



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων

Διευθυντής: Ευάγγελος Γιδάρακος, Καθηγητής
73100-ΧΑΝΙΑ, Τηλ: 28210-37789 , Fax: 28210-37850,
email: gidarako@mred.tuc.gr

ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ / ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ
ΠΤΑΜΕΝΗΣ & ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ
ΝΟΣΟΚΟΜΕΙΑΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία
Χριστόπουλου Κωνσταντίνου
ΑΜ: 2004050035

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΠΡΟΒΙΔΑΚΗΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΚΑΤΣΑΟΥΝΗΣ

ΛΕΚΤΟΡΑΣ

ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΠΕΝΤΑΡΗ

ΛΕΚΤΟΡΑΣ (ΑΝΑΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΗ)

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα μπορούσε να είχε πραγματοποιηθεί χωρίς την καθοδήγηση και την επίβλεψη του Καθηγητή Ευάγγελου Γιδαράκου, διευθυντή του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την μεγάλη υπομονή του και για τις συμβουλές του.

Ειδικότερα, ευχαριστώ τον καθηγητή Προβιδάκη Κωνσταντίνο, και διευθυντή του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μηχανικής, καθώς και τον κ. Λιαράκο Ευάγγελο, υποψήφιο διδάκτορα του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την βοήθειά τους και την άσογη συνεργασία μας στις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή Νικολαΐδη Νικόλαο, διευθυντή του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης εδαφών και τη χημικό κ. Maria Liliana Sagu που μου επέτρεψαν και με βοήθησαν να πραγματοποιήσω τις αναλύσεις βαρέων μετάλλων που ήταν αναγκαίο να λάβουν χώρα για την περάτωση της διπλωματικής εργασίας μου.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στους κ.κ. Κωστάκη Γεώργιο και Περδικάτση Βασίλειο, καθηγητές του Τμήματος Ορυκτών Πόρων, καθώς και στους κ.κ. Στρατάκη Αντώνιο και Αποστολάκη Χρύσα, υποψήφιους διδάκτορες του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν στα εργαστήρια για τις αναλύσεις των XRD και XRF, αντίστοιχα.

Θα ήταν παράληψή μου, να μην ευχαριστήσω την Dr Christina Leoneli καθηγήτρια του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών και Περιβάλλοντος του πανεπιστημίου της Μοντένα της Ιταλίας, για τον χρόνο που αφιέρωσε στην εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης - SEM σε δείγματα της παρούσας εργασίας.

Εγκάρδιες ευχαριστίες αρμόζουν στην κ. Καλλιόπη Αναστασιάδου, Μηχανικό Ορυκτών Πόρων και υποψήφια διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για τη συνεχή καθοδήγηση, την αμέριστη υποστήριξη, τις ουσιώδεις συμβουλές, καθώς και την αδιάκοπη συμπαράσταση και ενθάρρυνση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Στο σημείο αυτό, ευχαριστώ τα μέλη της παραγωγικής μονάδας του εργαστηρίου Διαχείρισης Επικινδύνων και Τοξικών Αποβλήτων, Αιβαλιώτη Μαρία και Σημαντηράκη Φωτεινή, υποψήφιες διδάκτορες καθώς και Μούσιο Επαμεινώνδα,

Παπούλια Παναγιώτη και Κουσαϊτου Αθανασία, μεταπτυχιακούς φοιτητές για την άμεση και σωστή πληροφοριοδότηση που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας μελέτης.

