

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ
ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΤΕΦΡΕΣ
ΛΙΓΝΙΤΩΝ ΜΕ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΠΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΩΧΡΑΣ

ΣΕΡΑΦΕΙΜ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΔΡ. ΧΗΜΙΚΟΣ

ΧΑΝΙΑ,

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2009

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2008-2009.

Η ανάθεση της Διπλωματικής εργασίας σε εμένα έγινε από τον Δρ. Περδικάση Βασίλειο, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος καθώς και για την επίβλεψη καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Πεντάρη Δέσποινα για την βοήθεια που μου προσέφερε και για την άψογη συνεργασία, καθώς και για την συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή όπως και τον Δρ. Μαρκόπουλο Θεόδωρο, για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Μεταπτυχιακή φοιτήτρια Κατσιμίχα Δέσποινα, και τους συμφοιτητές μου, από τους οποίους έλαβα μια πολύ σημαντική βοήθεια και υποστήριξη.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τη βαθιά ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου για την ανυπολόγιστη συνεισφορά τους, μεταξύ άλλων και για την υποστήριξη τους καθ'όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών καθώς και την αδερφή μου που αποτέλεσε σημαντικό στήριγμα στις προσπάθειές μου, δείχνοντας πάντα αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως θέμα την μελέτη σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων σε τέφρες λιγνιτών με επίδραση θειικού σιδήρου και ώχρας. Οι τέφρες προέρχονται από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας της ευρύτερης περιοχής του λεκανοπεδίου Πτολεμαΐδας / Αμυνταίου.

Στην Ελλάδα το 70% της χρησιμοποιούμενης ηλεκτρικής ενέργειας παράγεται από την καύση λιγνιτών. Η καύση του λιγνίτη έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ιπτάμενης τέφρας, η οποία αν και έχει ένα ευρύ φάσμα χρήσεων, το μεγαλύτερο μέρος της αποτίθεται σε φυσικά περιβάλλοντα.

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα και η σταθεροποίησή τους με επίδραση θειικού σιδήρου και ώχρας. Προκειμένου να μελετηθεί η κινητικότητα των ιχνοστοιχείων επιλέξαμε να μελετήσουμε κάποιους παράγοντες (pH, λόγο στερεού προς υγρό, χρόνος επίδρασης) οι όποιοι επηρεάζουν την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Έγινε μια σειρά πειραμάτων ώστε να αξιολογήσουμε την επίδραση των υλικών που μελετήθηκαν στη σταθεροποίηση των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες.

Με βάση την ορυκτολογική καθώς και την χημική ανάλυση επιλέχθηκαν ανάμεσα από έξι δείγματα ιπτάμενων τεφρών τα δυο, τα οποία είχαν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα και στην συνέχεια έγινε επιλογή των βαρέων μετάλλων. Τα μέταλλα που επιλέχθηκαν να μελετηθούν είναι το χρώμιο, ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο γιατί αυτά βρέθηκαν σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις.

Με το πέρας της επίδρασης υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου και ώχρας στα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας ακολούθησε διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση. Στα στερεά υπολείμματα έγινε επίδραση με διάλυμα συνθετικής όξινης βροχής, η οποία επέδρασε σε κάθε υπόλειμμα, με μια σειρά τριών εκπλύσεων. Επειδή το pH αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα στην κινητοποίηση των μετάλλων, μετά από κάθε επίδραση στην ιπτάμενη τεφρά είτε από υδατικό διάλυμα (θειικού σιδήρου, ώχρας, νερού) είτε από διάλυμα συνθετικής όξινης βροχής πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH των εκπλυμάτων.

Το συνολικό συμπέρασμα είναι ότι τα υλικά που μελετήθηκαν λειτουργούν ικανοποιητικά σαν μέσα σταθεροποίησης των μετάλλων στις ιπτάμενες τέφρες. Η σταθεροποίηση των ιπτάμενων τεφρών επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από την αναλογία στερεού προς υγρό και κατ' επέκταση από την ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας που θέλουμε να σταθεροποιήσουμε. Επίσης σημαντικός είναι ο παράγοντας χρόνος που επιδρά το υλικό σταθεροποίησης, όπου με την αύξηση του χρόνου επίδρασης έχουμε μείωση της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΛΙΓΝΙΤΕΣ – ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ	3
1.2 Εμφάνιση και κατανομή	4
1.3 Τυρφοποίηση – Ενανθράκωση.....	4
1.4 Συστήματα ταξινόμησης γαιανθράκων.....	6
1.5 Κατηγορίες γαιανθράκων.....	7
1.6 Ανθρακοπετρογραφική ανάλυση	9
1.7 Χρήσεις γαιανθράκων.....	10
1.8 Ελληνικοί λιγνίτες.....	12
1.8.1 Γενικά	12
1.8.2 Λιγνιτοφόρα αποθέματα	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	14
2.1 Γενικά	14
2.2 Τεχνολογία καύσης λιγνίτη και σχηματισμός τέφρας	15
2.3 Ιδιότητες ιπτάμενων τεφρών	17
2.4 Χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	21
3.1. Ορισμός.....	21
3.2. Οφέλη και κίνδυνοι από τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα.....	22
3.3 Τοξικές απορροές.....	24
3.4 Δίοδοι, Κύκλοι: Βιοσυσσώρευση και επιπτώσεις στο οικοσύστημα	24
3.5 Κινητικότητα των μετάλλων στα υδρογεωλογικά περιβάλλοντα.....	25
3.6 Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των τοξικών μετάλλων	27
3.7 Ιχνοστοιχεία που μελετήθηκαν.....	28
3.8 Όξινη βροχή.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ.....	32
4.1 Δειγματοληψία	32
4.2 Διαλυτοποίηση δειγμάτων	33
4.3 Μέτρηση pH.....	33
4.4 Αναλυτικές τεχνικές.....	34

4.4.1 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.....	34
4.4.2 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας με περίθλαση ακτίνων-X (XRD)	36
4.4.3 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)	39
4.5 Μελέτη κινητικότητας ιχνοστοιχείων.....	42
4.5.1 Επίδραση διαλύματος FeSO_4 ή H_2O	43
4.5.2 Δόκιμες έκπλυσης με όξινη βροχή.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ..	46
5.1 Χημική ανάλυση των δειγμάτων	46
5.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των ιπταμένων τεφρών με Περίθλαση Ακτινών-X (XRD).	46
5.3 Μετρήσεις pH.....	48
5.3.1 Μετρήσεις pH στα δείγματα που έχουν υποστεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού	48
5.3.2 Μετρήσεις pH στα εκπλύματα των υπολειμμάτων που έχουν υποστεί επίδραση από όξινη βροχή.	48
5.3.3 Μετρήσεις pH στα εκπλύματα των δειγμάτων που έχουν υποστεί την επίδραση της όξινης βροχής	49
5.4 Συγκεντρώσεις και κινητικότητα ιχνοστοιχείων	50
5.4.1 Κινητικότητα χρωμίου (Cr)	53
5.4.2 Κινητικότητα ψευδαργύρου (Zn)	64
5.4.3 Κινητικότητα μαγγανίου (Mn)	66
5.5 Σταθεροποίηση τις I.T. FA5 με ώχρα.....	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	77
Γενικά	77
6.1 Συμπεράσματα	77
6.2 Προτάσεις	79
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	80

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην διπλωματική εργασία που ακολουθεί, ο αναγνώστης θα έχει την ευκαιρία να εξοικειωθεί με θέματα κινητικότητας των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα, καθώς και τους παράγοντες που την επηρεάζουν.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μία εισαγωγή στους λιγνίτες και τους γαιάνθρακες, στη γένεση – ωρίμανση και τα συστήματα ταξινόμησής τους. Το κεφάλαιο κλείνει με μία αναφορά στις εξωηλεκτρικές χρήσεις των λιγνιτών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην ιπτάμενη και στην υγρή τέφρα καθώς και στην εξάρτηση της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των λιγνιτικών τέφρων από τη σύσταση και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Επίσης παρουσιάζονται κάποιες από τις σημαντικότερες ιδιότητες των ιπτάμενων τέφρων καθώς και η τεχνολογία παραγωγής τους με την καύση του λιγνίτη. Στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται ποιο συγκεκριμένη αναφορά για τα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στις Ελληνικές τέφρες, ανά περιοχή παραγωγής τους (λεκανοπέδια: Πτολεμαΐδας/Αμυνταίου, Μεγαλόπολης, Φλώρινας, Δράμας και Ιωαννίνων).

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στα βαρέα και εν δυνάμει τοξικά μέταλλα και την επίδρασή τους στην υγεία του ανθρώπου και ενός οικοσυστήματος γενικότερα. Επίσης επιχειρείται μία βαθύτερη προσέγγιση στους τρόπους διείσδυσης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και την κινητικότητά τους. Στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται ποιο συγκεκριμένη αναφορά για τα ιχνοστοιχεία που μελετήθηκαν (χρώμιο, ψευδάργυρος και μαγγάνιο) στην παρούσα διπλωματική εργασία και αναφέρεται ο ρόλος της όξινης βροχής ως ένας παράγοντας που επηρεάζει τη μόλυνση του οικοσυστήματος καθώς έχει την δυνατότητα να παρασύρει τα βαρέα μέταλλα.

Το τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο αποτελούν το καθαρά πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας. Στο τέταρτο δίνονται χαρακτηριστικές πληροφορίες για την προέλευση και σύσταση των δειγμάτων Ιπτάμενων Τεφρών (Ι.Τ.) που χρησιμοποιήθηκαν και περιγράφεται ολόκληρη η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα διάφορα στάδια μελέτης του φαινομένου. Στο πέμπτο παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις και οι αριθμητικές πράξεις που χρειάστηκαν

για τη δημιουργία των τελικών διαγραμμάτων κινητικότητας του χρωμίου καθώς στα αλλά δυο ιχνοστοιχεία όπου δεν παρατηρήθηκε έκπλυσή τους.

Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται η αξιολόγηση των πειραματικών μετρήσεων βάσει των δεδομένων – παρατηρήσεων και εξάγονται τα συμπεράσματα για τις βέλτιστες συνθήκες σταθεροποίησης των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΛΙΓΝΙΤΕΣ – ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ

1.1 Γενικές πληροφορίες

Ο όρος γαιάνθρακες αναφέρεται σε έναν μεγάλο αριθμό στερεών οργανικών ουρικών με πολύ διαφορετική σύσταση και ιδιότητες. Αποτελούν μία από τις σημαντικότερες πηγές άνθρακα στον κόσμο και βασική πηγή ενέργειας. Απαντούν σε στρωματοειδείς αποθέσεις, συχνά σε μεγάλα βάθη και έχουν χρώμα μαύρο ή γενικά σκούρο. Οι γαιάνθρακες είναι προϊόντα μερικής αποσύνθεσης ενταφιασμένης βλάστησης κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η αρχική φυτική ύλη συσσωρεύεται και αποτίθεται σε ιζηματογενείς λεκάνες, όπου με την επίδραση βραδίων βιοχημικών και γεωχημικών διεργασιών μετατρέπεται σταδιακά σε γαιάνθρακα.[5,11]

Οι γαιάνθρακες διακρίνονται με βάση το περιβάλλον που σχηματίζονται σε χουμικούς και σαπροπηλικούς. Οι χουμικοί άνθρακες σχηματίζονται σε ηπειρωτικό περιβάλλον και είναι στρωματοποιημένοι. Διέρχονται από το στάδιο της τυρφοποίησης των φυτών στους χώρους που αναπτύχθηκαν και το κύριο οργανικό συστατικό τους είναι ένα στιλπνό υλικό, που προέρχεται από την χουμοποίηση των ξυλωδών ιστών. Στους γαιάνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης το υλικό αυτό ονομάζεται χουμινίτης, ενώ στους υψηλότερου βαθμού βιτουμενικούς λιθάνθρακες και τον ανθρακίτη ονομάζεται βιτρινίτης. Οι σαπροπηλικοί άνθρακες είναι σπανιότεροι, δεν είναι στρωματοποιημένοι και σχηματίζονται από λεπτόκοκκη οργανική ύλη σε ήρεμο περιβάλλον ρηχών υδάτων ελλείψει οξυγόνου (θαλάσσιο περιβάλλον κοντά σε ακτές, κλειστές λίμνες, λιμνοθάλασσες, μικρά έλη). Συνήθως δεν περνούν από το στάδιο της τυρφοποίησης, ακολουθούν ωστόσο τις ίδιες διαγενετικές μεταβολές. Περιέχουν αλλόχθονο οργανικό και ανόργανο υλικό που μεταφέρεται μέχρι την ιζηματογενή λεκάνη. Διακρίνονται μακροσκοπικά σε δύο κατηγορίες, τους ‘boghead coals’ (υψηλά ποσοστά υπολειμμάτων φυκών) και τους ‘cannel coals’ (συμπαγείς με υψηλή περιεκτικότητα σε σπόρους).[5]

1.2 Εμφάνιση και κατανομή

Στη γεωλογική ιστορία είναι γνωστές δύο μεγάλες περιόδους σχηματισμού γαιανθράκων. Η αρχαιότερη διήρκησε από το Κατώτερο Λιθανθρακοφόρο μέχρι το Πέρμιο (πριν από 345 μέχρι 225 εκ. χρόνια). Κατά την περίοδο αυτή σχηματίστηκαν οι μεγάλες αποθέσεις γαιανθράκων στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη. Τα πετρώματα του Λιθανθρακοφόρου σχηματίστηκαν σε μία ευρεία ζώνη, κύρια στο Βόρειο Ημισφαίριο. Το συνολικό πάχος αυτών των σχηματισμών είναι τεράστιο και πρέπει να υπερβαίνει τα 4.300 μέτρα στη διάρκεια του Ανώτερου Λιθανθρακοφόρου. Είναι πολύ πιθανό ότι στη διάρκεια αυτής της περιόδου υπήρχαν μεγάλες ελώδεις εκτάσεις που βυθίστηκαν σιγά-σιγά κάτω από την επιφάνεια της Γης. Εξαιτίας γεωλογικών μετατοπίσεων, σε πολλά μέρη έχουν εξαφανιστεί τα πολύ πλούσια στρώματα γαιανθράκων του Ανώτερου Λιθανθρακοφόρου. Η δεύτερη περίοδος σχηματισμού γαιανθράκων, ποιοτικά λιγότερο σημαντική από το Λιθανθρακοφόρο, άρχισε στο Ανώτερο Κρητιδικό (πριν από 70 εκ. χρόνια) και έφτασε στο μέγιστό της στη διάρκεια του Τριτογενούς (πριν από 2,5 έως 65 εκ. χρόνια). Οι λιγνίτες και ανήκουν σχεδόν όλοι σε αυτήν την περίοδο. Στην Ευρώπη λιγνιτοφόρα πεδία αναπτύχθηκαν στη Νότια Γαλλία και την Κεντρική Ευρώπη στη διάρκεια του Ανώτερου Κρητιδικού και του Κατώτερου Τριτογενούς.[3]

1.3 Τυρφοποίηση – Ενανθράκωση

Η εξέλιξη των κοιτασμάτων των ορυκτών καυσίμων μέσα στις λεκάνες ιζηματογένεσης διακρίνει τους γαιάνθρακες ανάλογα με τον βαθμό ενανθράκωσης (rank) ως εξής:

Τύρφη → Λιγνίτες → Λιθάνθρακες → Ανθρακίτης → Γραφίτης

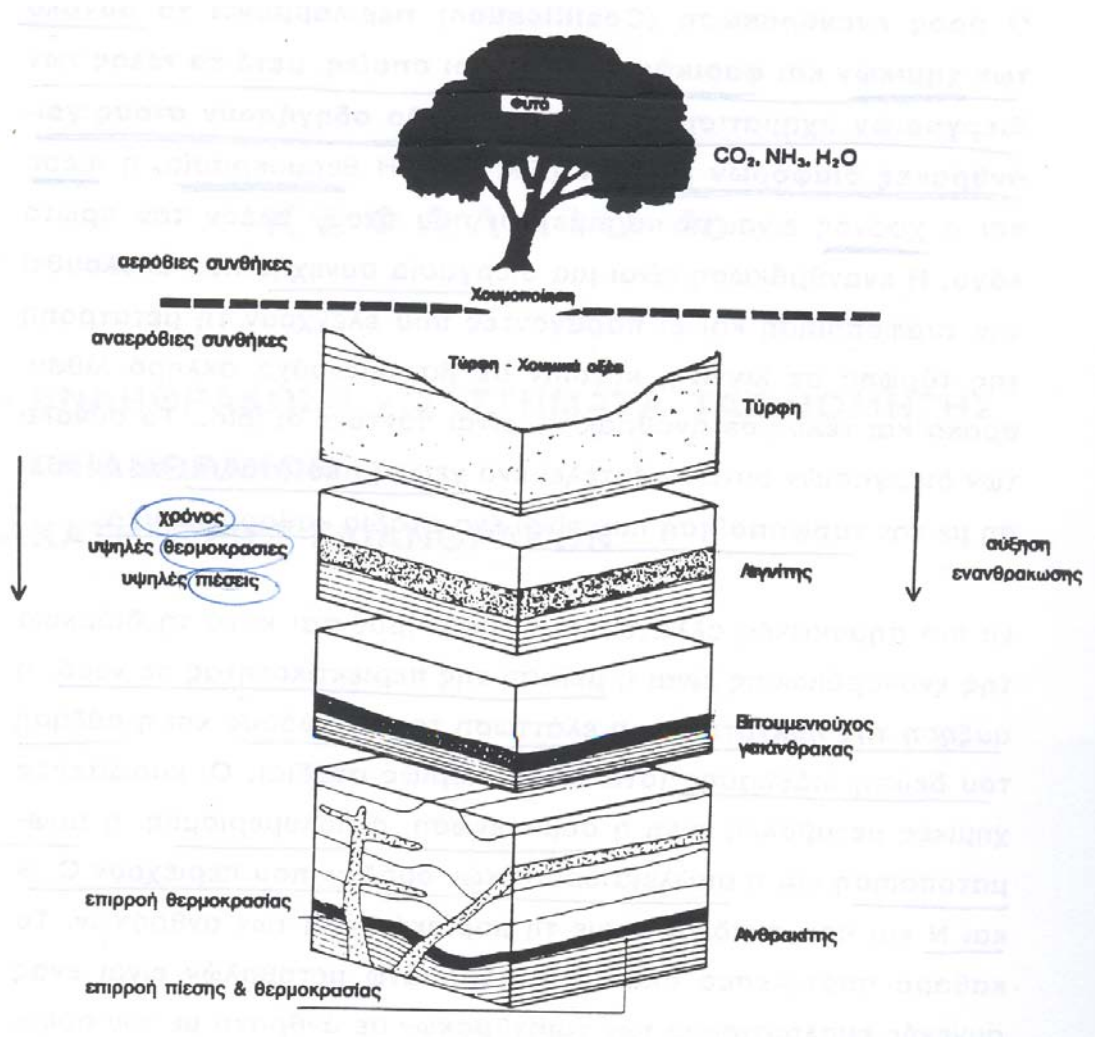
Η διαδικασία της τυρφοποίησης είναι καθαρά βιοχημική και αποτελείται από τα εξής δύο στάδια: [11]

1) το πρώτο στάδιο χαρακτηρίζεται από γρήγορη οξείδωση στην επιφάνεια ή αμέσως κάτω από αυτήν.

2) το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από βραδύτερες μεταβολές κάτω από αναγωγικές συνθήκες.

Ο βαθμός της αποσύνθεσης και χουμοποίησης του νεκρού φυτικού υλικού είναι συνάρτηση του ρυθμού της οξειδωσης. Το συσσωρευμένο φυτικό υλικό αποτελείται από ιστούς των οποίων τα κυριότερα δομικά συστατικά είναι η κυτταρίνη και η λιγνίνη. Σε αυτά συναντάμε και πρωτεΐνες, αζωτούχες ενώσεις, έλαια, κηρούς, ρητίνες και τανίνη. Η ταχύτητα της καταβύθισης, το ύψος του στρώματος του νερού και το κλίμα ελέγχουν την διάρκεια και τις συνθήκες της πρώτης φάσης, καθώς επίσης και την σύσταση της οργανικής ύλης που είναι διαθέσιμη για τις επακόλουθες διεργασίες ενανθράκωσης.

Η ενανθράκωση (coalification ή carbonification) [11] είναι μία συνεχής διαδικασία η οποία ακολουθεί την τυρφοποίηση και είναι κατά βάθος γεωχημική. Περιλαμβάνει δε ένα σύνολο φυσικοχημικών αλλαγών που οδηγούν στον σχηματισμό γαιανθράκων διαφόρων βαθμών (rank). Οι παράγοντες που ελέγχουν την μετατροπή της τύρφης σε ανθρακίτη εξακολουθούν να είναι οι ίδιοι, ωστόσο τον πρώτο λόγο έχουν πλέον η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος. Οι πιο σημαντικές αλλαγές που παρατηρούνται κατά τη διάρκειά της ενανθράκωσης είναι η μείωση της περιεκτικότητας των γαιανθράκων σε νερό και πτητικά συστατικά, η αύξηση της πυκνότητάς τους, η ελάττωση του πορώδους τους, η αύξηση της θερμαντικής τους ικανότητας ή θερμογόνου δύναμης και η αύξηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη που περιέχουν. Κατά την ωρίμανση οι γαιάνθρακες συμπυκνώνονται, πολυμερίζονται, αρωματοποιούνται και χάνουν δραστικές ομάδες που περιέχουν O, S και N και συνδέονται με τη μοριακή δομή τους. Το καθαρό αποτέλεσμα όλων των παραπάνω μεταβολών είναι ένας συνεχής εμπλουτισμός των γαιανθράκων σε άνθρακα. Στο σχήμα 1.1 ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας χουμοποίησης-τυρφοποίησης και ενανθράκωσης του νεκρού φυτικού υλικού.



Σχήμα 1.1: Η διαδικασία της τυρφοποίησης και ενανθράκωσης του νεκρού φυτικού υλικού (Παπανικολάου, 2003).

1.4 Συστήματα ταξινόμησης γαιανθράκων

Οι γαιάνθρακες είναι ιζήματα με ιδιόμορφη σύσταση (οργανικά συστατικά 'maceral' και ανόργανη ύλη) που διαφοροποιούνται ανάλογα με το περιβάλλον εναπόθεσης και τις φυσικοχημικές διεργασίες που υφίστανται στο πέρασμα του χρόνου. Ο καθορισμός του σταδίου ενανθράκωσής τους απαιτεί ακριβή γνώση των διεργασιών αυτών και των μεταβολών που αυτές προκαλούν. Η ταξινόμησή τους μόνο με βάση τον λόγο πτητικών συστατικών προς το μόνιμο άνθρακα δεν μπορεί να εφαρμοστεί για ολόκληρη τη σειρά των γαιανθράκων επειδή η διαδικασία της ενανθράκωσης δεν είναι σταθερή και ομοιόμορφη. Για αυτόν τον λόγο πρέπει να λαμβάνονται υπόψη

περισσότερες από μία παραμέτρους όπως η ανακλαστικότητα, η θερμαντική ικανότητα και άλλες. Ο συνδυασμός τους μπορεί να δώσει την πλέον αξιόπιστη σειρά ταξινόμησης. [11]

1.5 Κατηγορίες γαιανθράκων

Όπως αναφέρθηκε η ωρίμανση των γαιανθράκων τους διακρίνει σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: τύρφη, λιγνίτης, λιθάνθρακας και ανθρακίτης. [11]

α) Τύρφη

Η τύρφη είναι ο νεότερος σε ηλικία γαιάνθρακας και κατά συνέπεια εκείνος με τον χαμηλότερο βαθμό ενανθράκωσης που απαντάται στη φύση. Είναι προϊόν αποσύνθεσης των φυτών και ο σχηματισμός της τοποθετείται στο Τεταρτογενές. Συναντάται σε ευνοϊκά για την ανάπτυξη βλάστησης κλίματα και όπου υπάρχουν λιμνάζοντα νερά. Λόγω του υψηλού πορώδους έχει υψηλό ποσοστό υγρασίας που υπερβαίνει το 90%. Ανάλογα με τη γεωγραφική θέση σχηματισμού της, οι τυρφώνες διακρίνονται σε:

- Τυρφώνες παραλίμνιους, έλους ή βάλτου.
- Τυρφώνες παράκτιους.
- Τυρφώνες δέλτα ποταμών.
- Τυρφώνες λιμνοθάλασσας ή κλειστών θαλασσίων κόλπων κ.ά.

Στην Ελλάδα απαντούν κατά κανόνα τύρφεις λιμνοτελματικού τύπου. Το Ι.Γ.Μ.Ε. έχει εντοπίσει σημαντικά κοιτάσματα τύρφης στους Φιλίππους Καβάλας, στην Έδεσσα, στην Πρέβεζα, στην λίμνη Χειματίτιδας Πτολεμαΐδας και τον Πύργο.

β) Λιγνίτης

Οι λιγνίτες ανήκουν στους γαιάνθρακες με μικρό σχετικά βαθμό ενανθράκωσης. Στον όρο αυτό δεν αποδίδονται πάντα από όλους τους επιστήμονες οι ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι ίδιοι οι λιγνίτες εξάλλου ποικίλλουν από κοίτασμα σε κοίτασμα και οι ποιοτικές αποκλίσεις θεωρούνται φυσιολογικές ακόμα και μέσα στο ίδιο το κοίτασμα. Οι λιγνίτες διακρίνονται στους μαλακούς (γαιώδεις) και στους σκληρούς (συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς). Οι μεν πρώτοι έχουν χρώμα σκούρο καστανό έως καστανόμαυρο, αποσαθρώνονται εύκολα, είναι λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Συχνά διακρίνονται σε αυτούς φυτικά λείψανα και ανόργανη ύλη (χαλαζία, ασβεστίτης, γύψος, άστριοι, μαρμαρυγία κ.α.). Οι σκληροί λιγνίτες έχουν συναφείς χρωματισμούς, είναι συμπαγείς και σπάνια παρατηρούνται σε αυτούς φυτικά υπολείμματα ή κάποια στρώση. Στην Ελλάδα, υπάρχουν σημαντικότερα αποθέματα ενός άλλου τύπου λιγνίτη γνωστού ως ξυλίτης. Ο ξυλώδης τύπος αποτελείται κατά πλειοψηφία από συστατικά δέντρων (κορμοί, κλαδιά, ρίζες, φύλλα) και μερικές φορές φέρει ποσότητες ανόργανης ύλης. Ο ξυλίτης είναι σκληρός, συχνά ινώδης και για την κοπή του χρησιμοποιείται πριόνι. Τα λιγνιτικά αποθέματα της Ελλάδος εντοπίζονται στην Μεγαλόπολη, Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Φλώρινα, Κομνηνά, Κοζάνη, Ελασσόνα, Δράμα.

γ) Λιθάνθρακας

Οι λιθάνθρακες ανήκουν στους γαιάνθρακες με υψηλό βαθμό ενανθράκωσης. Είναι σημαντικοί λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε άνθρακα, της μεγάλης θερμαντικής ικανότητας και των αποθεμάτων τους σε παγκόσμιο επίπεδο. Απαντώνται στα στρώματα του Λιθανθρακοφόρου και του Περμίου. Στην Ελλάδα υπάρχουν μικρές εμφανίσεις φακοειδών στρωμάτων λιθάνθρακα που δεν αξιολογούνται ως κοιτάσματα (Χίος, Μονεμβασία Λακωνίας και Κεντρική Εύβοια). Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε πτητικά συστατικά διακρίνονται σε φλογάνθρακες, αεριοφλογάνθρακες, αεριάνθρακες (γερμανική ορολογία) ή βιτουμενιούχους γαιάνθρακες υψηλής, μέσης και χαμηλής περιεκτικότητας σε αυτά και ημιανθρακίτης (αμερικάνικη ορολογία).

