τη διαδικασία της πλύσης με νερό διασπώνται με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται επιπλέον ποσότητα άνθρακα.

Μέταλλα. Όσον αφορά τα δείγματα BA, FA_{bg} παρατηρούμε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα μέταλλα βάριο, χαλκό και μόλυβδο. Οι συγκεντρώσεις που αφορούν το δείγμα FA_{esp} είναι αξιοσημείωτες για τα μέταλλα βάριο, χρώμιο, χαλκό και μολυβδαίνιο. Όσον αφορά την πλύση της 0,5 ώρας, παρατηρούνται εξίσου υψηλές τιμές και για τα μέταλλα μόλυβδο και ψευδάργυρο.

Χλωριούχα - Chlorides (CF). Για το δείγμα ΒΑ παρατηρείται πως η αύξηση του χρόνου πλύσης δεν συνεπάγεται απαραίτητα και αύξηση των χλωριούχων στα υγρά απόβλητα. Το ίδιο

διαπιστώνεται και για το δείγμα FA_{bg.} Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω μιας πιθανής ανάκτησης των ελεύθερων χλωριούχων σε χημικές ενώσεις εκ νέου, μετά από επίτευξη μια νέας χημικής ισορροπίας, λόγω του αυξημένου χρόνου της ανακίνησης του δείγματος με νερό- στην πλύση.

pH. Τα υγρά απόβλητα έχουν αλκαλικό pH με υψηλές τιμές που υπερβαίνουν τα όρια για τη ρίψη υγρών αποβλήτων στο αστικό αποχευτικό σύστημα.

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα- Electric Conductivity (EC). Υψηλότερες τιμές ΕC διαπιστώνονται για το δείγμα FA_{bg}, ενώ χαμηλότερες για το δείγμα BA.

3.4 Αποδόσεις δοκιμών πλύσεων

3.4.1 Αποδόση απομάκρυνσης (Removal efficiency) λόγω της επεξεργασίας με πλύση

Η Αποδόση απομάκρυνσης (Removal efficiency) (n_w) , λόγω της επεξεργασίας με πλύση, υπολογίστηκε ως εξής:

$$n_w = \frac{L \cdot x_{L,i}}{S \cdot x_{S,i}}$$

Όπου:

L = ποσότητα νερού πλύσης (l);

S = ποσότητα αποβλήτων στην πλύση (kg);

 $x_{L,i} =$ συγκέντρωση του συστατικού i στα υγρά απόβλητα (μετά τη πλύση).

 $x_{s,i}$ = συγκέντρωση του συστατικού i στα αρχικά στερεά απόβλητα (πριν τη πλύση).

Έγινε η παραδοχή πως η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε στη πλύση (L) ήταν σχεδόν ίση με την ποσότητα των υγρών αποβλήτων, μετά την πλύση (L*) (βλέπε Εικόνα 2.1, σελ. 13).

Στον Πίνακα 3.7 που ακολουθεί αναφέρονται οι τιμές της απόδοσης απομάκρυνσης για πολλαπλές παραμέτρους, όσον αφορά την επεξεργασία με πλύσεις των 0,5, 3 και 6 ωρών για κάθε δείγμα.

					FAbg			FAesp		
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ		BA 0,5	BA 3	BA 6	0,5	FAbg 3	FAbg 6	0,5	FAesp 3	FAesp 6
тос	(%)	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Ва	(%)	0,82	1,30	0,19	9,77	7,57	4,91	0,26	0,27	0,20
Cd	(%)	7,13	3,54	3,20	9,09	4,12	2,46	0,02	0,02	0,07
Cr	(%)	0,05	0,05	0,05	n.c.	n.c.	n.c.	0,85	1,55	2,78
Cu	(%)	0,15	0,12	0,13	2,56	1,63	1,37	0,05	0,03	0,03
Мо	(%)	2,61	2,57	4,13	n.c.	n.c.	n.c.	5,44	9,56	12,9
Ni	(%)	0,19	0,19	0,19	n.c.	n.c.	n.c.	0,22	0,22	0,22
Pb	(%)	0,14	0,18	0,07	15,9	10,4	9,69	1,19	0,003	0,003
Zn	(%)	0,03	0,02	0,02	0,75	0,61	0,50	0,01	0,0007	0,0005

Πίνακας 3.7: Αποτελέσματα για τις τιμές της απόδοσης απομάκρυνσης (η_W %) για πολλαπλές παραμέτρους, όσον αφορά την επεξεργασία με πλύσεις των 0,5, 3 και 6 ωρών για κάθε δείγμα.

n.c. μη υπολογίσιμη παράμετρος, η συγκέντρωση στα εκχυλίσματα των πλυμένων δειγμάτων ήταν ανώτερη από αυτή στα εκχυλίσματα των αρχικών δειγμάτων.

Όπως διαπιστώνεται, συγκρίνοντας την ποσότητα κάθε στοιχείου που απελευθερώνεται στα υγρά απόβλητα μετά την διεργασία της πλύσης με αυτή που υπάρχει στα αρχικά στερεά απόβλητα, οι περισσότερες παράμετροι είναι σταθερές και όχι διαλυτές στο νερό. Υψηλές τιμές για το δείγμα ΒΑ παρατηρούνται για τα μέταλλα κάδμιο και μολυβδαίνιο. Για το FA_{bg} υψηλότερες τιμές παρουσιάζονται όσον αφορά τον μόλυβδο, το βάριο, το κάδμιο και το χαλκό. Τέλος, το τελευταίο δείγμα FA_{esp} παρουσιάζει υψηλές τιμές για το μολυβδαίνιο.

3.4.2 Βελτίωση της αποδοχής των στερεών αποβλήτων σε χώρο υγειονομικής ταφής (landfill acceptability)

Τα αποτελέσματα των batch leaching tests χρησιμοποιούνται ως κριτήρια αποδοχής των αποβλήτων που εναποτίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Τα αποτελέσματα αυτών των τεστ αποτελούν βασικό κριτήριο, δεδομένου του γεγονότος πως η απελευθέρωση των διαφόρων συστατικών που διαλύονται στο νερό, είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός μεταφοράς συστατικών από τα στερεά απόβλητα στο περιβάλλον, και συνεπώς πιθανής μόλυνσης του περιβάλλοντος. Έτσι, η απόδοση που αφορά την συγκέντρωση παραμέτρων στα εκχυλίσματα των batch leaching tests, όσον αφορά τα δείγματα πριν και μετά την επεξεργασία τους με πλύσεις, είναι ένας πολύτιμος παράγοντας για να κατανοηθεί η βελτίωση της αποδοχής των στερεών αποβλήτων σε ένα χώρο υγειονομικής ταφής.

Η απόδοση της αύξησης της αποδοχής, μετά από επεξεργασία με πλύσεις, υπολογίζεται ως εξής:

$$n_{A,j} = \frac{e_{r,j} - e_{w,j}}{e_{r,j}}$$

Όπου:

 $e_{r,j}$ = συγκέντρωση του συστατικού j στο εκχύλισμα σύμφωνα με UNI EN 12547-2 batch leaching test, όσον αφορά τα αρχικά δείγματα στερεών αποβλήτων (mg/l).

 $e_{w,j}$ = συγκέντρωση του συστατικού j στο εκχύλισμα σύμφωνα με UNI EN 12547-2 batch leaching test, όσον αφορά τα πλυμένα δείγματα στερεών αποβλήτων (mg/l).

Στον πίνακα 3.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απόδοσης της αύξησης αποδοχής $(n_{A,j})$ μετά από επεξεργασία δοκιμών πλύσεων των 0,5, 3 και 6 ώρων, για κάθε δείγμα.

Πίνακας 3.8: Αποτελέσματα της απόδοσης της αύξησης αποδοχής $(n_{A,j})$ μετά από επεξεργασία δοκιμών πλύσεων των 0,5, 3 και 6 ώρων, για κάθε δείγμα.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ		BA 1/2	BA 3	BA 6	FAbg 1/2	FAbg 3	FAbg 6	FAesp 1/2	FAesp 3	FAesp 6
DOC	(%)	64	60	64	94	94	94	61	61	61
Ва	(%)	98	97	97	n.c.	n.c.	n.c.	75	70	75
Cd	(%)	50	50	50	n.c.	0	0	50	50	50
Cr	(%)	50	50	50	n.c.	0	0	28	41	64
Cu	(%)	n.c.	14	50	0	0	0	50	50	50
Mo	(%)	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0	0	45	35	45
Ni	(%)	50	50	50	0	0	0	50	50	50
Pb	(%)	99	97	98	43	58	34	50	3	29
Zn	(%)	96	94	90	62	84	84	56	56	56
Cl	(%)	58	65	72	n.c.	n.c.	n.c.	78	47	53
EC	(%)	83	87	88	42	37	33	73	49	55

n.c. μη υπολογίσιμη παράμετρος, η συγκέντρωση στα εκχυλίσματα των πλυμένων δειγμάτων ήταν ανώτερη από αυτή στα εκχυλίσματα των αρχικών δειγμάτων.

Όπως παρατηρείται, οι υψηλότερες τιμές παρουσιάζονται για τον διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC), για τα μέταλλα βάριο, μόλυβδο, ψευδάργυρο, για τα χλωριούχα (CI) και για την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

3.5. Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων - Sequential Extraction Procedure (SEP)

3.5.1 SEP στα δείγματα BA

Στους Πίνακες 3.9 και 3.10 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (SEP) για τα δείγματα BA. Στον Πίνακα 3.9 γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα διαφόρων παραμέτρων που αναλύθηκαν με τη μέθοδο, όσον αφορά τα αρχικά δείγματα στερεών αποβλήτων, ενώ στον Πίνακα 3.10 σε αυτά που αφορούν τα πλυμένα δείγματα αποβλήτων (κατόπιν της συγκεκριμένης πλύσης της 0,5 ώρας). Η πρώτη εκχύλιση (i) έγινε με το νερό ως μέσο διαλύτη, η δεύτερη (ii) με το KNO₃ (1 M) και η τρίτη (iii) με το Na₂EDTA (1%).

		ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ				
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)		
Ва	mg/l	0,39	0,16	0,17		
Cd	mg/l	0,01	0,01	0,01		
Cr	mg/l	0,03	0,03	0,03		
Cu	mg/l	0,14	0,05	0,60		
Мо	mg/l	0,02	0,01	0,01		
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02		
Pb	mg/l	0,09	0,03	3,24		
Zn	mg/l	0,10	0,01	0,56		
рН	-	11	11,2	9,9		
EC	mS/cm	1,27	37	14		

Πίνακας 3.9: Αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (SEP) για τα αρχικά δείγματα BA.

ΠΔΡΔΜΕΤΡΟΣ	MON.	ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ					
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)			
Ва	mg/l	0,03	0,17	0,06			
Cd	mg/l	0,01	0,01	0,01			
Cr	mg/l	0,02	0,03	0,04			
Cu	mg/l	0,09	0,04	0,71			
Мо	mg/l	0,02	0,01	0,01			
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02			
Pb	mg/l	0,03	0,03	3,55			
Zn	mg/l	0,01	0,01	1,07			
рН	-	10,6	11,4	9,64			
EC	mS/cm	1,06	44	13			

Πίνακας 3.10: Αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (SEP) για τα πλυμένα δείγματα BA (πλύση 0,5 h).

Οι τιμές των συγκεντρώσεων για το βάριο και το χαλκό είναι υψηλότερες για τα αρχικά δείγματα συγκριτικά με τα αντίστοιχα πλυμένα (Εικόνα 3.2). Το υψηλότερο κλάσμα που εκχυλίσθηκε όσον αφορά το χαλκό έγινε στο τελευταίο στάδιο της μεθόδου (Na₂EDTA). Στην ίδια Εικόνα 3.2 ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος παρουσιάζουν επίσης τις υψηλότερες τιμές στην τελευταία εκχύλιση. Τα τέσσερα αυτά μέταλλα σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν σημαντικές τιμές σε όλα τα εκχυλισμένα διαλύματα των σταδίων της μεθόδου.



Εικόνα 3.2: Συγκεντρώσεις για τα εκχυλισμένα μέταλλα βάριο (Ba), χαλκό (Cu), μόλυβδο (Pb) και ψευδάργυρο (Zn) για τα αρχικά (RW) και πλυμένα (WW) δείγματα BA, αντίστοιχα.

3.5.2 SEP στα δείγματα FA_{bg}

Στους Πίνακες 3.11 και 3.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (SEP) για τα δείγματα FA_{bg}. Στα δείγματα αυτά διαπιστώθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις στα εκχυλισμένα διαλύματα για τα μέταλλα βάριο, χαλκό, μόλυβδο, ψευδάργυρο και κάδμιο (Εικόνα 3.3).

Πίνακας 3.11: Αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (SEP) για τα αρχικά δείγματα FA_{bg.}

ΠΑΡ ΑΜ ΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ				
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)		
Ва	mg/l	0,09	0,16	0,53		
Cd	mg/l	0,01	0,01	0,17		
Cr	mg/l	0,02	0,02	0,02		
Cu	mg/l	0,03	0,03	0,53		
Мо	mg/l	0,01	0,01	0,01		
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02		
Pb	mg/l	0,69	0,12	1,28		
Zn	mg/l	0,14	0,23	5,67		
рН	-	11,3	10,7	6,31		
EC	mS/cm	101	65	8,7		

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ				
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na₂EDTA)		
Ва	mg/l	0,15	0,07	0,70		
Cd	mg/l	0,04	0,01	0,24		
Cr	mg/l	0,02	0,02	0,02		
Cu	mg/l	0,02	0,01	0,54		
Мо	mg/l	0,01	0,01	0,01		
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02		
Pb	mg/l	0,50	0,03	2,02		
Zn	mg/l	0,23	0,01	4,50		
рН	-	11,08	10,88	9,29		
EC	mS/cm	117	70	12,3		

Πίνακας 3.12: Αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (SEP) για τα πλυμένα δείγματα FA_{bg} (πλύση 0,5 h).