Αξίζει επιπροσθέτως να ευχαριστήσω την εξεταστική επιτροπή, τον Καθηγητή Γιδαράκο Ευάγγελο, τον Καθηγητή Προβιδάκη Κωνσταντίνο, τον Λέκτορα Κατσαούνη Αλέξανδρο και την Λέκτορα Πεντάρη Δέσποινα για την υπομονή και την εμπιστοσύνη τους που δέχτηκαν να συμμετέχουν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πιο κοινή σύγχρονη μέθοδος διαχείρισης των νοσοκομειακών αποβλήτων είναι η αποτέφρωση. Η διεργασία όμως αυτή παράγει δύο σημαντικά στερεά προϊόντα: την ιπτάμενη και την υπολειμματική τέφρα, τα οποία περιέχουν υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ιπτάμενη τέφρα περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, διοξινών και φουρανιών. Για αυτό τον λόγο απαιτεί ειδική διαχείριση.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης-στερεοποίησης της ιπτάμενης και της υπολειμματικής τέφρας που προέρχονται από την αποτέφρωση των νοσοκομειακών αποβλήτων. Στόχος της τεχνολογίας αυτής ήταν αφενός να μειωθεί η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων των δύο ανωτέρω αποβλήτων και αφετέρου η αύξηση της αντοχής τους σε μηχανικές καταπονήσεις, έτσι ώστε να μπορούν να αποτεθούν σε κατάλληλο περιβαλλοντικά, χώρο απόθεσης αποβλήτων. Για να συμβεί αυτό, τα δύο απόβλητα αναμίχθηκαν με διάφορες ποσότητες τσιμέντου τύπου Portland. Αποτέλεσμα της ανάμιξης της ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας με τσιμέντο είναι να παράγεται μία στερεοποιημένη μήτρα, η οποία μειώνει την απελευθέρωση ρύπων, όπως, π.χ. βαρέα μέταλλα.

Πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων σταθεροποίησης-στερεοποίησης έλαβε χώρα ο χαρακτηρισμός της φύσης της ιπτάμενης και της υπολειμματικής τέφρας, μέσω πειραμάτων προσδιορισμού της σύστασης βαρέων μετάλλων, των φυσικών χαρακτηριστικών, κοκκομετρικής ανάλυσης, μορφολογίας και ορυκτολογίας.

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικές ανλογίες τσιμέντου-ιπτάμενης τέφρας και τσιμέντου υπολειμματικής τέφρας, οι οποίες ήταν (60-40), (50-50), (40-60) και (30-70), αντίστοιχα. Τα δύο υλικά ομογενοποιήθηκαν με το τσιμέντο με την βοήθεια συσκευής μηχανικής ανάδευσης, και προστέθηκε νερό στο δείγμα αργά ώστε να επιτευχθεί πλήρη ενυδάτωση. Μετά την διαδικασία της ανάμιξης το σταθεροποιημένο υλικό τοποθετήθηκε σε ειδικές μήτρες και αφέθηκε να ξηραθεί. Μετά από συγκεκριμένο χρόνο (1,7,14,28 ημέρες), τα δοκίμια που προέκυψαν μελετήθηκαν για φυσικά χαρακτηριστικά, όπως, π.χ. ο χρόνος σκλήρυνσης και η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.

Οι αναλύσεις των σταθεροποιημένων υλικών έδειξαν ότι το τσιμέντο ήταν σε θέση να ακινητοποιήσει σε μεγάλο βαθμό τα βαρέα μέταλλα που υπήρχαν στην ιπτάμενη και στην υπολειμματική τέφρα. Οι αναλύσεις βαρέων μετάλλων με την πρότυπη μέθοδο TCLP, έδειξαν ότι η ιπτάμενη τέφρα περιέχει στην εκχύλισή της, ψευδάργυρο και μόλυβδο σε συγκεντρώσεις 13,2mg/l και 5,21mg/l, αντίστοιχα, τιμές οι οποίες ξεπερνούν τα θεσπιζόμενα όρια της Αμερικανικής Εταιρίας Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA). Επίσης, βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων της υπολειμματικής τέφρας και όλων των σταθεροποιημένων υλικών είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια που θεσπίζει η EPA για την μέθοδο της TCLP.