δ) Ανθρακίτης

Οι ανθρακίτες σχηματίζονται κατά το τελευταίο στάδιο της ενανθράκωσης και έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό σε άνθρακα (περίπου 90 – 95 %) μετά τον γραφίτη και το διαμάντι. Μοιάζουν με τους λιθάνθρακες και δύσκολα διαχωρίζονται μακροσκοπικά από αυτούς.

1.6 Ανθρακοπετρογραφική ανάλυση

Οι αναλυτικές διαδικασίες της ανθρακοπετρογραφικής μελέτης ενός γαιάνθρακα διακρίνονται σε δύο είδη: τις μακροσκοπικές και τις μικροσκοπικές. [11]

α) Παρατηρώντας μακροσκοπικά ένα δείγμα γαιάνθρακα, εντοπίζονται ταινίες πάχους 5 mm ή περισσότερο, οι οποίες καλούνται λιθότυποι. Κάθε λιθότυπική ομάδα διαχωρίζεται ανάλογα με i) τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της (χρώμα, στιλπνότητα, φωτεινότητα, θραυσμός, εγκλείσματα), ii) την προέλευση - γένεση (χουμική-σαπροπηλική) και iii) τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά του γαιάνθρακα (μεταποιητικές διεργασίες, βιομηχανικές εφαρμογές). Οι τέσσερις λιθότυπικές ομάδες είναι:

- ο θεμελιώδης λιγνίτης, matrix coal
- ο ξυλιτικός λιγνίτης, xylitic coal
- ο φουζιτικός λιγνίτης, fusitic coal
- και ο πλούσιος σε ανόργανα συστατικά λιγνίτης, mineral coal.

β) Με την μικροσκοπική παρατήρηση ταυτοποιήθηκαν τα Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (Ο.Δ.Π.Σ.) των γαιανθράκων που ορίζονται διεθνώς και ως 'macerals'. Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής τους και τις μεταξύ τους σχέσεις, τα 'macerals' επηρεάζουν τις οπτικές, χημικές, φυσικές και τεχνολογικές ιδιότητες (εξανθράκωση, καύση, εξαέρωση, υδρογόνωση – υγροποίηση, πυρόλυση) των γαιανθράκων.

Τα 'macerals' κατανέμονται στις τρεις κύριες ομάδες:

- ομάδα βιτρινίτη / χουμινίτη
- ομάδα λειπτινίτη
- ομάδα ινερτινίτη.

1.7 Χρήσεις γαιανθράκων

Οι κατεργασίες που υφίστανται οι γαιάνθρακες για την παραγωγή πρώτων υλών και ενέργειας είναι οι ακόλουθες[11]: :

- Αεριοποίηση
- Υγροποίηση
- Απανθράκωση

Οι παραπάνω διεργασίες δίνουν διάφορα χρήσιμα προϊόντα: αρωματικό αργό πετρέλαιο, κωκ, μίγμα βαρέων υγρών υδρογονανθράκων ή πίσσα, μίγμα αέριων υδρογονανθράκων και μπρικήττες. Τα προϊόντα αυτά ανήκουν στις εξωηλεκτρικές χρήσεις των γαιανθράκων, έναν όρο που περιλαμβάνει πλείστες εφαρμογές.

Ως γνωστόν, μία από τις πιο κοινές και διαδεδομένες χρήσεις των γαιανθράκων, ιδιαίτερα στην Ελλάδα, είναι η καύση τους στους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς της χώρας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε αυτούς τους σταθμούς καταλήγουν οι «υψηλής αξίας» λιγνίτες που πληρούν τις ελάχιστες απαιτούμενες προδιαγραφές, δηλαδή μία ικανοποιητική θερμαντική ικανότητα (θερμογόνο δύναμη) και μία μικρή περιεκτικότητα σε ανόργανα ορυκτά (τέφρα). Τι γίνεται όμως με τους «χαμηλής αξίας» λιγνίτες που κρίνονται ως ακατάλληλοι για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος; Την απάντηση σε αυτό το ερώτημα έρχεται να δώσει ο όρος εξωηλεκτρικές χρήσεις. Μάλιστα, όπως εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς, οι εξωηλεκτρικές εφαρμογές των γαιανθράκων διαδραματίζουν τελικά έναν πολύ σπουδαίο ρόλο στην σύγχρονη πραγματικότητα. Αρκεί να αναλογιστεί κανείς τον μερίδιό τους στην προστασία του περιβάλλοντος (παραγωγή φίλτρων ενεργού άνθρακα, καθαρισμός υδάτων κ.λ.π.) και όχι μόνο. Έτσι λοιπόν, ακόμα και εκείνοι οι λιγνίτες που χαρακτηρίζονται από μικρή θερμογόνο δύναμη μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τέτοιο τρόπο και να καταταχθούν τελικά στο ίδιο επίπεδο με τους θεωρητικά «καλύτερους» λιγνίτες. Ακολουθεί σχηματική παράσταση των κυριότερων εφαρμογών των γαιανθράκων και μία σύντομη αναφορά των εξωηλεκτρικών τους χρήσεων. [8]



- Μεταλλουργία (καύσιμη ύλη στις υψικαμίνους και τους θερμοκλιβάνους, αναγωγικό μέσο, σιλλίπασμα)
- Καύσιμα (υγροί και αέριοι υδρογονάνθρακες)
- Χημική βιομηχανία (λιπάσματα, πλαστικά, πολυμερή, χρώματα, διαλύτες)
- Βιομηχανία υλικών υψηλής τεχνολογίας (ανθρακονήματα, καρβίδια του πυριτίου)
- Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων
- Φαρμακοβιομηχανία
- Προσρόφηση τοξικών αερίων / μετάλλων
- Βιολογικοί καθαρισμοί
- Πολφοί γεωτρήσεων
- Εδαφοβελτιωτικά

1.8 Ελληνικοί λιγνίτες

1.8.1 Γενικά

Κατάλληλες συνθήκες για το σχηματισμό λιγνιτών στον Ελλαδικό χώρο συνέρεαν κατά περιόδους και κατά περιοχές από τις αρχές του Καινοζωικού αιώνα μέχρι τους πρόσφατους γεωλογικούς χρόνους. Η κύρια φάση λιγνιτογένεσης συμπίπτει με τη Νεοτριτογενή και τη Τεταρτογενή γεωλογική περίοδο.

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα λιγνίτη αναπτύχθηκαν στις αβαθείς λίμνες και τα έλη κλειστών ενδοηπειρωτικών λεκανών. Ειδικότερα οι λιγνίτες Πτολεμαΐδας, εντοπίζονται μέσα σε τριτογενή κυρίως λιμναία ή ποτάμια ιζήματα, που στο μεγαλύτερο ποσοστό τους αποτελούνται από μάργες και αργίλους [1].

Η λιγνιτοφόρα λεκάνη της Πτολεμαΐδας αποτελεί τμήμα μιας ευρύτερης τεκτονικής τάφρου, που αρχίζει Β-ΒΔ από την περιοχή των πρώην Ελληνο-Γιουγκοσλαβικών συνόρων και συνεχίζεται Ν-ΝΑ πέρα από τη κωμόπολη της Ελασσόνας. Στη λεκάνη αυτή είναι συγκεντρωμένο το μεγαλύτερο λιγνιτικό δυναμικό της Ελλάδας.

Τα λιγνιτικά κοιτάσματα κατανέμονται σε τρεις επιμέρους περιοχές που συνιστούν την ευρύτερη λιγνιτοφόρο λεκάνη:

- Λεκάνη Φλώρινας – Αμυνταίου,
- Λεκάνη Πτολεμαΐδας – Κοζάνης,
- Λεκάνη Κοζάνης - Σερβίων – Ελασσόνας.

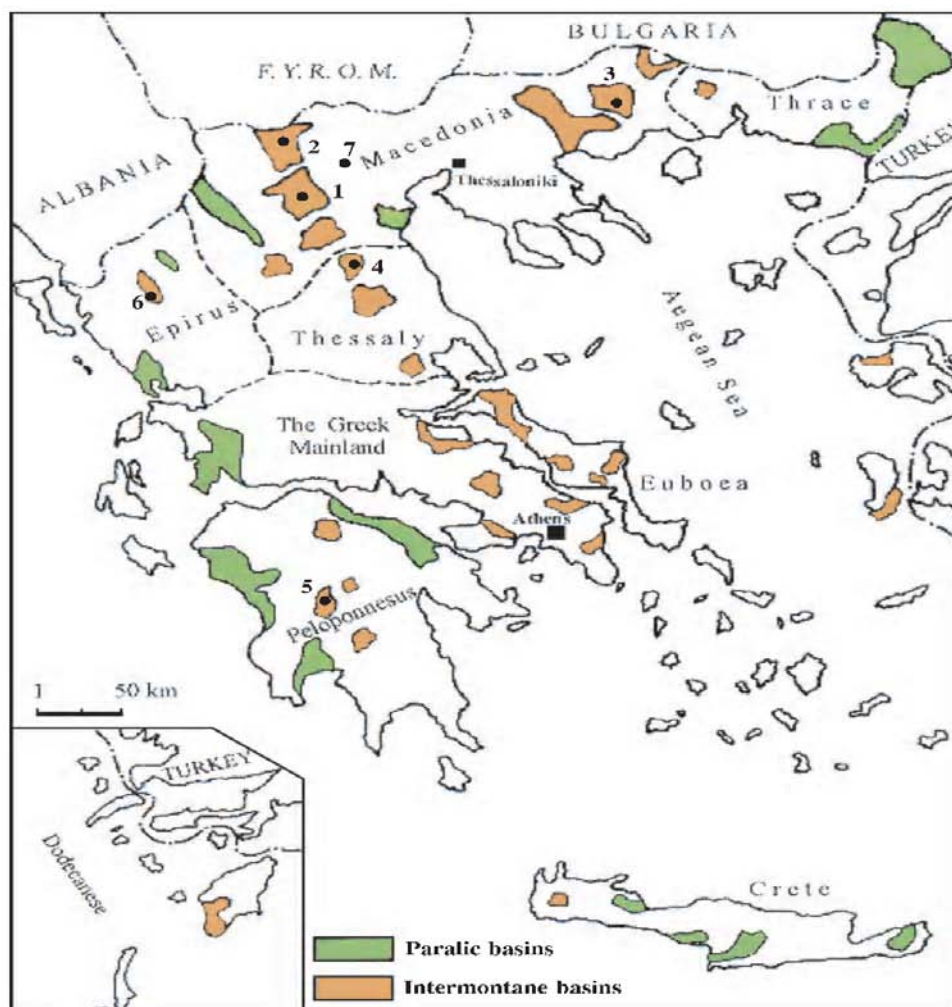
Ο κύριος όγκος των κοιτασμάτων είναι συγκεντρωμένος στην περιοχή Πτολεμαΐδας –Κοζάνης[2]

Η μέση τιμή της τέφρας επί ξηρού για τους Ελληνικούς λιγνίτες κυμάνθηκε στις αρχές του 1990 από 20,1 έως 30,8% στα ορυχεία (Ανάργυροι, Κομανός, Καρδιά, Νότιο Πεδίο) του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου [7] .

1.8.2 Λιγνιτοφόρα αποθέματα

Τα βεβαιωμένα γεωλογικά αποθέματα του Ελληνικού χώρου ξεπερνούν τους 6,75 δισεκατομμύρια τόνους. Τα απολήψιμα αποθέματα, με υπαίθρια εκμετάλλευση και με τα σημερινά τεχνολογικά και οικονομικά δεδομένα, υπερβαίνουν τα 2,7 δισεκατομμύρια τόνους, ποσότητα που αντιστοιχεί με περίπου 390 εκατομμύρια τόνους πετρελαίου [2].

Είναι πολύ πιθανό ότι με τη συνέχιση των κοιτασματολογικών ερευνών τα παραπάνω αποθέματα θα αυξηθούν χωρίς όμως να αναμένονται οι θεαματικές αυξήσεις του παρελθόντος.



Σχήμα 1.2: Αποθέματα Λιγνίτη στη Ελλάδα. Βασικές πηγές Λιγνίτη: (1)Πτολεμαΐδα, (2)Φλώρινα, (3)Δράμα, (4)Ελασσόνα, (5)Μεγαλούπολη, (6)Ιωάννινα, (7)Κοριννά (ΡΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ et. Al 2000)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

2.1 Γενικά

Οι λιγνιτικές τέφρες είναι στερεά κατάλοιπα τα οποία παράγονται από την καύση των λιγνιτών στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς και διακρίνονται στην ιπτάμενη και στην υγρή τέφρα ή τέφρα δαπέδου.

Η ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) είναι ένα λεπτόκοκκο, χαλαρό υλικό το οποίο παράγεται από την καύση κονιοποιημένου καυσίμου στις εστίες καύσης και κατακρατείται στους αποκονιστές των απαερίων των μονάδων καύσης. Η (Ι.Τ.) προέρχεται από τα ανόργανα συστατικά και τις οργανικές ενώσεις του λιγνιτικού καυσίμου. Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) αποτελούνται από:

- ορυκτά,
- άμορφες φάσεις,
- νεοσχηματισθείσες κρυσταλλικές φάσεις,
- άκαυστο λιγνίτη.

Το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων των Ι.Τ. που προέρχονται από την περιοχή της Πτολεμαΐδας είναι μικρότερο των 63μm [9]. Οι ιπτάμενες τέφρες ανάλογα με τη σύσταση τους έχουν ιδιότητες από τις οποίες εξαρτώνται τόσο οι δυνατότητες αξιοποίησής τους, όσο και αλληλεπιδράσεις με περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Η υγρή τέφρα (Υ.Τ.) ή τέφρα δαπέδου αποτελείται από χονδρόκοκκα ορυκτά που συνοδεύουν το λιγνιτικό καύσιμο, τετηγμένες φάσεις (σκουριά) που σχηματίζονται κατά την καύση, καθώς επίσης και από κόκκους λιγνίτη που δεν κάηκαν. Η (Υ.Τ.) κατακρημνίζεται στη σχάρα της εστίας καύσης του λέβητα.

Η ορυκτολογική και χημική σύσταση των λιγνιτικών τεφρών, εξαρτάται από τη σύσταση και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Πολλές φορές όμως ιπτάμενες τέφρες που παράγονται από το ίδιο καύσιμο και έχουν παρόμοια χημική σύσταση, δύναται να έχουν διαφορετική ορυκτολογική σύσταση. Αυτό συμβαίνει επειδή η χρησιμοποιούμενη τεχνολογία καύσης μπορεί να

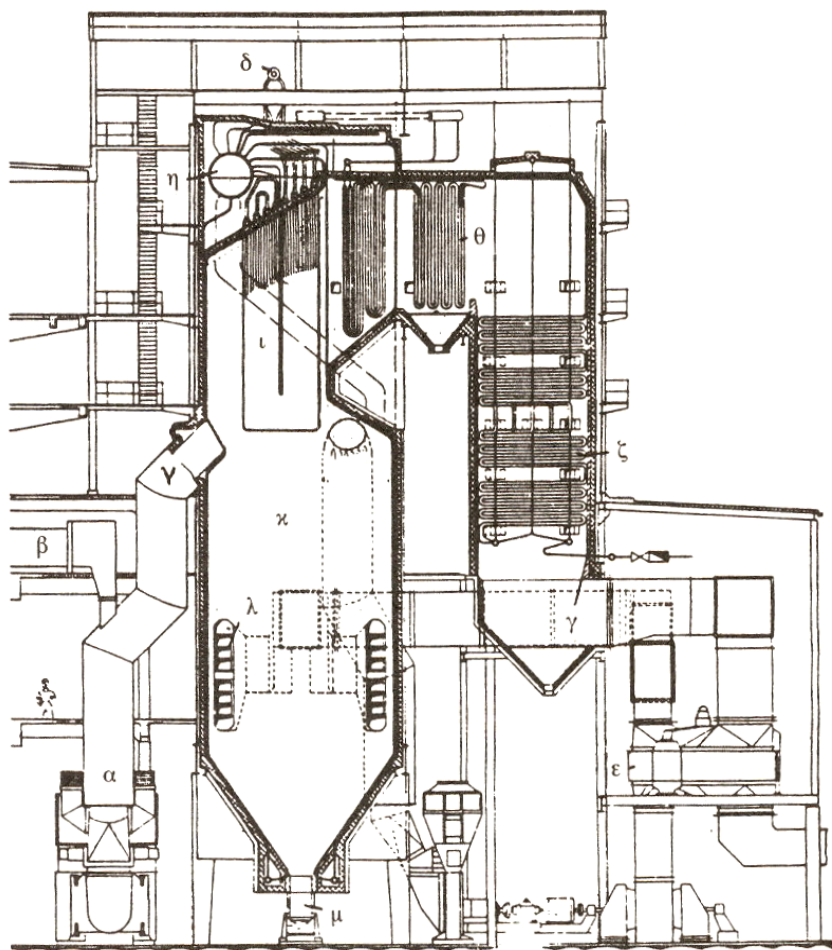
είναι διαφορετική. Από τη διαδικασία καύσης που χρησιμοποιείται εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού σε σχέση με το υαλώδες.

2.2 Τεχνολογία καύσης λιγνίτη και σχηματισμός τέφρας

Η τεχνολογία καύσης του λιγνίτη που εφαρμόζεται στους Ελληνικούς ΑΗΣ παρουσιάζεται στη συνέχεια. Ο λιγνίτης οδηγείται σε μονάδες για την παραγωγή ατμού. Οι χρησιμοποιούμενες μονάδες για την παραγωγή ατμού στους ΑΗΣ του ΛΚΠ-Α είναι τύπου εξαναγκασμένης ροής, συνεχούς ανακυκλοφορίας με εφαιπτομενική καύση κονιοποιημένου καυσίμου. Η καύση περιλαμβάνει:

1. την ανάμειξη λιγνίτη με ρεύμα αέρα,
2. την εισαγωγή τους με ειδικούς καυστήρες στον θάλαμο καύσης και
3. τη δημιουργία τυρβώδους ροής για τη γρήγορη και πλήρη καύση των κόκκων.

Το καύσιμο οδηγείται με ταινιόδρομους στο σιλό των μύλων, από εκεί στους τροφοδότες και καταλήγει στους μύλους όπου και γίνεται η άλεση. Το καύσιμο μετά την έξοδο από του μύλους και την άλεση του έχει μια κοκκομετρία κάτω από 75μm (200mesh). Ο λιγνίτης σε μορφή σκόνης οδηγείται στη συνέχεια για καύση σε καυστήρες οι οποίοι θερμαίνουν τους ατμολέβητες για ατμοποίηση του νερού όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Σχηματική διάταξη Ατμοπαραγωγού (ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ Ν., 1991)

- α. Μύλος κονιοποίησης καυσίμου
- β. Σύστημα προσαγωγής καυσίμου
- γ. Οχετός θερμών καυσαερίων
- δ. Έξοδος υπέρθερμου ατμού
- ε. Προθερμαντήρας αέρα
- ζ. Προθερμαντήρας νερού
- η. Τύμπανο
- θ. Υπερθερμαντήρας ατμού (επαφής μεταφοράς)
- ι. Υπερθερμαντήρας ατμού ακτινοβολίας
- κ. Θάλαμος καύσης
- λ. Καυστήρας
- μ. Σύστημα απαγωγής κατάλοιπων καύσης

Κατά την διάρκεια της καύσης λαμβάνει χώρα καύση οργανικών συστατικών του καυσίμου, διάσπαση ορυκτών, δημιουργία νέων φάσεων και τήξη ορισμένων περιεχόμενων στο λιγνίτη ορυκτών συστατικών.

Η μεταβολή της επιφάνειας των κόκκων του καυσίμου επιτρέπει στα τηγμένα ορυκτά συστατικά τα οποία διαβρέχουν την επιφάνεια του καυσίμου να συνενώνονται μεταξύ τους και να δημιουργούν σωματίδια τέφρας των οποίων το μέγεθος συνεχώς αυξάνεται.

Όταν η καύση πλησιάζει στο τελικό της στάδιο, τα τεμαχίδια του καυσίμου εμφανίζουν την τάση να θρυμματίζονται, πράγμα που οφείλεται στην ανάφλεξη καυσίμων συστατικών τα οποία υπάρχουν στο εσωτερικό των τεμαχιδίων.

Τα παραγόμενα σωματίδια, συνήθως σφαιρικά, υπόκεινται στη συνέχεια σε άλλες διαδικασίες όπως:

- αύξηση μεγέθους (λόγω συσσωμάτωσης) με άλλα σωματίδια,
- συμπύκνωση στην επιφάνεια κόκκων της τέφρας εξαριωθέντων συστατικών,
- διόγκωση κόκκων εξαιτίας ελευθέρωσης αερίων από το εσωτερικό ή επιφανειακές αντιδράσεις με εξαριωθέντα συστατικά και
- διαδικασία που συνδυάζει τα προαναφερόμενα (συσσωμάτωση, επιφανειακή συμπύκνωση, χημική αντίδραση) [6]

Ο μηχανισμός αυτός εξηγεί την κατανομή μεγέθους κόκκων Ι.Τ. σε μεγαλύτερες διαστάσεις σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των ορυκτολογικών συστατικών που περιέχονται στο καύσιμο.

Τα ανόργανα συστατικά του άνθρακα υποβάλλονται σε σύνθετες χημικές και φυσικές μετατροπές κατά τη διάρκεια της καύσης και αεριοποίησης, οι οποίες επίσης οδηγούν σε σχηματισμό τέφρας .

2.3 Ιδιότητες ιπτάμενων τεφρών

α) Ειδική Επιφάνεια – Πυκνότητα

Οι Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες έχουν μία κατανομή κόκκων που βρίσκονται συνήθως στη περιοχή 0,2 έως 200μm με τους περισσότερους κόκκους συνήθως πάνω από 1 μm. Η ειδική επιφάνεια των τεφρών εκφρασμένη σαν λεπτότητα Blaine κυμαίνεται από 2500 έως 5500 cm²/g. Ως προς την πυκνότητα, οι τέφρες κυμαίνονται από 2,13 - 2,66 g/cm³ [13]

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία η λεπτότητα των ιπτάμενων τεφρών διαμορφώνεται από το μέγεθος και το είδος των σωματιδίων ως εξής. Τα σπογγώδη σωματίδια δημιουργούνται από ταυτόχρονη τήξη διαφόρων ορυκτών ενώ τα πολύ μικρού μεγέθους σωματίδια της Ι.Τ. είναι κυρίως σφαιρικά και αποτελούνται από καθαρό γυαλί. Τα σπογγώδη είναι τα μεγαλύτερα και με τη μικρότερη ειδική επιφάνεια ενώ οι καθαρές υάλινες σφαίρες είναι μικρότερες και έχουν τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια .

Το 55 - 65% του αριθμού των σωματιδίων έχουν διάμετρο μικρότερη από 3μm, αυτά όμως στο συνολικό βάρος συμμετέχουν λιγότερο από 10%. Ο περισσότερος άκαυστος άνθρακας βρίσκεται στο κλάσμα το οποίο είναι μεγαλύτερο των 45μm. Όταν όμως πρόκειται για τέφρες προερχόμενες από βιτουμινούχους άνθρακες το μέγεθος των σωματιδίων που αποτελείται από άκαυστο άνθρακα κυμαίνεται μεταξύ 7 και 12μm, το οποίο είναι μικρότερο από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων της Ι.Τ., αυτό οδηγεί στην αύξηση της ειδικής επιφανείας.

Για τις ελληνικές ιπτάμενες τέφρες τα δεδομένα διαφοροποιούνται. Συγκεκριμένα η Ι.Τ. Πτολεμαΐδας έχει μια ειδική επιφάνεια 5000-6000 cm²/g και μια κοκκομετρία R₉₀=10,5% και R₂₀₀=3% [13] .

β) Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος των ιπταμένων τεφρών παγκοσμίως, που προκύπτουν από την καύση του λιγνίτη ποικίλει, εξαρτάται από το ειδικό βάρος των κενοσφαιρών, το οποίο είναι περίπου 1 g/cm³, ενώ των υπολοίπων σφαιρικών (χρώματος καφέ-μαύρου) είναι περίπου 4,8 g/cm³ και περιέχουν το 50 με 95% του ολικού σιδήρου της Ι.Τ. Τα σωματίδια του άκαυστου άνθρακα έχουν ένα ειδικό βάρος γύρω στο 1,3 g/cm³. Συνεπώς το ειδικό βάρος των Ι.Τ. εξαρτάται άμεσα από τα ποσοστά συμμετοχής των σωματιδίων αυτών στη σύνθεση της Ι.Τ. [9] .

Για τις Ελληνικές Ι.Τ. τα δεδομένα έχουν ως εξής. Το ειδικό τους βάρος ποικίλει σε τιμές από 1,9 ως 2,6 g/cm³. Η (Ι.Τ.) Μεγαλοπόλεως εμφανίζει ελαφρά μικρότερες τιμές από την (Ι.Τ.) Πτολεμαΐδας.

2.4 Χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας

Οι κυριότερες χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας σε παγκόσμιο επίπεδο σήμερα είναι [4]:

- Στην παραγωγή τσιμέντου, στα τσιμεντοπροϊόντα και στο σκυρόδεμα
- Στην κατασκευή κεραμικών, δομικών στοιχείων
- Στην οδοποιία είτε ως υλικό βάσης ή υπόβασης, είτε ως πρόσθετο υλικό στον ασφαλτοτάπητα
- Στην μεταλλουργία για ανάκτηση μετάλλων
- Στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων
- Στην αποκατάσταση εδαφών
- Στην παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων

2.5 Ιχνοστοιχεία στην Ελληνική τέφρα και την ιπταμένη τέφρα

Το εύρος των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε ppm σε τέφρα που παράγεται από τις λεκάνες Πτολεμαΐδας /Αμυνταίου, Φλωρίνας, Δράμας, Μεγαλόπολης και Ιωαννίνων όπου οι γεωλογικές συνθήκες γένεσης διέφεραν παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Υψηλές συγκεντρώσεις από Cr και Ni κυμαίνονται αντίστοιχα από 234 έως 591 ppm και από 229 έως 651 ppm παρουσιάζονται στις τεφρές από την λεκάνη Πτολεμαΐδας/Αμυνταίου. Ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για αυτά τα στοιχεία καταγράφονται στις τεφρές του Μειόκαινου από την λεκάνη του Μοσχοποτάμου [19]. Οι συγκεντρώσεις Cr κυμαίνονται ανάμεσα σε 1863 και 3444 ppm ενώ του Ni κυμαίνονται από 1472 έως 3046 ppm. Οι τιμές αυτές υψηλών συγκεντρώσεων αποδίδονται στην κίνηση των υπογείων νερών από τα περιβάλλοντα πετρώματα περιδοτιτών και σερπεντινινών προς τα κοιτάσματα λιγνίτη, τα οποία έχουν μεγάλες ποσότητες Ni και αποθέματα του ορυκτού χρωμίτη [23,22].