Εικόνα 3.3: Συγκεντρώσεις για τα εκχυλισμένα μέταλλα βάριο (Ba), κάδμιο (Cd), χαλκό (Cu), μόλυβδο (Pb) και ψευδάργυρο (Zn) για τα αρχικά (RW) και πλυμένα (WW) δείγματα FAbg, αντίστοιχα.
3.5.3 SEP στα δείγματα FA_{esp}

Στους Πίνακες 3.13 και 3.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (SEP) για τα δείγματα FA_{esp.} Σε αυτά τα δείγματα παρουσιάζονται επιπλέον υψηλές τιμές για το χρώμιο και το μολυβδαίνιο, εκτός από τα μέταλλα βάριο, χαλκό, μόλυβδο και ψευδάργυρο (Εικόνα 3.4).

	ΜΟΝΔΛΕΣ	ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ							
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)					
Ва	mg/l	0,17	0,16	0,06					
Cd	mg/l	0,01	0,01	0,71					
Cr	mg/l	0,64	0,63	0,55					
Cu	mg/l	0,01	0,01	0,76					
Мо	mg/l	0,10	0,08	0,05					
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02					
Pb	mg/l	0,04	0,04	39					
Zn	mg/l	0,03	0,02	6,5					
рН	-	10,4	9,2	9,6					
EC	mS/cm	57	62	24					

Πίνακας 3.13: Αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (SEP) για τα αρχικά δείγματα FA_{esp.}

Πίνακας 3.14: Αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (SEP) για τα πλυμένα δείγματα FA_{esp} (πλύση 0,5 h).

ΠΑΡ ΑΜΕΤΡΟΣ Ba Cd	ΜΟΝΑΛΕΣ	ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ						
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)				
Ва	mg/l	0,11	0,13	0,03				
Cd	mg/l	0,01	0,01	1,17				
Cr	mg/l	0,50	0,70	0,49				
Cu	mg/l	0,01	0,01	0,81				
Мо	mg/l	0,11	0,08	0,04				
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02				
Pb	mg/l	0,06	0,03	23				
Zn	mg/l	0,09	0,05	8,3				
рН	-	9,7	10,9	9,3				
EC	mS/cm	117	70	10,3				



Εικόνα 3.4: Συγκεντρώσεις για τα εκχυλισμένα μέταλλα βάριο (Ba), κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr) χαλκό (Cu), μολυβδαίνιο (Mo), μόλυβδο (Pb) και ψευδάργυρο (Zn) για τα αρχικά (RW) και πλυμένα (WW) δείγματα FAesp, αντίστοιχα.

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τρία διαφορετικά είδη αποβλήτων από μια μονάδα αποτέφρωσης στερεών αποβλήτων υποβλήθηκαν σε δυο διαφορετικές επεξεργασίες. Καταρχήν, έλαβαν χώρα δοκιμές πλύσης, όπου απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης για να διαλυθούν- εκχυλισθούν τα διάφορα συστατικά των αποβλήτων σε αυτόν. Στη συνέχεια επιλέχθηκε μια μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων (sequential extraction procedure), στην οποία πραγματοποιήθηκαν τρία διαδοχικά στάδια εκχύλισης με τους εξής διαλύτες: απιονισμένο νερό, KNO₃ (1M) and Na₂EDTA (1%).

Η διαχείριση των συγκεκριμένων αποβλήτων απασχολεί πολλές μελέτες και έρευνες. Υπάρχει μια οπτική χρησιμοποίησης των αποβλήτων αυτών στην βελτίωση του pH των εδαφών ορισμένων περιοχών που υποφέρουν από όξινες βροχές, λόγω των αυξημένων τιμών pH που παρουσιάζουν όταν προστίθεται ο παράγοντας του νερού (Wang et al. 2008). Ακόμα, υπάρχει μια άποψη χρησιμοποίησης αυτών των αποβλήτων σαν εδαφοβελτιωτικά υλικά, διότι είναι πλούσια σε Ca, Na, K, Mg, B, S, Mo, P, K, συστατικά ευεργετικά για την ανάπτυξη των φυτών όταν βέβαια χρησιμοποιούνται σε ανάλογες ποσότητες (Ferreira et al., 2003, Wang et al., 2008). Μια άλλη επίσης οπτική, πολύ διαδεδομένη, που αφορά την επαναχρησιμοποίηση αυτών των αποβλήτων, αφορά τον τομέα της βιομηχανίας σκυροδέματος (Zhu et al. 2009, Bertolini et al., 2004). Τέλος, η ταφή των αποβλήτων αυτών αποτελεί ίσως την τελευταία δυνατότητα διαχείρισης τους.

Η προεπεξεργασία των αποβλήτων αυτών είναι αναγκαία για κάθε μέθοδο και πιθανή διαχείριση που αναφέρθηκε στα προηγούμενα, είτε στη περίπτωση της επαναχρησιμοποίησής τους, είτε σε αυτή της υγειονομικής ταφής τους.

Η προεπεξεργασία με πλύσεις μπορεί να αποβεί ευεργετική για τη μείωση συγκεκριμένων παραγόντων τα οποία δημιουργούν προβλήματα στις παραπάνω χρήσεις των αποβλήτων αυτών. Όσον αφορά την πιθανή επαναχρησιμοποίησή τους σαν εδαφοβελτιωτικά, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων οφείλουν να είναι χαμηλές έτσι ώστε να αποφεύγονται προβλήματα φυτοτοξικότητας (Wang et al, 2008). Η προεπεξεργασία με πλύσεις, όπως δείχνουν τα αποτελέσματα της έρευνας, μειώνει τις συγκεντρώσεις μεγάλου αριθμού βαρέων μετάλλων. Από την άλλη μεριά, όσον αφορά την πιθανή επαναχρησιμοποίησή τους στη βιομηχανία σκυροδέματος, τα χλωριούχα, στα οποία τα απόβλητα αυτά είναι πλούσια, πρέπει να μειώνονται πριν την χρήση των αποβλήτων στο σκυρόδεμα, διαφορετικά μπορεί να λάβει χώρα διάβρωση του ατσαλιού (Glass et al., 1997). Η προεπεργασία με πλύση μπορεί να βοηθήσει και σε αυτή την περίπτωση, καθώς, όπως δείχνουν και τα αποτελέσματα των πειραμάτων, παρατηρούνται υψηλές τιμές απόδοσης απομάκρυνσης (removal efficiency) των χλωριούχων. Ένα από τα πιθανά μειονεκτήματα της επεξεργασίας με πλύση μπορεί να είναι η σπατάλη νερού που δημιουργείται από τις εκτελούμενες δοκιμές πλύσης. Κάποιες από τις παραμέτρους που αναλύθηκαν στα υγρά απόβλητα μετά τη πλύση κυμαίνονται πάνω από τα όρια για απόρριψη στο αποχευτικό σύστημα. Μια λύση σε αυτό το πρόβλημα θα μπορούσε να αποτελεί η ανακύκλωση των υγρών αποβλήτων, χρησιμοποιώντας τα στη διαδικασία της σβέσης της καθιζάνουσας τέφρας στη μονάδα αποτέφρωσης, κατά την οποία είναι απαραίτητη η χρήση νερού.

Ο χαρακτηρισμός των συγκεκριμένων στερεών αποβλήτων έδειξε αποτελέσματα άνω των ορίων για υγειονομική ταφή για πολλές μάλιστα παραμέτρους. Τόσο στη περίπτωση της ταφής, όσο και στη χρήση τους σαν εδαφοβελτιωτικά, ο υπολογισμός της βιοδιαθεσιμότητας των ανιχνεύσιμων στοιχείων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο να υπολογισθεί με ποιο τρόπο αυτά τα απόβλητα θα επηρεάσουν κάπως το περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων (sequential extraction procedure) δείχνουν ποιά μέταλλα είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμα, συγκρίνοντας την περίπτωση προεπεξεργασμένων (με πλύση) δειγμάτων και όχι. Η βιοδιαθεσιμότητα αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για την αξιολόγηση του ρίσκου και των επιπτώσεων όταν πραγματοποιείται έκθεση των φυτών και των οργανισμών σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων (Cao et al., 2008). Πρόσφατες απόψεις της επιστημονικής κοινότητας θεωρούν πως η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται περισσότερο από το βιοδιαθέσιμο κλάσμα του μετάλλου, απ' ότι στη συνολική του συγκέντρωση (Jing-Dong C. et al, 2009, Cao A. et. al., 2008., Amit K. G., 2005).

Τα τρία διαφορετικά στάδια χαρακτηρισμού των μετάλλων στην μέθοδο SEP που έλαβε χώρα είναι:

-αμέσως διαλυτά (immediately soluble),

-ανταλλάξιμα (exchangeable) και

-πολύπλοκα (complexed or adsorbed) μέταλλα.

Το άθροισμα αυτών των τριών σταδίων αντιπροσωπεύει το βιοδιαθέσιμο κλάσμα του μετάλλου.

Στην περίπτωσή μας, για να κατανοηθεί η συμπεριφορά των συγκεκριμένων αποβλήτων, πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές πλύσης και ακολούθησαν δοκιμές εκχύλισης για επιλεγμένα δείγματα. Τα χλωριούχα έδειξαν σημαντική μείωση μετά την επεξεργασία με δοκιμές πλύσεις, όσον αφορά την καθιζάνουσα τέφρα (BA) και την ιπτάμενη τέφρα απο φίλτρα ESP (FA_{esp}). Τα μέταλλα βάριο, χαλκός, μόλυβδος και ψευδάργυρος επηρεάστηκαν περισσότερο από τις δοκιμές πλύσης, και επιπλέον, όπως αποδεικνύεται και από την μέθοδο SEP, παρουσιάζουν υψηλή βιοδιαθεσιμότητα.

Συγκεκριμένα, στα δείγματα της καθιζάνουσας τέφρας, το βάριο είναι εύκολα βιοδιαθέσιμο, αφού παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση στο στάδιο του H₂O, ενώ ο χαλκός, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος ακολουθούν με εξίσου υψηλές συγκεντρώσεις κατά την εκχύλιση με νερό. Από την άλλη μεριά, στα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας από σακόφιλτρα (FA_{bg}) περισσότερο βιοδιαθέσιμα είναι τα μέταλλα Pb, Zn, Ba, ενώ τα Cd και Cu ακολουθούν. Τέλος, τα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας απο φίλτρα ESP (FA_{esp}) παρουσιάζουν υψηλότερη βιοδιαθεσιμότητα όσον αφορά τα μέταλλα Cr, Ba, Mo ενώ τα Pb και Zn ακολουθούν.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα για το δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας (BA), η δοκιμή πλύσης της 0,5 ώρας παρέχει σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά τη μείωση χλωριούχων και βαρέων μετάλλων. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων κυμαίνονται κάτω των ορίων για υγειονομική ταφή αδρανών αποβλήτων (Εικόνα 4.1) μετά τη διεργασία της πλύσης. Οι τιμές των χλωριούχων είναι επίσης κάτω των ορίων για υγειονομική ταφή μη επικίνδυνων αποβλήτων. Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στο συγκεκριμένο δείγμα αποδείχθηκαν λιγότερο βιοδιαθέσιμα μετά την πλύση, όπως εξάλλου δείχνουν τα αποτελέσματα της μεθόδου SEP.



Εικόνα 4.1: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο εκχυλισμένο κλάσμα για τα δείγματα καθιζάνουσας τέφρας (BA) πριν (RW) και μετά (WW) την επεξεργασία με πλύσεις (1/2 h, 3 h και 6 h).

Σε αναλογία, για το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας από σακόφιλτρα (FA_{bg}), έχει διαπιστωθεί πως τα χλωριούχα, μετά από δοκιμές πλύσης, κυμαίνονται χαμηλότερα από τα όρια συμμόρφωσης, αλλά τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα δεν επηρεάζονται καν από την επεξεργασία με πλύση (Εικόνα 4.2). Τα περισσότερα μάλιστα δεν δείχνουν μείωση στις τιμές των συγκεντρώσεών τους ή δεν επηρεάζονται καθόλου από τη πλύση. Τέλος, παρατηρώντας τα αποτελέσματα της μεθόδου SEP τα μέταλλα δεν δείχνουν μικρότερη βιοδιαθεσιμότητα όσον αφορά τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με πλύσεις.



Εικόνα 4.2: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο εκχυλισμένο κλάσμα για τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας από σακόφιλτρα (FAbg) πριν (RW) και μετά (WW) την επεξεργασία με πλύσεις (1/2 h, 3 h και 6 h).

Τέλος, συνοψίζοντας τα αποτελέσματα και για το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας απο φίλτρα ESP (FA_{esp}), διαπιστώνεται πως η πλύση της 0,5 ώρας παρέχει τα καλύτερα αποτελέσματα. Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι κάτω των ορίων για υγειονομική ταφή αδρανών αποβλήτων (Εικόνα 4.3) μετά την συγκεκριμένη πλύση. Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στο συγκεκριμένο δείγμα είναι λιγότερο βιοδιαθέσιμα, όπως δείχνουν τα αποτελέσματα της μεθόδου SEP. Στην ουσία αφαιρείται ένα μέρος του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του κάθε μετάλλου κατά την πρώτη πλύση της 0,5 ώρας (washing test 0,5 h), και έτσι οι τιμές των πλυμένων δειγμάτων είναι χαμηλότερες στο πρώτο στάδιο της SEP, το οποίο

πραγματοποείται με νερό, συγκριτικά με τα αρχικά ανεπεξέργαστα δείγματα. Τα χλωριούχα αποτελούν, στο συγκεκριμένο δείγμα, μεγάλο πρόβλημα, αφού αγγίζουν πολύ υψηλές τιμές. Κατά πάσα πιθανότητα, σε τέτοιου είδους δείγματα, θα ήταν πιο αποτελεσματικό να λάβουν χώρα επαναλαμβανόμενες διαδοχικές πλύσεις της 0,5 ώρας, έτσι ώστε να αφαιρεθεί ο υψηλός παράγοντας των χλωριούχων, αντί μιας πλύσης μεγάλης σε διάρκεια. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης αλλά και άλλων μελετών μας οδήγησαν σε αυτό το συμπέρασμα (Abbas et al., 2003, Chimenos et al., 2005).