Τέλος, οι μετρήσεις της μοναξονικής αντοχής των δοκιμίων της σταθεροποιημένης ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας έδειξαν ότι η αντοχή τους ξεπερνά το όριο των 0,414MPa που ορίζεται ως κατώτερη τιμή αντοχής των αποβλήτων στα οποία έχει εφαρμοστεί η τεχνική σταθεροποίησης-στερεοποίησης.

ABSTRACT

Hospital waste management by means of incineration processes generates solid residues, such as bottom and fly ash and air pollution control residues with high levels of heavy metals. According to bibliography, fly ash possesses a high content of heavy metals, dioxins and furans. For this reason it requires special management.

In the present work, stabilization/solidification of fly and bottom ash produced from incinerated hospital waste was studied. The objectives of solidification-stabilization treatment were therefore to reduce the leachability of the heavy metals present in this materials so as to permit their disposal in a sanitary landfill requiring only a low degree of environmental protection. Also, one more objective of the technology was to increase the mechanical characteristic (as compressive strength) of the bottom ash using different amounts of Ordinary Portland cement (OPC) as binder. So the mix of bottom ash and OPC produce a stabilized solid matrix, which decrease the loss of dangerous materials as heavy metals.

Before the conduction of the stabilization/solidification experiments, characterization of the nature of fly ash and bottom ash took place through the determination of heavy metals, particle size distribution, morphology and mineralogy of several samples.

In the present work four different ratios of cement/bottom ash and cement/fly ash were examined (60:40, 50:50, 40:60 and 30:70 w/w). During the stabilization/solidification process fly and bottom ash was homogenized with OPC by using a blender. Water was added slowly into the dry mix to promote hydration. After the mixing procedure the matrix was placed into blocks and was let to dry. After a period of time leaching tests were conducted and physical characteristics such as Harding time, Compressive strength were determined for the stabilized matrix.

The results on the solidified matrix showed that cement was able to immobilizes the heavy metals found in fly and bottom ash. The TCLP leachates of the untreated fly ash contain very high concentrations of Zn (13.2 mg/l) and Pb (5.21 mg/l). Among these metals, Zn and Pb concentration exceeds the regulatory limit for TCLP test which is 5 mg/l. Cement-based solidification reduced all the metals in the leachate

from the solidified matrix. The values of all the metals are within the permitted level for TCLP test suggested by the US EPA.

The compressive strength of the solidified matrix, including the control samples increased with time. Almost all the bottom ash cement solidifications gave compressive strengths that exceeded the standard stipulated for solidified waste forms, which is 0.414 MPa.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	10
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	13
1 ΙΑΤΡΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ: ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ, ΣΥΣΤΑΣΗ, ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	15
1.1 Κατηγοριοποίηση με βάση τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων	15
1.2 Κατηγοριοποίηση των ιατρικών αποβλήτων σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία	16
1.2 Ποιοτική και ποσοτική σύσταση νοσοκομειακών αποβλήτων	20
1.2.1 Παγκοσμίως	20
1.2.2 Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα	21
1.3 Μέθοδοι διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων	23
1.3.1 Πυρόλυση	24
1.3.2 Αποστείρωση	24
1.3.3 Απολύμανση με μικροκύματα	25
1.3.4 Χημική απολύμανση	25
1.3.5 Αποτέφρωση	25
2 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΟΣΟΚΟΜΕΙΑΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	26
2.1 Αποτέφρωση	26
2.2 Αποδεκτά υλικά προς αποτέφρωση	27
2.3 Παρουσίαση της μονάδας αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων στα Άνω Λιόσια Αττικής	28
3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ	34
3.1 Ορισμοί υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας	34
3.2 Ποσότητες παραγόμενης τέφρας	36
3.3 Παράμετροι που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της τέφρας	36
3.3.1 Είδος αποτεφρωτήρα	37
3.3.2 Παράμετροι λειτουργίας κλιβάνου	39
3.3.3 Σύσταση αποβλήτων	41
3.4 Χαρακτηριστικά και χημική σύσταση τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων	41