Υψηλές συγκεντρώσεις σε As, Mo, Pb, U, V και Y στις τεφρές λιγνίτη από την Δράμα καταγράφονται στον Πίνακα 2.1. Οι συγκεντρώσεις As κυμαίνονται μεταξύ 102 και 606 ppm, του Mo μεταξύ 47 και 712 ppm, του Pb μεταξύ 50 και 119 ppm, του U μεταξύ 33 και 313 ppm, του V μεταξύ 116 και 737 ppm, του W μεταξύ 26 και 155 ppm και του Y από 28 έως 298 ppm.

Πίνακας 2.1: Εύρος συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε ppm των τεφρών λιγνίτη από τις λεκανοπέδια τις Πτολεμαΐδας/Αμυνταίου, Μεγαλόπολης, Φλώρινας, Δράμας και Ιωαννίνων. (Foskolos et al., 1989; Gentzis et al., 1996, 1997; Pentari, 2002; Sakorafa et al., 1996)

Elements	Ptolemais/ Amynteon	Megalopolis	Florina	Drama	Ioannina
Ag	<4.0	<3.6	<3.4	<5.2	<3.3
As	23.5–1.04	20–30	22–252	102–606	105–225
Au (ppb)	5–68	15–28	11–22	32–46	39–51
Ba	616–852	487–700	192–805	425–132.3	147–740
Cd	<3.3	<1.8	<3.3	<2.1	<3.2
Ce	64–122	87–92	71–244	32–129	35–121
Co	18–35	25–53	15–53	9–25	13–48
Cr	234–591	236–351	84–211	50–290	92–343
Cs	5–8	10–13	0–13	14–41	4–24
Cu	140–220	165–194	68–200	25–110	191–355
Dy	5–8	7–9	4–9	3–10	2–13
Eu	1.2–1.8	1.6–2.1	1.3–5.7	0.5–1.9	1.2–4.1
Hf	2.2–4.2	4.8–5.6	0.4–5.7	1.7–5.7	1.7–6.6
Ho	1.2–1.7	2.0–3.2	2.0–7.8	1.2–7.1	1.3–3.4
La	31–46	50–61	34–124	5–50	21–100
Lu	0.7–1.4	0.9–1.2	0.6–1.9	0.3–1.5	0.5–2.5
Mo	18–29	10–33	38–73	46–712	6–182
Mn	304–1172	319–531	611–2206	168–1273	881–1284
Nd	26–43	39–43	30–64	7–50	11–68
Ni	229–651	215–226	54–198	57–246	155–227
Pb	50–67	56–66	16–128	50–119	31–35
Rb	33–101	121–434	56–181	52–193	34–141
Sb	4.1–5.7	5.2=6.3	0.0–14.0	6.6–30.7	6.9–10.5
Sc	15–24	20–25	12–38	10–22	6–30
Se	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
Sm	5.0–9.4	7.6–9.2	6.1–14.5	3.2–12.0	–
Sr	239–705	239–549	423–485	90–332	843–155
Ta	1.6–1.7	1.8–2.0	2.0–2.8	0.1–1.9	0.6–2.6
Tb	0.7–22	1.3–1.5	0.6–2.6	0.7–5.9	0.8–1.4
Tm	<0.4–0.7	0.6–0.7	<0.3–0.9	0.5–0.9	1.0–1.5
Th	12–17	14–16	10–40	7–27	6–20
U	21–97	12–13	9–19	33–313	9–77
V	267–348	227–282	85–257	116–737	252–327
W	3–7	<2–3	12–37	26–155	<2.6–3
Y	24–26	35–47	23–57	28–298	28–41
Yb	2.4–5.4	3.6–4.4	2.4–16.3	3.0–4.1	2.7–3.8
Zn	57–98	110–185	50–547	50–242	130–151
Zr	143–227	215–231	174–212	93–253	244–276

Στην λιγνιτική λεκάνη των Σερρών που είναι παρακείμενη της λεκάνης της Δράμας έχουν υπερβολικά υψηλές τιμές σε As, Mo, Pb, U, V και W καταγράφονται από [19]. Εδώ επίσης οι συγκεντρώσεις As κυμαίνονται από 856 έως 1131 ppm, του Pb μεταξύ 76 και 548 ppm, του U μεταξύ 98 και 563 ppm, του V 215 και 1900 ppm και του Zn μεταξύ 208 και 2991 ppm. Οι λόγοι για την υψηλή συγκέντρωση σε As, Mo, Pb, Zn είναι η εμφάνιση σουλφιδίων όπως αρσеноπυρίτης μολυβδενίτης και σφαλερίτης στο δυτικό ορεινό όγκο της Ροδόπης.[15]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

3.1. Ορισμός

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της γης, που χαρακτηρίζονται από πυκνότητες μεγαλύτερες των 5 gr/cm^3 (κατά Forstner-Wittmann, 1983) ή έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20 (κατά Mason, 1981). Συνήθως σε αυτά περιλαμβάνονται τα στοιχεία που έχουν ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολώνιο). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως βαρέα μέταλλα εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου, όπως είναι ο Pb, το Ni, ο Hg, το Cd, ο Sn, ο Zn, ο Cu, το Mn και άλλα. Σχετικά με την συχνότητα εμφάνισής τους, ο σίδηρος χαρακτηρίζεται από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στη λιθόσφαιρα. Η πλειονότητα ωστόσο των βαρέων μετάλλων χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και για αυτόν τον λόγο κάποια από αυτά καλούνται και ιχνοστοιχεία. Συγκεκριμένα, τα ιχνοστοιχεία έχουν συγκέντρωση μικρότερη του 0.1 % στη λιθόσφαιρα ή μικρότερη του 1 ppm στο θαλασσινό νερό. Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται οι συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο φλοιό της γης καθώς και ανά γεωλογικό σχηματισμό.[12]

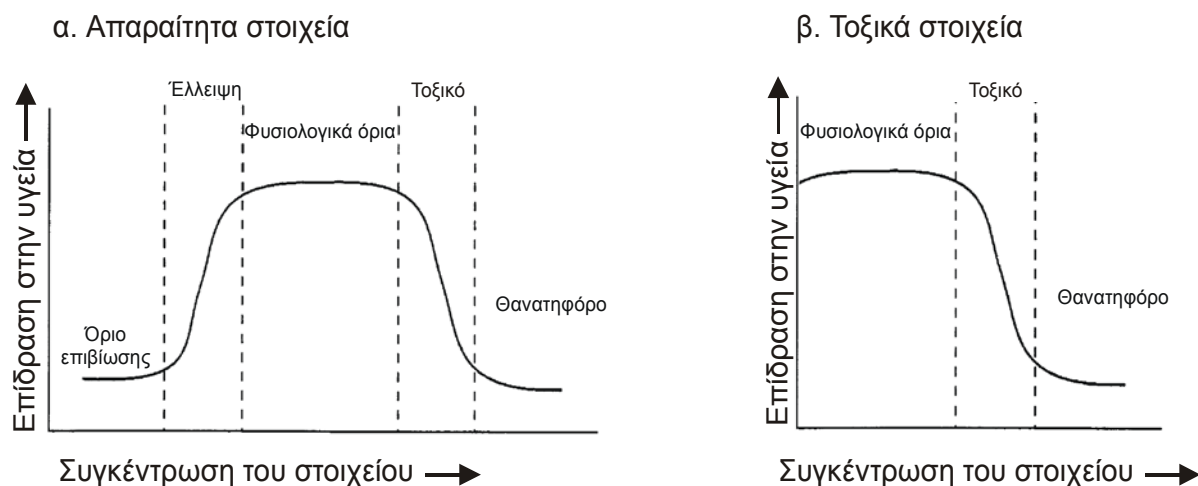
Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο φλοιό της γης καθώς και ανά γεωλογικό σχηματισμό (Alloway, 1995).

	Φλοιός της Γης	Πυριγενή πετρώματα			Ιζηματογενή πετρώματα		
		Υπερ-βασικά*	Βασικά*	Γρανιτικά	Ασβεστό-λιθοι	Ψαμμίτες	Σχιστό-λιθοι*
Ag	0.07	0.06	0.1	0.04	0.12	0.25	0.07
As	1.5	1	1.5	1.5	1	1	13 (1-900)
Au	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.0025
Cd	0.1	0.12	0.13	0.09	0.028	0.05	0.22 (<240)
Co	20	110	35	1	0.1	0.3	19
Cr	100	2980	200	4	11	35	90 (<500)
Cu	50	42	90	13	5.5	30	39 (<300)
Hg	0.05	0.004	0.01	0.08	0.16	0.29	0.18
Mn	950	1040	1500	400	620	460	850
Mo	1.5	0.3	1	2	0.16	0.2	2.6 (<300)
Ni	80	2000	150	0.5	7	9	68 (<300)
Pb	14	14	3	24	5.7	10	23 (<400)
Sb	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.005	1.5
Se	0.05	0.13	0.05	0.05	0.03	0.01	0.5 (<675)
Sn	2.2	0.5	1.5	3.5	0.5	0.5	6
Tl	0.6	0.0005	0.08	1.1	0.14	0.36	1.2
U	2.4	0.03	0.43	4.4	2.2	0.45	3.7 (<1250)
V	160	40	250	72	45	20	130 (<2000)
W	1	0.1	0.36	1.5	0.56	1.6	1.9
Zn	75	58	100	52	20	30	120 (<1000)

*Στα υπερβασικά πετρώματα περιλαμβάνονται οι δουνίτες, οι περιδοτίτες και οι σερπεντινίτες. Στα βασικά ανήκουν οι βασάλτες και στους σχιστόλιθους οι άργιλοι.

3.2. Οφέλη και κίνδυνοι από τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα

Παρά τις χαμηλές τους συγκεντρώσεις τα βαρέα μέταλλα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στους ζώντες οργανισμούς και τα διάφορα οικοσυστήματα, επιδρώντας πότε αρνητικά και πότε θετικά. Στο Σχήμα 3.1 φαίνεται η σχέση ανάμεσα στην επίδραση στην υγεία και στην συγκέντρωση των στοιχείων. Παρεμβαίνοντας στις βιοχημικές - βιολογικές λειτουργίες, συμμετέχουν στις μεταβολικές διεργασίες και επηρεάζουν την φυσιολογία των οργανισμών. Ανάλογα με την χρησιμότητά τους στον άνθρωπο διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα[12,28]. Απαραίτητα θεωρούνται τα βαρέα



Σχήμα 3.1: Η σχέση ανάμεσα στην επίδραση στην υγεία και στην συγκέντρωση των στοιχείων.α. απαραίτητα στοιχεία β. τοξικά στοιχεία.

μέταλλα που ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγιείς ιστούς και δεν προκαλούν διαταραχές ή ασθένειες – παθήσεις, όπως συμβαίνει με τα μη απαραίτητα μέταλλα. Συχνά όμως είναι δύσκολος ο μεταξύ τους διαχωρισμός. Σημειώνεται δε ότι από τα 30 απαραίτητα για την ζωή στοιχεία, τα 17 είναι μέταλλα και τα 4 μεταλλοειδή. Η τοξικότητα των μετάλλων είναι ανεξάρτητη από το αν είναι απαραίτητα ή όχι στους οργανισμούς, αφού όλα τα μέταλλα είναι εν δυνάμει τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις. Υπάρχουν πολύ συγκεκριμένα όρια στις συγκεντρώσεις των μετάλλων/μεταλλοειδών, τα οποία είναι απαραίτητα για την φυσιολογική λειτουργία των οργανισμών. Τόσο η περίσσεια, όσο και η έλλειψη τους από την διατροφή μπορεί να προκαλέσει χρόνιες παθήσεις, ασθένειες ή ακόμα και θάνατο.

Έχουν παρατηρηθεί σχέσεις ανταγωνισμού και συνεργασίας μεταξύ των μετάλλων και μεταλλοειδών όσον αφορά την ταυτόχρονη επίδρασή τους σε ζωντανούς οργανισμούς. Για παράδειγμα, η τοξική επίδραση του As στους ανθρώπους μειώνεται με την παρουσία του «ανταγωνιστικού» στοιχείου Se, ενώ αντίθετα ο Pb αυξάνει την έλλειψη Cu και Ca που ήδη υφίσταται σε ένα οργανισμό [28].

3.3 Τοξικές απορροές

Οι βιομηχανικές εκροές ρυπαίνουν τα υπάρχον υδάτινο περιβάλλον επιβαρύνοντας τελικά τον κύκλο του νερού με βαρέα μέταλλα. Τα μέταλλα τα οποία μεταφέρονται σε κάποιο ιζηματογενές περιβάλλον εν διαλύσει ή υφίστανται με την μορφή αιωρούμενων ιζημάτων (ανόργανων και οργανικών) είναι βιοδιαθέσιμα και εύκολα εισχωρούν στην διατροφική αλυσίδα προτού αποτεθούν στα ιζήματα, ενώ τα υπόλοιπα τα οποία κινούνται σαν ένα ενιαίο στρώμα ή ως μία ενιαία επιφανειακή απόθεση-ίζημα μπορούν, αφού καθαριστούν από υποκείμενους οργανισμούς, να εισχωρήσουν και αυτά με τη σειρά τους στην διατροφική αλυσίδα. Από την στιγμή που θα παρατηρηθεί η απόθεση των βαρέων μετάλλων σε ένα ίζημα, συνήθως ακολουθεί και η ακινητοποίησή τους ανάλογα τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν στα υποκείμενα ιζήματα. Άλλα βαρέα μέταλλα (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) κινητοποιούνται σε κατάλληλα επίπεδα οξειδοαναγωγής και συνθήκες pH ιζηματογενούς περιβάλλοντος, ειδικά παρουσία ιόντων θείου. Η κινητικότητα ή η ακινητοποίηση εξακολουθεί να είναι η ίδια, τόσο μέσα στις ιζηματογενείς ακολουθίες, όσο και στις επιφανειακές αποθέσεις. [28]

Υπάρχουν τρεις κύριες δίοδοι μέσω των οποίων τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα, που προέρχονται από φυσικές πηγές, μπορούν να προσβάλλουν τους ζωντανούς οργανισμούς και τελικά τον ίδιο τον άνθρωπο. Η πρώτη δίοδος είναι μέσω της ατμόσφαιρας άμεσα ή έμμεσα, με την ατμοσφαιρική απόθεση σε εδάφη και νερά. Η δεύτερη δίοδος είναι μέσω του πόσιμου νερού, του νερού που χρησιμοποιείται στο μαγείρεμα και των αρδευτικών νερών για τις διάφορες καλλιέργειες. Η τρίτη δίοδος προέρχεται από τον συνδυασμό ατμόσφαιρας – νερού – εδαφών και είναι η τροφή. [28]

3.4 Δίοδοι, Κύκλοι: Βιοσυσσώρευση και επιπτώσεις στο οικοσύστημα

Τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα ακολουθούν φυσικά περιβαλλοντικά μονοπάτια/δίοδους και κύκλους οικοσυστημάτων που στηρίζουν την ουσία της ζωής: νερό, τροφή και απόθεση αποβλήτων. Σε ένα βαθμό ακολουθούν τους γαλακτικούς κύκλους των απαραίτητων για την ύπαρξη ζωής στοιχείων,

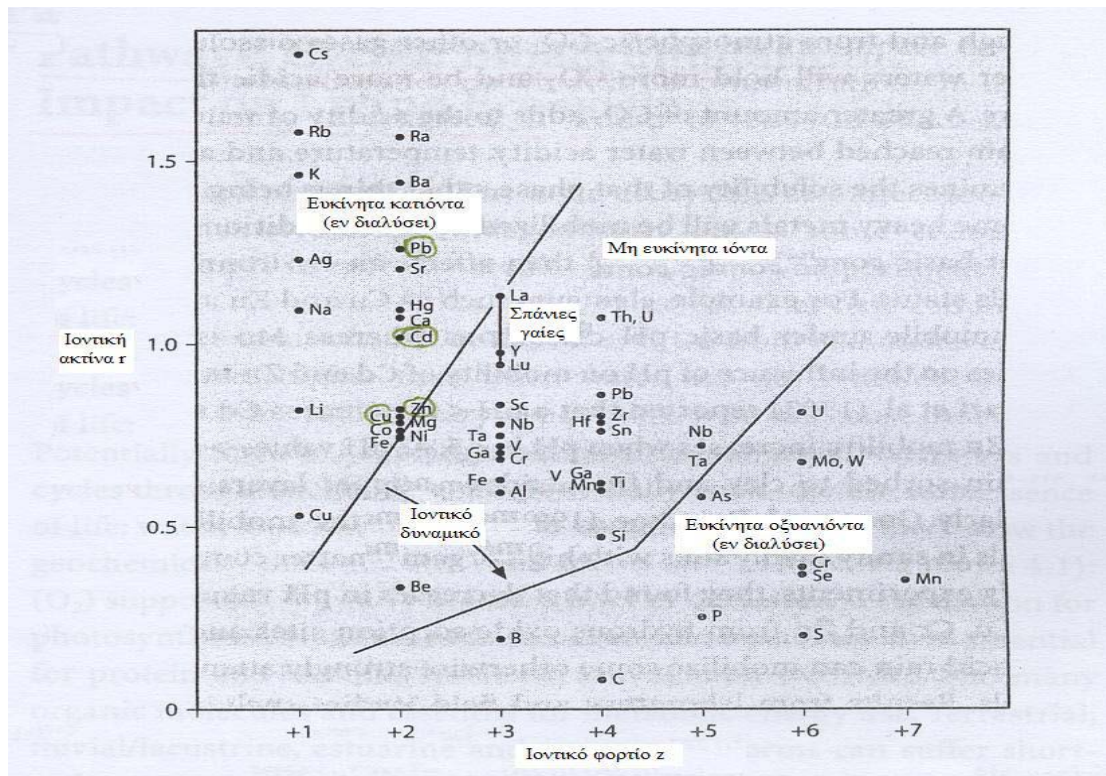
όπως είναι το O_2 που επηρεάζει το αναπνευστικό σύστημα (μεταβολισμό), το CO_2 που είναι η πηγή του άνθρακα για την φωτοσύνθεση, το N_2 που είναι ένα απαραίτητο συστατικό των πρωτεϊνών, το S που συμμετέχει σημαντικά στην σύνθεση πρωτεϊνών και βιταμινών και ο P που εμπεριέχεται σε πολλά οργανικά μόρια και χρησιμεύει στον ενεργειακό μεταβολισμό.

Όλες οι μορφές ζωής επηρεάζονται βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα αν αυτά τα μονοπάτια και οι κύκλοι διαταραχθούν, είτε από φυσικά αίτια είτε από ανθρώπινες δραστηριότητες. Η διαταραχή αυτών των κύκλων μπορεί να οδηγήσει σε κινητικότητα -μεταφορά «ύποπτων» μετάλλων, που θα τα κάνει βιοδιαθέσιμα στην διατροφική αλυσίδα. Μπορεί όμως να τα ακινητοποιήσει εντελώς και να διασφαλίσει την φυσική ακεραιότητά της τροφικής αλυσίδας. Η ακινητοποίηση μπορεί να έχει αρνητική επίδραση, αν παρατηρηθεί έλλειμμα των απαραίτητων βαρέων μετάλλων από τις θρεπτικές ουσίες που συντηρούν τους οργανισμούς στα διάφορα οικοσυστήματα. [28]

3.5 Κινητικότητα των μετάλλων στα υδρογεωλογικά περιβάλλοντα

Η κινητικότητα των μετάλλων στα υδρογεωλογικά περιβάλλοντα εξαρτάται ένα πλήθος παραγόντων, οι σημαντικότεροι εκ των οποίων είναι: ο λόγος στερεού προς υγρού, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής.

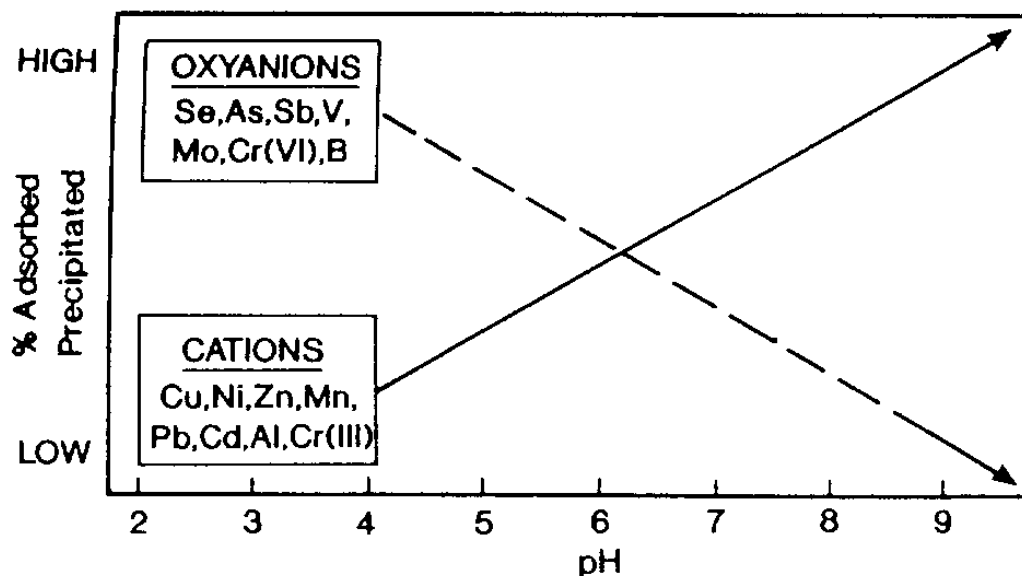
Στα υδρογεωλογικά περιβάλλοντα, κάποια εν δυνάμει τοξικά μέταλλα μετακινούνται/μεταφέρονται εν διαλύσει είτε ως ελεύθερα κατιόντα (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Hg^{+2} , Cr^{+3}) είτε ως ιοντικά σύμπλοκα ($H_2AsO_3^-$, $H_2AsO_4^-$, $Cr_2O_7^{-2}$, $V_4O_9^{-2}$, $HgCl_4^{-2}$). Ο Goldschmidt (1937) απέδωσε την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στις ομοιότητες των ιοντικών φορτίων και στην διαφορά των ιοντικών τους ακτίνων (z/r). Σύμφωνα με το Σχήμα 3.2 που ακολουθεί, τα στοιχεία Pb, Hg, Cd, Cu, Co, Fe και Zn μπορεί να βρεθούν ως διαλυτά κατιόντα σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, ενώ τα βαρέα μέταλλα Mo, As, Cr, Se και V παρουσιάζονται ως ανιονικά σύμπλοκα στις ίδιες συνθήκες (ιζηματογενή περιβάλλοντα). [28]



Σχήμα 3.2: Κινητικότητα των ιχνοστοιχείων στα υδρογεωλογικά περιβάλλοντα, βάσει της σχέσης του ιοντικού φορτίου – ακτίνας (Siegel, 2002).

Σχηματική παράσταση της συμπεριφοράς των στοιχείων των δυο αυτών ομάδων ως προς την διαλυτότητά τους σε σχέση με το pH, φαίνεται στο σχήμα 3.3. [30]

Η διαλυτότητα των στοιχείων της πρώτης ομάδας μειώνεται, καθώς αυξάνεται το pH, κάτι που οφείλεται σε σχηματισμό δυσδιάλυτων υδροξειδίων των μετάλλων και ανθρακικών ενώσεων, αλλά και στην προσρόφηση αυτών των στοιχείων στις κύριες αργιλοπυριτικές φάσεις και τα οξείδια του σιδήρου. Τα στοιχεία της δεύτερης ομάδας παρουσιάζουν αυξημένη διαλυτότητα σε ουδέτερο pH, η οποία μειώνεται, καθώς η τιμή του pH πηγαίνει προς τις ακραίες περιοχές.



Σχήμα 3.3: Σχηματική παρουσίαση της επίδρασης του pH στην διαλυτότητα των ιχνοστοιχείων (van der Sloot, 1991).

Η κατανόηση της χημικής κινητικότητας και της φυσικής μεταφοράς των βαρέων μετάλλων ως αποτέλεσμα ενεργών γεωλογικών διεργασιών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό και την αναγνώριση των πιθανών ζωνών προέλευσης αυτών των μετάλλων. Αντίστοιχα, η γνώση για το πως μπορεί αυτή η κινητικότητα των μετάλλων, κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, να μεταβληθεί από φυσικούς ή ανθρωπογενείς παράγοντες, θα βοηθήσει στον σχεδιασμό προληπτικών - κατασταλτικών μέτρων. [28]

3.6 Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των τοξικών μετάλλων

Διάφοροι Οργανισμοί έχουν ασχοληθεί με τον προσδιορισμό των μέγιστων επιπέδων ρύπανσης για τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα και άλλα ανόργανα – οργανικά συστατικά στο νερό και τις τροφές. Σε αυτούς τους Οργανισμούς περιλαμβάνονται: ο Διεθνής Οργανισμός για την Υγεία (World Health Organization), η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (USA Environmental Protection Agency), ο Παναμερικανικός Οργανισμός Υγείας (Pan American Health Organization) και

η Ευρωπαϊκή Ένωση Υγείας (European Health Union). Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης (Maximum Contaminant Levels, MCLs) έχουν προσδιοριστεί μετά από προσεκτικά εργαστηριακά πειράματα και ιατρικές αναφορές - παρατηρήσεις σχετικά με την απορρόφηση των εν δυνάμει τοξικών μετάλλων, τους δείκτες βιο-συσσώρευσης και τις επιδράσεις τους στην υγεία του ανθρώπου. [28]

Τα MCLs που δημοσιεύονται από τον έναν Οργανισμό δεν συμφωνούν πάντα με αυτά που δημοσιεύονται από τους άλλους, είναι ωστόσο της ίδιας σπουδαιότητας και οι τιμές τους συμβαδίζουν σε γενικές γραμμές. Τα νούμερα στους πίνακες των MCLs μπορούν να αλλάξουν και να αναθεωρηθούν καθώς οι διάφορες επιστημονικές ομάδες, συλλέγουν καινούρια δεδομένα για την συσχέτιση της περίσσειας ή της έλλειψης των μετάλλων με την υγεία ενός οικοσυστήματος.

3.7 Ιχνοστοιχεία που μελετήθηκαν

α) Χρώμιο

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100 ppm. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες. Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III). Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από ανθρώπινες δραστηριότητες. Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς.

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση είναι βιοδιαθέσιμο και ισχυρά τοξικό. Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, γιατί συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του . Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία τους (κυρίως τη νιτροποίηση), ειδικά σήμερα όπου υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. [31]

β) Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος μολύνει τα υδάτινα περιβάλλοντα λόγω της παρουσίας του, σε μεγάλες ποσότητες στα υγρά απόβλητα ή στις εκχυλίσσεις στερεών αποβλήτων βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απόθεση ιζημάτων, μολυσμένων από ψευδάργυρο, σε λεκάνες ιζηματογένεσης. Ο ψευδάργυρος μπορεί επίσης να αυξήσει την οξύτητα των νερών. Μερικοί υδρόβιοι οργανισμοί, που ζουν σε υδάτινα περιβάλλοντα μολυσμένα από ψευδάργυρο, έχουν την δυνατότητα συσσώρευσης του ψευδάργυρου στους οργανισμούς τους.