Εικόνα 4.3: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο εκχυλισμένο κλάσμα για τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας από ηλεκτροστατικά φίλτρα (FAesp) πριν (RW) και μετά (WW) την επεξεργασία με πλύσεις (1/2 h, 3 h και 6 h).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για την κατανόηση της συμπεριφοράς των αποβλήτων από μονάδα αποτέφρωσης αστικών στερεών αποβλήτων- αυτά της καθιζάνουσας τέφρας και δυο ειδών ιπτάμενης τέφρας – προερχόμενες από σακόφιλτρα και από ηλεκτροστατικά φίλτρα-, πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές πλύσης και ακολούθησαν δοκιμές εκχύλισης για επιλεγμένα δείγματα.

Για το δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας (BA), η επεξεργασία με πλύση παρέχει σημαντικά αποτελέσματα μείωσης χλωριούχων και βαρέων μετάλλων, με την πλύση της 0,5 ώρας να προσφέρει συνολικά τα καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης. Συγκεκριμένα, οι καλύτερες αποδόσεις παρατηρούνται για τα βαρέα μέταλλα Ba, Pb και Zn. Οι συγκεντρώσεις όλων των βαρέων μετάλλων, εκτός του χαλκού, κυμαίνονται σε τιμές κάτω των ορίων για υγειονομική ταφή αδρανών αποβλήτων, μετά την πλύση 0,5 ώρας. Τα χλωριούχα κυμαίνονται οριακά άνω των ορίων για ταφή αδρανών αποβλήτων, αλλά κάτω των ορίων για σταθερά, μη αντιδρώντα επικίνδυνα απόβλητα. Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στο δείγμα είναι λιγότερο βιοδιαθέσιμα μετά την προεπεξεργασία με πλύση, όπως εξάλλου προκύπτει από τα αποτελέσματα της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων.

Όσον αφορά το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από σακόφλιτρα (FA_{bg}), τα χλωριούχα, μετά από πλύσεις, έχουν χαμηλότερες τιμές από τα προβλεπόμενα όρια. Επιπλέον, οι πλύσεις δείχνουν υψηλή απόδοση απομάκρυνσης μεγάλων ποσοτήτων διαλυμένου οργανικού άνθρακα που υπάρχει στο δείγμα. Από την άλλη μεριά, τα περισσότερα βαρέα μέταλλα δεν επηρεάζονται θετικά από τις πλύσεις. Τα περισσότερα δεν δείχνουν καν μείωση στις τιμές των συγκεντρώσεών τους ή δεν επηρεάζονται καθόλου από τις πλύσεις. Τέλος, όσον αφορά τα αποτελέσματα της μεθόδου SEP τα μέταλλα δεν δείχνουν μικρότερη βιοδιαθεσιμότητα όσον αφορά τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με πλύσεις.

Τέλος, για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενης από ηλεκτροστατικά φίλτρα (FA_{esp}), η προεπεξεργασία με πλύσεις παρέχει σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά τα χλωριούχα και τα βαρέα μέταλλα, με την πλύση της 0,5 ώρας να παρέχει συνολικά τα καλύτερα αποτελέσματα, αφού διαπιστώνονται χαμηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων κάτω των προβλεπόμενων ορίων για ταφή αδρανών αποβλήτων. Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στο δείγμα είναι λιγότερο βιοδιαθέσιμα κατόπιν της πλύσης, όπως δείχνουν και τα αποτελέσματα της

μεθόδου SEP. Τα χλωριούχα αποτελούν, στο συγκεκριμένο δείγμα, σοβαρό πρόβλημα, αφού αγγίζουν πολύ υψηλές τιμές. Για τα δείγματα αυτά προτείνεται περαιτέρω έρευνα όσον αφορά επαναλαμβανόμενες διαδοχικές πλύσεις της 0,5 ώρας με σκοπό να αφαιρεθεί ο υψηλός παράγοντας χλωριούχων.

UNIVERSITA DEGLI STUDI DI PADOVA DEPARTMENT OF MARITIME, ENVIRONMENT AND GEOTECHNOLOGIES

Pretreatment of residues from Municipal Solid Waste Incinerator



Maria Grapsa 5/09/2011

Supervisor : Prof. Raffaello Cossu Advisor : Phd. Tiziana Lai

1. INTRODUCTION

The last years the great issue of waste management appears in several countries, developed or developing, in the form of solid waste incineration. The great advantage of waste incineration, apart from the notable decrease of volume of waste, is the gaining of energy. Most of Municipal Solid Waste Incinerators (MSWI) in several countries operate in combustion of solid wastes, while in parallel produce large amounts of energy, covering their energy needs and becoming power plants, giving a serious aid in confronting the great environmental and social issue of energy.

1.1 Waste transformation through combustion

Transformation processes are used to reduce the volume and weight of waste requiring disposal and to recover conversion products and energy. The organic fraction of Municipal Solid Waste (MSW) can be transformed by a variety of chemical and biological processes. The most commonly used chemical transformation process is combustion, which can be used to reduce the original volume of the combustible fraction of MSW by 85 to 95% (Tchobanoglous et al. 1993). Incineration is viewed as a means to destroy pathogens and organic matter, and has typical results of 60% reduction in weight of the waste being combusted (IAWG, 1997). In addition, the recovery of energy in the form of heat is another attractive feature of the combustion process. Although combustion technology advances the last decades, air pollution control remains a major concern in implementation. The past decade a great change can be observed in incinerator technology, which has been related to air pollution control (APC) systems. The desire to reduce the emissions of undesirable contaminants to the atmosphere has resulted in the development of a wide variety of APC systems. In turn, this has affected the characteristics and quantity of residues (and liquid waste streams) generated from these systems (IAWG, 1997).

The treatment before landfilling or the potential reuse of the residues of APC control systems and Bottom Ash, both originated from incinerator plants, are concerning several studies nowadays (Bertolini et al., 2004; Bruder-Hubscher et al., 2002; Chimenos et. al., 2005; Chou et. al., 2009; Derie, 1996; Ferreira et al., 2003 etc.) as well as the present study. This global research is being developed in order to reach an environmentally acceptable solution, concerning MSWI residues' management, and furthermore an acceptable implementation of incinerator technology of municipal solid wastes.

1.2 Municipal Solid Waste (MSW)

Since the reduction of the original waste concentrates its mineral and elemental components, fundamental knowledge of the characteristics of the MSW stream is essential in order to understand which characteristics these materials impart on incinerator residues.

Municipal solid waste, as generated from residential and/or commercial sources, is heterogeneous with respect to both physical and chemical composition. Although the composition of MSW has changed throughout history, the most dramatic changes have occurred during the last 50 years, noting an accelerated proliferation of waste organic matter, paper and plastics.

In Table 1.1 is reported the average composition of municipal solid waste in the Veneto Region of Italy, where this experiment took place.

Table 1.1 Average composition of municipal solid waste in the Veneto Region, Italy (Regione Veneto, 2005. Piano regionale per la gestione dei rifiuti urbani (Legge regionale n. 3/2000, articolo 13, comma 4).

Putrescible fraction	20.0%
Garden waste	15.0%
Paper and paperboard	20.6%
Plastics	11.7%
Glass	7.0%
Textiles	2.5%
Aluminium, ferrous and non-ferrous materials	2.3%
Wood	0.9%
Other (fine fraction, tetra pak, inert materials, napkins, hazardous waste)	20.0%

The various components in the waste stream all have a unique chemical composition. Most of the materials have varying quantities of carbon, hydrogen and nitrogen in their basic composition. During the incineration process organic-based materials such as paper, kitchen waste and plastics are generally oxidized to H_2O , CO_2 , CO and minor constituents. Conversely, inorganic compounds or minerals in the waste feed either remain as solid particles and are trapped in the various residue streams, either are volatilised and carried in the flue gas stream until condensed out onto particles, either are discharged with the flue gases (IAWG, 1997).

The sources of trace elements in MSW are diverse. For example: consumer products such as batteries and circuit boards may contain cadmium, lead, mercury and zinc; pigments used in printing inks, paints, glass and plastic may contain cadmium, chromium, lead and zinc; and

preservatives or fungicides used in paints and lumber products may contain arsenic, copper or mercury.

The distribution of elements within the different waste categories indicates that the organic, fines and battery fraction of MSW contribute substantial proportions of many elements to the waste stream, concerning European MSW waste. In Figure 1.1 we can observe the distribution of trace metals in European MSW.



Figure 1.1. Distribution of trace metals in European MSW (IAWG, 1997)

1.3 Municipal solid waste incine rator (MSWI).

The samples in this experiment derive from an incinerator plant, which produced also energy, in the region of Veneto in Italy. The bottom ash (BA) derives directly from the grates, after been quenched, the fly ash-esp (FA_{esp}) derives from electrostatic precipitator (ESP) and fly ash-bg (FA_{bg}) derives from bag filter (BG) of the incinerator plant.

1.3.1 Description of the combustion process

The basic operations involved in the combustion of MSW are identified in Figure 1.2.



Figure 1.2. Typical incinerator plant which produces energy (http://www.londonwaste.co.uk/).

The operation begins with the uploading of solid wastes from collection trucks (1) into a storage pit (2). The overhead crane (3) is used to batch load wastes into the feed chute (4), which directs the wastes to the furnace. The solid wastes fall onto the grates where they are mass-fired. In Figure 1.3 can be seen a representative grate system used in mass-fired MSW combustor. Several different types of grate systems exist and are commonly used. Because most organic wastes are thermally unstable, various gases are driven off as the combustion process takes place in the furnace. These gases and small organic particles rise into the combustion chamber (5), and burn at temperatures in excess of 900°C. Heat is recovered from the hot gases using water-filled tubes in the walls of the combustion chamber and with a boiler that produces steam, which is converted to electricity by a turbine- generator. Ash from the grates and unburned materials ("Bottom Ash"), after have been quenched, are sent on to an on-site ash recycle plant (6). The specialist processors remove any further metals for reuse and then grade and screen the ash for potential use as an aggregate for road building or construction. To ensure that the maximum amount of energy is recovered from the waste the hot gases from the boiler pass into the economizer where they heat the incoming boiler water (7). The gases, cooled to about 180°C, carry on into the air pollution control. Air pollution control equipment may include ammonia injection for NO_x control, an electrostatic precipitator (ESP) (8), a dry scrubber for SO₂ and acid gas control (9), and a baghouse (fabric filter) for particular removal (10). The cleaned gases are

discharged to the chimney (11) for atmospheric dispersion. Fly ashes are collected for pretreatment and landfilling.



Figure 1.3 Typical grate system - roller grate (Dusseldorf) used in mass-fired MSW combustor. (http://www.londonwaste.co.uk/).

1.3.2 Electrostatic precipitator (ESP)

The electrostatic precipitator (ESP) operates on the principle of electrostatic attraction. A high negative voltage, 20.000 to 100.000 V, applied to the discharge electrodes, produces a strong electric field between the discharge and collector electrodes. Particles in the gas steam acquire a negative charge as they pass through the electrical field. Because of their charge, the particles are then attracted to the grounded collection electrode. After collection on the plates, particles are removed by mechanical vibration on the plates. ESP efficiencies vary from 83% for fine particles ($<2 \mu m$) up to 99.8% for fine particles ($> 10 \mu m$). A typical electrostatic precipitator is illustrated in Figure 1.3.



Figure 1.3. Typical electrostatic precipitator (http://ceenve3.civeng.calpoly.edu/cota/)

1.3.3 Fabric filter (BG)

A number of filter bags are connected in parallel in a housing. Particles in the flue gas are trapped on a dust bed that gradually builds up on the surface of the fabric. The dust bed allows the fabric to filter particles as small as $0,1\mu$ m, much smaller than 50 to 75μ m open space between the fibers of the fabric. As particles built up on the surface of the fabric, the pressure drop across the fabric filter gradually increases. The particles are removed from the filter bags by several techniques, including mechanical shaking, reverse air flow, and pulse jet. Unlike the ESP, the fabric filter also has an ability to cope with fluctuations in both the particulate matter loadings and gas flow rates through the system. The fact that the emissions from typical MSW incineration processes are not consistent (since the feed material is not uniform) suggests that the fabric filter is a preferred particle control device if high removal efficiencies are required. A typical fabric filter installation is illustrated in Figure 1.4.



Figure 1.4. Typical fabric filter installation (http://www.pcsesp.com)

1.3.4 Dry and semi-dry systems

The bag filters in the specific incinerator plant, of which the samples of this experiment derive, follow after a dry system, while the electrostatic precipitator (ESP) follows after a semi-dry system. Each of these systems influences differently the chemical composition of the residues, and is described hereupon.

Dry System: "Dry" lime-based APC systems operate by injecting powdered lime into the flue gas stream, either in conjunction with humidification of the flue gas stream, or alone. The

injection is performed in a reactor chamber (dry reactor) before the particles entrained in the flue gas stream pass into a separate dust collection unit, such as an ESP or fabric filter. In the incinerator plant of which the samples of this experiment derive uses a fabric filter after the dry reactor. The residue generated from these dry processes usually consists of a fine-powdered mixture of fly ash, reaction products (predominantly calcium chloride) and unreacted lime, and is generally referred to as dry scrubber or fabric filter residue.

Semi-dry System: "Semi-dry" APC systems operate in much the same manner as dry systems, however, the lime is usually mixed with water and is injected into the flue gas stream as a slurry. Residues from semi-dry processes resemble the residue from dry processes, although there is usually a lower content of unreacted lime due to a better reaction stoichiometry.

1.4 Goal of this experiment

The municipal solid waste stream consists of components containing an almost unlimited number of chemical compounds and virtually every element. The intent of burning this waste is to destroy the organic constituents and to convert the inorganic species into essentially inert materials. Since all chemical processes are controlled by equilibriums, complete conversion may not be achievable in some cases. Furthermore, side-reactions may take place causing the production of unwanted by-products. Many transformations in the combustion chamber or in the resulting residues from an incinerator may produce compounds which have the potential to impact on the environment through contamination of air, soil or groundwater. These reactions have to be minimized by appropriate control of the combustion process and all other processes associated with MSW incineration and/or by adequate treatment of combustion residues.