3.4.1 Φυσικά χαρακτηριστικά.....	41
3.4.2 Ορυκτολογικές μελέτες.....	43
3.4.3 Χημική σύσταση	43
3.4.3.1 Οξείδια.....	43
3.4.3.2 Βαρέα μέταλλα.....	45
4 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ.....	47
4.1 Ορισμός.....	47
4.2 Αρχές της τεχνικής.....	47
4.3 Κύριοι μηχανισμοί δέσμευσης ρύπων	48
4.3.1 Μακροεγκλωβισμός (Macroencapsulation).....	48
4.3.2 Μικροεγκλωβισμός (Microencapsulation)	48
4.3.3 Απορρόφηση (Absorption)	49
4.3.4 Προσρόφηση (Adsorption)	49
4.3.5 Κατακρήμνιση (Precipitation)	49
4.3.6 Μείωση τοξικότητας.....	50
4.4 Υλικά που χρησιμοποιούνται στην τεχνική σταθεροποίησης-στερεοποίησης..	50
4.4.1 Τσιμέντο (Portland cement).....	51
5 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ.....	54
5.1 Επικίνδυνοι ρύποι	54
5.1.1 Πολυχλωριωμένες Διβένζο-π- Διοξίνες και φουράνια (PCDDs καιPCDFs), Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια(PCBs)	54
5.1.3 Βαρέα μέταλλα	57
5.1.4 Άλλοι ρύποι.....	61
6 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	63
6.1 Χαρακτηρισμός ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας.....	63
6.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας.....	63
6.1.2 Διαχωρισμός και κοκκομετρία.....	64
6.1.3 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού-XRF	65
6.1.4 Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών-XRD.....	66
6.1.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM	67
6.1.6 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων.....	67
6.2 Σταθεροποίηση-Στερεοποίηση	71
6.2.1 Δοκιμή αντοχής μονοαξονικής θλίψης.....	73
7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	76

7.1 Προσδιορισμός υγρασίας υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας.....	76
7.2 Κοκκομετρική ανάλυση.....	76
7.2.1 Ιπτάμενη τέφρα	76
7.2.2 Υπολειμματική τέφρα	77
7.3 Ανάλυση χημικής σύστασης – XRF	79
7.3.1 Υπολειμματική τέφρα	79
7.3.2 Ιπτάμενη τέφρα	81
7.4 Ορυκτολογική ανάλυση – XRD.....	83
7.4.1 Υπολειμματική τέφρα	83
7.4.2 Ιπτάμενη τέφρα	85
7.5 Βαρέα μέταλλα επί ξηρού	87
7.6 Μεταβολή όγκου.....	88
7.7 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.....	90
7.7.1 Ιπτάμενη τέφρα	91
7.7.2 Υπολειμματική τέφρα	95
7.8 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων	98
7.8.1 Ιπτάμενη τέφρα	98
7.8.2 Υπολειμματική τέφρα	100
7.9 Χρόνος σκλήρυνσης	102
7.10 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM	103
7.10.1 Ιπτάμενη τέφρα	104
7.10.2 Υπολειμματική τέφρα	106
7.11 Εκτίμηση κόστους της τεχνολογίας σταθεροποίησης-στερεοποίησης.....	108
8 Συμπεράσματα - Προτάσεις.....	109
8.1 Ιπτάμενη τέφρα	109
8.2 Υπολειμματική τέφρα	111
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	115
Ελληνική βιβλιογραφία.....	115
Διεθνής βιβλιογραφία	117
Διαδουκτικακές πηγές.....	119