Όταν τα εδάφη μολύνονται από ψευδάργυρο, οι ζωντανοί οργανισμοί έχουν την δυνατότητα δέσμευσης αυτού του στοιχείου, με συνεπεία την καταστροφή της υγείας τους. Ο αριθμός των οργανισμών που μπορεί να επιβιώσει σε εδάφη με μεγάλες περιεκτικότητες σε ψευδάργυρο είναι περιορισμένος, αυτό έχει σαν συνέπεια την ελάττωση της ύπαρξης ζωής σε περιοχές που έχουν μολυνθεί από αυτό το μέταλλο. Ο ψευδάργυρος , δεδομένου ότι επηρεάζει αρνητικά τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών, έχει την δυνατότητα να διακόψει τη παραγωγή οργανικής ουσίας στα εδάφη, και έτσι τα καθίστα ανίκανα προς καλλιέργεια.[32]

γ) Μαγγάνιο

Ενώσεις μαγγανίου υπάρχουν στο περιβάλλον ως στερεά του εδάφους και ως μόρια στο νερό. Τα μόρια μαγγανίου στον αέρα είναι παρόντα στα μόρια σκόνης τα εγκαθίστανται συνήθως στη γη σε διάστημα μερικών ημερών. Η συγκέντρωση μαγγανίου στον αέρα ενισχύεται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες και μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων. Το μαγγάνιο που προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες μπορεί επίσης να εισαχτεί στα

επιφανειακά, στα υπόγεια νερά καθώς και το νερό λυμάτων. Μέσω της εφαρμογής των φυτοφαρμάκων μαγγανίου, το μαγγάνιο εισαγάγεται στα εδάφη.

Στα ζώα το μαγγάνιο είναι ένα ουσιαστικό συστατικό και είναι ένα από τα ενζυμα που χρησιμοποιείται για το μεταβολισμό των υδατανθράκων. Για μερικά ζώα η δόση μαγγανίου που μπορεί να επιφέρει τον θάνατο είναι αρκετά χαμηλή. Οι ουσίες μαγγανίου μπορούν να προκαλέσουν ένα πλήθος ασθενειών (αγγειακές διαταραχές, πτώση πίεσης του αίματος, αποτυχία ανάπτυξης εμβρύων, ανάπτυξη όγκων και ζημία εγκεφάλου).

Το μαγγάνιο μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα τοξικότητας στα εδάφη. Στα φυτά τα ιόντα μαγγανίου μεταφέρονται στα φύλλα μέσω του εδάφους. [32]

3.8 Όξινη βροχή

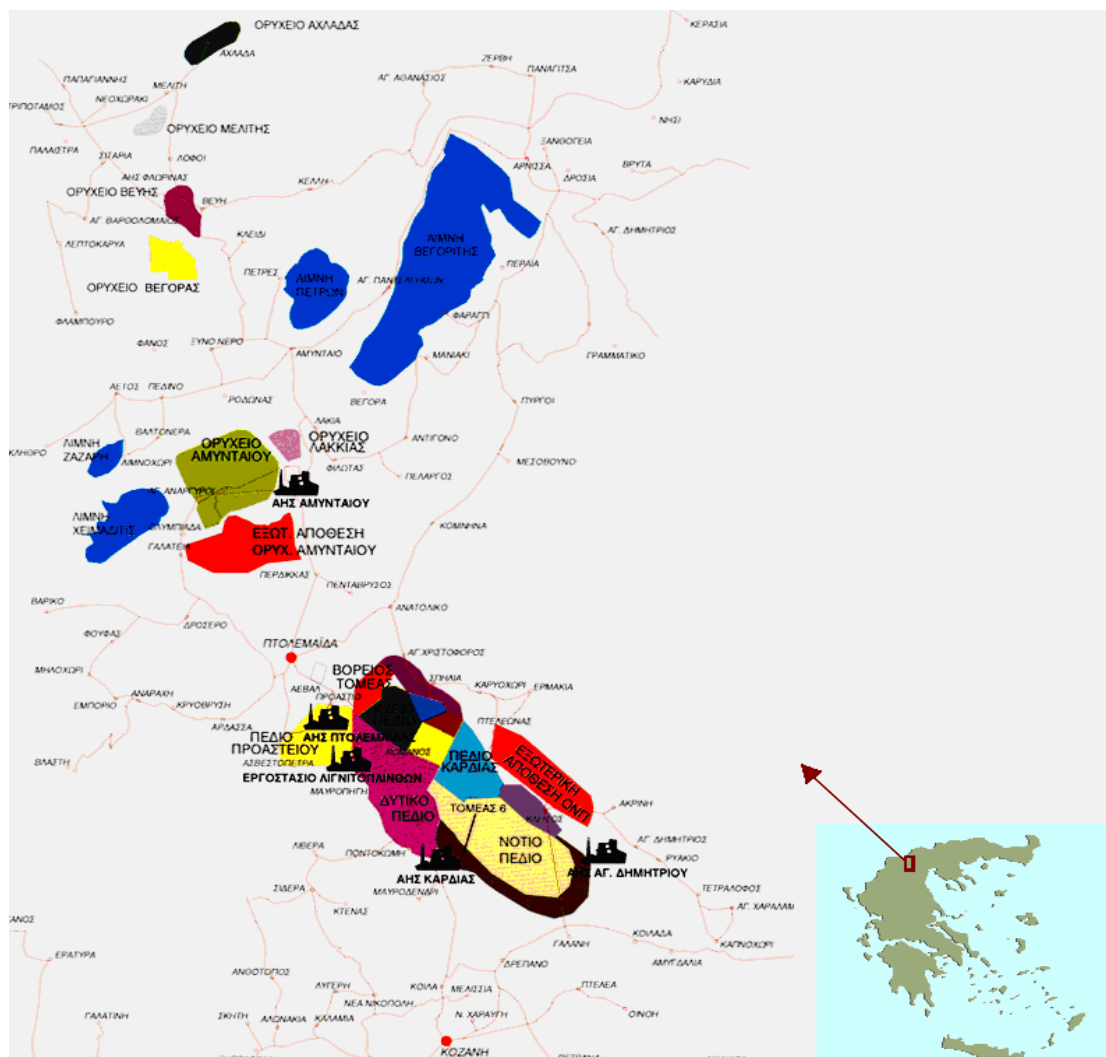
Όξινη βροχή (acid rain) ονομάζεται το φαινόμενο των αφύσικα όξινων μετεωρολογικών κατακρημνισμάτων, (βροχή, χαλάζι, χιόνι, ομίχλη, πάχνη), ως και ξηρή σκόνη. Το επίθετο «αφύσικα» χρησιμοποιείται γιατί συνήθως και η φυσιολογική βροχή έχει όξινο χαρακτήρα, λόγω της διάλυσης σε αυτήν αερίων συστατικών της με όξινη συμπεριφορά, όπως π.χ. το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Η όρος όξινη βροχή αναφέρεται στην παρουσία σε αυτήν όξινων διαλυμένων ρύπων, δηλαδή ουσιών (αερίων ή μη) που δεν αποτελούν φυσιολογικά χαρακτηριστικά της καθαρής ατμόσφαιρας, αλλά είναι προϊόντα ανθρώπινης δραστηριότητας ή άλλων ρυπογόνων αιτιών. Επειδή τα διάφορα καυσαέρια ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο και οι γαιάνθρακες, περιέχουν συχνά (όξινα) οξείδια του θείου και του αζώτου, μεταξύ άλλων, παράγεται όξινη βροχή που περιέχει σε διάλυση τα αντίστοιχα οξέα. Η όξινη βροχή επιφέρει καταστροφικά αποτελέσματα σε οικοσυστήματα, καλλιέργειες, πολιτιστικά μνημεία και περιουσιακά στοιχεία των πολιτών (π.χ. αυτοκίνητα). Τα πιο σημαντικά αέρια που οδηγούν στο σχηματισμό της όξινης βροχής είναι το διοξείδιο του θείου (SO_2) και τα οξείδια του αζώτου που οξειδώνονται σχηματίζοντας διοξείδιο του αζώτου (NO_2) και υδρολύεται σχηματίζοντας νιτρικό οξύ (HNO_3). Τα αέρια αυτά προέρχονται από τις ακόλουθες κύριες πηγές:

- Καύση ορυκτών καυσίμων.
- Ηφαιστειακή δραστηριότητα.
- Πυρκαγιές.
- Βιολογικές δραστηριότητες: CO₂.
- Τήξη όξινου πάγου.[33]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

4.1 Δειγματοληψία

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της συγκεκριμένης διπλωματικής τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι έξι ιπτάμενες τέφρες. Οι τέφρες προέρχονται από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (150 MW με παραγωγή 1 Mt ιπτάμενης τέφρας ετησίως) ο οποίος βρίσκεται στο λεκανοπέδιο Πτολεμαΐδας /Αμυνταίου .[24]



Σχήμα 4.1: Ορυχεία Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας.

Από έξι δείγματα ιπτάμενης τέφρας μετά από διαλυτοποίηση τους και προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων τους, και σε συνδυασμό με την ορυκτολογική τους ανάλυση αποφασίστηκε ποια από αυτά θα μελετηθούν. Το κριτήριο για την επιλογή των δειγμάτων ήταν η συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα. Τα μέταλλα που επρόκειτο να μελετηθούν είναι αυτά που βρίσκονται σε μεγαλύτερα ποσά συγκέντρωσης. Με τα παραπάνω κριτήρια καταλήξαμε στα εξής ιχνοστοιχεία: χρώμιο, μαγγάνιο, ψευδάργυρος που περιέχονται στις τέφρες: FA4 και FA5.

4.2 Διαλυτοποίηση δειγμάτων

Προκειμένου να γίνει η ανάλυση των δειγμάτων με (ICP-MS) τα δείγματα διαλυτοποιήθηκαν με την χρήση οξέων. Η διαδικασία που έγινε για την διαλυτοποίηση των δειγμάτων είναι η εξής: ποσότητα 0,2 g μεταφέρθηκαν σε ποτήρι από τεφλόν χωρητικότητας 200mL. Προστέθηκαν 20ml πυκνού HNO_3 οξέος και 60ml πυκνού HF οξέος. Το ποτήρι μεταφέρθηκε σε υδατόλουτρο και το περιεχόμενο εξατμίστηκε μέχρι ξηρού. Η διαδικασία επαναλήφθηκε και στο υπόλειμμα προστέθηκαν 5ml πυκνού HCL οξέος και 5ml πυκνού HNO_3 οξέος και το περιεχόμενο εξατμίστηκε μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια προστέθηκαν άλλα 5 mL HCL οξέος και 5 mL HNO_3 οξέος και ακολούθησε αραίωση μέχρι περίπου 50ml. Το περιεχόμενο εξατμίστηκε μέχρι να φτάσει τα 35 mL περίπου, μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL αραιώθηκε μέχρι την χαραγή και μεταφέρθηκε σε πλαστική φιάλη όπου και φυλάχτηκε για να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων με (ICP-MS).

4.3 Μέτρηση pH

Το pH μετρήθηκε σε κάθε έκπλυμα, μετά την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή ώχρας καθώς και νερού στις ιπτάμενες τέφρες, αφού προηγήθηκε ο διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση (διήθηση). Επίσης το pH μετρήθηκε σε κάθε έκπλυμα, μετά την επίδραση όξινης βροχής στα υπολείμματα των ιπτάμενων τεφρών, αφού προηγήθηκε και εδώ ο

διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση (διήθηση, φυγοκέντρωση). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το όργανο: handy lab pH 11/ SET της SCHOTT.

4.4 Αναλυτικές τεχνικές

4.4.1 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής είναι μια οπτική μέθοδος ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης. Η μέθοδος στηρίζεται στην ιδιότητα των διαλυμάτων πολλών στοιχείων, όταν εισαχθούν με τη μορφή νέφους μέσα σε μια πηγή θερμότητας, να διεγείρονται και στη συνέχεια αποδιεγείρουμενα να εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Από το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας γίνεται η ποιοτική ανάλυση, ενώ από την ισχύ της γίνεται η ποσοτική ανάλυση. Η ισχύς της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διεγερμένων ατόμων, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη θερμοκρασία T , στην οποία εκτίθεται το δείγμα. Ο λόγος των διεγερμένων ατόμων προς τα μη διεγερμένα, για θερμοκρασία T , δίνεται από την κατανομή Boltzman:

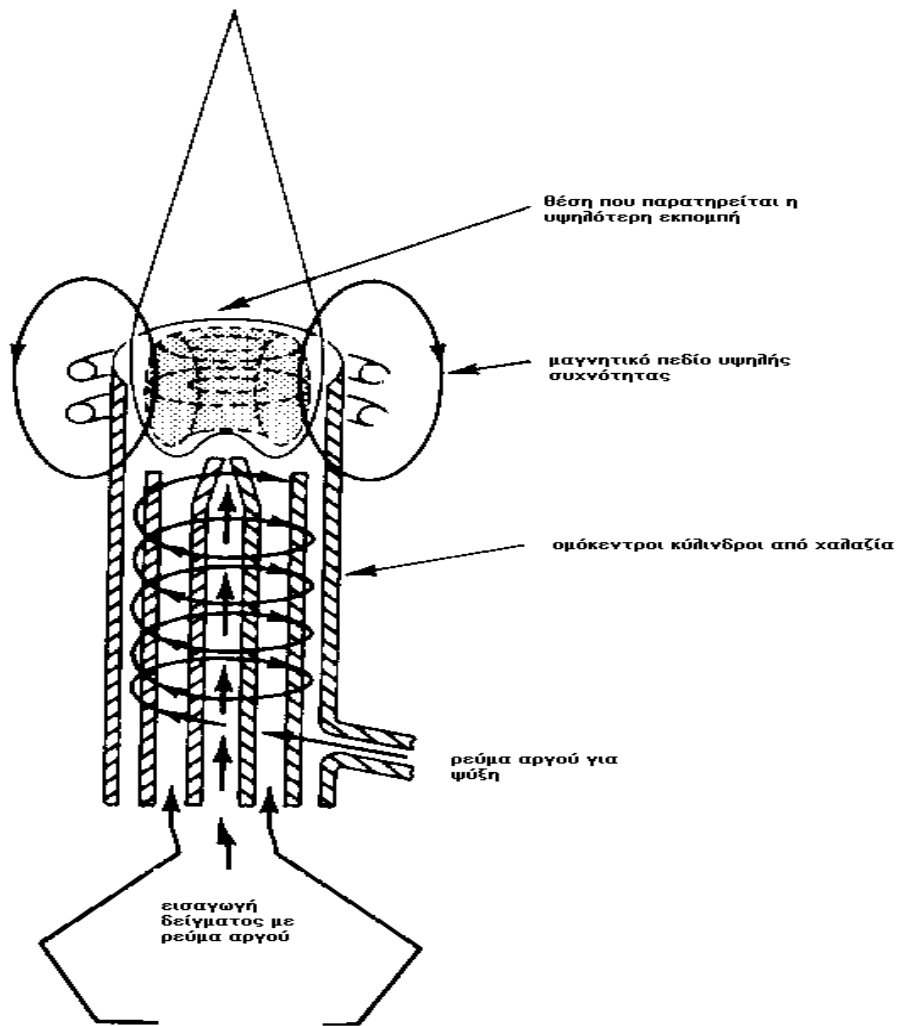
$$N^*/N^0 = (g^*/g^0) e^{-E^*/KT}$$

όπου τα σύμβολα $*$ και 0 αναφέρονται στη διεγερμένη και θεμελιώδη μορφή αντίστοιχα, N είναι ο αριθμός των ατόμων, g τα στατιστικά βάρη που υπολογίζονται κβαντομηχανικά, E η ενέργεια μετάπτωσης και K η σταθερά Boltzman.

Σημαντική εξέλιξη στην φασματομετρία εκπομπής αποτελεί η φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP). Το πλάσμα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο ιονισμένο αέριο, συνήθως αργό, και παρέχει πολύ υψηλές θερμοκρασίες μέχρι και 14000°K .

Το πλάσμα σχηματίζεται, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2, όταν το αέριο διέρχεται από ομόκεντρους κυλίνδρους κατασκευασμένους από χαλαζία, στους οποίους εφαρμόζεται επαγωγικά, μαγνητικό πεδίο υψηλής συχνότητας. Αρχικά, μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης σχηματίζονται τα πρώτα ελεύθερα ηλεκτρόνια και κατιόντα, τα οποία με την επίδραση του μαγνητικού πεδίου κινούνται ταχύτατα και συγκρούονται με άλλα άτομα αργού με αποτέλεσμα τον παραπέρα ιονισμό του αερίου και την παραγωγή μεγάλης θερμικής ενέργειας. Η εισαγωγή του δείγματος στο πλάσμα γίνεται με ρεύμα αερίου, που είναι συνήθως το αργό, και η ψύξη, που απαιτείται από τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται, επιτυγχάνεται επίσης από ρεύμα. Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά δεσμευμένου πλάσματος είναι μέθοδος πολυστοιχειακή και εξ αιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που επιτυγχάνει, παρέχει ακριβείς αναλύσεις με χαμηλά όρια ανίχνευσης για πολλά στοιχεία. Είναι καταστροφική μέθοδος ανάλυσης και έχει αρκετά υψηλό κόστος εγκατάστασης και υψηλό κόστος λειτουργίας. Ο συνδυασμός του ICP με την φασματομετρία μάζας (ICP-MS) που εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια, παρέχει την δυνατότητα προσδιορισμού πολλών στοιχείων με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης αργού.

Για τις χημικές αναλύσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το σύστημα φασματομετρία μάζας (ICP-MS) του εργαστηρίου ACME, που βρίσκεται στο Βανκούβερ του Καναδά.



Σχήμα 4.2: Σχηματική παράσταση ενός επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αργού.

4.4.2 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας με περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους, οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X. Η περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους αποδίδεται με το νόμο του Bragg:

$$\text{Εξίσωση Bragg: } n\lambda = 2d\sin\theta$$

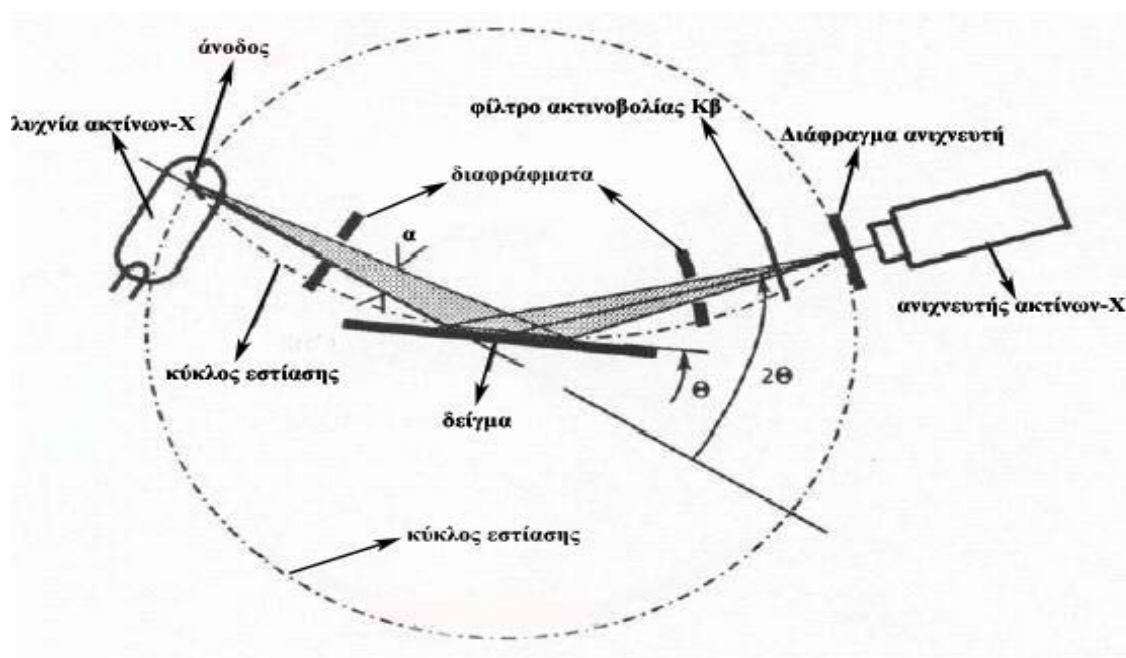
d : απόσταση πλεγματικών επιπέδων ενός κρυστάλλου

λ : μήκος κύματος ακτίνων-X,

n : ακέραιος αριθμός, αποτελεί την τάξη του λ

θ : γωνία περίθλασης.

Με το περιθλασίμετρο κόνεως ακτίνων-X, είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X, που προκύπτουν από ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.



Σχήμα 4.3: Γεωμετρία γωνιομέτρου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X τύπου Bragg Brentano

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μέσα στη κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και διάμετρο 25 cm έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξεως του ενός γραμμαρίου, την οποία κατανέμουμε έτσι στη κοιλότητα του πλακιδίου, ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το παρασκεύασμα αυτό, τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X. Επίσης, το επίπεδο του

παρασκευάσματος, πρέπει να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου του απαριθμητή.

Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα. Την ίδια στιγμή περιστρέφεται και το επίπεδο του δείγματος, με γωνιακή ταχύτητα ίση με το μισό εκείνης του απαριθμητή. Με την ταυτόχρονη αυτή κίνηση, ο απαριθμητής σχηματίζει ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως επίσης και με το σημείο εξόδου των ακτίνων-Χ της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς άκκως του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-Χ, ώστε να πληρούται η εξίσωση του Bragg.

Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων-Χ με σταθερή ταχύτητα με μέγιστη γωνία 150° , γίνεται δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών.

Το ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κάθε κρυσταλλικής ουσίας, είναι χαρακτηριστικό γι' αυτή και κατά συνεπεία αποτελεί ένα είδος ταυτότητας βάση της οποίας μπορούμε να προσδιορίσουμε τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος. Για κάθε μια από τις κρυσταλλικές ουσίες, υπάρχουν μετρήσεις σε βάσεις δεδομένων που περιέχουν τις τιμές d_{hkl} , τις εντάσεις των αντίστοιχων ανακλάσεων, λεπτομέρειες τις μεθόδου καταγραφής τους καθώς και διάφορα στοιχεία που αφορούν σε φυσικές ιδιότητες κάθε ουσίας.

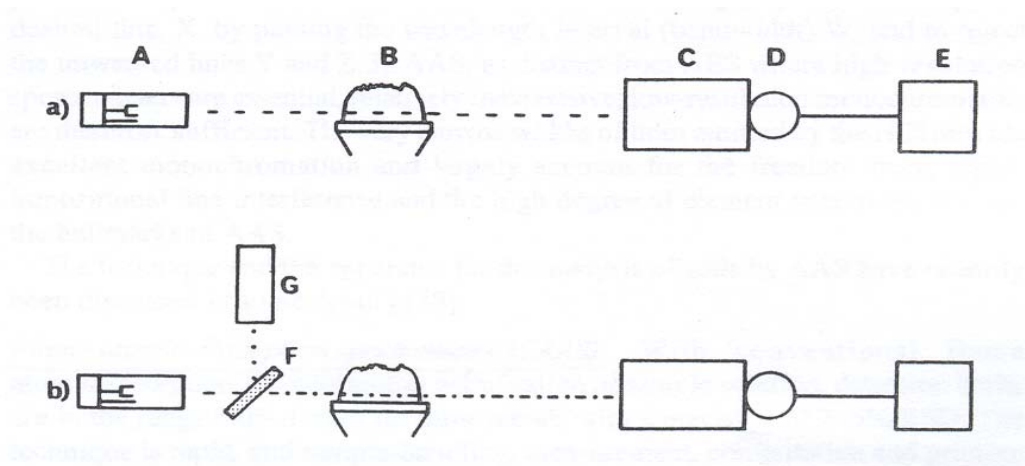
Η αξιολόγηση γίνεται με ειδικό λογισμικό το Diffrac Plus, και το αρχείο PDF (Powder Diffraction File) που επιτρέπει τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος.

Για τις αναλύσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ Bruker D8 Advance Powder (XRD) (Σχήμα 4.3) του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασιμέτρου ήταν:

- Τάση 35kV
- Ένταση 35mA

4.4.3 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

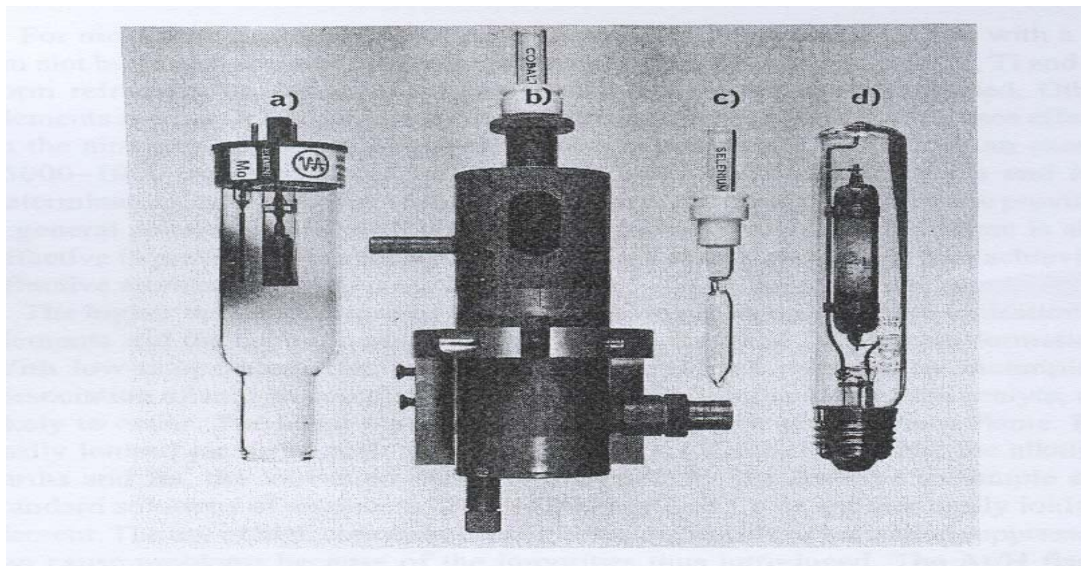
Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης [14] βασίζεται στο γεγονός ότι τα ελεύθερα άτομα ενός στοιχείου απορροφούν το φως σε χαρακτηριστικά για το συγκεκριμένο στοιχείο μήκη κύματος που προσδιορίζονται από την εξωτερική ηλεκτρονική δομή τους. Η έκταση και το μέγεθος της απορρόφησης αποτελεί ένα μέτρο για τον αριθμό των ατόμων που παρεμβάλλονται στην φωτεινή δέσμη. Όπως διευκρινίζεται στο σχήμα 4.4a, μία συσκευή AAS απαιτεί: μία φωτεινή πηγή (A), μία πηγή ενέργειας που θα αποσυνθέτει το δείγμα στα άτομά του, όπως είναι παραδείγματος χάριν ένας ατομοποιητής φλόγας (B), έναν μονοχρωμάτορα (C) που θα απομονώνει το απαιτούμενο μήκος κύματος, έναν ανιχνευτή – φωτοπολλαπλασιαστή (D) και μία συσκευή ανάγνωσης (E).



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα της συσκευής Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Alloway, 1995).

Η φωτεινή πηγή (A) είναι συνήθως μία κοίλη λάμπα καθοδικής ροής (Hollow Cathode Lamp, Σχήμα 4.5a), της οποίας η κάθοδος αποτελείται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Κατ' εξαίρεσιν, η φωτεινή πηγή μπορεί να είναι μία λάμπα ροής ηλεκτροδίου (Electrodeless Discharge Lamp, σχήμα 4.5c), η οποία διεγείρεται σε μία μικροκυματική κοιλότητα (σχήμα 4.5b) για στοιχεία όπως είναι το As, το Sb και το Se. Ακόμα δε, μπορεί να είναι μία λάμπα ατμών μετάλλου (Metal Vapour Discharge Lamp, Σχήμα 4.5d) για στοιχεία όπως είναι ο Hg και τα αλκαλικά μέταλλα. Όλες όμως οι λάμπες

χρησιμοποιούν το προσδιοριζόμενο στοιχείο ως πηγή ενός φάσματος εκπομπής. Το όριο εκπομπής αποτελεί το χαρακτηριστικό φάσμα του αναλυτή, παραδείγματος χάριν του Cu.