In order to minimize the potential environmental risk, several researches study the methods of treatment of combustion residues. Their goal is to achieve the established limits for landfilling or the proper conditions for reusing.

Several studies propose the option of washing tests as a pretreatment before landfilling or reuse in cement industry (Chimenos et al., 2005; Cossu et al., 2010; Chou et al., 2009; Zhu et al., 2009). Most of the studies concern bottom ash samples and fly ashes which derive from fabric filters of the incinerator plant, or mixed fly ashes. In this study, apart from bottom ash samples and fly ashes for fabric filters, fly ashes from electrostatic precipitator also have been subjected to washing tests. The batch leaching tests and the sequential extraction procedures (Fuentes et al., 2004; Abbas et al., 2003; Yao et al., 2010; Chou et al., 2009; Bruder-Hubscher et al., 2002) are significant tools in order to evaluate the potential environmental risk of the hazardous components of these residues when landfilling them. In a potential application of the treated residues on a landfill, in order to evaluate the risk of environmental pollution, is of high importance the understanding of the components' bioavailability, apart from their total concentration. Thus, in this experiment is also chosen a Sequential Extraction Procedure (SEP) based on the one developed by Barbafieri et al., 1996, in order to study the components' bioavailability for these waste samples. After washing tests, the parameters of washed and unwashed samples were compared, in order to evaluate the efficiency of the washing tests concerning several parameters. Moreover, SEP is subjected in order to evaluate the bioavailability of heavy metals which were contained in the residues.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Waste samples

The experiment was performed on three samples collected from a Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) in Veneto Region, Northern Italy:

- bottom ash (BA);
- fly ash from bag-filters (FA_{bg});
- fly ash from electrostatic precipitators (FA_{esp}).

The bottom ash sample, due to its heterogeneity, was well mixed before sampling in order to achieve a representative sample (Figure 2.1). The other two samples, fly ash of bag-filters and fly ash of electrostatic precipitators were collected directly from the exit of each respective filter. In the Figures 2.2 and 2.3 are shown the collection and the storage of fly ash. The operation of the MSWI has been described in paragraph 1.3, as well as the parts of the plant of which the specific residues derive.

The total amounts of the samples that have been collected are reported in Table 2.1.



Figure 2.1. Sampling of bottom ash.



Figure 2.2 Collection funnel of fly ash.



Figure 2.3 Storage of fly ash.

2.2 Description of the experimental process

Prior to washing procedure, all waste samples have been subjected to physical-chemical characterization, to determine both solid composition and leachable fraction by means of standard batch leaching test.

Afterwards, washing tests with different treatment times 0.5, 3 and 6 hours were performed for each sample. Consequently, the physical- chemical characterization of the washed waste was performed, likewise the previous step, both solid composition and leachable fraction.

Finally, the raw waste and washed waste samples after washing test of 0.5 hour were further treated with a Sequential Extraction Procedure (SEP).

The scheme of the experiment is shown in Figure 2.4.



Figure 2.4. Scheme of the experiment (L = amount of washing water, S = amount of washed waste, $x_{S,i}$ = concentration of i-substance in the raw waste, L* = amount of washing effluent, $x_{L,i}$ = concentration of i-substance in the washing effluent, $e_{r,i}$ = concentration of i-substance in the eluate of batch leaching test for the raw waste samples, $e_{w,i}$ = concentration of i-substance in the eluate of batch leaching test for the washed waste samples, L_r -1, L_r -2, L_r -3 = extracted solutions after SEP for the raw waste samples, L_w -1, L_w -2, L_w -3 = extracted solutions after SEP for the washed waste samples).

2.3 Composition analysis of the samples

In the case of BA sample, it was necessary to divide the fine part (< 10 mm) from the uncombusted materials (Figure 2.5). In fact, in the municipal solid waste combustion residues can be found non combustible materials, such as metals, inert materials (ceramics, glasses etc) or other materials un-combusted materials, such as carbon, paper, wood, sponge etc. Table 2.1 shows the amount of the total and under-sieve (<10mm) fraction of samples. Table 2.2 shows the different fractions of BA represented as percentage of total weight of the sample as a result after the composition analysis of the sample.

The fine part < 10 mm has been considered as the final sample, which is used for all the stages of the experiment.



Figure 2.5. Separation of the waste sample BA.

Table 2.1. Total and under-sieve amounts of the collected waste samples.

Sample	Weight	Undersieve (< 10mm)
	[kg]	[kg]
BA	66.3	49.3
FA _{bg}	36.9	36.9
FA _{esp}	40.7	40.7

Table 2.2. Composition of the bottom ash sample, expressed as percentage of total weight.

BOTTOM ASH	[kg]	[%]
inert	12.1	18
metals	4.08	6
others	0.79	1
undersieve <10 mm	49.32	75
Total	66.3	100

2.4 Physical- chemical characterization of raw waste samples

In order to characterize the waste samples, physical- chemical analyses were performed to define the solid composition and leachable fraction of the various parameters.

The following parameters were analysed on the waste samples:

- Totals Solids (TS) and Volatile Solids (VS);
- Total Organic Carbon (TOC);
- Metals (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

Batch leaching tests were performed to determine the soluble fraction of components presented in each waste sample. The results of batch leaching tests show the release of the soluble compounds in the water. Batch leaching tests were performed for all samples in accordance with standard method UNI EN 12547-2. The ratio between leaching reagent (distilled water) and solid sample, according to UNI EN 12547-2, is $L/S=10 l/kg_{TS}$. Batch leaching test was performed into high density polyethylene (HDPE) vessels of 1 litre with 0.090 kg_{TS} of solid sample (Figure 2.6) and 0.9 l of distilled water have been set into the vessels. All the samples have been agitated with an overhead mixer Rotax 6.8 (Figure 2.7) in the rate of 10 rpm for 24 hours. Eluates, following filtration at 0,45 µm (Figure 2.8), have been subjected to analyses to determine the following parameters:

- pH;
- Electric Conductivity (EC);
- Chlorides (C1);
- Dissolved Organic Carbon (DOC);
- Metals (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

All the parameters were determined in triplicate following standard methods reported in Table 2.3.



Figure 2.6. Dry waste samples.



Figure 2.7. Overhead mixer Rotax 6.8



Figure 2.8. Filtration of the eluates at 0.45 μm

Table	2.3	Reference	analytical	methods	and	equipment	used	in	testing	of	liquid	and	solid
sample	es.												

SAMPLE	REFERENCE METHOD/ EQUIPMENT	DESCRIPTION
solid	IRSA CNR Q.64/85 vol.2 n°2	Gravimetric methods after drying at 105 $^\circ$ C for 12h
solid	IRSA CNR Q.64/85 vol.2 n°2	Gravimetric methods after drying at 550 $^{\circ}$ C for 4h
solid	Shimadzu TOC-VCSN Analyzer	Infrared detection of CO_2 during dry combustion
liquid	IRSA CNR 29/03 vol.2 n°5040	Infrared detection of CO_2 during dry combustion
solid	EPA 1996 n° 6010	Analysis of aqua regia extracts by inductively coupled
liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°3010°+3020	plasma atomic emission spectroscopy
liquid	IRSA CNR 29/03 vol.2 n°4090 B	Potentiometric method
liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°2060	Potentiometric method
liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°2030	Measure of electrical resistance using a conductivity cell

2.5 Washing tests in technical scale

Every sample has been subjected to washing tests in technical scale, into a concrete mixing machine (Figure 2.9). Considerable quantity of each sample (3 kg_{TS}) was considered, followed by adding respective amount of water in order to achieve a liquid/solid ratio $L/S = 5 l/kg_{TS}$. Each sample was subjected to washing tests of 0.5, 3 and 6 hours respectively. The rotation speed of the concrete mixing machine was set at 26 rpm. All washing tests were performed in an

outside facility at ambient temperature.

After washing, solid sample was separated from liquid fraction (eluate). Solid sample was stored for analyses. Liquid fraction was filtrated by a qualitative filter paper (pore diameter: $25-30 \mu m$) and was also stored for analyses.



Figure 2.10. Concrete mixing machine used for the washing tests in pilot scale.

The following parameters were analysed on washed samples:

- Total Organic Carbon (TOC);
- Metals (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

The following parameters were analysed on the eluate:

- pH;
- Electric Conductivity (EC);
- Chlorides (Cl⁻);
- Dissolved Organic Carbon (DOC);
- Metals (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

All the parameters were determined in triplicate following standard methods reported in Table 2.3.

2.6 Sequential Extraction Procedure (SEP)

Raw and washed waste after washing of 0.5 hour have been subjected to a Sequential Extraction Procedure (SEP) based on the one developed by Barbafieri et al., 1996. We have decided the samples of 0.5 hour washing to be subjected in SEP because a noticeable decrease of theirs concentration in various heavy metals and in chlorides have been observed. The fact that we had notable results in decreasing the concentration of several parameters in shorter time played an important role in our decision, as with shorter washings less energy is spent.

The equipment used for the SEP were 50 ml polyethylene (PE) vessels in which was put the amount of dry sample (4 g) with 20 ml of the extraction agent. The vessels have been agitated for 2 hours for each extraction in a magnetic rotation machine at ambient temperature. After every extraction, the extraction solution was centrifuged (4000 rpm, 10 min), filtrated by a qualitative filter paper (pore diameter: 25-30 μ m) and filled up to 100 ml with distilled water. For both FA_{bg}, samples, before and after washing, became necessary to put a small amount of HNO₃ (1 ml~5 ml), in order to achieve the acidic conditions required in the specific method used for measuring the concentration of the metals. The first extraction agent in the first extraction was distilled water, the second extraction agent was KNO₃ (1 M), while the third was Na₂EDTA (1%). All the extraction conditions are reported in Table 2.4.

The SEP was performed in triplicate for each waste sample in order to have representative results.

Fraction	Extraction Agont	Extraction Conditions					
Flaction	Extraction Agent	Mixing time (h)	Temperature (°C)				
i	20 ml H ₂ O	2	20				
ii	20 ml KNO ₃ (1 M)	2	20				
iii	20 ml Na ₂ EDTA (1%)	2	20				

Table 2.4. Conditions of the sequential extraction procedure.

Finally, the following parameters were analysed on the extraction solutions, after each extraction procedure:

■ pH.

- Electric Conductivity (EC).
- Metals (Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn).

3. RESULTS

3.1 Raw waste characterization

3.1.1 Physical- Chemical characterization of raw waste samples

The results related to the characterization of raw waste samples are reported in Table 3.1.

PARAMETER	UNITS	BA	FA _{bg}	FA _{esp}
TS	gts/gto	0,75	1,00	0,99
VS	gvs/gts	0,06	0,05	0,01
ТС	% TS	1,49	1,00	1,00
Ва	mg/kg _{TS}	564	11,9	733
Cd	mg/kg _{TS}	2,00	4,66	303
Cr	mg/kg _{TS}	101	0,98	336
Cu	mg/kg™	1175	29,8	1422
Мо	mg/kg™	3,00	0,98	12,8
Ni	mg/kg™	52,3	1,97	46,3
Pb	mg/kg™	970	51,2	4426
Zn	mg/kg _{ts}	1486	181	16667

Table 3.1. Characterization of raw waste samples

All the values are average of minimum of three replicates. The values of all the replicates are shown in Appendix. Values in light grey are concentrations that were under the detection limit of the instrument.

Total Solids (TS), Volatile Solids (VS). The high value in water content in Bottom Ash (BA) sample is due to the quenching process and the storage environmental conditions in the thermal treatment plant. On the other hand, the low values in water content in Fly Ashes from bag filter and electrostatic precipitator reflect the conditions in dust collectors. Low Volatile Solids (VS) content prove that any water present in the samples is rather external humidity than samples' moisture.

Total Carbon (TC). For all samples the values of Total Carbon (TC) are very low. This is expected due to the legislation that defines low limits of TC in residues from incineration plants. Specifically, concerning the sample BA, the directive of EU for the incineration of waste reports "Incineration plants shall be operated in order to achieve a level of incineration such that the slag and bottom ashes Total Organic Carbon (TOC) content is less than 3% or their loss on ignition is less than 5% of the dry weight of the material" (2000/76/EC).

Metals. The highest values of metals are obtained for copper, lead and zinc. Especially in the sample FA_{esp} are observed the highest values of all metals compared to the other samples. Other studies for ashes also report high concentrations of these metals (Chiang et al., 2009; Yao et al., 2010; Chimenos et al., 2005; Cossu et al., 2010; Herck et al., 2001). Although metal concentrations of ashes can vary, depending on the solid wastes that have been incinerated in each case, in general terms these particular metals always outnumber in regard to the others. According to other studies concerning fly ashes, lead and zinc are the heavy metals most present because of they are transported in the stream as volatile chlorides that afterwards condense on the ash particles (Chiang et al., 2009; Chimenos et al., 2005; Fernandez et al., 1992). On the other hand, concerning bottom ash sample, has been indicated that heavy metals are mainly transferred to the bottom ash during the incineration process (Yao et al., 2010).

3.1.2 Results of batch leaching tests for raw waste

The parameters measured after batch leaching tests of raw waste samples are reported in Table 3.2.

Table 3.2. Results of batch leaching tests for raw waste samples compared to limits established by Italian regulation (D.M. 27/09/2010), for different kind of waste (I=inert, NH=Non Hazardous, SH= stable non-reactive hazardous, H=hazardous).