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Ενδεικτική παρουσίαση της παραγωγής νοσοκομειακών αποβλήτων σχετικά με το επίπεδο εθνικού εισοδήματος (Pross et al,1999).	20
Πίνακας 1.2: Ποσοστιαία σύσταση κάθε είδους από τα νοσοκομειακά απόβλητα στην Αίγυπτο(El-Salam, 2010).....	21
Πίνακας 1.3: Αριθμός κλινών και εκτιμώμενη ποσότητα των παραγόμενων ιατρικών αποβλήτων (ΥΠΕΧΩΔΕ,2002).....	22
Πίνακας 1.4: Ενδεικτική ποιοτική σύσταση των ιατρικών αποβλήτων στην Ελλάδα (ΚΥΑ 14342/1302/2000).	23
Πίνακας 3.1: Κατανομή οξειδίων σε υπολειμματική (Υ.Τ.) και ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) παραγόμενες από τα τρία είδη αποτεφρωτήρων (Chang and Wey, 2006).	38
Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στις εκχύλισεις υπολειμματικής (Υ.Τ.) και ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) παραγόμενες από τα τρία είδη αποτεφρωτήρων (Chang and Wey,2006).	38
Πίνακας 3.3: Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (Lombardi et al,1998).....	42
Πίνακας 3.4: Ποσοστά κατανομής οξειδίων σε ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα στην Αργεντινή (Genazzini et al, 2003).	43
Πίνακας 3.5: Ποσοστά κατανομής οξειδίων σε υπολειμματική νοσοκομειακή τέφρα στην Ελλάδα (Πετραντωνάκη, 2007).	44
Πίνακας 3.6: Κατανομές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων στην Κίνα (Zhao et al, 2009).	46
Πίνακας 4.1: Χημικά χαρακτηριστικά από το τσιμέντο Portland (Kurudirek, 2010) .	51
Πίνακας 6.1: Όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την μέθοδο TCLP (gcisolutions, 2010).	70
Πίνακας 6.2: Αναλογίες και βάρη υλικών κατά την σταθεροποίηση-σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας (Fly Ash).	72
Πίνακας 6.3: Αναλογίες και βάρη υλικών κατά την σταθεροποίηση-σταθεροποίηση της υπολειμματικής τέφρας (Bottom Ash).	72
Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης της υπολειμματικής τέφρας. ..	77
Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυση-XRF της υπολειμματικής τέφρας.	80
Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυση-XRF της ιπτάμενης τέφρας.....	81

Πίνακας 7.4: Βαρέα μέταλλα επί ξηρού ιπτάμενης τέφρας.....	87
Πίνακας 7.5:: Βαρέα μέταλλα επί ξηρού υπολειμματικής τέφρας.	88
Πίνακας 7.6: Μεταβολή όγκου ιπτάμενης τέφρας (FA) μετά την ανάμιξη με τσιμέντο (C)	89
Πίνακας 7.7: Μεταβολή όγκου υπολειμματικής τέφρας (BA) μετά την ανάμιξη με τσιμέντο (C).....	90
Πίνακας 7.8: Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη της σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας.....	91
Πίνακας 7.9: Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη της σταθεροποιημένης υπολειμματικής τέφρας.....	95
Πίνακας 7.10: Συγκεντρωτικές τιμές βαρέων μετάλλων εκχυλίσεων ιπτάμενης τέφρας καθώς και των σταθεροποιημένων της προϊόντων.....	99
Πίνακας 7.11: Συγκεντρωτικές τιμές βαρέων μετάλλων εκχυλίσεων υπολειμματικής τέφρας καθώς και των σταθεροποιημένων της προϊόντων.....	101