Σχήμα 4.5: Φωτεινές πηγές που χρησιμοποιούνται στην AAS (Alloway, 1995).

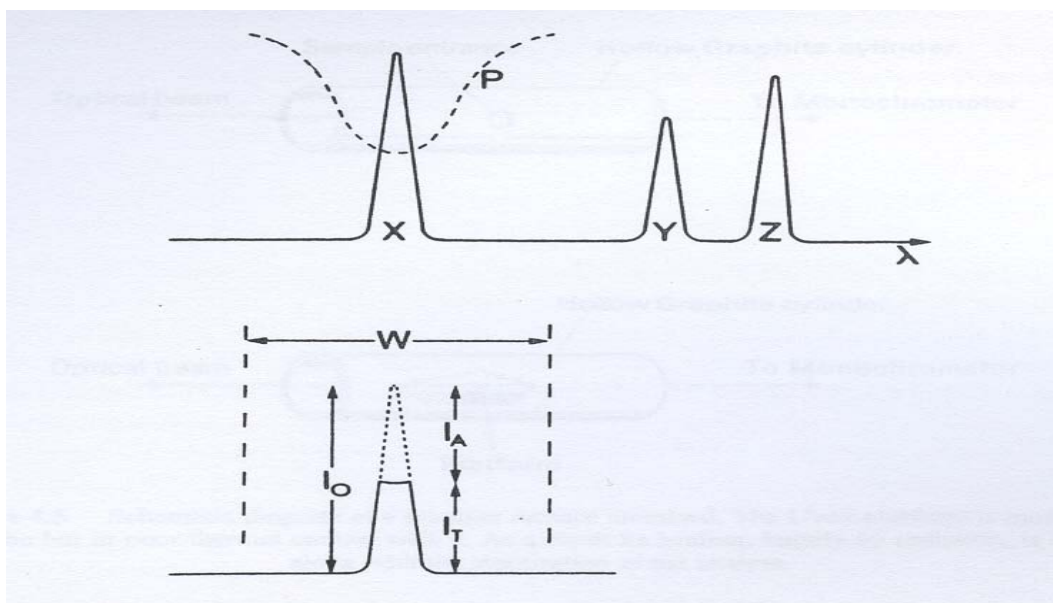
Η φωτεινή δέσμη διέρχεται από την φλόγα (B), μέσα στην οποία ψεκάζεται πνευματικώς ένα λεπτό νέφος ή το αεροζόλ του εν διαλύσει δείγματος. Η φλόγα διαλύει το νέφος αυτό και το αποσυνθέτει στα άτομα που θα αναλυθούν, παραδείγματος χάριν σε άτομα Cu. Τα άτομα αυτά στην φλόγα απορροφούν την φασματική ακτινοβολία του Cu σε ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος που απομονώνεται από τον μονοχρωμάτορα (C). Η μείωση του ποσού της ακτινοβολίας που τελικά φτάνει στον ανιχνευτή (D) αποτελεί μέτρο της συγκέντρωσης αυτών των ατόμων στο δείγμα που εξετάζεται. Έτσι λοιπόν ισχύει η εξής σχέση:

$$\text{Απορρόφηση} = \log I_0 / I_T = k \cdot c$$

όπου I_0 είναι η ένταση της αρχικής δέσμης, I_T είναι η ένταση που διαβιβάζεται/μεταδίδεται από τα άτομα, c είναι η συγκέντρωση των ατόμων στον ατομοποιητή και k είναι μία σταθερά.

Αυτή η γραμμική σχέση μεταξύ της μετρούμενης απορρόφησης και της συγκέντρωσης των αναλυόμενων ατόμων στην φλόγα, η οποία με την σειρά της είναι ανάλογη της συγκέντρωσής τους στο διαλυμένο δείγμα, έχει μεγάλη σημασία. Η ακριβής μάλιστα συσχέτιση της απορρόφησης και της συγκέντρωσης του διαλύματος που αναλύεται επικυρώνεται είτε α) με την ανάλυση μιας σειράς πρότυπων_διαλυμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις, που καλύπτουν το εύρος που απαιτείται, είτε άλλες φορές β) με την μέθοδο των σταθερών προσθηκών (standard additions).

Η κοίλη καθοδική λάμπα HCL εκπέμπει πολύ στενές φασματικές γραμμές X, Y, Z (σχήμα 4.6), γεγονός που φανερώνει ότι η μετρούμενη απορρόφηση πραγματοποιείται στο μέγιστο της γραμμής P, όπου και το σήμα είναι μέγιστο. Ο μονοχρωματισμός λοιπόν επιτυγχάνεται βασικά από την ίδια την λάμπα και ο μονοχρωμάτορας είναι απαραίτητος μόνο και μόνο για να αποδέχεται την επιθυμητή γραμμή X (προσπερνώντας το μήκος κύματος κατά διαστήματα πλάτους W) και να απορρίπτει τις ανεπιθύμητες γραμμές Y και Z. Στην φασματομετρία ατομικής απορρόφησης AAS, σε αντίθεση με την φασματομετρία ατομικής εκπομπής AES όπου απαιτούνται φασματόμετρα υψηλής ανάλυσης, επαρκούν οι σχετικά οικονομικοί και χαμηλής διακριτικής ικανότητας μονοχρωμάτορες. Τα πολύ στενά πλάτη των γραμμών που εκπέμπονται από την λάμπα HCL εξασφαλίζουν ήδη έναν άριστο μονοχρωματισμό.



Σχήμα 4.6: Φασματικές γραμμές καθοδικής λάμπας HCL (Alloway, 1995).

Ανάλογα με την τεχνική που ακολουθείται για την ατομοποίηση η AAS διακρίνεται [14]:

- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry),
- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame Atomic Absorption Spectrometry),
- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με γεννήτρια υδριδίων (Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry),
- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με παγίδες ατόμων (Atom Trapping Atomic Absorption Spectrometry) και
- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρών ατμών (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry).

Οι μετρήσεις της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν με το Analyst 100 της PERKIN ELNER του εργαστηρίου Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Μετρήθηκαν τα εξής ιχνοστοιχεία: το χρώμιο, ο ψευδάργυρος και το Μαγγάνιο, τα όρια ανίχνευσης των οποίων, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.[24]

Πινάκας 4.1: Όρια ανίχνευσης ιχνοστοιχείων.

ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ D.L. (ppm)
Cr	0,02
Mn	0,01
Zn	0,01

4.5 Μελέτη κινητικότητας ιχνοστοιχείων

Για την μελέτη της επίδρασης του θειικού σιδηρού στην κινητικότητα των ιχνοστοιχείων που μελετήθηκαν, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω πειραματικές διαδικασίες.

4.5.1 Επίδραση διαλύματος FeSO_4 ή H_2O

Στα δείγματα που επιλέχθηκαν πραγματοποιήθηκε επίδραση Fe_3SO_4 (για χάριν συντομογραφίας συμβολίζεται ως FS) και επίδραση H_2O . Ως μέτρο σύγκρισης ως προς την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στα δείγματα ιπταμένης τέφρας που υπέστησαν την επίδραση από υδατικό διάλυμα θειικού σιδηρού παρασκευάστηκαν τα αντίστοιχα (ως προς την αναλογία στερεού προς υγρό καθώς και τον χρόνο επίδρασης) τα αντίστοιχα τυφλά διαλύματα, όπου τα δείγματα ιπταμένης τέφρας υπέστησαν επίδραση από νερό.

Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν δυο :

- Ο χρόνος επίδρασης του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού.

Όπου για να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου, τα δείγματα θα υποβληθούν σε ανατάραξη για επτά και για τριάντα ημέρες.

- Η αναλογία στερεής προς υγρή φάση.

Όπου για να μελετηθεί η επίδραση τις αναλογίας στερεού προς υγρό, τα δείγματα θα υποβληθούν σε επίδραση από υδατικό διάλυμα θειικού σιδηρού ή νερού σε δυο αναλογίες: ένα προς πενήντα ή ένα προς πέντε.

Η παρασκευή του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου πραγματοποιήθηκε ως εξής: ζυγίστηκαν 3,2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη και προστέθηκαν 300 mL απιονισμένο νερό, έπειτα προστέθηκε ποσότητα νερού ως τα 2 λίτρα.

Η επίδραση από υδατικό διάλυμα θειικού σιδηρού στα δείγματα ιπταμένης τέφρας πραγματοποιήθηκε ως εξής: ζυγίστηκαν 5g δείγματος, τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη και προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου (25 ή 250 mL, ανάλογα με την αναλογία στερεού προς υγρό), όπου στην συνεχεία τέθηκαν προς ανατάραξη για επτά και για τριάντα ημέρες.

Η επίδραση στα δείγματα ιπταμένης τέφρας από απιονισμένο νερό πραγματοποιήθηκε ως εξής: ζυγίστηκαν 5 g δείγματος, τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη και προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού (25 ή 250 mL, ανάλογα με την αναλογία στερεού προς υγρό), όπου στην συνεχεία τέθηκαν προς ανατάραξη για επτά και για τριάντα ημέρες.

Μετά την ανατάραξη των δειγμάτων, που υπέστησαν την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδηρού ή νερού, για επτά και τριάντα ημέρες αντίστοιχα, ακολούθησε ο διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση, προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση μετάλλων στο έκπλυμα (υγρή φάση). Ο διαχωρισμός έγινε με διήθηση με χάρτινους ηθμούς Whatman No 1. Το δείγμα που παρέμεινε στο διηθητικό φίλτρο (υπόλειμμα) αποθηκεύτηκε σε δοχεία ώστε να χρησιμοποιηθεί το 60% αυτού (3g), στην δεύτερη πειραματική διαδικασία, όπου θα επιδράσει σε αυτό διάλυμα όξινης βροχής, με μια σειρά τριών εκπλύσεων. Η υγρή φάση αποθηκεύτηκε σε πλαστικά δοχεία αφού προηγήθηκε μέτρηση του pH και όξυνση της μέχρι τελικού pH 1,5 ($\pm 0,05$). Τα πλαστικά δοχεία τοποθετήθηκαν στο ψυγείο και αργότερα ακολούθησε η χημική ανάλυση της υγρής φάσης με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS)

4.5.2 Δόκιμες έκπλυσης με όξινη βροχή

Στην δεύτερη πειραματική διαδικασία, το 60% του στέρεου υπολείμματος της πρώτης πειραματικής διαδικασίας, (για κάθε δείγμα αντίστοιχα) θα υποβληθούν σε επίδραση από όξινη βροχή πραγματοποιώντας μια σειρά τριών εκπλύσεων.

Η σταθερότητα των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (υπόλειμμα) που έχει υποστεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού αυτής που δεν έχει, εξετάστηκε με την προσθήκη συνθετικής όξινης βροχής (SAR). Το διάλυμα της συνθετικής όξινης βροχής είναι ισάξιο της SPLP που περιγράφεται από τη μέθοδο EPA 1321B (US EPA 1994), είναι μια αραιωμένη ανάμιξη από θειικό και νιτρικό οξύ σε αναλογία (60/40), με τελικό pH 4,2 ($\pm 0,05$) [29].

Η επίδραση στα υπολείμματα ιπταμένης τέφρας πραγματοποιήθηκε ως εξής: ζυγίστηκαν 3g υπολείμματος τοποθετήθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρωσης και προστέθηκαν 50 mL όξινης βροχής (αναλογία στερεού προς υγρό τρία προς πενήντα). Οι σωλήνες φυγοκέντρωσης τοποθετήθηκαν στον αναταράχτη για 24 ώρες, με συχνότητα αναταραχής 150 min^{-1} .

Μετά τη πραγματοποίηση της ανατάραξης οι σωλήνες φυγοκέντρισης τοποθετήθηκαν στη φυγόκεντρο για 30 min. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται έκπλυση, και πραγματοποιήθηκε για κάθε υπόλειμμα τρεις φορές. Μετά από κάθε έκπλυση ακολουθούσε ο διαχωρισμός της υγρής από την στερεή φάση του διαλύματος. Ο διαχωρισμός των φάσεων επιτεύχθηκε με φυγοκέντρωση και με διήθηση μέσω κωνικών χωνιών με με χάρτινους ηθμούς Whatman No 1 (αργή διήθηση). Στο δείγμα που παρέμεινε στο διηθητικό φίλτρο ακλούθησε η επόμενη έκπλυση ενώ η υγρή φάση αποθηκεύτηκε σε πλαστικά δοχεία αφού προηγήθηκε μέτρηση του pH και όξυνση της, μέχρι pH=1,5. Τα πλαστικά δοχεία τοποθετήθηκαν στο ψυγείο και αργότερα ακολούθησε η χημική ανάλυση της υγρής φάσης με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**5.1 Χημική ανάλυση των δειγμάτων**

Στον πίνακα 5.1 (α) ακολουθούν τα αποτελέσματα τις χημικής ανάλυσης των έξι ιπτάμενων τεφρών όσον αφορά τα κύρια στοιχεία τους, ενώ στον πίνακα 5.1 (β) ακολουθούν τα αποτελέσματα τις χημικής ανάλυσης των έξι ιπτάμενων τεφρών όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία τους.[24]

Πίνακας 5.1 (α): Χημική ανάλυση ιπτάμενων τεφρών (Κύρια Στοιχεία).

ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ %	ΔΕΙΓΜΑ					
	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6
SiO ₂	70,1	67,39	67,19	65,69	65,23	63,87
Al ₂ O ₃	4,95	4,91	4,83	6,01	6,07	4,85
TiO ₂	0,17	0,18	0,19	0,13	0,13	0,12
Fe ₂ O ₃	4,18	4,19	4,19	4,58	4,61	3,43
MgO	1,1,65	1,77	1,8	2,24	2,27	2,17
MnO	0,45	0,48	0,5	0,42	0,35	0,46
CaO	16,35	18,5	18,68	18,74	19,14	23,1
Na ₂ O	0,12	0,14	0,14	0,06	0,06	0,07
K ₂ O	0,49	0,51	0,52	0,48	0,49	0,45
SO ₃	1,45	1,81	1,85	1,54	1,54	1,37
P ₂ O ₅	0,09	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11
ΣΥΝΟΛΟ	100	100	100	100	100	100

5.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των ιπταμένων τεφρών με Περίθλαση Ακτινών-X (XRD).

Στον πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τις ορυκτολογικής ανάλυσης των ιπτάμενων τεφρών.[24]

Πίνακας 5.1 (β): Χημική ανάλυση ιπτάμενων τεφρών(Ιχνοστοιχεία).

ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ (ppm)	ΔΕΙΓΜΑ					
	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6
Pb	16	17	15	17	18	19
Zn	51	52	49	70	71	62
Ni	139	130	133	671	671	387
Co	20	22	21	35	37	23
Th	10	11	10	8	8	8
Sr	205	225	233	248	257	289
Cd	0,42	0,39	0,34	0,58	0,59	0,8
Sb	0,21	0,23	0,21	0,36	0,34	0,37
Bi	0,34	0,35	0,31	0,27	0,28	0,23
V	142	132	128	147	150	111
La	26	28	27	25	25	24
Cr	158	152	155	477	475	335
Ba	104	106	124	158	160	170
B	24	26	24	73	66	107
Ga	13	13	13	15	15	13
W	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7
Sc	11	11	11	16	11	11
Tl	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Hg	61	59	50	50	50	46
Se	2	2	2	2	2	2
Te	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Πίνακας 5.2: Ορυκτολογική ανάλυση ιπτάμενων τεφρών.

ΟΡΥΚΤΟ	ΔΕΙΓΜΑ					
	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6
ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ	6,2	6,6	7,9	11,7	15,6	26,5
ΧΑΛΑΖΙΑΣ	7,6	8,7	7,2	5,1	4,9	7,6
ΑΣΤΡΙΟΙ	8,2	11,2	9,9	5,8	6,9	5,1
ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ	7,2	7,4	6,3	5,1	4,9	3,3
ΑΣΒΕΣΤΗΣ (CaO)	3,7	3,9	3,8	4,9	4,5	6,0
ΠΟΡΤΛΑΝΔΙΤΗΣ	1,1	1,3	1,3	2,0	1,2	2,2
ΓΚΕΛΕΝΙΤΗΣ	10,2	9,6	9,7	8,7	9,1	9,9
ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ	2,5	2,5	2,4	2,1	1,9	1,8
ΑΜΟΡΦΟ ΥΛΙΚΟ	53,3	48,8	51,4	54,7	50,8	37,4

5.3 Μετρήσεις pH

5.3.1 Μετρήσεις pH στα δείγματα που έχουν υποστεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού

Στον πίνακα 5.3 παρατίθενται οι τιμές του pH που μετρηθήκαν στα εκπλύματα των ιπτάμενων τεφρών που έχουν υποστεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού σε αναλογία στερεής προς υγρή φάση (1/5) ή (1/50), τα οποία έμειναν στον αναταράχτη για επτά είτε για τριάντα ημέρες .

Πίνακας 5.3: Μετρήσεις pH στα εκπλύματα ιπτάμενων τεφρών που έχουν δεχτεί την επίδραση υδατικού θειικού σιδήρου ή νερού μετά από επτά και τριάντα ημέρες αναταραχής.

5g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	pH	
	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
FA4+NEPO (1/5)	11,8	10,8
FA4+FS(1/5)	11,2	10,4
FA4+NEPO(1/50)	11,9	11,6
FA4+FS(1/50)	11,8	11,3
FA5+NEPO (1/5)	11,7	9,5
FA5+FS(1/5)	11,5	11,2
FA5+NEPO(1/50)	11,6	11,4
FA5+FS(1/50)	11,5	11,3

Στον πίνακα 5.3 παρατηρείται ότι οι τιμές του pH των εκπλυμάτων, των ιπτάμενων τεφρών είναι αλκαλικό και έχει μικρότερες τιμές μετά την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού για τριάντα ημέρες σε σχέση με αυτό των επτά ημερών επίδρασης. Ενώ μεταξύ της επίδρασης του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου και του νερού στην FA4, παρατηρούνται μικρότερες τιμές pH μετά την επίδραση του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου, το ίδιο παρατηρείται και για την FA5 .

5.3.2 Μετρήσεις pH στα εκπλύματα των υπολειμμάτων που έχουν υποστεί επίδραση από όξινη βροχή.

Στον πίνακα 5.4 παρατίθενται τα pH που έχουν μετρηθεί στα εκπλύματα των ιπτάμενων τεφρών που έχουν υποστεί επίδραση μονό από όξινη βροχή με μια σειρά τριών εκπλύσεων.

Πίνακας 5.4: Μετρήσεις pH μετά την επίδραση όξινης βροχής.

3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	pH		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4	12,4	11,1	9,9
FA5	11,8	9,3	8,9

Στον πίνακα 5.4 παρατηρείτε ότι pH και στα δυο δείγματα είναι αλκαλικό και έχει καθοδική πορεία από την πρώτη στην τρίτη έκπλυση. Οι τιμές του pH της FA4 είναι μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές της FA5 και στις τρεις εκπλύσεις.

5.3.3 Μετρήσεις pH στα εκπλύματα των δειγμάτων που έχουν υποστεί την επίδραση της όξινης βροχής .

Στον πίνακα 5.5 παρατίθενται τα pH που έχουν μετρηθεί στα εκπλύματα των των υπολειμμάτων που έχουν υποστεί την επίδραση από όξινη βροχή με μια σειρά τριών εκπλύσεων .

Στον πίνακα 5.5 παρατηρείται ότι οι τιμές του pH είναι αλκαλικές σε όλα τα δείγματα και στις τρεις εκπλύσεις. Στην δεύτερη έκπλυση 3 παρατηρείται ότι οι τιμές του pH έχουν καθοδική πορεία. Στην τρίτη έκπλυση βλέπουμε ότι τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας που έχουν υποστεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού για τριάντα ημέρες οι τιμές του pH έχουν καθοδική πορεία, ενώ στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας που έχουν υποστεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού για επτά ημέρες υπάρχει ένα δείγμα όπου το pH του ελαττώνετε (FA4+FS(1/5)), δυο δείγματα όπου το pH τους είναι ίδιο με αυτό τις δεύτερης έκπλυσης (FA4+FS(1/50), FA5+FS(1/50)) και στα υπόλοιπα παρατηρούμε μια αύξηση που κυμαίνεται από 0,1 έως 0,5.

Πίνακας 5.5: Μετρήσεις pH μετά την επίδραση όξινης βροχής

7 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	pH		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4+NEPO (1/5)	7,5	7,3	7,8
FA4+FS(1/5)	7,7	7,3	7,0
FA4+NEPO(1/50)	8,0	7,5	7,6
FA4+FS(1/50)	8,0	7,9	7,9
FA5+NEPO (1/5)	7,7	7,3	7,7
FA5+FS(1/5)	7,6	7,2	7,4
FA5+NEPO(1/50)	7,9	7,3	7,5
FA5+FS(1/50)	7,8	7,5	7,5
30 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	pH		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4+NEPO (1/5)	10,1	9,9	9,5
FA4+FS(1/5)	7,5	7,5	7,4
FA4+NEPO 1/50)	10,2	10,2	9,6
FA4+FS(1/50)	8	8,1	8,0
FA5+NEPO (1/5)	10,0	9,9	9,3
FA5+FS(1/5)	7,6	7,61	7,5
FA5+NEPO(1/50)	10,0	10,1	9,8
FA5+FS(1/50)	8,0	7,9	7,6

5.4 Συγκεντρώσεις και κινητικότητα ιχνοστοιχείων

Μετρώντας την συγκέντρωση στα εκπλύματα (αφού έγινε διαχωρισμός υγρής και στερεής φάσης μέσω διήθησης μετά την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδηρού ή νερού στα δείγματα ιπτάμενων τεφρών) για κάθε ένα από τα στοιχεία που μελετήθηκαν και γνωρίζοντας την συνολική περιεκτικότητα για κάθε ιχνοστοιχείο σε κάθε ιπταμένη τέφρα, υπολογίζεται η κινητικότητα κάθε ιχνοστοιχείου ανά δείγμα.

Η κινητικότητα % ανάλογα με την αναλογία στερεής προς υγρή φάση υπολογίζεται ως εξής:

- Στην αναλογία (1/5) από τον τύπο : $[(C) \cdot 5 \cdot 100] / B$
- Στην αναλογία (1/50) από τον τύπο : $[(C) \cdot 50 \cdot 100] / B$

ή πιο γενικά:

$$K\% = [(C \cdot A)/B] \cdot 100$$

A: η αναλογία υγρής / στερεή φάση

B: η αρχική περιεκτικότητα σε ppm του ιχνοστοιχείου στο στερεό δείγμα

C: η συγκέντρωση σε ppm του ιχνοστοιχείου στο εκπλυμα

K%: η επί τις εκατό κινητικότητα

Για τον υπολογισμό της κινητικότητας υπολογίζεται ποιο συγκεκριμένα το ποσοστό του ιχνοστοιχείου που έχει ξεπλυθεί, με αποτέλεσμα την ελάττωση της περιεκτικότητας του στο στερεό υπόλειμμα.

Για την επίτευξη μεγαλύτερης ακριβείας στην δεύτερη πειραματική διαδικασία (επίδραση στερεών υπολειμμάτων με όξινη βροχή) η τελική περιεκτικότητα του ιχνοστοιχείου στο στερεό υπόλειμμα B_{final} υπολογίζετε με τον παρακάτω τύπο:

$$B_{final} = [B \cdot (100 - K\%)] / 100$$

B: η αρχική περιεκτικότητα σε ppm του ιχνοστοιχείου στο στερεό δείγμα

B_{final} : η τελική περιεκτικότητα σε ppm του ιχνοστοιχείου στο στερεό δείγμα

K%: η κινητικότητα % του ιχνοστοιχείου

Στην δεύτερη πειραματική διαδικασία στα στερεά υπολείμματα επέδρασε η όξινη βροχή με σταθερή αναλογία στέρεου προς υγρό (3/50). Η επίδραση τις όξινης βροχής πραγματοποιήθηκε με μια σειρά τριών εκπλύσεων. Μετά από κάθε έκπλυση έγινε ο διαχωρισμός της στερεής φάσης από το έκπλυμα στο οποίο μετρήθηκε η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων που μελετούνται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Για κάθε ιχνοστοιχείο (στην παρούσα διπλωματική πρόκειται για το Χρώμιο) υπολογίζεται το άθροισμα των τριών συγκεντρώσεων που έχουν μετρηθεί

μετά από κάθε έκπλυση. Με αυτή την διαδικασία προκύπτει η ολική ή συγκέντρωση C_{total} ανά στερεό υπόλειμμα. Δηλαδή:

$$C_{total} = C_1 + C_2 + C_3$$

C_{total} : η ολική συγκέντρωση σε ppm του ιχνοστοιχείου στα τρία εκπλυματα.

C_i : η συγκέντρωση σε ppm του ιχνοστοιχείου σε κάθε έκπλυμα.

Με τον υπολογισμό της τελικής περιεκτικότητας του Χρωμίου B_{final} στα υπολείμματα ιπτάμενης τέφρας και της ολικής συγκέντρωσης του που έχει ξεπλυθεί, αθροιστικά στα τρία εκπλυματα, με τον παρακάτω τύπο υπολογίζεται η επί τις εκατό κινητικότητα:

$$K\% = [(C_{total} \cdot A) / B_{final}] \cdot 100$$

Ενώ η επί τις εκατό κινητικότητα για τα δείγματα των ιπτάμενων τεφρών FA4 και FA5 που δεν έχουν υποστεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού ενώ έχει επιδράσει σε αυτά μόνο η όξινη βροχή (τρεις εκπλύσεις) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$K\% = [(C_{total} \cdot A) / B] \cdot 100$$

Όπου το B_{final} (τελική περιεκτικότητα σε ppm του ιχνοστοιχείου στο στερεό δείγμα) αντικαθιστάται από το B (αρχική περιεκτικότητα σε ppm του ιχνοστοιχείου στο στερεό δείγμα), και όπου A (η αναλογία υγρής / στερεή φάση) ισούται με (3/50).

Γνωρίζοντας την επί τις εκατό αθροιστική κινητικότητα $K_1\%$ του ιχνοστοιχείου για αρχικά δείγμα ιπτάμενης τέφρας που έχει επιδράσει σε αυτή όξινη βροχή και την επί τις εκατό αθροιστική κινητικότητα $K_2\%$ του ιχνοστοιχείου για τα υπολείμματα της επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας, υπολογίζεται η επί της εκατό ελάττωση της κινητικότητας.

$$D\% = [(K_1\% - K_2\%) * 100] / K_1\%$$

D: η επί τις εκατό ελάττωση τις κινητικότητας μετά την σταθεροποίηση ιπτάμενης τέφρας.

Η παραπάνω επεξεργασία μετρήσεων πρέπει να αναφερθεί ότι πραγματοποιήθηκε μόνο για το Χρώμιο καθώς τα άλλα δυο ιχνοστοιχεία (ψευδάργυρος και μαγγάνιο) παρατηρήσαμε μέσω των μετρήσεων ότι δεν ξεπλένονται ή/και αν ξεπλένονται, συμβαίνει σε πολύ μικρό ποσοστό όπου δεν θεωρήθηκε άξιο προς μελέτη.