ΡΔΒΔΜΕΤΕΒ	UNITS	BA	FAba	FAge	Landfilling limits					
	01110			I	N-H	S-H	Н			
DOC	mgC/l	19,33	770	2,55	50	100	80	100		
Ва	mg/l	7,48	0,20	0,52	2	10	10	30		
Cd	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,004	0,1	0,1	0,5		
Cr	mg/l	0,02	0,02	5,40	0,05	1	1	7		
Cu	mg/l	0,17	0,02	0,02	0,2	5	5	10		
Мо	mg/l	0,03	0,02	0,58	0,05	1	1	3		
Ni	mg/l	0,04	0,04	0,04	0,04	1	1	4		
Pb	mg/l	2,74	0,68	0,06	0,05	1	1	5		
Zn	mg/l	0,27	0,12	0,02	0,4	5	5	20		
Cl⁻	(mg Cl ⁻ /l)	194,50	26,50	16558	80	2500	1500	2500		
рН	-	13,17	11,84	11,30	-	-		-		
EC	mS/cm	8,00	147	59,60	-	-		-		

All the values are average of minimum of three replicates. The values of all the replicates are shown in Appendix. Values in light grey are concentrations that were under the detection limit of the instrument.

	BA	FA _{bg}	FA _{esp}
Ва	13,3	16,4	0,71
Cd	10,0	4,29	0,07
Cr	0,20	20,4	16,1
Cu	0,15	0,67	0,01
Мо	9,17	20,4	45,7
Ni	0,76	20,3	0,86
Pb	2,82	13,3	0,01
Zn	0,18	0,68	0,00

Table 3.3. Percentage [%] of leachable metals concentration in comparison with concentration in solid.

Dissolved Organic Carbon (DOC). The DOC concentrations for the eluates of the samples BA and FA_{esp} are under the landfilling limits for inert waste. Contrariwise, DOC concentration for the eluate of the sample FA_{bg} exceeds the limits for inert, non- hazardous, stable non-reactive hazardous and hazardous waste.

Metals. Concerning the waste sample BA we can observe the highest concentrations for barium and lead. In the case of sample FA_{bg} we can observe high values of concentrations for lead, barium and zinc. Ultimately, the concentrations related to the sample FAesp are high for chromium, barium and molybdenum. Cadmium concentration for all the samples exceed the landfilling limit for inert waste. We can observe that the leachability of each metal depends on its behaviour and mineralogy and not necessarily on its increased concentration in the waste characterization. Some metals which were found in high concentration on solid have not been released in the batch leaching test eluate. This can be noticed in Table 3.3 that reports the percentage of metals concentration in eluates, in comparison with the total amount in raw waste. As it can be observed, for example copper concentration is very high in solid for all samples (1175, 29,8, 1423mg/kg_{TS} for BA, FA_{bg} and FA_{esp}, respectively), but the percentage released in the eluates is low (0,15, 0,67 and 0,01% for BA, FA_{bg} and FA_{esp}, respectively). In general, it is obvious that some metals are more soluble than others and a significant fraction of them can be removed by washing with water, while for some others don't. It is possible that a large fraction of metal is encapsulated in the silicate matrix structure or occurs as insoluble mineral (Herck et al., 2001). Therefore, the form in which the metal occurs in the ashes is important. The

sequential extraction procedure, which was also performed in this experiment, contributes further in understanding the leaching behaviour of metals.

Chlorides (**C** Γ). The highest concentration of chlorides is measured in FA_{esp} sample (16589 mg/l), that exceeds the landfilling limits for hazardous waste. The concentration in BA sample is equal to 195 mg/l which is over the limit for inert waste but complies with the limit for non-hazardous waste. Finally, the concentration of chlorides for the FA_{bg} complies with the limit for inert waste. The content of Cl⁻ in the sample FA_{bg} is unexpectedly low, whereas in other studies much higher values are reported.

pH. The eluates of all the samples have alkaline pH with great values (11,30, 11,84 and 13,17 for BA, FA_{bg} and FA_{esp} , respectively). Many studies show similar results (Chiang et al., 2009; Wang et al., 2008; Yao et al., 2010).

Electric Conductivity (EC). Highest electric conductivity value is for FA_{bg} (147 mS/cm). In general, high values of EC can be correlated with the high concentration of chlorides, metal ions, as well as with the presence of ionized suspended particles (Prieto et al., 2000).

3.2 Washed waste characterization

3.2.1 Physical- Chemical characterization of washed waste samples

The results related to the characterization of washed waste samples are reported in Table 3.4.

PARAMETER	UNITS	BA 0.5	BA 3	BA 6	FAbg 0.5	FAbg 3	FAbg 6	FAesp 0.5	FAesp 3	FAesp 6	
тс	% TS	1,30	1,72	1,38	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Ва	mg/kg _{⊤s}	587	590	469	13,7	23,5	17,8	526	430	447	
Cd	mg/kg _{⊤s}	1,69	1,51	1,15	2,89	4,17	3,76	289	406	419	
Cr	mg/kg _™	125	117	108	0,98	0,97	0,96	446	467	447	
Cu	mg/kg _{⊤s}	2005	1585	3708	20,7	27,5	21,4	1312	1543	1458	
Мо	mg/kg _™	3,74	5,61	4,00	0,98	0,97	0,96	13	12,9	12,2	
Ni	mg/kg _™	61,8	83,1	62,2	1,96	1,95	1,92	71,5	58,1	55,3	
Pb	mg/kg _™	1112	768	770	42,2	40,1	40,3	4239	5494	5174	
Zn	mg/kg _™	1252	1210	3542	155	223	177	18411	23463	10192	

Table 3.4. Characterization of washed waste samples, after 0,5, 3 and 6 hours of washing.

All the values are average of a minimum of three replicates. The values of all the replicates are shown in Appendix. Values in light grey are concentrations that were under the detection limit of the instrument.

Total Carbon (**TC**). For all the samples the values of Total Carbon (TC) are very low. There is an insignificant increase of total carbon for the samples of bottom ash, compared to prewashed samples.

Metals. The highest values of metals are obtained for copper, lead and zinc, while barium and chromium follow, as in waste characterization of raw waste samples. Almost all the values of concentrations of the metals increase in waste characterization after the samples have been washed. Other studies also show similar results concerning the increase of the metals in waste characterization after washing tests (Chiang et al., 2009, Derie 1996).

3.2.2 Results of leaching batch test for washed waste samples

The results of leaching batch test for washed waste samples compared with the landfilling limits are reported in Table 3.5.

Table 3.5. Results of batch leaching tests for washed waste samples after 0,5, 3 and 6 hours of washing, compared to limits established by Italian regulation (D.M. 27/09/2010), for different kind of waste (I=inert, NH=Non Hazardous, SH= stable non-reactive hazardous, H=hazardous).

											Landfilling limits			
		BA 0,5	BA 3	BA 6	FAbg 0,5	FAbg 3	FAbg 6	FAesp 0,5	FAesp 3	FAesp 6	I	N-H	S-H	н
DOC	mgC/l	6,95	7,8	7,04	50	50	50	1	1	1	50	100	80	100
Ва	mg/l	0,17	0,26	0,19	0,28	0,38	0,7	0,13	0,15	0,13	2	10	10	30
Cd	mg/l	0,01	0,01	0,01	0 <i>,</i> 04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0	0,1	0,1	0,5
Cr	mg/l	0,01	0,01	0,01	0 <i>,</i> 04	0,02	0,02	3,92	3,16	1,93	0,05	1	1	7
Cu	mg/l	0,23	0,15	0,09	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,2	5	5	10
Мо	mg/l	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,32	0,38	0,32	0,05	1	1	3
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,04	1	1	4
Pb	mg/l	0,03	0,08	0,06	0,39	0,29	0,45	0,03	0,06	0,04	0,05	1	1	5
Zn	mg/l	0,01	0,02	0,03	0 <i>,</i> 05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,4	5	5	20
Cl	(mg Cl ⁻ /l)	82,5	67,5	54,5	28	37,5	34,5	3641	8847	7740	80	2500	1500	2500
pН	-	11,9	11,5	11,1	11,3	11,5	11,7	11,3	11,6	11,5	-	-	-	-
EC	mS/cm	1,34	1,02	0,94	85,6	93,1	99	16,3	30,1	26,9	-	-	-	-

All the values are average of a minimum of three replicates. The values of all the replicates are shown in Appendix. Values in light grey are concentrations that were under the detection limit of the instrument.

Dissolved Organic Carbon (DOC). The DOC concentrations for the eluates of the washed waste samples decrease for all the samples, compared to the results of leaching tests for raw waste samples. All the values are below the landfilling limits or approach them in the case of FA_{bg} . Also other studies report high values of DOC, despite the low concentration of TC in the solid part of the samples. (Cossu et al., 2010)

Metals. Concerning the waste sample BA we can observe the highest concentrations for barium and copper, which approach or exceed the limits for inert waste. About the waste sample FA_{bg} we can observe high values of concentrations for lead and barium, which exceed the landfilling limits for inert waste. Ultimately, the concentrations related to the sample FA_{esp} are high for the metals chromium and molybdenum, exceeding the limits for inert waste, while in the case of barium, approaching them. For almost all the metals there is a decrease of their concentration in the results of batch leaching tests for washed waste samples, compared to those performed for the respective raw waste samples. Many metals that were above the landfilling limits before washing, after specific washing treatment are below the limit for inert waste (Ba, Pb, Zn), nonhazardous waste (Cd, Mo) or hazardous (Cr). As indicated in the results of other studies along with those ones after sequential extraction procedure in this experiment, copper is not really extractable with water washing. In fact the values of its concentration remain intact or diverge a little, comparing the results before and after washing treatment.

Chlorides (CF). The highest concentrations of chlorides are found in the FA_{esp} eluate that exceed all landfilling limits. The concentrations of the sample BA are under the limit for inert waste or approaching it. Finally, the concentrations of chlorides for the FA_{bg} comply with the limit about inert waste. Chloride's concentrations decrease after washing treatment, compared to the results of leaching tests of raw waste samples, for the samples BA and FA_{esp} , but not for the sample FA_{bg} (Figure 3.1). The chlorides in fly ash, which mainly include alkali chlorides such as NaCl, KCl and CaCl₂, (IAWG, 1997), are readily water- extractable, and can be eliminated by dissolution with water. For the sample FA_{bg} this is not the case, probably because of the unexpected low values in the results of washed and raw waste samples.



Figure 3.1. Concentration of chlorides in the eluates of batch leaching tests for the raw waste samples (RW) and the washed waste samples (WW): BA (a), FA_{bg} (b), FA_{esp} (c).

pH. The eluates of all the samples have alkaline pH with high values, as in the results of batch leaching test of raw waste samples.

Electric Conductivity (EC). Highest values for electric conductivity are found in the eluate of FA_{bg} . The decrease of EC, compared to that for leaching test of raw waste samples, can be correlated with the decrease of concentration of chlorides and metal ions.

3.3 Waste washing eluate characterization

The results for the parameters analysed in eluates after washing tests of 0,5 hour, 3 hours and 6 hours are reported in Table 3.6.

Table 3.6. Results for the parameters analysed in eluates after washing tests of 0,5, 3 and 6 hours compared with Italian legislation limits values (Law 152/06) for emission into the municipal sewerage system.

		BA	BA	BA	FA_{bg}	FA_{bg}	FA_{bg}	FA_{esp}	FA_{esp}	FA_{esp}	Limite
		0,5	3	6	0,5	3	6	0,5	3	6	LITTI
DOC	mg/l	31	32	35	50	50	50	1,00	1,00	1,00	-
Ва	mg/l	0,92	1,47	0,22	0,23	0,18	0,12	0,38	0,39	0,30	-
Cd	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,08	0,04	0,02	0,01	0,01	0,04	0,02
Cr	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,57	1,05	1,87	4
Cu	mg/l	0,34	0,29	0,31	0,15	0,10	0,08	0,13	0,09	0,07	0,4
Mo	mg/l	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,14	0,24	0,33	-
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	4
Pb	mg/l	0,28	0,35	0,14	1,63	1,07	0,99	10,50	0,03	0,03	0,3
Zn	mg/l	0,09	0,07	0,05	0,27	0,22	0,18	0,37	0,02	0,02	1
Cl	(mg/l)	195	231	217	18	115	67	32458	32643	34443	-
рН	-	12,7	13,1	12,5	11,5	11,5	11,5	12,3	12,0	10,8	5,5-9,5
EC	mS/cm	6,34	5,86	3,30	147	147	145	94	94	96	-

Dissolved Organic Carbon (DOC). High values of DOC concentration are observed for the samples BA and FA_{bg} .

Metals. Concerning the waste sample BA we can observe the highest concentrations for barium, copper and lead. About the waste sample FA_{bg} we can observe high values of concentrations for lead, barium and copper. Ultimately, the concentrations related to the sample FA_{esp} are significant for barium, chromium, copper and molybdenum. Concerning the washing test for 0,5 hour this sample can be observed high values also for lead and zinc.

Chlorides (Cl^{*}). It can be observed for BA sample , that the increase of washing time does not always imply an increase of chlorides in the eluates. The same fact can be also observed for the sample FA_{bg} . This could be due to a potential rebound of the free chlorides into chemical compounds after an accomplished equilibrium, due to the increased time of agitation with water.

pH. The eluates of all the samples have alkaline pH with great values that exceed the limit values for emission into municipal sewerage system.

Electric Conductivity (EC). Highest values for electric conductivity are for FA_{bg} whereas values for BA are the lowest.

3.4 Waste washing efficiencies

3.4.1 Removal efficiency by washing treatment

Removal efficiency (n_w) obtained by washing treatment was calculated as follows:

$$n_w = \frac{L \cdot x_{L,i}}{S \cdot x_{S,i}}$$

Where:

L = amount of washing water (l);

S = amount of washed waste (kg);

 $x_{L,i}$ = concentration of i-substance in the washing effluent;

 $x_{S,i}$ = concentration of i-substance in the raw waste.

It was assumed that the amount of water used for washing (*L*) was roughly equal to the output of washing effluent (L^*) (see Figure 2.4)

In Table 3.7 are reported the values of removal efficiency (η_W) for several parameters. The removal efficiency is obtained by washing treatment after $\frac{1}{2}$ hour, 3 hours and 6 hours of washing, for each sample.