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1: Κατανομές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα και φίλτρα, σε θερμοκρασία 926°C και μικρό χρόνο καύσης (Bakoglu,2003).	39
Διάγραμμα 3.2: Κατανομές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα και φίλτρα, σε θερμοκρασία 1106°C (Bakoglu, 2003).	40
Διάγραμμα 3.3: Κατανομές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα και φίλτρα, σε μεγάλο χρόνο καύσης (Bakoglu, 2003).	40
Διάγραμμα 3.4: Κοκκομετρική ανάλυση υπολειμματικής τέφρας (Πετραντωνάκη, 2007).	42
Διάγραμμα 3.5: Κατανομή οξειδίων νοσοκομειακής υπολειμματικής τέφρας στην Κίνα. (Zhao et al, 2009).	44
Διάγραμμα 7.2: Κατανομή της στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης – XRF της υπολειμματικής τέφρας.	80
Διάγραμμα 7.3: Κατανομή της στοιχειακής ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης – XRF της ιπτάμενης τέφρας.	82
Διάγραμμα 7.4: Ακτινοδιάγραμμα XRD υπολειμματικής τέφρας.	84
Διάγραμμα 7.4: Ακτινοδιάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας.	86
Διάγραμμα 7.5: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης για την ιπτάμενη τέφρα.	94
Διάγραμμα 7.6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης για την υπολειμματική τέφρα.	97

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Ψυκτικοί θάλαμοι προσωρινής αποθήκευσης νοσοκομειακών αποβλήτων (Αποτεφρωτήρας,2010).	29
Εικόνα 2.2: Περιστροφικός κλίβανος και θάλαμος μετάκαυσης. (Αποτεφρωτήρας,2010).	30
Εικόνα 2.3: Εναλλάκτης Θερμότητας και πύργος ψύξης (Αποτεφρωτήρας,2010).	31
Εικόνα 2.4: Αντιδραστήρας, σακόφιλτρο και πύργος πλύσης (ΑΠΟΤΕΦΡΩΤΗΡΑΣ,2010).	32
Εικόνα 2.5: Διάγραμμα ροής του αποτεφρωτήρα νοσοκομειακών αποβλήτων Άνω Λιοσίων (Αποτεφρωτήρας, 2010).	33
Εικόνα 3.1: Δείγμα υπολειμματικής τέφρας πριν την κοκκομετρική ανάλυση.	35
Εικόνα 3.2: Δείγμα ιπτάμενης τέφρας που έχει τη χαρακτηριστική γκρι απόχρωση. ..	35
Εικόνα 6.1: Διάταξη οργάνου ICP-MS.	71
Εικόνα 6.2 Κυβικά δοκίμια που πρόεκυψαν από την σταθεροποίηση υπολειμματικής τέφρας με τσιμέντο.	73
Εικόνα 6.3: Αφαίρεση των δοκιμίων από τις μήτρες με προσοχή, ώστε να μην κακοποιηθεί το σχήμα τους. (Γεγονός που θα επηρεάσει αρνητικά την αντοχή τους).	73
Εικόνα 6.4 Σταθεροποιημένη υπολειμματική τέφρα σε αναλογία (50-50), κατά την ωρίμανσή της εντός των χαλύβδινων μητρών.	74
Εικόνα 6.5: Μηχανή θλίψη δοκιμίων (πρέσα)Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μηχανικής Πολυτεχνείου Κρήτης (Προβιδάκης, 2004).	75
Εικόνα 7.1 Δείγματα υπολειμματικής (48) και ιπτάμενης (40) τέφρας εντός των δειγματοφορέων κατάλληλων για την ανάλυση XRD.	83
Εικόνα 7.2 Δοκίμιο σταθεροποιημένης υπολειμματικής τέφρας (αναλογία 60-40, 28 ^η ημέρα θραύσης), το οποίο υποβάλλεται σε αξονική φόρτιση.	96
Εικόνα 7.3 Δοκίμιο που ξεπέρασε την αντοχή του σε μονοαξονική θλίψη και αστοχεί.	97
Εικόνα 7.4: Διαδικασία επίστρωσης δειγμάτων με λευκόχρυσο.	103
Εικόνα 7.5: Δείγματα επιστρωμένα με λευκόχρυσο έτοιμα για ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.	103
Εικόνα 7.6: Μικροσκοπική εικόνα δείγματος ιπτάμενης τέφρας, με μεγέθυνση 200x., σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση.	104