5.4.1 Κινητικότητα χρωμίου (Cr)

A)Υπό την επίδραση υδατικού διάλυμα θειικού σιδήρου ή νερού

Στον Πινάκα 5.6 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του χρωμίου στα εκπλύματα και η επί της εκατό κινητικότητα του στοιχείου αυτού. Τα εκπλύματα προέρχονται από την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή από νερού, στις δυο ιπτάμενες τέφρες σε αναλογία στερεής προς υγρή φάση (1/5) και (1/50) για δυο χρόνους επίδρασης επτά και τριάντα ημερών.

Στον πίνακα 5.6 παρατηρούμε ότι: στην FA4 στην αναλ φά (1/5) το ποσοστό σου χρωμίου που ξεπλένεται είναι μεγαλύτερο όταν επιδρά υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου σε σχέση με την επίδραση του νερού και στα δυο διαστήματα επίδρασης(επτά και τριάντα ημέρες).

Πίνακας 5.6: Συγκέντρωση και κινητικότητα του χρωμίου υπό την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού στις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση ,για επτά και τριάντα ημέρες ανατάραξης.

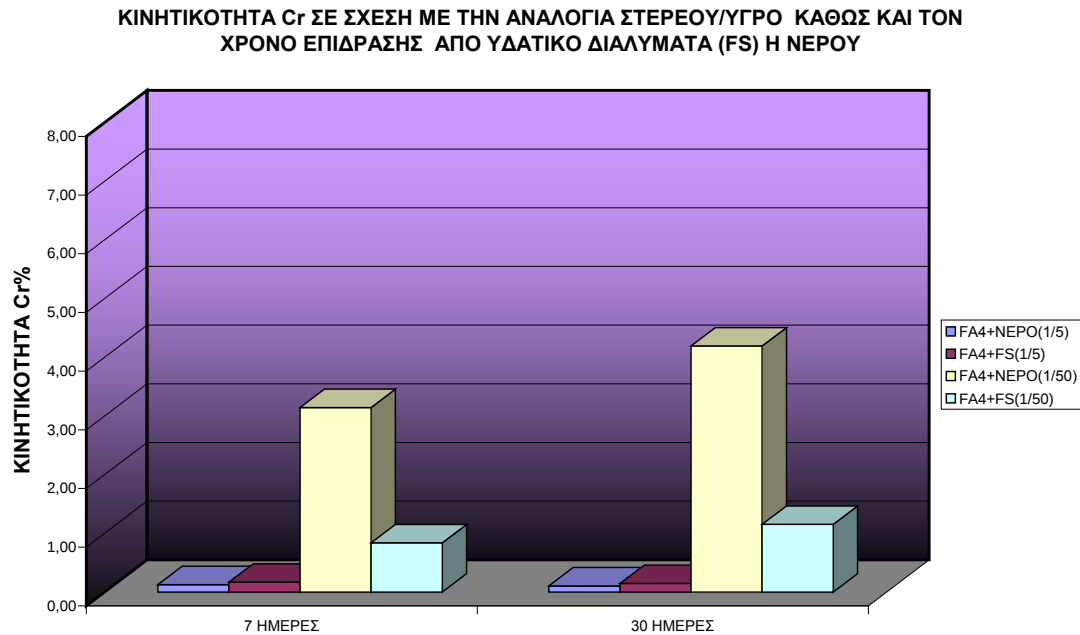
5g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	7 ΗΜΕΡΕΣ		30 ΗΜΕΡΕΣ	
	C Cr(ppm)	% ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr	C Cr(ppm)	% ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr
FA4+NEPO (1/5)	0,12	0,13	0,1	0,10
FA4+FS(1/5)	0,16	0,17	0,14	0,15
FA4+NEPO (1/50)	0,3	3,14	0,4	4,19
FA4+FS(1/50)	0,08	0,84	0,11	1,15
FA5+NEPO (1/5)	0,2	0,21	0,32	0,34
FA5+FS(1/5)	0,18	0,19	0,25	0,26
FA5+NEPO (1/50)	0,74	7,79	0,82	8,63
FA5+FS(1/50)	0,14	1,47	0,1	1,05

Στην αναλογία (1/50) για την FA4, το ποσοστό του χρωμίου που ξεπλένεται όταν επιδρά υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου είναι μικρότερο σε σχέση με την επίδραση του νερού και στα δυο διαστήματα επίδρασης.

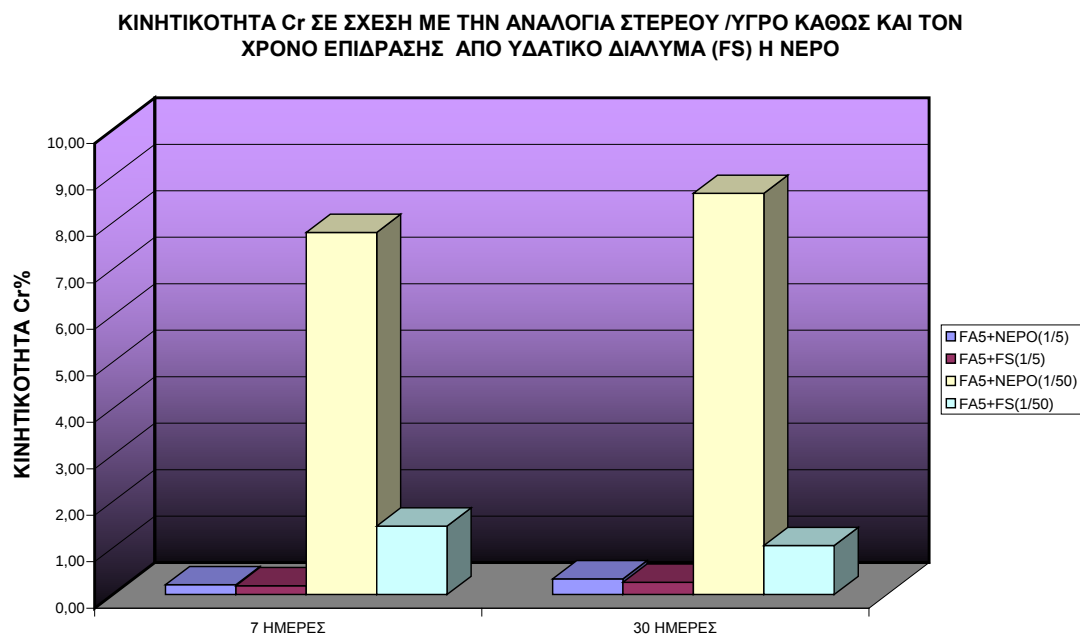
Στην FA5 στις δυο αναλογίες ((1/5) και (1/50)) το ποσοστό του χρωμίου που ξεπλένεται όταν επιδρά υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου είναι μικρότερο σε σχέση με την επίδραση του νερού και στα δυο διαστήματα επίδρασης.

Από τον Πίνακα 5.6 προκύπτουν τα Σχήματα 5.1 και 5.2 στα οποία παρουσιάζεται το ποσοστό του χρωμίου που ξεπλένεται, μετά την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού στις δυο αναλογίες στερεού/υγρό ((1/5) και (1/50)) για τους δυο χρόνους επίδρασης (επτά και τριάντα ημέρες) στις ιπτάμενες τεφρές FA4 και FA5 αντίστοιχα.

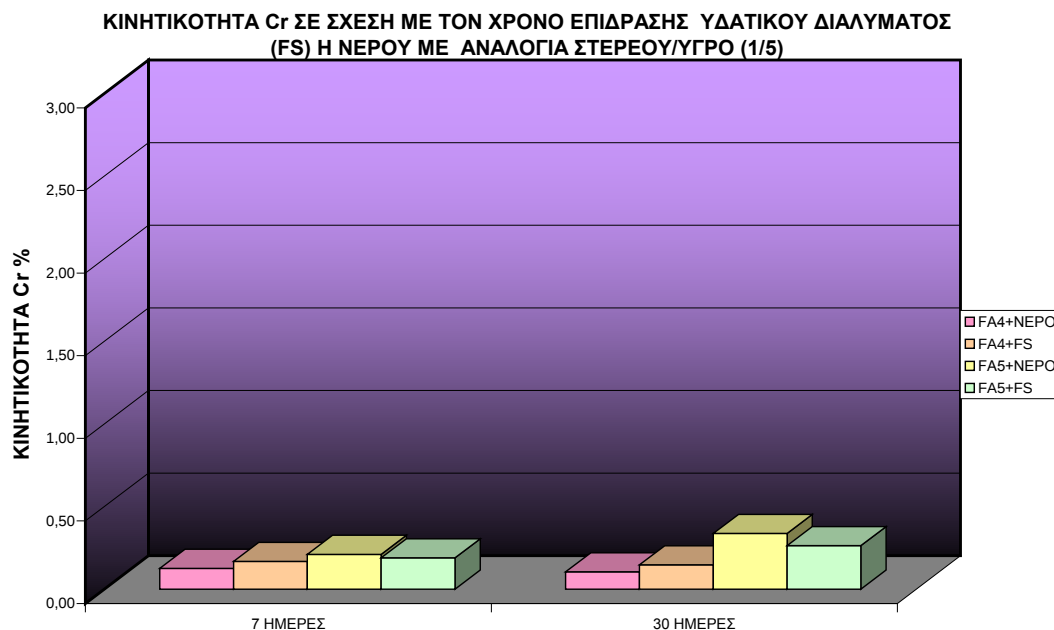
Πέραν αυτών από τον πίνακα 5.6 προκύπτουν και τα σχήματα 5.3 και 5.4 στα οποία φαίνεται το ποσοστό της κινητικότητας του χρωμίου, στις ιπτάμενες τεφρές FA4 και FA5 μετά την επίδραση υδατίνου διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού για τους δυο χρόνους επίδρασης (επτά και τριάντα ημέρες) στις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση (1/5) και (1/50) αντίστοιχα .



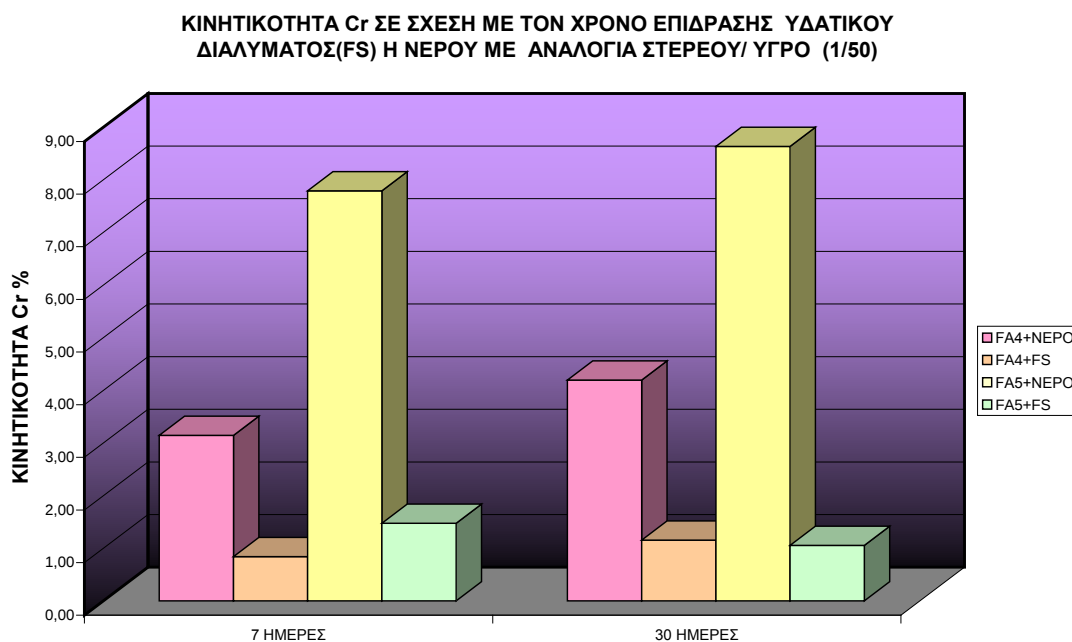
Σχήμα 5.1: Κινητικότητα του χρωμίου συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος νερού ή θειικού σιδήρου ,στην ιπτάμενη τεφρά FA4,καθως και της αναλογίας στερεής / υγρή φάση.



Σχήμα 5.2: Κινητικότητα του χρωμίου συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού, στην ιπτάμενη τεφρά FA5,καθως και της αναλογίας στερεής / υγρή φάση.



Σχήμα 5.3: Κινητικότητα χρωμίου συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού, στις ιπτάμενες τεφρές FA4 και FA5, για την αναλογία στερεής / υγρή φάση (1/5).



Σχήμα 5.4: Κινητικότητα χρωμίου συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού, στις ιπτάμενες τεφρές FA4 και FA5, για την αναλογία στερεής / υγρή φάση (1/50).

Στον πίνακα 5.7 παρουσιάζονται οι τελικές περιεκτικότητες B_{final} των στερεών υπολειμμάτων σε χρώμιο, τα οποία έχουν δεχτεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού στις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή

φάση ((1/5) και (1/50)) και στους δυο χρόνους επίδρασης (επτά και τριάντα ημέρες) οι τιμές των οποίων θα χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διαδικασία της επίδρασης των στερεών υπολειμμάτων από όξινη βροχή.

Πινάκας 5.7: Τελικές περιεκτικότητες των στερεών υπολειμμάτων σε Χρώμιο.

ΔΕΙΓΜΑ	B_{final} Cr (ppm)	
	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
FA4+NEPO(1/5)	476,4	476,50
FA4+FS(1/5)	476,20	476,30
FA4+NEPO(1/50)	462,0	457,0
FA4+FS(1/50)	473,0	471,50
FA5+NEPO(1/5)	474,0	473,4
FA5+FS(1/5)	474,1	473,75
FA5+NEPO(1/50)	438,0	434,0
FA5+FS(1/50)	468,0	470,0

Στον πίνακα 5.7 παρατηρούμε ότι οι τελικές περιεκτικότητες B_{final} των υπολειμμάτων στα οποία επέδρασε νερό είναι μικρότερο σε σχέση αυτών, στα οποία επέδρασε υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου (και στις δυο αναλογίες καθώς και χρόνους επίδρασης), εξαίρεση αποτελεί η B_{final} του FA4+NEPO(1/5) η οποία είναι μεγαλύτερη του FA4+FS(1/5) και στους δύο χρόνους επίδρασης.

Β)Υπό την επίδραση διαλύματος όξινης βροχής

Για κάθε υπόλειμμα έγινε επίδραση όξινης βροχής σε αναλογία στερεής προς υγρή φάση (3/50). Η επίδραση της όξινης βροχής πραγματοποιήθηκε με μια σειρά τριών εκπλύσεων. Μετά από κάθε έκπλυση έγινε μέτρηση του χρωμίου στο έκπλυμα αφού προηγήθηκε ο διαχωρισμός από την στερεή φάση. .

Στον πίνακα 5.8 δίνονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του χρωμίου στα τρία εκπλύματα μετά την επίδραση όξινης βροχής στα υπολείμματα. Στον πίνακα 5.8 παρατηρούμε την ελάττωση της συγκέντρωσης του χρωμίου από την πρώτη προς την τρίτη έκπλυση. Επίσης παρατηρείται ότι στα εκπλύματα των υπολειμμάτων τις επεξεργασίας με υδατικό διάλυμα θειικού

σιδήρου η συγκέντρωση του χρωμίου είναι μικρότερη από αυτή στα εκπλύματα των υπολειμμάτων τις επεξεργασίας με νερό.

Γνωρίζοντας την τελική περιεκτικότητα του χρωμίου στα υπολείμματα (πίνακας 5.7) , καθώς και την ολική συγκέντρωση C_{total} , στον πίνακα 5.9 παρουσιάζεται η επί τις εκατό αθροιστική κινητικότητα του χρωμίου και για τις τρεις εκπλύσεις. Το C_{total} ανά στερεό υπόλειμμα προκύπτει αθροίζοντας τις τρεις μετρήσεις συγκεντρώσεων του χρωμίου που έχουν γίνει σε κάθε ένα από τα τρία εκπλύματα, μετά από κάθε έκπλυση του στερεού υπολείμματος. Στον πίνακα 5.9 παρατηρούμε ότι η όξινη βροχή ξεπλένει μεγαλύτερα ποσά χρωμίου στα υπολείμματα τις επεξεργασίας με νερό σε σχέση με αυτή του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου.

Πίνακας 5.8: Συγκέντρωσης του χρωμίου στα εκπλύματα μετά την επίδραση από όξινη βροχή στα υπολείμματα.

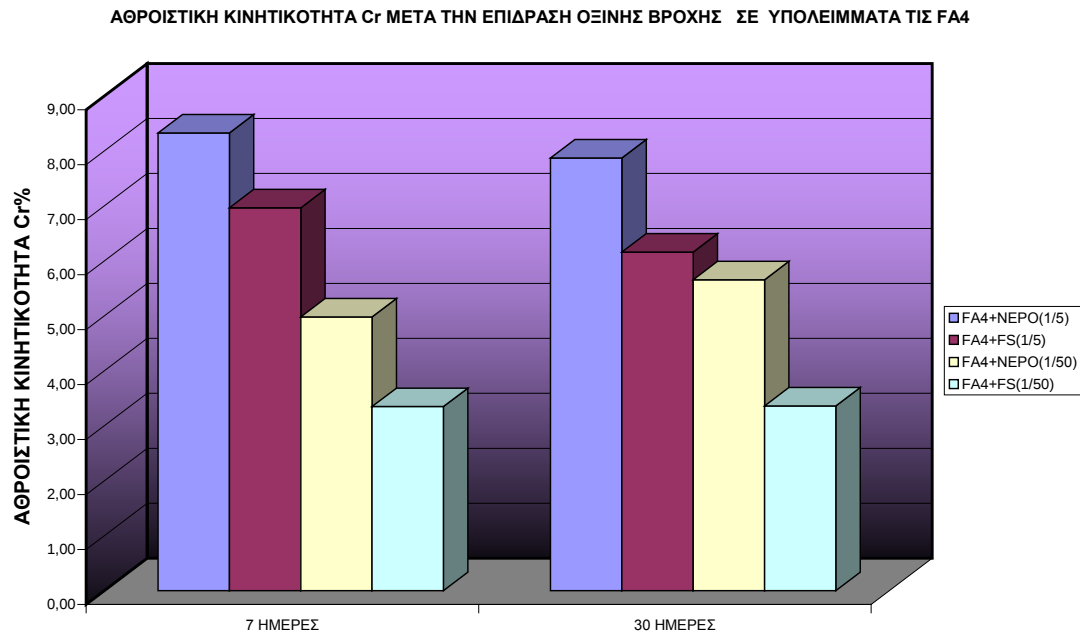
7 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	C Cr (ppm)		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4+NEPO (1/5)	1,30	0,61	0,47
FA4+FS(1/5)	1,49	0,35	0,15
FA4+NEPO (1/50)	0,82	0,38	0,18
FA4+FS(1/50)	0,50	0,29	0,16
FA5+NEPO (1/5)	1,31	0,82	0,35
FA54+FS(1/5)	1,23	0,60	0,30
FA5+NEPO (1/50)	0,85	0,26	0,20
FA5+FS(1/50)	0,51	0,27	0,19
30 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	C Cr (ppm)		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4+NEPO (1/5)	1,47	0,63	0,15
FA4+FS(1/5)	1,34	0,31	0,11
FA4+NEPO (1/50)	0,85	0,32	0,38
FA4+FS(1/50)	0,52	0,24	0,19
FA5+NEPO (1/5)	1,10	0,71	0,30
FA54+FS(1/5)	0,99	0,59	0,35
FA5+NEPO (1/50)	0,75	0,32	0,20
FA5+FS(1/50)	0,47	0,28	0,25

Πινάκας 5.9: Αθροιστική κινητικότητα χρωμίου για τις τρεις εκπλύσεις.

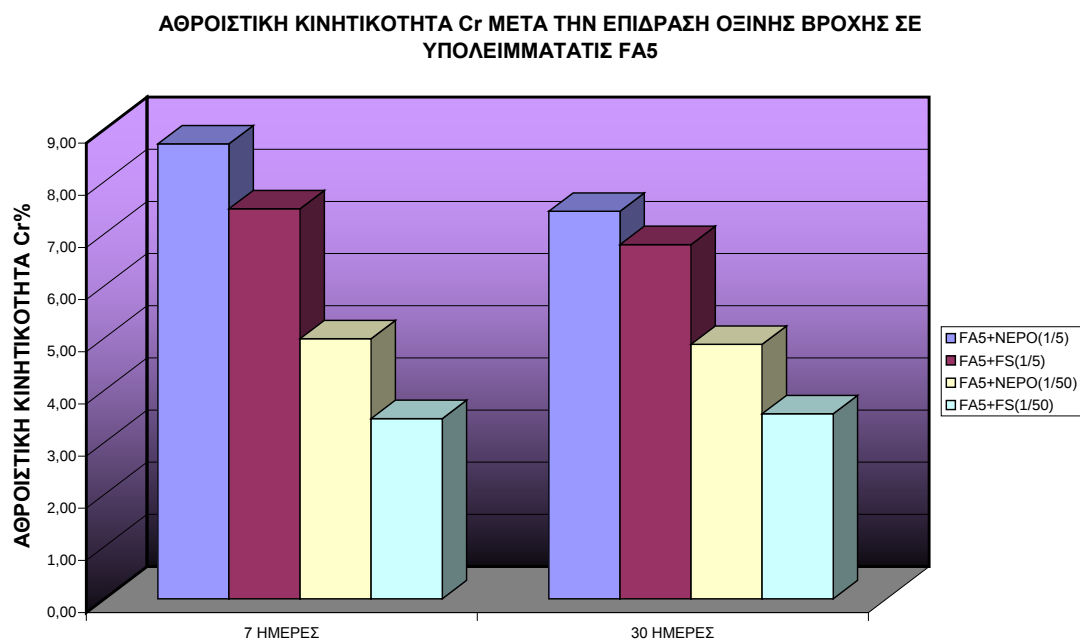
3gΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
	% ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr	% ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr
FA4+NEPO(1/5)	8,33	7,87
FA4+FS(1/5)	6,96	6,16
FA4+NEPO(1/50)	4,98	5,65
FA4+FS(1/50)	3,35	3,36
FA5+NEPO(1/5)	8,72	7,43
FA5+FS(1/5)	7,48	6,79
FA5+NEPO(1/50)	4,98	4,88
FA5+FS(1/50)	3,45	3,55

Από τον πίνακα 5.9 προκύπτουν τα Σχήματα 5.5 και 5.6 στα οποία φαίνεται αθροιστικά το ποσοστό του Χρωμίου που ξεπλένεται στα υπολείμματα μετά την επίδραση όξινης βροχής με μια σειρά τριών εκπλύσεων, καθώς η κινητικότητα πρόεκυψε από την C_{total} , δηλαδή το άθροισμα των συγκεντρώσεων του Χρωμίου που ξεπλύθηκε στα τρία εκπλύματα, στις ιπτάμενες τεφρές FA4 και FA5 αντίστοιχα.

Πέραν αυτών από τον πίνακα 5.9 προκύπτουν και τα Σχήματα: 5.7 και 5.8 στα οποία φαίνεται αθροιστικά το ποσοστό της κινητικότητας του Χρωμίου για τις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση (1/5) και (1/50) αντίστοιχα (επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού). Η αθροιστική κινητικότητα πρόεκυψε από το άθροισμα των συγκεντρώσεων του Χρωμίου (C_{total}) στα τρία εκπλύματα των στερεών υπολειμμάτων των ιπτάμενων τεφρών FA4 και FA5 στα οποία επέδρασε όξινη βροχή, μετά από μια σειρά τριών εκπλύσεων.

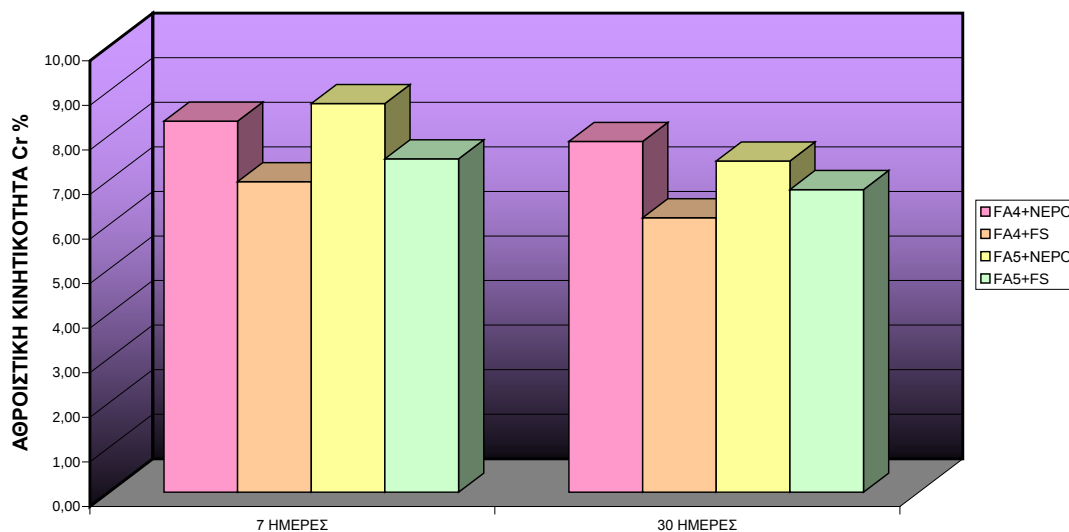


Σχήμα 5.5: Αθροιστική κινητικότητα χρωμίου μετά την επίδραση όξινης βροχής συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού, καθώς και της αναλογίας στερεού/υγρού, στην ιπτάμενη τεφρά FA4.



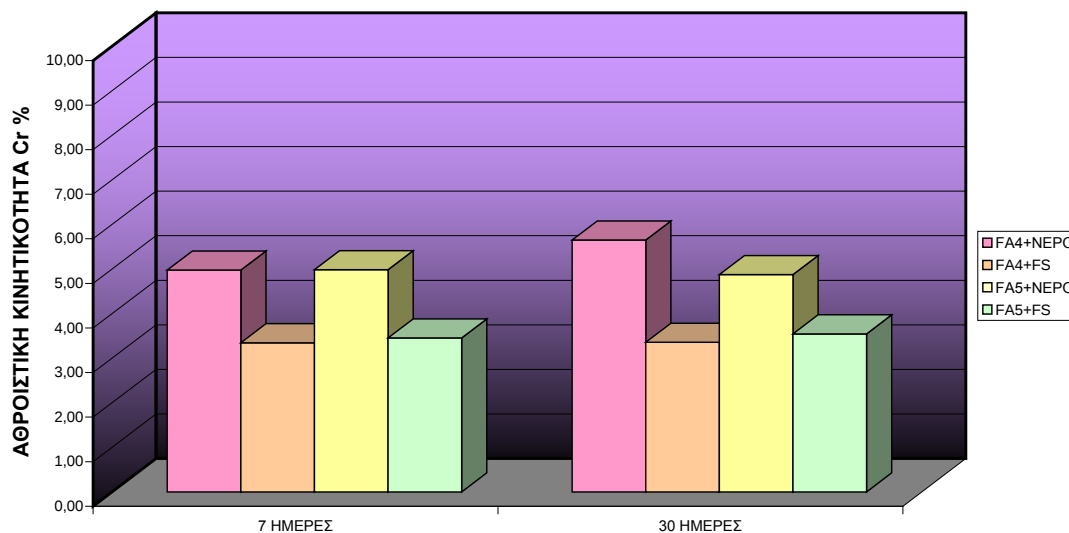
Σχήμα 5.6: Αθροιστική κινητικότητα χρωμίου μετά την επίδραση όξινης βροχής συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού, καθώς και της αναλογίας στερεού / υγρού στην ιπτάμενη τεφρά FA5.

ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΙΝΗΣ ΒΡΟΧΗΣ ΣΕ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ ΟΠΟΥ ΥΠΕΣΤΗΣΑΝ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (FS) Η ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΑΝΑΛΟΓΙΑ (1/5)



Σχήμα 5.7: Αθροιστική κινητικότητα του χρωμίου μετά την επίδραση όξινης βροχής συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού, στις ιπτάμενες τεφρές FA4 και FA5, για την αναλογία στερεής / υγρή φάση (1/5).

ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΙΝΗΣ ΒΡΟΧΗΣ ΣΕ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ ΟΠΟΥ ΥΠΕΣΤΗΣΑΝ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (FS) Η ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΑΝΑΛΟΓΙΑ (1/50)



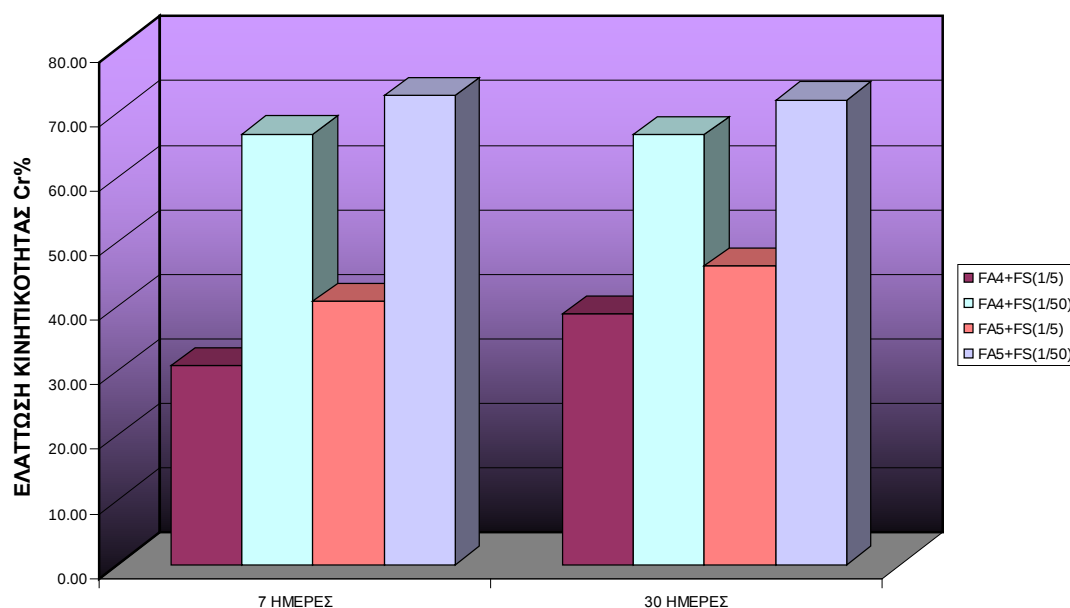
Σχήμα 5.8: Αθροιστική κινητικότητα του χρωμίου μετά την επίδραση όξινης βροχής συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού, στις ιπτάμενες τεφρές FA4 και FA5, για την αναλογία στερεής / υγρή φάση (1/50).

Από τους πίνακες 5.9 και 5.12 επίσης προκύπτει ο πίνακας 5.10 στον οποίο παρουσιάζεται η ποσοστιαία ελάττωση της κινητικότητας του χρωμίου στα υπολείμματα σε σχέση με την κινητικότητα αρχικών δειγμάτων ιπτάμενων τεφρών, μετά την επίδραση όξινης βροχής. Από τον πίνακα 5.10 προκύπτει το σχήμα 5.9.

Πινάκας 5.9: Ποσοστιαία ελάττωση της κινητικότητας του χρωμίου

3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ Cr	
	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
FA4+NEPO(1/5)	17,26	21,79
FA4+FS(1/5)	30,79	38,80
FA4+NEPO(1/50)	50,53	43,83
FA4+FS(1/50)	66,73	66,63
FA5+NEPO (1/5)	30,97	41,19
FA5+FS(1/5)	40,80	46,25
FA5+NEPO(1/50)	60,54	61,39
FA5+FS(1/50)	72,65	71,93

ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ Cr ΣΤΙΣ Ι.Τ. FA4 ΚΑΙ FA5



Σχήμα 5.9: Το ποσοστό ελάττωσης της κινητικότητας του χρωμίου από την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου.

Παράλληλα με τις δόκιμες επίδρασης όξινης βροχής στα υπολείμματα, έγινε επίδραση όξινης βροχής και στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας.

Τα δείγματα FA4 και FA5 δεν υποβλήθηκαν σε επίδραση από υδατικού διάλυμα θειικού σιδήρου ή νερού και δεχτήκαν μόνο την επίδραση από διάλυμα όξινης βροχής σε αναλογία στερεής προς υγρή φάση (3/50).

Η όξινη βροχή επίδρασε με μια σειρά τριών εκπλύσεων. Μετά από κάθε έκπλυση έγινε μέτρηση της συγκέντρωσης του Χρωμίου στο εκπλυμα αφού προηγήθηκε ο διαχωρισμός από την στερεή φάση. .

Στον πίνακα 5.11 δίνονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του χρωμίου στα εκπλύματα μετά την επίδραση από όξινη βροχή, σε δείγμα που δεν έχει δεχτεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού.

Πίνακας 5.11: Συγκέντρωση του χρωμίου στα εκπλυματα μετά την επίδραση από όξινη βροχή, σε δείγμα που δεν έχει δεχτεί την επίδραση υδατικού διαλύματος νερού ή θειικού σιδήρου.

3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	C Cr (ppm)		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4	2,23	0,37	0,28
FA5	2,71	0,56	0,33

Η περιεκτικότητα του χρωμίου στα στερεά δείγματα του πίνακα 5.11 είναι αυτή που μας έδειξε η χημική ανάλυση τους, καθώς δεν υπέστησαν την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού. Γνωρίζοντας την ολική συγκέντρωση C_{total} , στον Πίνακα 5.12 παρουσιάζεται η επί τις εκατό κινητικότητα του χρωμίου, αθροιστικά και για τις τρεις εκπλύσεις, μετά την επίδραση από όξινη βροχή.

Πίνακας 5.12: Αθροιστική κινητικότητα χρωμίου για τις τρεις εκπλύσεις

3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr
FA4	10,06
FA5	12,63

Στον πίνακα 5.12 παρατηρούμε ότι αθροιστική κινητικότητα που παρουσιάζει το χρώμιο στην FA5 είναι μεγαλύτερη αυτής της FA4.

5.4.2 Κινητικότητα ψευδαργύρου (Zn)

A)Υπό την επίδραση υδατικού διάλυμα θειικού σιδήρου ή νερού

Στον πίνακα 5.13 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του ψευδάργυρου στα εκπλύματα. Τα εκπλύματα προέρχονται από την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού, στις δυο ιπτάμενες τέφρες σε αναλογία στερεής προς υγρή φάση (1/5) και (1/50) για δυο χρόνους επίδρασης: επτά και τριάντα ημερών.

Πίνακας 5.13: Συγκέντρωση του ψευδάργυρου υπό την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού στις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση , για επτά και τριάντα ημέρες ανατάραξης.

5g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
	C Zn (ppm)	C Zn (ppm)
FA4+NEPO (1/5)	<D.L	0,02
FA4+FS(1/5)	0,08	0,32
FA4+NEPO (1/50)	0,02	<D.L
FA4+FS(1/50)	0,06	<D.L
FA5+NEPO (1/5)	<D.L.	<D.L.
FA5+FS(1/5)	0,08	0,05.
FA5+NEPO (1/50)	<D.L	<D.L
FA5+FS(1/50)	<D.L.	<D.L.

B)Υπό την επίδραση διαλύματος όξινης βροχής

Για κάθε υπόλειμμα έγινε επίδραση όξινης βροχής σε αναλογία στερεής προς υγρή φάση (3/50). Η επίδραση της όξινης βροχής πραγματοποιήθηκε με μια σειρά τριών εκπλύσεων. Μετά από κάθε έκπλυση έγινε μέτρηση του μαγγανίου στο έκπλυμα αφού προηγήθηκε ο διαχωρισμός από την στερεή φάση. .

Παράλληλα με τις δοκιμές επίδρασης τι όξινης βροχής στα υπολείμματα έγινε επίδραση όξινης βροχής στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας.

Τα δείγματα FA4 και FA5 δεν υποβλήθηκαν σε επίδραση από υδατικού διάλυμα θειικού σιδήρου ή νερού και δέχτηκαν μόνο την επίδραση από διάλυμα όξινης βροχής σε αναλογία στερεής προς υγρή φάση (3/50).

Η όξινη βροχή επίδρασε με μια σειρά τριών εκπλύσεων. Μετά από κάθε έκπλυση έγινε μέτρηση της συγκέντρωσης του ψευδάργυρου στο έκπλυμα αφού προηγήθηκε ο διαχωρισμός από την στερεή φάση. .

Στον Πίνακα 5.14 δίνονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του ψευδάργυρου στα τρία εκπλύματα μετά την επίδραση από όξινης βροχής στα υπολείμματα.

Πίνακας 5.14: Συγκέντρωσης του ψευδάργυρου στα εκπλύματα μετά την επίδραση όξινης βροχής στα υπολείμματα.

7 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	C Zn (ppm)		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4+NEPO(1/5)	<D.L.	0,01	<D.L.
FA4+FS(1/5)	0,03	<D.L.	<D.L.
FA4+NEPO(1/50)	<D.L.	0,10	<D.L.
FA4+FS(1/50)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA5+NEPO (1/5)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA54+FS(1/5)	0,09	<D.L.	<D.L.
FA5+NEPO(1/50)	<D.L.	<D.L.	0,03
FA5+FS(1/50)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
30 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	C Zn (ppm)		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4+NEPO(1/5)	0,08	<D.L.	<D.L.
FA4+FS(1/5)	0,03	0,01	0,05
FA4+NEPO(1/50)	0,04	0,02	0,03
FA4+FS(1/50)	<D.L.	0,01	<D.L.
FA5+NEPO (1/5)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA54+FS(1/5)	0,01	0,01	<D.L.
FA5+NEPO(1/50)	0,02	<D.L.	0,03
FA5+FS(1/50)	0,28	<D.L.	<D.L.

Στον πίνακα 5.15 δίνονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του ψευδάργυρου στα εκπλύματα μετά την επίδραση από όξινη βροχή, σε δείγμα

που δεν έχει δεχτεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδηρού ή νερού.

Πίνακας 5.15: Συγκέντρωση του ψευδάργυρου στα εκπλύματα μετά την επίδραση από όξινη βροχή, σε δείγμα που δεν έχει δεχτεί την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδηρού ή νερού .

3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	C Zn (ppm)		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4	0,014	<D.L.	<D.L.
FA5	0,13	.0,01	<D.L.

5.4.3 Κινητικότητα μαγγανίου (Mn)

Α)Υπό την επίδραση υδατικού διάλυμα θειικού σιδήρου ή νερού

Στον πίνακα 5.16 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του μαγγανίου στα εκπλύματα, όμοια με τον πίνακα 5.13 που αναφέρεται στον ψευδάργυρο.

Πίνακας 5.16: Συγκέντρωση του ψευδάργυρου υπό την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού στις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση , για επτά και τριάντα ημέρες ανατάραξης.

5g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
	C Mn (ppm)	C Mn (ppm)
FA4+NEPO (1/5)	<D.L.	<D.L.
FA4+FS(1/5)	<D.L.	<D.L.
FA4+NEPO (1/50)	0,051	0,09
FA4+FS(1/50)	<D.L.	<D.L.
FA5+NEPO (1/5)	<D.L.	0,05
FA5+FS(1/5)	<D.L.	<D.L.
FA5+NEPO (1/50)	<D.L.	<D.L.
FA5+FS(1/50)	<D.L.	<D.L.

Β)Υπό την επίδραση διαλύματος όξινης βροχής

Στον πίνακα 5.17 δίνονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του μαγγανίου στα τρία εκπλύματα μετά την επίδραση από όξινης βροχής στα υπολείμματα, όμοια με τον πίνακα 5.14 που αναφέρεται στον ψευδάργυρο.

Στον πίνακα 5.18 δίνονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του μαγγανίου όμοια με τον πίνακα 5.15 που αναφέρεται στον ψευδάργυρο.

Πίνακας 5.17: Συγκέντρωσης του μαγγανίου στα εκπλύματα μετά την επίδραση από όξινη βροχή στα υπολείμματα.

7 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	C Mn (ppm)		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4+NEPO (1/5)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA4+FS(1/5)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA4+NEPO (1/50)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA4+FS(1/50)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA5+NEPO (1/5)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA54+FS(1/5)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA5+NEPO (1/50)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA5+FS(1/50)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
30 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	C Mn (ppm)		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4+NEPO (1/5)	0,09	0,01	0,07
FA4+FS(1/5)	0,03	0,02	0,06
FA4+NEPO (1/50)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA4+FS(1/50)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA5+NEPO (1/5)	<D.L.	<D.L.	<D.L.
FA54+FS(1/5)	<D.L.	0,33	<D.L.
FA5+NEPO (1/50)	0,25	<D.L.	0,04
FA5+FS(1/50)	<D.L.	<D.L.	<D.L.

Πίνακας 5.18: Συγκέντρωσης του μαγγανίου στα εκπλύματα μετά την επίδραση όξινης βροχής, σε δείγμα που δεν έχει δεχτεί την επίδραση υδάτινου διαλύματος νερού ή θειικού σιδηρού.

3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	C Mn (ppm)		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA4	0,029	<D.L.	<D.L.
FA5	0,116	<D.L.	<D.L.

5.5 Σταθεροποίηση τις Ι.Τ. FA5 με ώχρα

Η ώχρα είναι ένα φθηνό υλικό που βρίσκεται εύκολα στο εμπόριο. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε για την σταθεροποίηση της FA5. Γνωρίζοντας ότι το χρώμιο είναι το μονό στοιχείο που ξεπλένεται (από την επίδραση του θειικού σιδήρου στις FA4 και FA5), η επίδραση ώχρας έγινε μόνο για την μελέτη της κινητικότητας του χρωμίου.

Η επίδραση ώχρας στα δείγματα της FA5 πραγματοποιήθηκε ως εξής: ζυγίστηκαν 5g δείγματος, τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη, προστέθηκαν 0,5g ώχρας, με σταθερή αναλογία ιπτάμενης τέφρας προς ώχρα ίση με 10/1 και προστεθήκαν 25 ή 250 mL νερό, ανάλογα με την αναλογία στέρεου προς υγρό (σαν στερεό θεωρήθηκε μονό η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας), όπου στην συνέχεια τέθηκαν για ανατάραξη για επτά ή τριάντα ημέρες. Στη συνέχεια αφού έγινε διαχωρισμός της στερεής φάσης από την υγρή, καθώς και η μέτρηση της συγκέντρωσης του χρωμίου και του pH στα εκπλύματα, τα στερεά υπολείμματα δέχτηκαν την επίδραση της όξινης βροχής. Για την επίδραση όξινης βροχής στα υπολείμματα τις FA5, στα οποία επέδρασε υδατικό διάλυμα ώχρας ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή που πραγματοποιήθηκε στα υπολείμματα των FA4 και FA5 στα οποία επέδρασε υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου ή νερού.

Στον πίνακα 5.19 παρατίθενται οι τιμές του pH που μετρηθήκαν στα εκπλύματα της FA5 που έχει υποστεί την επίδραση υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού σε αναλογία στερεής προς υγρή φάση (1/5) ή (1/50), τα οποία έμειναν στον αναταράκτη για επτά είτε για τριάντα ημέρες.

Στον πίνακα 5.20 παρατίθενται οι τιμές του pH που μετρηθήκαν στα εκπλύματα των υπολειμμάτων της FA5, τα οποία έχουν υποστεί την επίδραση όξινης βροχής με μια σειρά τριών εκπλύσεων.

Στον πίνακα 5.19 παρατηρούμε ότι το pH των εκπλυμάτων έχει ελαττωθεί μετά την επίδραση υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού για τριάντα ημέρες σε σχέση με αυτό των επτά ημερών επίδρασης. Επίσης παρατηρούμε ότι οι τιμές του pH είναι αλκαλικές

Πίνακας 5.19: Μετρήσεις pH στα εκπλύματα τις FA5 που έχουν δεχτεί την επίδραση υδατικού ώχρας ή νερού μετά από επτά και τριάντα ημέρες αναταραχής.

5g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	pH	
	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
FA5+NEPO(1/5)	11,2	9,5
FA5+ΩΧΡΑ(1/5)	11,4	10,1
FA5+NEPO(1/50)	11,5	11,3
FA5+ΩΧΡΑ (1/50)	11,7	11,6

Πίνακας 5.20: Μετρήσεις pH μετά την επίδραση όξινης βροχής

7 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	pH		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA5+NEPO(1/5)	7,7	7,3	7,7
FA5+ΩΧΡΑ(1/5)	8,0	7,7	7,6
FA5+NEPO(1/50)	7,9	7,3	7,5
FA5+ΩΧΡΑ(1/50)	7,8	7,5	7,5
30 ΗΜΕΡΕΣ 3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	pH		
	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA5+NEPO(1/5)	10,0	9,9	9,3
FA5+ ΩΧΡΑ(1/5)	7,6	7,61	7,5
FA5+NEPO(1/50)	10,0	10,1	9,8
FA5+ ΩΧΡΑ(1/50)	8,0	7,3	7,6

Στον πίνακα 5.20 παρατηρούμε ότι οι τιμές του pH των εκπλυμάτων είναι αλκαλικές και στις τρεις εκπλύσεις. Η τάση του pH από την πρώτη προς τη τρίτη έκπλυση είναι καθοδική.

Στον πίνακα 5.20 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του χρωμίου στα εκπλύματα και η επί της εκατό κινητικότητα του στοιχείου αυτού. Τα εκπλύματα προέρχονται από την επίδραση υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού, στις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση (1/5) και (1/50) για δυο χρόνους επίδρασης επτά και τριάντα ημερών.

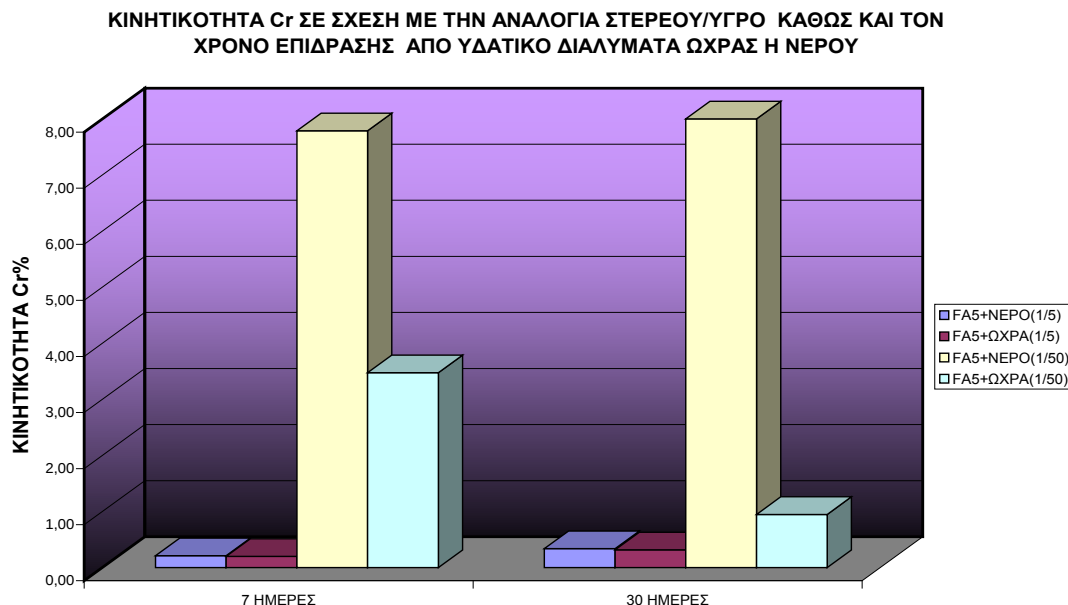
Πίνακας 5.20: Συγκέντρωση και κινητικότητα του χρωμίου υπό την επίδραση υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού στις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση ,για επτά και τριάντα ημέρες ανατάραξης

5g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	7 ΗΜΕΡΕΣ		30 ΗΜΕΡΕΣ	
	C Cr(ppm)	% ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr	C Cr(ppm)	% ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr
FA5+ΝΕΡΟ (1/5)	0,2	0,21	0,32	0,34
FA5+ΩΧΡΑ(1/5)	0,19	0,20	0,3	0,32
FA5+ΝΕΡΟ(1/50)	0,74	7,79	0,82	8,63
FA5+ΩΧΡΑ(1/50)	0,33	3,47	0,09	0,95

Στον πίνακα 5.20 παρατηρούμε ότι στην αναλογία (1/5) το ποσοστό σου χρωμίου που ξεπλένεται είναι μικρότερο όταν επιδρά υδατικό διάλυμα ώχρας σε σχέση με την επίδραση του νερού και στα δυο διαστήματα επίδρασης(επτά και τριάντα ημέρες). Στην αναλογία (1/50) το ποσοστό σου χρωμίου που ξεπλένεται όταν επιδρά υδατικό διάλυμα ώχρας είναι κατά πολύ μικρότερο σε σχέση με την επίδραση του νερού και στα δυο διαστήματα επίδρασης.

Από τον πίνακα 5.20 προκύπτουν το Σχήμα 5.10 στο οποίο παρουσιάζεται το ποσοστό του χρωμίου που εκπλύνεται, μετά την επίδραση υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού στις δυο αναλογίες στέρεου/υγρό ((1/5) και (1/50)) για τους δυο χρόνους επίδρασης (επτά και τριάντα ημέρες).

Πέραν αυτού από τον πίνακα 5.10 προκύπτουν τα σχήματα: 5.11 και 5.12 στα οποία φαίνεται το ποσοστό της κινητικότητας του χρωμίου, στην FA5, μετά την επίδραση υδατίνου διαλύματος ώχρας ή νερού για τους δυο χρόνους επίδρασης (επτά και τριάντα ημέρες) στις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση (1/5) και (1/50) αντίστοιχα



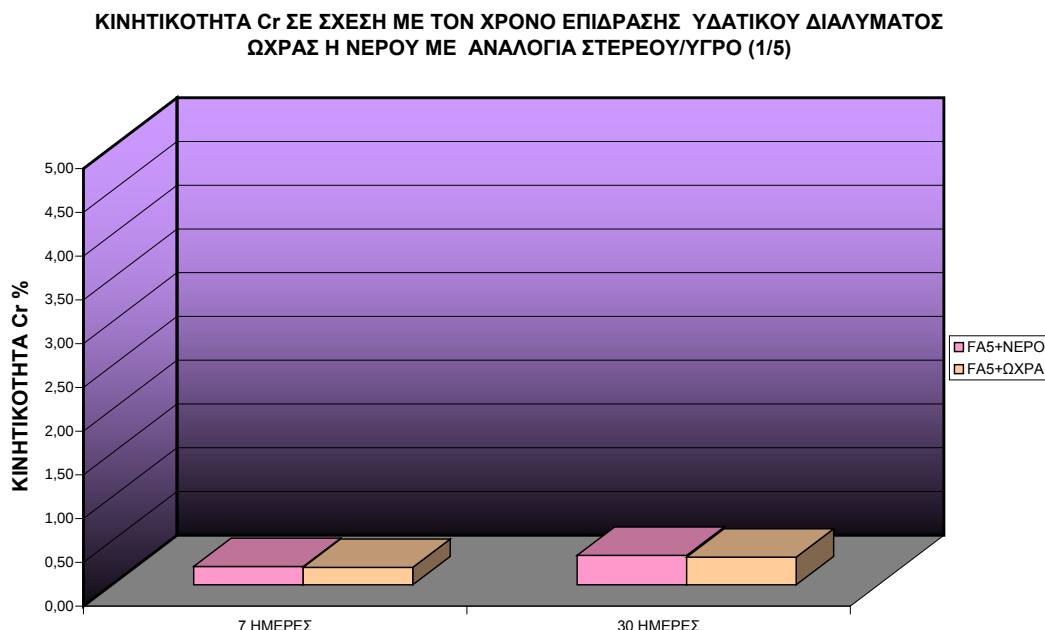
Σχήμα 5.10: Κινητικότητα του Χρωμίου συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού, στην ιπτάμενη τεφρά FA4, καθώς και της αναλογίας στερεής / υγρή φάση.

Στον πίνακα 5.21 παρουσιάζονται οι τελικές περιεκτικότητες B_{final} των στερεών υπολειμμάτων σε χρώμιο, τα οποία έχουν δεχτεί την επίδραση υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού στις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση ((1/5) και (1/50)) και στους δυο χρόνους επίδρασης (επτά και τριάντα ημέρες). Οι τιμές των οποίων θα χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διαδικασία της επίδρασης των στερεών υπολειμμάτων από όξινη βροχή.

Στον πίνακα 5.21 παρατηρούμε ότι οι τελικές περιεκτικότητες B_{final} των υπολειμμάτων στα οποία επέδρασε νερό είναι μικρότερο σε σχέση αυτών, στα οποία επέδρασε υδατικό διάλυμα ώχρας (και στις δυο αναλογίες καθώς και χρόνους επίδρασης).

Πινάκας 5.21: Τελικές περιεκτικότητες των στερεών υπολειμμάτων σε χρώμιο.

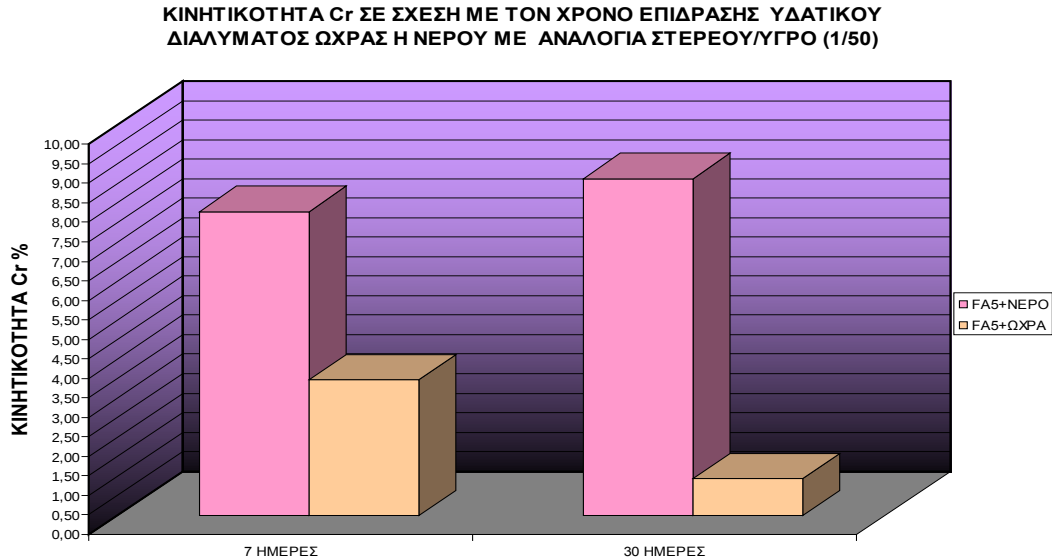
ΔΕΙΓΜΑ	B_{final} Cr (ppm)	
	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
FA5+NEPO (1/5)	474,99	474,40
FA5+ΩΧΡΑ(1/5)	475,05	474,50
FA5+NEPO(1/50)	439,92	435,91
FA5+ΩΧΡΑ(1/50)	459,47	471,49



Σχήμα 5.11: Κινητικότητα χρωμίου συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού, στις ιπτάμενη τέφρα FA5, για την αναλογία στερεής / υγρή φάση (1/5).