					FAbg			FAesp		
		BA 0,5	BA 3	BA 6	0,5	FAbg 3	FAbg 6	0,5	FAesp 3	FAesp 6
тос	(%)	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Ва	(%)	0,82	1,30	0,19	9,77	7,57	4,91	0,26	0,27	0,20
Cd	(%)	7,13	3,54	3,20	9,09	4,12	2,46	0,02	0,02	0,07
Cr	(%)	0,05	0,05	0,05	n.c.	n.c.	n.c.	0,85	1,55	2,78
Cu	(%)	0,15	0,12	0,13	2,56	1,63	1,37	0,05	0,03	0,03
Mo	(%)	2,61	2,57	4,13	n.c.	n.c.	n.c.	5,44	9,56	12,9
Ni	(%)	0,19	0,19	0,19	n.c.	n.c.	n.c.	0,22	0,22	0,22
Pb	(%)	0,14	0,18	0,07	15,9	10,4	9,69	1,19	0,003	0,003
Zn	(%)	0,03	0,02	0,02	0,75	0,61	0,50	0,01	0,0007	0,0005

Table 3.7. Results of removal efficiency (η_W %) obtained by washing treatment after 0,5, 3 and 6 hours.

n.c. non calculable, the concentration in eluates of washed samples was greater than the concentration in eluates of raw samples

As removal efficiency shows (Table 3.7), comparing the amount of each element released in the effluent after washing treatment to the amount in the raw waste, most of the parameters are stable and not soluble with water extraction. Highest values for BA sample are observed for cadmium and molybdenum. For FA_{bg} sample the highest values are found for lead, barium, cadmium and copper. Finally for the samples of FA_{esp} greatest values can be observed for molybdenum.

3.4.2 Improvement of landfill acceptability

The results of batch leaching tests are used as criteria of admission for waste being landfilled. The results of these tests are of high importance, given the fact that the release of the soluble compounds, when in contact with water, is the most important mechanism of transferring contaminants from waste fractions landfilled to the environment. Thus, the efficiency which concerns the concentration of parameters in the eluates of batch leaching tests before and after waste treatment is a valuable factor in understanding the improvement of landfill acceptability.

The efficiency of the acceptability increase after washing treatment was calculated as follows:

$$n_{A,j} = \frac{e_{r,j} - e_{w,j}}{e_{r,j}}$$
Where:

 $e_{r,j}$ = concentration of the j-substance in the eluate of UNI EN 12547-2 batch leaching test for the raw waste samples;

 $e_{w,j}$ = concentration of the j-substance in the eluate of UNI EN 12547-2 batch leaching test for the washed waste samples.

In Table 3.8 are reported the results of the efficiency of the acceptability increase $(n_{A,j})$ after washing treatment after $\frac{1}{2}$ hour, 3 hours and 6 hours of washing, for each sample.

Table 3.8. Results of the efficiency of the acceptability increase $(n_{A,j} \%)$ after washing treatment of 0,5, 3 and 6 hours.

		BA 1/2	BA 3	BA 6	FAbg 1/2	FAbg 3	FAbg 6	FAesp 1/2	FAesp 3	FAesp 6
DOC	(%)	64	60	64	94	94	94	61	61	61
Ва	(%)	98	97	97	n.c.	n.c.	n.c.	75	70	75
Cd	(%)	50	50	50	n.c.	0	0	50	50	50
Cr	(%)	50	50	50	n.c.	0	0	28	41	64
Cu	(%)	n.c.	14	50	0	0	0	50	50	50
Mo	(%)	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0	0	45	35	45
Ni	(%)	50	50	50	0	0	0	50	50	50
Pb	(%)	99	97	98	43	58	34	50	3	29
Zn	(%)	96	94	90	62	84	84	56	56	56
Cl	(%)	58	65	72	n.c.	n.c.	n.c.	78	47	53
EC	(%)	83	87	88	42	37	33	73	49	55

n.c. non calculable, the concentration in eluates of washed samples was greater than the concentration in eluates of raw samples

As it can be observed in Table 3.8, the highest values of efficiency of the acceptability increase are for dissolved organic carbon (DOC), for barium, lead, zinc, for chlorides and for electric conductivity.

3.5. Sequential Extraction Procedure

3.5.1 SEP on samples of BA

The sequential extraction procedure (SEP) results for bottom ash samples are reported in Tables 3.9 and 3.10. In Table 3.9 are reported the values of several parameters analysed in the extraction

solutions as results from the three sequential extractions on raw waste samples, while in Table 3.10 are reported the values from the extractions on washed (after 0.5 hour washing test) waste samples. The first extraction (i) has been performed with H_2O , as an extraction agent, the second (ii) with KNO₃ (1 M) and the third (iii) with Na₂EDTA (1%).

	Extractions		
	i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)
mg/l	0,39	0,16	0,17
mg/l	0,01	0,01	0,01
mg/l	0,03	0,03	0,03
mg/l	0,14	0,05	0,60
mg/l	0,02	0,01	0,01
mg/l	0,02	0,02	0,02
mg/l	0,09	0,03	3,24
mg/l	0,10	0,01	0,56
-	11	11,2	9,9
mS/cm	1,27	37	14
	mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l - mS/cm	Extractions i (H ₂ O) mg/l 0,39 mg/l 0,01 mg/l 0,03 mg/l 0,03 mg/l 0,14 mg/l 0,02 mg/l 0,09 mg/l 0,01 mg/l 0,02 mg/l 0,01 mg/l 0,02 mg/l 0,010 mg/l 0,10 - 11 mS/cm 1,27	Extractions i (H ₂ O) ii (KNO ₃) mg/l 0,39 0,16 mg/l 0,01 0,01 mg/l 0,03 0,03 mg/l 0,14 0,05 mg/l 0,02 0,01 mg/l 0,02 0,01 mg/l 0,02 0,02 mg/l 0,09 0,03 mg/l 0,10 0,01 mg/l 0,10 11,2 mg/l 1,27 37

Table 3.9. Results of sequential extraction procedure for raw BA sample.

Table 3.10. Results of sequential extraction procedure for BA washed (0,5 h) sample.

		Extractions		
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)
Ва	mg/l	0,03	0,17	0,06
Cd	mg/l	0,01	0,01	0,01
Cr	mg/l	0,02	0,03	0,04
Cu	mg/l	0,09	0,04	0,71
Мо	mg/l	0,02	0,01	0,01
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02
Pb	mg/l	0,03	0,03	3,55
Zn	mg/l	0,01	0,01	1,07
рН	-	10,6	11,4	9,64
EC	mS/cm	1,06	44	13

The values of the released concentrations of barium and copper are higher for the raw wastes comparing to those from the washed wastes (Figure 3.2). The highest fraction extracted for

copper is in the last step of the SEP (Na₂EDTA). In same Figure 3.2 lead and zinc are also showing the highest values in the last extraction. All these four metals have significant values in the extracted solutions.



Figure 3.2. Concentration of the extracted barium, copper, lead and zinc for BA sample.

3.5.2 SEP on samples of FA_{bg}

The results after the sequential extraction procedure (SEP) for fly ashes from bag-filter are reported in Tables 3.11 and 3.12.

		Extractions		
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)
Ва	mg/l	0,09	0,16	0,53
Cd	mg/l	0,01	0,01	0,17
Cr	mg/l	0,02	0,02	0,02
Cu	mg/l	0,03	0,03	0,53
Мо	mg/l	0,01	0,01	0,01
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02
Pb	mg/l	0,69	0,12	1,28
Zn	mg/l	0,14	0,23	5,67
рН	-	11,3	10,7	6,31
EC	mS/cm	101	65	8,7

Table 3.11. Results of sequential extraction procedure for raw FA_{bg} sample.

		Extractions		
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)
Ва	mg/l	0,15	0,07	0,70
Cd	mg/l	0,04	0,01	0,24
Cr	mg/l	0,02	0,02	0,02
Cu	mg/l	0,02	0,01	0,54
Мо	mg/l	0,01	0,01	0,01
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02
Pb	mg/l	0,50	0,03	2,02
Zn	mg/l	0,23	0,01	4,50
рН	-	11,08	10,88	9,29
EC	mS/cm	117	70	12,3

Table 3.12. Results of sequential extraction procedure for FA_{bg} washed (0,5 h) sample.

In this sample there were found high concentrations in the extracted solutions for cadmium (Figure 3.3), apart from barium, copper, lead and zinc.



Figure 3.3 Concentration of the extracted barium, cadmium, copper, lead and zinc for the FA_{bg} samples.

3.5.3 SEP on samples of FA_{esp}

The results after the sequential extraction procedure (SEP) for FA_{esp} samples are reported in Tables 3.13 and 3.14.

		Extractions		
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)
Ва	mg/l	0,17	0,16	0,06
Cd	mg/l	0,01	0,01	0,71
Cr	mg/l	0,64	0,63	0,55
Cu	mg/l	0,01	0,01	0,76
Мо	mg/l	0,10	0,08	0,05
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02
Pb	mg/l	0,04	0,04	39
Zn	mg/l	0,03	0,02	6,5
рН	-	10,4	9,2	9,6
EC	mS/cm	57	62	24

Table 3.13. Results of sequential extraction procedure for raw FA_{esp} sample.

Table 3.14. Results of sequential extraction procedure for washed FA_{esp} (0,5 h) sample.

		Extractions		
		i (H ₂ O)	ii (KNO ₃)	iii (Na2EDTA)
Ва	mg/l	0,11	0,13	0,03
Cd	mg/l	0,01	0,01	1,17
Cr	mg/l	0,50	0,70	0,49
Cu	mg/l	0,01	0,01	0,81
Мо	mg/l	0,11	0,08	0,04
Ni	mg/l	0,02	0,02	0,02
Pb	mg/l	0,06	0,03	23
Zn	mg/l	0,09	0,05	8,3
рН	-	9,7	10,9	9,3
EC	mS/cm	117	70	10,3

In this sample have been detected high values of chromium and molybdenum, apart from barium, copper, lead and zinc. (Figure 3.4).



Figure 3.4. Concentration of the extracted metals barium (Ba), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), molybdenum (Mo), lead (Pb) and zinc(Zn) for the FAesp samples.

4. DISCUSSION

The three different residues of MSWI have been subjected to two different types of treatment in this experiment. Firstly, washing tests were performed, where distilled water was used as extractor agent and secondly, a sequential extraction procedure, where in three sequential steps distilled water, KNO_3 and Na_2EDTA were used as extractor agents.

The management of these particular residues has been concerning many researches and studies. There is a view of using these residues in improving the pH values of soils in particular areas which suffer from acid rains, due to their high values of pH when water factor is added (Wang et al., 2008). Furthermore there is a view of using these residues as fertilizers, because they are rich in Ca, Na, K, Mg, B, S, Mo, P, K, which are beneficial nutrients for plants when used in proper amounts (Ferreira et al., 2003; Wang et al., 2008). Another widespread view for the reuse of these residues is for the cement industries (Zhu et al. 2009; Bertolini et al., 2004). Finally, landfilling is another option for the management of these residues.

The pre-treatment of these residues should be used for every mentioned management option, either in the case of reusing the residues either in the case of landfilling them.

Washing pretreatment can be beneficial for decreasing specific parameters which create problems in reuse or in landfiliing. Concerning the potential reuse of the residues as amendment, the concentrations of the heavy metals should be low in order to avoid phytotoxicity problems (Wang et al, 2008). Washing pretreatment, as the results of this experiment show, decrease the concentrations of several heavy metals. On the other hand, concerning the potential use of the residues in cement industry, the chlorides, that they are rich in, must be decreased before utilize them on the cement, otherwise corruption of steel can be happened (Glass et al., 1997). Washing treatment can be beneficial also with the chloride parameter, as the results of this experiment show, where high removal efficiency values of chlorides are observed. One of the potential disadvantages of washing treatment can be the wastewater generated from the washing tests performed. Some of the parameters analysed are over the limits for emission into the municipal sewerage system. A solution on this problem could be the recycling of the wastewater in the incinerator plant's facility in the quenching process of bottom ash.

Waste characterization of the residues in this experiment showed results above the landfilling limits for many parameters. Either in the case of landfilling, or in that of using residues as amendment, the bioavailability of the detectable elements plays an important role in order to evaluate in which way these residues will affect the environment.

The results of sequential extraction procedure show which metals in these residues are more bioavailable and contrast the samples in the case of washing pre-treatment and not. Bioavailability provides a valuable tool for assessing the risk due to the exposure of plants and organisms to high concentrations of metals (Cao et al., 2008). A current approach of the scientific community considers the toxicity of metals depending on the bioavailability metal fraction, rather than on their total concentration (Jing-Dong C. et al, 2009; Cao A. et. al., 2008.; Amit K. G., 2005). The three different pools in the SEP used are: immediately soluble, exchangeable, and complexed or adsorbed metals. The sum of these three pools represents the bioavailable metal fraction.

In our case, in order to understand the behaviour of these residues several washing tests have performed following by extraction procedures for selected samples. The chlorides have shown a significant decrease after the washing treatment for the bottom ash samples and fly ashes from electrostatic precipitator. Barium, copper, lead and zinc have been affected the most from the washing tests, and moreover, as indicated from the results of the SEP, show high bioavailability. Specifically for the bottom ash, barium is easily available, as it has high concentration on the H₂O part, while Cu, Pb and Zn follow. On the other hand, for the samples of fly ash from bag-filter more available are Pb, Zn, Ba, while Cd and Cu follow. Finally, fly ashes from electrostatic precipitator show higher bioavailability concerning the metals Cr, Ba, Mo while Pb and Zn follow.

Summarizing for the bottom ash (BA) sample, we can conclude that the washing treatment of 0,5 hours gives significant results in decreasing chlorides and heavy metals. The concentrations of the heavy metals are under the landfilling limits for inert waste (Figure 4.1) after this washing test. Chlorides are also under the landfilling limits for non- hazardous waste. Moreover, the contained heavy metals are less bioavailable after washing treatment, as the results of SEP show.



Figure 4.1. Concentrations of heavy metals in the leachable fraction of samples of bottom ash before (RW) and after washing treatment (WW).