Εικόνα 7.7: Μικροσκοπική μορφή σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας με μεγέθυνση 200x.	105
Εικόνα 7.8: Μικροσκοπική εικόνα δείγματος υπολειμματικής τέφρας, με μεγέθυνση 200x., σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση.	106
Εικόνα 7.9: Μικροσκοπική μορφή σταθεροποιημένης υπολειμματική τέφρας με μεγέθυνση 310x.	107

1 ΙΑΤΡΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ: ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ, ΣΥΣΤΑΣΗ, ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Στην προσπάθειά τους, τα νοσοκομεία, να προσφέρουν τις ιατρικές υπηρεσίες τους στην κοινωνία, παράγουν απόβλητα που ορίζονται ως ιατρικά. Τα απόβλητα αυτά ανήκουν και στις τρεις φάσεις της ύλης, δηλαδή είναι στερεά, υγρά και αέρια και προέρχονται από ποικίλες διαδικασίες μέσα στο χώρο ενός νοσοκομείου. Επίσης, τα ιατρικά απόβλητα αποτελούν μία σημαντική κατηγορία αποβλήτων, όχι μόνο λόγω ποσότητας αλλά και της ιδιαιτερότητας που παρουσιάζουν στη σύνθεσή τους, σε σχέση με τα αστικά απόβλητα. Η ιδιαιτερότητα αυτή έγκειται στο γεγονός ότι περιέχουν μολυσματικούς και τοξικούς παράγοντες, γεγονός που τα καθιστά επικίνδυνα στους εργαζόμενους των νοσοκομείων αλλά και γενικότερα στην κοινωνία (Αναγνωστοπούλου, 2004).

Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα η κατηγοριοποίηση και περιγραφή των ιατρικών αποβλήτων.

1.1 Κατηγοριοποίηση με βάση τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων

Ο Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων δημιουργήθηκε από την απόφαση 2000/532/EK της 3^{ης} Μάιου 2000 της Ε.Ε.. και μπορεί να αναθεωρείται ανά τακτά διαστήματα σύμφωνα με την Οδηγία 75/442/ΕΟΚ. Ο κατάλογος αυτός διαχωρίζει πλήρως τις κατηγορίες αποβλήτων με τον εξαψήφιο κωδικό που αντιστοιχεί σε κάθε απόβλητο καθώς και την πηγή του. Τα απόβλητα τα οποία είναι επικίνδυνα επισημαίνονται με αστερίσκο (*)τον κωδικό τους. Το κεφάλαιο το οποίο αναφέρεται στα ιατρικά απόβλητα είναι το 18. Πιο αναλυτικά η κατηγοριοποίηση είναι η ακόλουθη:

- 18 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΠΕΡΙΘΑΛΨΗ ΑΝΘΡΩΠΩΝ Ή /ΚΑΙ ΑΠΟ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ (εξαιρούνται τα απόβλητα κουζίνας και εστιατορίων που δεν προκύπτουν άμεσα από το σύστημα υγείας)

- 18 01 Απόβλητα από την προγεννητική φροντίδα, τη διάγνωση, την θεραπεία ή την πρόληψη ασθενειών σε ανθρώπους
- 18 01 01 Κοπτερά εργαλεία (εκτός 18 01 03)
- 18 01 02 Μέρη και όργανα σώματος περιλαμβανομένων σάκων αίματος και διατηρημένο αίμα (εκτός 10 01 03)
- 18 01 03 * Απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση υπόκειται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης
- 18 01 04 Απόβλητα των οποίων η συλλογή και διάθεση δεν υπόκεινται σε ειδικές απαιτήσεις σε σχέση με την πρόληψη μόλυνσης (π.χ. επενδύσεις, γύψινα εκμαγεία, σεντόνια, πετσέτες, ρουχισμός μιας χρήσης, απορροφητικές πάνες)
- 18 01 06 * Χημικές ουσίες που αποτελούνται από ή περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
- 18 01 07 Φαρμακευτικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο 18 01 06
- 18 01 08 * Κυτταροτοξικές και κυτταροστατικές φαρμακευτικές ουσίες
- 18 01 09 Φαρμακευτικές ουσίες άλλες από τις αναφερόμενες στο 18 01 08
- 18 01 10 * Αμάλαμα οδοντιατρικής