Για κάθε υπόλειμμα έγινε επίδραση από όξινης βροχής σε αναλογία στερεής προς υγρή φάση τρία προς πενήντα. Η επίδραση της όξινης βροχής πραγματοποιήθηκε με μια σειρά τριών εκπλύσεων. Μετά από κάθε έκπλυση έγινε μέτρηση του χρωμίου στο έκπλυμα αφού προηγήθηκε ο διαχωρισμός από την στερεή φάση. Στον πίνακα 5.22 δίνονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του χρωμίου στα τρία εκπλύματα μετά την επίδραση όξινης βροχής στα υπολείμματα.

Γνωρίζοντας την τελική περιεκτικότητα του χρωμίου στα υπολείμματα (πίνακας 5.21), καθώς και την ολική συγκέντρωση C_{total} , από τον πίνακα 5.22, προκύπτει ο πίνακας 5.23 στον οποίο παρουσιάζεται η επί τις εκατό αθροιστική κινητικότητα του χρωμίου και για τις τρεις εκπλύσεις. Το C_{total} ανά στερεό υπόλειμμα προκύπτει αθροίζοντας τις τρεις μετρήσεις συγκεντρώσεων του χρωμίου που έχουν γίνει σε κάθε ένα από τα τρία εκπλύματα, μετά από κάθε έκπλυση του στερεού υπολείμματος.



Σχήμα 5.12: Κινητικότητα χρωμίου συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού, στις ιπτάμενη τεφρά FA5, για την αναλογία στερεής / υγρή φάση (1/50)

Πίνακας 5.22: Συγκεντρώσεις του χρωμίου στα εκπλύματα μετά την επίδραση από όξινη βροχή στα υπολείμματα.

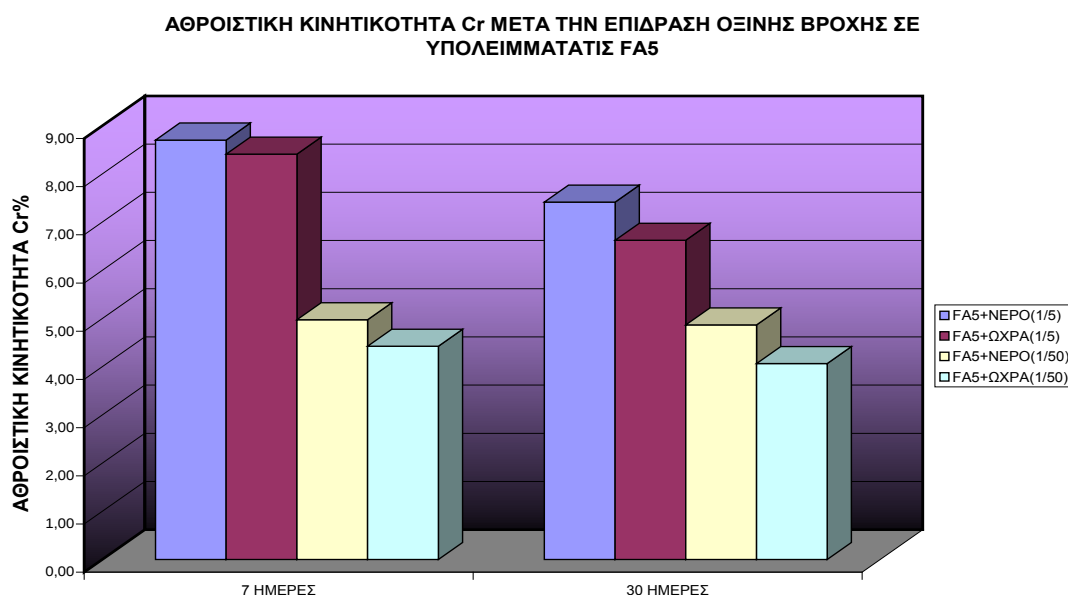
7 ΗΜΕΡΕΣ	C Cr (ppm)		
3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA5+NEPO (1/5)	1,31	0,82	0,35
FA5+ΩΧΡΑ(1/5)	1,28	0,76	0,36
FA5+NEPO(1/50)	0,85	0,26	0,20
FA5+ΩΧΡΑ(1/50)	0,82	0,22	0,18
30 ΗΜΕΡΕΣ	C Cr (ppm)		
3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	1 ΕΚΠΛΥΣΗ	2 ΕΚΠΛΥΣΗ	3 ΕΚΠΛΥΣΗ
FA5+NEPO (1/5)	1,10	0,71	0,30
FA5+ΩΧΡΑ(1/5)	0,91	0,62	0,36
FA5+NEPO(1/50)	0,75	0,32	0,20
FA5+ΩΧΡΑ(1/50)	0,60	0,30	0,25

Στον πίνακα 5.22 παρατηρείται ότι η ποσότητα χρωμίου που ξεπλένεται έχει μια καθοδική τάση, από την πρώτη προς την τρίτη έκπλυση. Επίσης παρατηρείται μείωση της ποσότητας του χρωμίου που ξεπλένεται όταν επιδρά ώχρα σε σχέση με την επίδραση του νερού και στις δυο αναλογίες και χρονικά διαστήματα.

Πινάκας 5.23: Αθροιστική κινητικότητα χρωμίου για τις τρεις εκπλύσεις

3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
	% ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr	% ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr
FA5+ΝΕΡΟ (1/5)	8,70	7,41
FA5+ΩΧΡΑ(1/5)	8,41	6,62
FA5+ΝΕΡΟ(1/50)	4,97	4,87
FA5+ΩΧΡΑ(1/50)	4,43	4,07

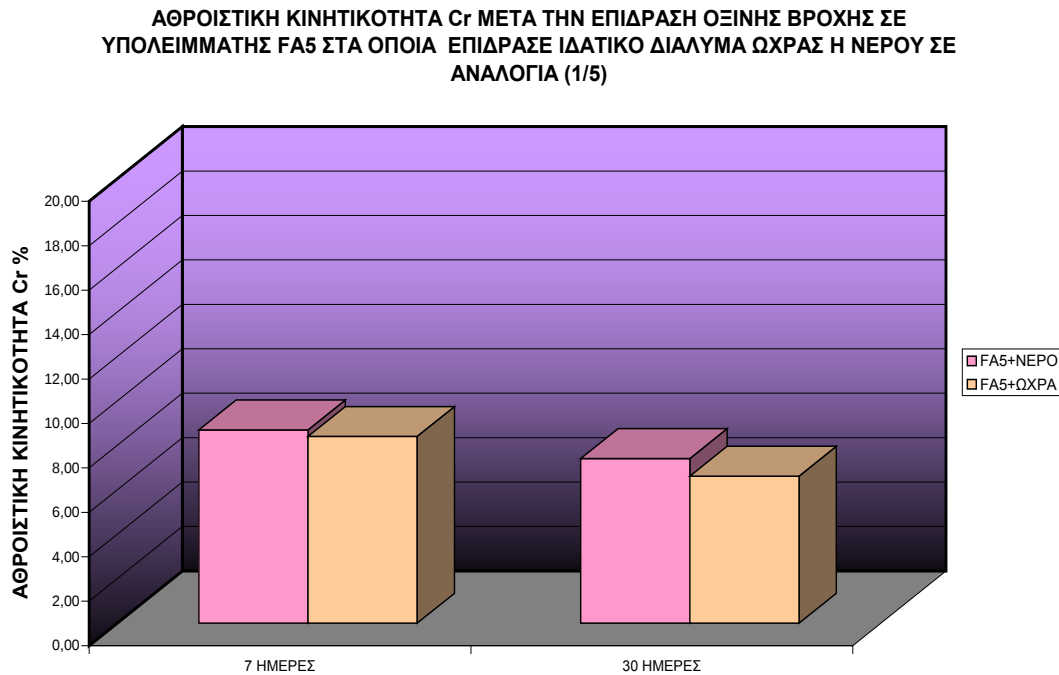
Από τον πίνακα 5.23 προκύπτει το σχήμα 5.13 στο οποίο φαίνετε αθροιστικά το ποσοστό του χρωμίου που ξεπλένεται στα υπολείμματα μετά την επίδραση όξινης βροχής με μια σειρά τριών εκπλύσεων, καθώς η κινητικότητα πρόεκυψε από την C_{total} , δηλαδή το άθροισμα των συγκεντρώσεων του Χρωμίου που ξεπλύθηκε στα τρία εκπλύματα, της ιπτάμενης τέφρας FA5.



Σχήμα 5.13: Αθροιστική κινητικότητα χρωμίου μετά την επίδραση όξινης βροχής συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού, καθώς και της αναλογίας στερεού/υγρού, στην ιπτάμενη τέφρα FA5.

Πέραν αυτών από τον πίνακα 5.23 προκύπτουν τα σχήματα: 5.14 και 5.15 στα οποία φαίνεται αθροιστικά το ποσοστό της κινητικότητας του χρωμίου για τις δυο αναλογίες στερεής προς υγρή φάση ένα προς πέντε και ένα προς πενήντα αντίστοιχα (επίδραση υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού). Η αθροιστική κινητικότητα πρόεκυψε από το άθροισμα των συγκεντρώσεων

του χρωμίου (C_{total}) στα τρία εκπλύματα των στερεών υπολειμμάτων της ιπτάμενης τέφρας FA5 στα οποία επέδρασε όξινη βροχή, μετά από μια σειρά τριών εκπλύσεων.



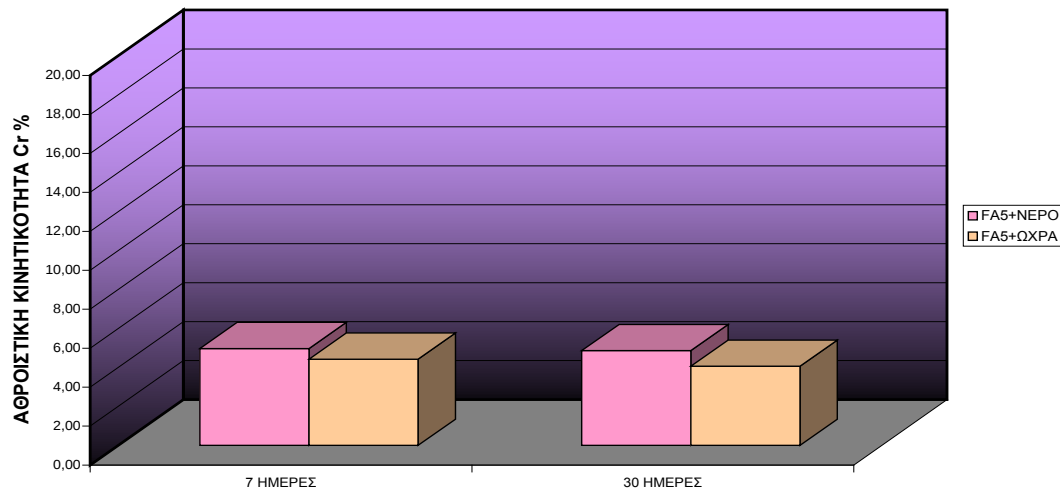
Σχήμα 5.14: Αθροιστική κινητικότητα του χρωμίου μετά την επίδραση όξινης βροχής συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού, στην ιπτάμενη τέφρα FA5, για την αναλογία στερεής / υγρή φάση (1/5).

Από τους πίνακες 5.23 και 5.12 επίσης προκύπτει ο πίνακας 5.24 στον οποίο παρουσιάζεται η ποσοστιαία ελάττωση της κινητικότητας του χρωμίου στα υπολείμματα σε σχέση με την κινητικότητα αρχικών δειγμάτων ιπτάμενων τεφρών, μετά την επίδραση όξινης βροχής. Απο τον πίνακα 5.24 προκίπτει το σχήμα 5.16

Πίνακας 5.24: Ποσοστιαία ελάττωση της κινητικότητας του χρωμίου

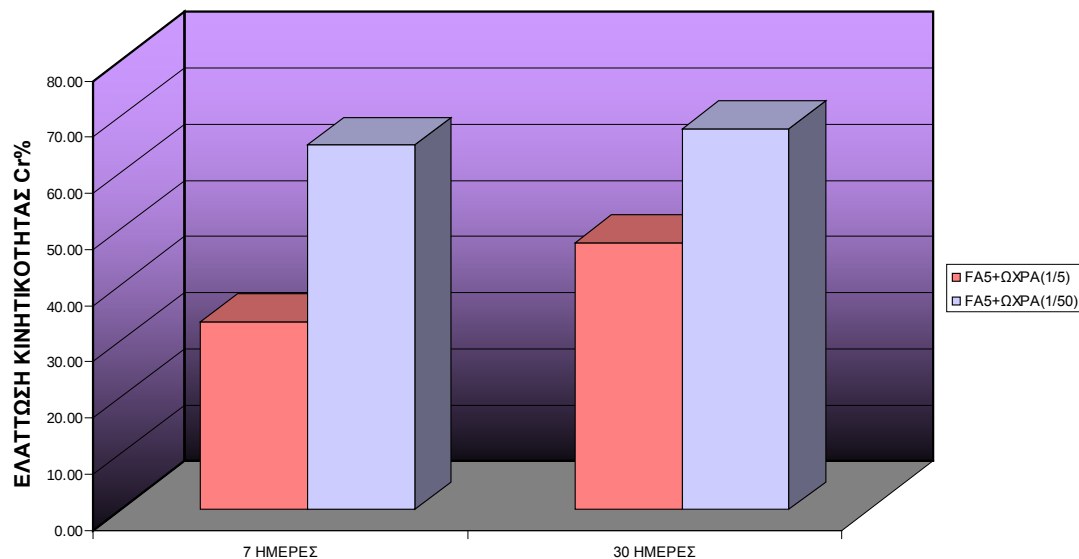
3g ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ Cr	
	7 ΗΜΕΡΕΣ	30 ΗΜΕΡΕΣ
FA5+NEPO (1/5)	31,11	41,31
FA5+ΩΧΡΑ(1/5)	33,42	47,58
FA5+NEPO(1/50)	60,62	61,47
FA5+ΩΧΡΑ(1/50)	64,97	67,82

ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ Cr ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΙΝΗΣ ΒΡΟΧΗΣ ΣΕ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΗΣ FA5 ΣΤΑ ΟΠΟΙΑ ΕΠΙΔΡΑΣΕ ΙΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΩΧΡΑΣ Η ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΑΝΑΛΟΓΙΑ (1/50)



Σχήμα 5.15: Αθροιστική κινητικότητα του χρωμίου μετά την επίδραση όξινης βροχής συναρτήσει του χρόνου επίδρασης του υδατικού διαλύματος ώχρας ή νερού, στην ιπτάμενη τέφρα FA5, για την αναλογία στερεής / υγρή φάση (1/50).

ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ Cr ΣΤΗΝ Ι.Τ. FA5



Σχήμα 5.16: Το ποσοστό ελάττωσης της κινητικότητας του χρωμίου από την επίδραση υδατικού διαλύματος ώχρας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Γενικά

Μετά την επεξεργασία των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, καθώς και οι προτάσεις για μια ποιο διεξοδική μελέτη της σταθεροποίησης των ιπτάμενων τεφρών.

6.1 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που καταλήξαμε μετά την επεξεργασία των μετρήσεων είναι τα εξής:

- Οι ιπτάμενες τέφρες του λεκανοπεδίου Πτολεμαΐδας/Αμυνταίου που μελετήθηκαν, είναι αλκαλικές, κάτι που εξηγείται από την ορυκτολογική τους ανάλυση (λόγω υψηλής περιεκτικότητας τους σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO)).
- Από την χημική ανάλυση των ιπτάμενων τεφρών παρατηρήθηκε ότι τα ιχνοστοιχεία που βρίσκονται σε υψηλότερα ποσοστά είναι το χρώμιο το μαγγάνιο καθώς και ο ψευδάργυρος, όπου και αυτά μελετήθηκαν.
- Από τα τρία ιχνοστοιχεία που μελετήθηκαν συμπεράναμε ότι το μόνο που ξεπλένεται είναι το χρώμιο, και αυτό συμβαίνει λόγω της αλκαλικότητας των ιπτάμενων τεφρών (υψηλό pH).
- Με την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού στην ιπτάμενη τέφρα, στην αναλογία στερεού προς υγρό ένα προς πέντε, δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά του ποσοστού του χρωμίου που εκπλένεται είτε έχει επιδράσει υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου είτε νερό. Η ίδια παρατήρηση έγινε και για τους δυο χρόνους επίδρασης (επτά και τριάντα ημέρες).

- Με την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού στην ιπτάμενη τέφρα, στην αναλογία στερεού προς υγρό ένα προς πενήντα, σε αντίθεση με την ένα προς πέντε, παρατηρήθηκε μια σημαντική μείωση του ποσοστού του χρωμίου που εκπλένεται, στα δείγματα ιπτάμενων τεφρών που έχει επιδράσει υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου, σε σχέση με αυτά που έχει επιδράσει νερό.
- Με την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου ή νερού στην ιπτάμενη τέφρα, για τριάντα ημέρες, στην αναλογία στερεού προς υγρό ένα προς πενήντα, φαίνεται να εκπλένεται μεγαλύτερο ποσοστό χρωμίου από αυτό των επτά ημερών επίδρασης.
- Με την επίδραση της συνθετικής όξινης βροχής στα υπολείμματα ιπταμένης τέφρας, στα εκπλύματα των υπολειμμάτων αυτών, παρατηρήθηκε τάση ελάττωσης της συγκέντρωσης του χρωμίου που εκπλένεται, από την πρώτη στην τρίτη έκπλυση.
- Με την επίδραση της συνθετικής όξινης βροχής στα υπολείμματα ιπταμένης τέφρας, στα εκπλύματα των υπολειμμάτων τις επεξεργασίας με υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου η συγκέντρωση του χρωμίου είναι μικρότερη από αυτή στα εκπλύματα των υπολειμμάτων τις επεξεργασίας με νερό.
- Ο θειικός σίδηρος, σαν σταθεροποιητικό μέσο ως προς την κινητοποίηση του χρωμίου στις ιπτάμενες τέφρες που μελετήθηκαν, έχει καλύτερα αποτελέσματα όταν η αναλογία στερεού προς υγρό είναι ένα προς πενήντα.
- Η συμπεριφορά της ώχρας, σαν σταθεροποιητικό μέσο ως προς την κινητοποίηση του χρωμίου στις ιπτάμενες τέφρες που μελετήθηκαν, είναι παρόμοια με αυτή του θειικού σιδήρου. Μετά την επίδραση ώχρας σε αναλογία στερεού προς υγρό ένα προς πενήντα, παρατηρήθηκε μια σημαντική μείωση της κινητικότητας του χρωμίου.
- Η μείωση της κινητικότητας του χρωμίου μετά την επίδραση υδατικού διαλύματος θειικού σιδήρου, συγκριτικά με την επίδραση υδατικού διαλύματος ώχρας στην ιπταμένη τέφρα, παρουσιάζεται αυξημένη.

6.2 Προτάσεις

Οι προτάσεις –σκέψεις που έγιναν με το πέρας της παρούσας διπλωματικής είναι οι εξής:

- Περεταίρω διερεύνηση τις επίδραση της ώχρας. Δηλαδή πειραματική έρευνα που θα μελετήσει την επίδραση της ώχρας ανάλογα με την ποσότητα της ώχρας που πρόκειται να επιδράσει στην ιπταμένη τέφρα, καθώς και τον λόγο στερεού προς υγρό.
- Πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική σε ιπτάμενες τεφρές που παρουσιάζουν διαφορετική ορυκτολογική σύσταση και σύγκριση των αποτελεσμάτων ως προς την σταθεροποίηση των διαφορετικών τεφρών.
- Δοκιμές σταθεροποίησης σε στήλες.
- Σε περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου σταθεροποίησης με την μέθοδο που περιγράφηκε στην παρούσα διπλωματική σε ιπτάμενες τεφρές οι οποίες πρόκειται να αποτεθούν σε φυσικό περιβάλλον, απαιτείται διεξοδική έρευνα όλων των παραγόντων που επηρεάζουν την κινητικότητα των ιχνοστοιχείων καθώς και γεωλογική μελέτη της περιοχής απόθεσης με γεωφυσικές μεθόδους (ως προς την διαπερατότητα των γεωλογικών στρωμάτων της περιοχής), γιατί σε περίπτωση αποτυχίας της σταθεροποίησης της ιπτάμενης τέφρας, τα αποτελέσματα θα είναι ολέθρια για το οικοσύστημα της περιοχής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ Ι., & ΚΟΥΚΟΥΖΑΣ Κ. (1972): Γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη νοτίου τμήματος λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας. Γεωφυσική και γεωλογική μελέτη Ινστιτούτου Γεωλογίας και ερευνών Υπεδάφους,. Τόμος XIV. Νο1, Αθήνα.
2. ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ Μ.Ι. (1996): Προσδιορισμός ποιότητας λιγνίτη που εξορύσσεται με τη συνεχή μέθοδο εκμετάλλευσης από πολυστρωματικά κοιτάσματα. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.
3. Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος Λαρούς Μπριτάννικα (1981).
4. ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΕΡΕΥΝΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ Ανάπτυξη νέων προϊόντων με τη χρήση ιπταμένης τέφρας στη δυτική Μακεδονία. Πρακτικά ημερίδας. Κοζάνη, Σεπτέμβριος 2006.
5. Θεοδωρίκας, Στέργιος Σ. (2000). *Γεωχημεία*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
6. ΙΤΣΚΟΣ Σ. (1994), «Επίδραση της τέφρας λιγνίτη στο φλογοθάλαμο κατά την χρήση CaO, σαν αποθειοτικό μέσο». Διδακτορική διατριβή Ε.Μ.Π., τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
7. ΚΑΒΟΥΡΙΔΗΣ Κ., ΚΩΣΤΑΚΗΣ Γ., ΦΩΣΚΟΛΟΣ Α. (1991): Σημασία της Ποιότητας παραγόμενου λιγνίτη στην λειτουργία των θερμοηλεκτρικών σταθμών, Ημερίδα ΓΒΓΔ/ΟΡ/ΔΕΗ, Αθήνα.
8. Κανάκη, Α., Κατσιμίχα, Δ., Μπούμπα, Κ. και Χ. Παπαντώνη (2003). *Εξωηλεκτρικές χρήσεις γαιανθράκων με έμφαση στην προσρόφηση τοξικών αερίων, τους βιολογικούς καθαρισμούς, τους γεωτρητικούς πολφούς και τα εδαφοβελτιωτικά*, Προπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
9. ΚΩΣΤΑΚΗΣ Γ. (1996): Σύσταση και τεχνολογικές χρήσεις των λιγνιτικών τεφρών των ΑΗΣ της Δ.Ε.Η. της περιοχής Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Χανιά.
10. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ Ν. (1991): Αμοπααραγωγοί Ι» Γενικές αρχές, 2^η έκδοση, Αθήνα.

11. Παπανικολάου, Κ. (2003). *Κοιτασματολογία Ενεργειακών Πόρων*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
12. Πατσιούρα, Α. (2004). *Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση Ελληνικών λιγνιτών*, Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
13. ΦΤΙΚΟΣ Χ., ΤΣΙΜΑΣ Σ., ΜΑΡΣΕΛΟΣ Ν., ΚΑΛΟΣ Γ., ΜΠΑΤΖΙΑΣ Φ., ΙΟΡΔΑΝΗΣ Π. (1985): Μελέτη των Δυνατοτήτων Αξιοποίησης των Ελληνικών Ιπτάμενων Τεφρών.
14. Alloway, B.J. (1995). *Heavy metals in soils*, Halsted Press, New York.
15. Eliopoulos, D., 2000. Geochemistry and origin of the asimetropes carbonate-hosted mesothermal gold deposit, Pangeon Mt., Northern Greece. PhD thesis, University of Southampton, England.
16. Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Georgakopoulos, A., 1997. Oryktologia, macro ke ichnostichia stis iptamenes tefres ton atmoilektrikon stathmon tis evryteris periochis Ptolemaidos. Diimerida "Efarmoges tis Iptamenis Tefras Stis Kataskeves" Praktika, Kentro Technologikon Efarmogon Stereon Kafssimon. Kozani 3 ke 4 Oktovriou, 1997, Greece.
17. Fergusson, Jack E. (1990). *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, New Zealand.
18. Foscolos, A.E., Goodarzi, F., Koukouzas, C.N., Hatziyannis, G., 1998. Assessment of environment impact of coal exploration and exploitation in the Drama basin, Northeastern Greek-Macedonia. Energy Sources
19. Foscolos, A.E., Goodarzi, F., Koukouzas, C.N., Xatziyannis, G., 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites.
20. Gentzis, T., Goodarzi, F., Foscolos, A.E., 1997. Geochemistry and mineralogy of Greek lignites from the Ionnina basin. Energy Sources 23
21. Gentzis, T., Goodarzi, F., Koukouzas, C.N., Foscolos, A.E., 1996. Petrology, mineralogy and geochemistry of lignites from Crete, Greece. Int. J. Coal Geol.
22. Kotis, T., 1997. H lignitoforia tis Neogonous Iekanis Moschopotamou, Katerinis sta plessia ton geotektonikon enotiton tis Pierias.

- (Kitsmatologia –Methologia Erevnas – Axiologissi). PhD thesis, Library Univ. of Patras.
23. Koukouzas, C., Kouvelos, C., 1973. Erevnes Epi Tou Oryktou Ploutou Tou Nomou Imathias Libr. Inst. Of Geol. and Miner. Explor.(IGME), Athens, Greece (in Greek).
 24. Nikolaos K. Koukouzas, Rongshu Zeng, Vassilis Perdikatsis, Wendong Xu, Emmanuel K. Kakaras.
 25. Papanicolaou, C., Dehmer, J., Fowler, J., 2000. Petrological and organic geochemical characteristics of coal samples from Florina, Lava, Moschopotamos and Kalavryta coal fields, Greece. *Int. J. Coal Geol.* 19
 26. Pentari, D., 2002. *Geochimia ton ligniton periochon Florinas ke Elassonas me emfassi stous ichnorrypantas*. PhD thesis, Technical Univ. Crete, Greece.
 27. Sakorafa, V., Michailidis, K., Burragato, F., 1996. Mineralogy, geochemistry and physical properties of fly ash from the Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern, Greece. *Fuel* 25
 28. Siegel, Frederic R. (2002). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*, Springer, New York.
 29. US EPA Method1312B. Synthetic precipitation leaching procedure. In: Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, 3rd ed. US Environmental Protection Agency, Office Solid Waste. Washington, DC: US Government Printing Office; 1994.
 30. van der Sloot, H.A. (1991) *Systematic leaching behavior of trace elements from construction materials and waste materials*, in J.J.J.R. Goumans, H.A. van der Sloot and ThG. Aalbers (eds.), *Waste Materials in Construction*. Elsevier, Amsterdam, pp. 19-36.
 31. <http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem>
 32. <http://www.lenntech.com/periodic-chart-elements>
 33. <http://wapedia.mobi/el>