Summarizing for the fly ash from bag-filter (FA_{bg}), we could conclude that the chlorides, after washing tests, are lower than the provided limits, but most of the heavy metals are not affected positively from the washing treatment (Figure 4.2). Most of them are not showing any decrease on their concentration's values, while others remain intact. Simultaneously the results of the SEP are not showing smaller bioavailability of these metals after the washing treatment.



Figure 4.2 Concentrations of heavy metals in the leachable fraction of samples of fly ash from bag- filter before (RW) and after washing treatment (WW).

Finally, summarizing for the FA_{esp} , we can conclude that the washing treatment of 0,5 hours show the best results. The concentrations of the heavy metals are under the landfilling limits for inert waste (Figure 4.3) after this washing test. Moreover, the contained heavy metals are less bioavailable after washing treatment, as the results of SEP show. This is because we remove part of the bioavailable fraction of each metal with the first washing test (of 0,5 h). Chlorides are in this case a major problem as they are reaching very high values. Perhaps in this case more affective could be repetitive sequential washing tests of 0,5 h in order to remove the high chloride content, instead of one long-term washing test. The results in this study but also in other studies (Abbas et al., 2003; Chimenos et al., 2005) led us to this conclusion.



Figure 4.3 Concentrations of heavy metals in the leachable fraction of samples of fly ash from electrostatic precipitator before (RW) and after washing treatment (WW).

5. CONCLUSION

In order to understand the behavior of the residues bottom ash, fly ash from bag-filter and fly ash from electrostatic precipitator, all derived from MSWI, several washing tests have performed following by extraction procedures for selected samples.

For the bottom ash (BA) sample, washing treatment gives significant results in decreasing chlorides and heavy metals, with the washing test of 0,5 hours showing the greatest removal efficiency, in the aggregate. Specifically the greatest efficiencies of the acceptability increase are observed for the heavy metals Ba, Pb and Zn. The concentrations of all the heavy metals, except copper, are under the landfilling limits for inert waste after the washing treatment of 0,5 hour. Chlorides are nearly over the landfilling limit for inert waste but below the one for stable non reactive – hazardous waste. Moreover, the contained heavy metals are less bioavailable after washing treatment, as the results of SEP show.

Concerning FAbg, the chlorides, after washing tests, are lower than the provided limits. Moreover, the washing tests show high efficiency in removing large amounts of dissolved organic carbon of the sample. On the other hand, most of the heavy metals are not affected positively from the washing treatment. Most of them are not showing decrease on their concentration's values, while others remain intact. Simultaneously the results of the SEP are not showing smaller bioavailability of these metals after the washing treatment.

Finally, for the FA_{esp}, we can conclude that washing treatment gives significant results concerning chlorides and heavy metals, with the test of 0,5 hours show the best results, as we see that the concentrations of the heavy metals are under the landfilling limits for inert waste. Moreover, the contained heavy metals are less bioavailable after washing treatment, as the results of SEP show. Chlorides are in this case a major problem as they are reaching very high values and it is suggested further research for repeated sequential washing tests of 0,5 h in order to remove the high chloride content, instead of one long-term washing test.

6. REFERENCES

Abbas Z., A.P. Moghaddam, B.M. Steenari (2003). Release of salts from municipal solid waste combustion residues. Waste Management, 23, 291–305.

Amit K. Gupta, Sarita Sinha (2005). Role of Brassica juncea (L.) Czern. (var. Vaibhav) in the phytoextraction of Ni from soil amended with fly ash: Selection of extractant for metal bioavailability. Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 371-378.

Barbafieri M., Lubrano L., Petruzzelli G. (1996). Characterization of pollution in sites contaminated by heavy metals: a proposal. Annali di Chimica, 86, 585-594.

Bertolini L., M. Carsana, D. Cassago, A.Q. Curzio and M. Collepardi (2004). MSWI ashes as mineral additions in concrete. Cement and Concrete Research, 34, 1899–1906.

Bruder-Hubscher V., F. Lagarde, M. J. F. Leroy, C. Coughanowr, F. Enguehard (2002). Application of a sequential extraction procedure to study the release of elements from municipal solid waste incineration bottom ash. Analytica Chimica Acta, 451, 285-295.

Cao A., Carucci A., Lai T. (2008). Assisted phytoextraction for abandoned mining areas remediation. Nova science publishers, Inc.

Chiang K.Y., C.C. Tsai, K.S. Wang (2009). Comparison of leaching characteristics of heavy metals in APC residue from an MSW incinerator using various extraction methods. Waste Management, 29, 277-284.

Chimenos J.M., A.I. Fernandez, A. Cervantes (2005). Optimizing the APC residue washing process to minimize the release of chloride and heavy metals, Waste Management, 25, 686–693.

Chou J.D., M.Y. Wey, S.H. Chang (2009). Evaluation of the distribution patterns of Pb, Cu and Cd from MSWI fly ash during thermal treatment by sequential extraction procedure. Journal of Hazardous Materials, 162, 1000-1006.

Cossu R., Lai T. (2010). Washing of waste prior to landfilling.

Cossu R., Lai T., Pivnenko K. (2010). Waste washing pre-treatment of municipal and special waste.

Cooper C. D., Alley F. C. (2004). Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης. Σχεδιασμός Αντιρυπαντικής Τεχνολογίας. Εκδόσεις Τζιόλα.

Γιδαράκος Ε. (2006). Επικίνδυνα Απόβλητα. Εκδόσεις Ζυγός.

Derie R. (1996). A new way to stabilize fly ash from municipal incinerators. Waste Management, 16, 711-716.

Ferreira, C., Ribeiro, A., Ottosen, L. (2003). Possible applications for municipal solid waste fly ash. Journal of Hazardous Materials B96, 201–216.

Fernandez, M.A., Martinez, L., Segarra, M., Garcia, J.C., Espiell, F. (1992). Behaviour of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. Environmental Science and Technology, 26, 1040–1047.

Fuentes A., Lloréns M., Sáez J., Soler A., M.I. Aguilar, J. F. Ortuño, V. F. Meseguer (2004).
Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. Chemosphere, 54, 1039-1047.

Glass, G.K., Buenfeld, N.R. (1997). The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. Corrosion Science 39 (5), 1001–1013.

Jing-Dong Chou, Ming-Yen Wey, Hsiu-Hao Liang, Shih-Hsien Chang (2009). Biotoxicity evaluation of fly ash and bottom ash from different municipal solid waste incinerators. Journal of hazardous materials 168 (2009) 197-202.

KYA 22912/ 1117/ 2005 (ΦΕΚ Β΄, 759/06.06.2005) «Μέτρα και Όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων».

Κατσανεβάκης Ι., Μαλαμάκης Α., Περκουλίδης Γ., Τσατσαρέλης Θ. (2010). Αξιοποίηση Αστικών Στερεών Αποβλήτων από την ενεργειακή σκοπιά και οι προοπτικές εφαρμογής στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας, Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, Μάρτιος, Θεσσαλονίκη.

Λάλας Δ., Γεωργοπούλου Ε., Γιδαράκος Ε., Γκέκας Ρ., Λαζαρίδη Α., Μαυρόπουλος Α., Μοιρασγεντής Σ. και Σελλάς Ν. (2007), Εκτίμηση των γενικευμένων επιπτώσεων και κόστους διαχείρισης στερεών αποβλήτων, Ινστιτούτο Τοπικής Αυτοδιοίκησης, Τελική έκθεση, Απρίλιος, Αθήνα. Van Herck P., C. Vandecasteele (2001). Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. Waste Management, 21, 685-694.

IAWG (International Ash Working Group; A.J. Chandler, T.T., Eighmy, J. Hartlen, O. Hjelmar, D.S. Kosson, S.E. Sawell, H.A., Van der Sloot, J. Vehlow) (1997). Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Studies in Environmental Science 67, Elsevier Science, Amsterdam.

IRSA-CNR (2003). Metodi analitici per le acque. APAT Manuali e Linee Guida 29/2003.

Prieto F., Barrado E., Vega M., Deban L. (2000). Measurement of electrical conductivity of wastewater for fast determination of metal ion concentration. Russian Journal of Applied Chemistry, V.74, 1321-1324.

Παναγιωτακόπουλος Δ. (2007). Βιώσιμη Διαχείριση Αστικών Στερεών Αποβλήτων, Β' έκδοση. Εκδόσεις Ζυγός.

Tchobanoglous G., Theisen H., Vigil S. (1993). Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues.

UNI EN 12547-2 norm: "Conformity test for leaching of solid waste and soil".

US-EPA (1996). Standard Methods. United States Environmental Protection Agency.

Wang T., Liu T., Sun C. (2008) Application of MSWI fly ash on acid soil and its effect on the environment. Waste Management, 28, 1977–1982.

Yao J., W.B. Li, Q.N. Kong, Y.Y. Wu, R. He, D.S. Shen (2010). Content, mobility and transfer behavior of heavy metals in MSWI bottom ash in Zhejiang province, China. Fuel, 89, 616-622.

Zhu F., M. Takaoka, K. Oshita, N. Takeda (2009). Comparison of two types of municipal solid waste incinerator fly ashes with different alkaline reagents in washing experiments. Waste Management, 29, 259-264.

Websites:

http://www.londonwaste.co.uk/

http://ceenve3.civeng.calpoly.edu/cota/

http://www.pcsesp.com

http://www.apotefrotiras.gr

7. APPENDIX

Table A1. Parameters measured for Bottom Ash (BA) sample. Values in light grey are concentrations that were under the detection limit of the instrument.

													SEP		
PARAMETE	repeated		BW,leach.te	A	N,leach.tes	st		eluate,AW	1	After	1st extraction	After 2	2nd extraction	After	3d extraction
R	samples	UNITS	st								(i)		(ii)	(iii)	
				1/2 H	3 H	6H	1/2 H	3 H	6H	BW	AW (1/2 H)	BW	AW (1/2 H)	BW	AW (1/2 H)
тс	1	%	74,61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	2	%	74,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115	1	%ss	5,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VS	2	%ss	5,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1	-	13,14	11,91	11,57	11,16	12,7	13,1	12,5	11,0 0	10,57	11,08	11,52	9,74	9,49
РН	2	-	13,19	11,92	11,51	11,04	-	-	-	10,7 4	10,25	11,42	11,51	9,67	9,12
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	11,2 4	10,85	11,2	11,12	10,3 3	10,32
	1	mS/cm	7,97	1,33	1,05	0,91	6,34	5,86	3,30	1,47	1,07	27,1	41,9	14,7	14,7
EC	2	mS/cm	8,02	1,34	0,98	0,96	-	-	-	1,15	1,11	29,7	26,3	12,5	11,8
	3	mS/cm	-	-	-	-	-	-	-	1,20	1	53,6	62,5	15,3	12,1
	1		19,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC	2		22,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1		0,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IC	2		3,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DOC	1	mgC/l	19,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	2	mgC/l	19,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CI -	1	mg Cl- /I	198	83	72	52	195,0 0	231,00	217,0 0	-	-	-	-	-	-
G	2	mg Cl- /I	191	82	63	57	-	-	-	-	-	-	-	-	-
тос	1	mgC/l	-	6,95	7,80	7,04	31,24	32,05	34,80	-	-	-	-	-	-
Liquid Part															
	1	μg/l	8580,00	131,00	415,00	303,00	994	1795,0 0	227	278	34,9	163	182	85,7	95,3
Ва	2	μg/l	6380,00	208,00	107,00	79,30	845	1140,0 0	205	743	21,1	157	180	398	69,8
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	160	22,7	147	137	41,2	24,8
	1	μg/l	20,00	10,00	10	10	31,1	10,00	10	10	10	10	10	10	10
Cd	2	μg/l	20,00	10,00	10	10	13,4	12,10	10	10	10	10	10	11	10,3
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	14,1	15
	1	μg/l	20,00	10,00	10	10	10	10,00	10,00	28	22	26	27	36	40
Cr	2	μg/l	20,00	10,00	10	10	10	10,00	10,00	26	20	25	25	37	41
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	24	19	24	23	30	30
	1	μg/l	171,00	222,00	173,00	87,00	356	305,00	314	163	94,9	49,8	49,5	533	556
Cu	2	μg/l	177,20	231,00	128,00	87,50	327	273,00	300	147	85,8	56,1	35,6	644	666
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	106	79	49,6	40,1	616	910
	1	μg/l	28,60	44,10	41,40	26,50	18	17,90	28,1	28,7	19,9	10	10	10,8	10,7
Мо	2	μg/l	26,40	41,90	38,20	30,00	17,6	17,10	28,2	22	16,2	10	10	10	10
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	21,2	18,4	10	10	10	10
N	1	μg/l	40,00	20,00	20	20	20,00	20,00	20,00	20	20	20	20	20	20
INI	2	μg/l	40,00	20,00	20	20	20,00	20,00	20,00	20	20	20	20	20	20

	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	20	20	20	20	20	20
	1	μg/l	2320,00	37,90	136,00	81,90	317	319,00	123	58	30	30	30	2965	3755
Pb	2	μg/l	3160,00	30,00	30,00	30,00	240	371,00	155	193	30	30	30	3610	3395
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30	3135	3495
	1	μg/l	334,00	11,20	24,60	43,00	88,6	60,10	48,1	157	10	10	10	474	676
Zn	2	μg/l	210,00	10,00	10,00	10,00	90	87,90	52,5	131	10	10	10	600	1175
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	597	1360

Solid Part			BW		AW	
				1/2 H	3 H	6H
	1	mg/kg	524,24	894,59	470,37	386,50
	2	mg/kg	588,40	413,78	565,98	412,79
Ва	3	mg/kg	523,41	607,14	730,16	375,91
	4	mg/kg	558,00	543,69	552,23	619,50
	5	mg/kg	624,90	477,95	632,43	554,75
	1	mg/kg	1,29	1,34	0,99	0,98
	2	mg/kg	1,47	0,98	1,10	0,97
Cd	3	mg/kg	1,90	2,63	2,32	1,17
	4	mg/kg	1,61	1,75	37,45	1,30
	5	mg/kg	1,53	1,74	1,65	1,34
	1	mg/kg	61,00	135,33	78,10	77,89
	2	mg/kg	66,58	42,16	178,83	166,67
Cr	3	mg/kg	94,04	162,70	109,71	89,75
	4	mg/kg	184,67	113,64	97,16	106,91
	5	mg/kg	100,63	90,80	122,89	101,30
Cu	1	malka	1100 07	1044.95	1760,1	7994,9
Cu	T	iiig/kg	1123,37	1044,00	8	0

	2	mg/kg	1388,84	387,37	2024,1 7	919,57
	3	mg/kg	837,85	3323,41	1581,3 9	2574,0 7
	4	mg/kg	1351,57	706,31	1316,1 6	4131,6 9
	5	mg/kg	108879,15	2948,51	1244,8 8	4418,7 2
	1	mg/kg	2,67	3,93	2,31	2,50
	2	mg/kg	3,21	2,61	6,26	1,20
Мо	3	mg/kg	5,04	4,63	4,64	2,94
	4	mg/kg	2,85	4,44	2,96	8,38
	5	mg/kg	3,25	3,06	11,89	4,97
	1	mg/kg	22,86	62,49	38,65	36,39
	2	mg/kg	33,08	35,22	167,04	35,95
Ni	3	mg/kg	78,17	95,14	79,73	87,32
	4	mg/kg	70,17	65,14	52,23	61,25
	5	mg/kg	57,06	51,19	77,93	89,82
	1	mg/kg	2084,15	1313,52	373,73	341,38
	2	mg/kg	778,17	337,48	574,83	702,52
	3	mg/kg	877,28	730,16	970,40	938,32
Pb	4	mg/kg	1339,59	675,94	1288,2 0	659,47
	5	mg/kg	883,51	1731,19	634,43	1210,8 1
Zn	1	mg/kg	4577	31196,1 7	1143,8 7	871,10

n	ma /ka	025 42	1115 16	9187,3	4278,1
2	тів/кв	835,42	1115,10	8	0
2	malka	2004 24	1202.02	1206,8	027.25
5	iiig/kg	2004,54	1363,95	5	957,55
		010.25	000 42	1685,6	4126,7
4	тів/кв	919,35	989,42	4	0
-		1296.65	1521.05	005 30	2223,8
5	тів/кв	1380,05	1521,05	805,28	3
	% ss C	1,00	-	-	-
	% ss C	-	1,30	1,72	1,38
	2 3 4 5	2 mg/kg 3 mg/kg 4 mg/kg 5 mg/kg % ss C % ss C	2 mg/kg 835,42 3 mg/kg 2804,34 4 mg/kg 919,35 5 mg/kg 1386,65 % ss C 1,00 % ss C -	2 mg/kg 835,42 1115,16 3 mg/kg 2804,34 1383,93 4 mg/kg 919,35 989,42 5 mg/kg 1386,65 1521,65 % ss C 1,00 - % ss C - 1,30	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Table A2. Parameters measured for	Fly Ash from bag-filter (FAbg) sample	. Values in light grey are concentrati	ons that were under the detection
limit of the instrument.			

													SEP		
PARAMETE	repeated		BW,leach.tes	A۱	N,leach.te	est		eluate,AW	/	After 1	st extraction	After 2	2nd extraction	After	3d extraction
R	samples	UNITS	t								(i)		(ii)		(iii)
				1/2 H	3 H	6H	1/2 H	3 H	6H	BW	AW (1/2 H)	BW	AW (1/2 H)	BW	AW (1/2 H)
тс	1	%	99,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	2	%	99,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VC	1	%ss	4,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
۷S	2	%ss	4,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1	-	11,77	11,4	11,51	11,65	11,5	11,45	11,48	11,08	10,87	10,42	10,66	6,1	9,2
PH	2	-	11,91	11,27	11,49	11,69	-	-	-	11,17	10,8	10,42	10,78	6,01	9,24
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	11,77	11,57	11,1	11,21	6,83	9,44
	1	ms/cm	1/7 0	01.2	04.0	00.0	146,8	146,9	144,7	104,2	120 1	60 7	70 5	7 2	0.6
	I	ms/un	147,9	91,5	54,5	55,5	0	0	0	0	150,1	09,7	70,5	7,2	9,0
EC	2	mS/cm	146,3	79,9	91,3	98,1	-	-	-	94,60	133,2	58,9	73,2	9,9	8,9
	2	mS/cm	_	_	_	_	_	_	_	105,6	88 5	66 1	67 5	0.01	17 2
	5	ms/un	-	-	-	-	-	-	-	0	00,5	00,1	07,5	9,01	12,5
DC	1		5111	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC	2		5015	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IC	1		4272	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2		4314	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DOC	1	mgC/l	839,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DOC	2	mgC/l	701,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1	mg C-	20	25	27	25	10.00	115,0	67.00						
CI -	T	/I	28	25	57	30	18,00	0	07,00	-	-	-	-	-	-
	2	mg Cl-	25	31	38	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-

тос	1	mgC/l	-	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	-	-	-	-	-	-
Liquid Part															
	1	µg/l	228	222	380	776	215	197	94,4	118	193	311	104	366	558
Ва	2	μg/l	162	336	776	628	78,7	164	140	103	202	93,3	70,3	545	1390
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	42	50,4	61	26,9	691	154
	1	μg/l	20	48	20	20	10	37,7	21,4	19,2	53,1	17,8	10	182	163
Cd	2	μg/l	20	27	20	20	10	39	24,4	10	31,4	10	10	165	255
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	10	24,9	10	10	170	299
	1	μg/l	20	51	20	20	157	10	10	23	24	24	18	20	18
Cr	2	μg/l	20	20	20	20	148	10	10	21	21	18	18	21	18
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	18	23	17	18	21	12
	1	μg/l	20	20	20	20	10	109	79,9	59,7	41,2	69,9	10	557	475
Cu	2	µg/l	20	20	20	20	10	86	83,7	10	10	10	10	538	654
	3	µg/l	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	482	477
	1	µg/l	20	20	20	20	20	10	10	10	10	10	10	10	10
Мо	2	µg/l	20	29	20	20	20	10	10	10	10	10	10	10	10
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	10	10
	1	µg/l	40	40	40	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Ni	2	μg/l	40	40	40	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	20	20	20	20	20	20
	1	μg/l	704	410	326	480	1640	1060	945	908	820	288	30	1410	1230
Pb	2	μg/l	662	374	244	418	1625	1080	1040	522	451	30	40,1	1230	2420
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	640	233	32,8	30	1200	2395
Zn	1	μg/l	137	75	20	20	262	207	171	347	364	646	12,9	6140	3500
211	2	μg/l	111	20	20	20	282	237	192	43,9	206	15,9	18,9	5290	5840

/I

50,00 50,00 50,00 50,00 50,00 -

94

3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	22,1	117	17,6	10	5570	4145
---	------	---	---	---	---	---	---	---	------	-----	------	----	------	------

Solid Part			BW	AW					
Sona rare			5.00	1/2 H	3 H	6H			
Do	1	mg/kg	9,53	13,37	23,59	17,92			
Dd	2	mg/kg	14,32	14,09	23,45	17,70			
Cd	1	mg/kg	4,78	2,86	3,80	3,55			
Cu	2	mg/kg	4,53	2,93	4,55	3,97			
Cr	1	mg/kg	0,98	0,99	0,96	1,00			
C	2	mg/kg	0,99	0,97	0,99	0,92			
Cu	1	mg/kg	31,44	22,18	26,85	20,41			
Cu	2	mg/kg	28,24	19,34	28,20	22,31			
Mo	1	mg/kg	0,98	0,99	0,96	1,00			
IVIO	2	mg/kg	0,99	0,97	0,99	0,92			
NI;	1	mg/kg	1,96	1,98	1,92	1,99			
INI	2	mg/kg	1,97	1,94	1,98	1,84			
Dh	1	mg/kg	52,40	47,93	38,55	38,73			
PD	2	mg/kg	50,05	36,54	41,65	41,95			
	1	no a llua	190.05	161,4	201,3	172,2			
75	T	шуку	109,00	2	8	6			
211	2	malka	172 76	149,6	245,3	183,4			
	Z	шуку	1/3,/0	7	5	6			
тс	1	% ss C	1,00	1,00	1,00	1,00			

Table A3. Parameters measured for Fly Ash from electrostatic precipitator (FAesp) sample. Values in light grey are concentrations that were under the detection limit of the instrument.

													SEP		
PARAMET	repeated	LINUTS	BW,leach.te	Α	W,leach.te	st		eluate,AW		After	1st extraction	After	2nd extraction	After	3d extraction
ER	samples	UNITS	st								(i)		(ii)		(iii)
				1/2 H	3 H	6H	1/2 H	3 H	6H	BW	AW (1/2 H)	BW	AW (1/2 H)	BW	AW (1/2 H)
тс	1	%	99,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	2	%	99,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VC	1	%ss	1,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V3	2	%ss	1,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1		11 20	11 20	11 E0	11 E <i>4</i>	12 21	11.07	10.90	10,4	0.49	9,1	10.41	0 57	10 12
	T	-	11,50	11,50	11,59	11,54	12,51	11,97	10,80	9	9,40	6	10,41	9,57	10,12
рц	2		11 20	11 20	11 E <i>C</i>	11 EO				10,2	0.47	9,0	0.14	0 5 9	0.06
РП	2	-	11,30	11,30	11,50	11,50	-	-	-	5	9,47	1	9,14	9,58	9,90
	2									10,3	10.00	9,3	10.09	0.69	0.94
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	6	10,09	6	10,08	9,08	9,84
	1	mS/c	50.10	16 10	21.00	22.20	02 70	04.20	05.00	62,5	21.0	58,	CD 0	22.0	10.0
	1	m	58,10	16,18	31,90	32,30	93,70	94,30	95,60	0	21,8	2	63,8	23,9	19,8
50	2	mS/c	64.40	46.25	20.20	24.40				60,2	45.0	60,	co =	24.0	10.0
EC	2	m	61,10	16,35	28,30	21,40	-	-	-	0	45,8	9	60,5	24,9	18,6
	2	mS/c								47,9	20.4	60	0	22.0	22 F
	3	m	-	-	-	-	-	-	-	0	29,4	68	57,8	23,9	23,5
	1		4,61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC	2		4,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1		2,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IC	2		1,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DOC	1	mgC/l	2,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	2	mgC/l	2,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d.	1	mg Cl- /I	16665,00	2917,00	9481,00	9585,50	32458,0 0	32643,0 0	34443,0 0	-	-	-	-	-	-
G	2	mg Cl- /I	16452,00	4365,00	8214,00	5897,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
тос	1	mgC/l	-	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-	-	-	-	-	-
Liquid part															
	1	μg/l	588	147	154	151	393	391	310	226	50,2	198	175	46,7	25
Ва	2	μg/l	448	114	155	109	357	398	280	189	209	177	163	59,3	16,5
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	97	73,6	104	60,2	70,6	38,7
	1	μg/l	20	10	10	10	10	10	43,9	10	10	10	10	702	1090
Cd	2	μg/l	20	10	10	10	10	10	43,8	10	10	10	10	771	867
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	11,2	10	10	10	671	1550
	1	μg/l	5480	3750	3040	2035	550	1050	1835	597	400	632	361	555	547
Cr	2	μg/l	5320	4080	3280	1815	593	1040	1900	648	582	619	901	551	424
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	681	505	635	842	544	484
	1	μg/l	20	10	10	10	153	97,8	75,6	10	14,2	10	10	668	990
Cu	2	μg/l	20	10	10	10	112	84,4	74,3	10	12,3	10	10	621	723
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	1000	707
	1	μg/l	590	334	388	352	135	247	328	93,4	86,7	78, 7	52,2	56,5	39,3
Мо	2	μg/l	578	312	377	288	143	242	330	99	125	79, 1	92,7	53,8	32,7
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	105	127	79, 4	82,4	49,5	41,4
Ni	1	μg/l	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

	2	μg/l	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	20	20	20	20	20	20
	1	μg/l	60	30	56,9	55,4	10800	30	30	50,3	90,1	69, 2	30	4010 0	22400
Pb	2	μg/I	60	30	59,6	30	10200	30	30	30	47,5	30	30	4150 0	27100
	3	μg/I	-	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30	3680 0	20700
	1	μg/l	25	10	10	10	353	25,8	15,8	54,2	162	37, 4	10	5340	7520
Zn	2	μg/I	20	10	10	10	391	23,3	17,1	35,7	110	21, 4	134	5460	7610
	3	μg/l	-	-	-	-	-	-	-	11,1	10	10	10	8610	9860

Solid Part			B/W/		AW	
Sona Part.			DVV	1/2 H	3 H	6H
Po	1	mg/kg	755,87	445,02	622,84	230,54
Da	2	mg/kg	711,79	607,91	237,63	663,69
Cd	1	mg/kg	311,48	292,05	407,66	427,59
Cu	2	mg/kg	294,91	287,48	405,37	411,71
Cr.	1	mg/kg	349,02	458,00	459,97	451,23
CI	2	mg/kg	323,90	435,22	474,33	444,44
<u>C.</u>	1	mg/kg	1450,87	1557,57	1549,70	1517,24
Cu	2	mg/kg	1394,58	1068,08	1537,60	1398,81
N4-	1	mg/kg	12,28	13,07	13,33	12,02
IVIO	2	mg/kg	13,30	12,98	12,39	12,40
Ni	1	mg/kg	44,64	74,91	59,22	55,57

	2	mg/kg	47,99	68,18	57,03	55 <i>,</i> 06
Ph	1	mg/kg	4464,21	4635,64	5547,33	5408,87
FU	2	mg/kg	4388,68	3843,08	5442,18	4940,48
	1	m a llea	16620.24	17708,1	23442,9	10157,6
7	T	тів/кв	10039,34	4	0	4
Zn	2	malka	16604 00	19115,5	23483,3	10228,1
	2	шу/ку	10094,99	9	7	7
тос	1	% ss C	-	1,00	1,00	1,00
тс	1	% ss C	1,00	1,00	1,00	1,00