1.2 Κατηγοριοποίηση των ιατρικών αποβλήτων σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία

ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ

Οι υγειονομικές μονάδες που σύμφωνα με την Κ.Υ.Α. 37591/2031/03 της οποίας η ονομασία είναι << Μέτρα και όροι για την διαχείριση των επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων από υγειονομικές μονάδες>>, παράγουν ιατρικά απόβλητα είναι:

- Δημόσια Θεραπευτήρια
- Δημοτικοί υγειονομικοί σταθμοί
- ΝΠΙΔ παροχής υπηρεσιών υγείας
- Ιδιωτικά Θεραπευτήρια
- Στρατιωτικά νοσοκομεία
- Κέντρα υγείας
- Κέντα αιμοδοσίας

- Διαγνωστικά και ερευνητικά εργαστήρια εμβαδού άνω των 200 τετραγωνικών μέτρων ή με απασχολούμενο προσωπικό άνω των 5 ατόμων
- Μικροβιολογικά εργαστήρια
- Κτηνιατρικές κλινικές μικρών και μεγάλων ζώων
- Κτηνιατρικά διαγνωστικά και ερευνητικά εργαστήρια εμβαδού άνω των 200 τετραγωνικών μέτρων ή με απασχολούμενο προσωπικό άνω των 5 ατόμων

Το ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 του ΑΡΘΡΟΥ 17 της Κ.Υ.Α. 37591/2031/03 κατηγοριοποιεί τα νοσοκομειακά απόβλητα σε πέντε μεγάλες κατηγορίες:

Α) Ιατρικά απόβλητα που προσομοιάζουν με τα οικιακά απόβλητα:

- Απόβλητα από την παρασκευή φαγητών, που προέρχονται από τις κουζίνες των υγειονομικών μονάδων.
- Απόβλητα από δραστηριότητες εστίασης και τα υπολείμματα των τροφίμων που προέρχονται από τα τμήματα νοσηλείας των υγειονομικών μονάδων, εκτός από εκείνα που προέρχονται από ασθενείς που πάσχουν από μολυσματικές ασθένειες, για τους οποίους ο θεράπων ιατρός έχει διαγνώσει ότι πάσχουν από μία ασθένεια που μπορεί να μεταδοθεί με αυτά τα υπολείμματα.
- Γυαλί, χαρτί, χαρτόνι, πλαστικό, μέταλλα, υλικά συσκευασίας γενικά, ογκώδη υλικά, καθώς και άλλα μη επικίνδυνα απόβλητα που, λόγω της ποιότητάς τους, εξομοιώνονται με οικιακά.
- Απόβλητα παραγόμενα κατά τις εργασίες καθαρισμού κοινοχρήστων χώρων.
- Απόβλητα από ρουχισμό μιας χρήσης εκτός εάν εμπίπτουν στις περιγραφόμενες κατηγορίες αποβλήτων στην δεύτερη μεγάλη κατηγορία που θα παρουσιαστεί παρακάτω.
- Απόβλητα που θα προέρχονται από κηπουρικές εργασίες που εκτελούνται στο περιβάλλον των υγειονομικών μονάδων.
- Ορθοπεδικοί γύψοι, σερβιέτες, βρεφικές πάνες και πάνες για ενήλικες εκτός εάν εμπίπτουν στις περιγραφόμενες κατηγορίες αποβλήτων στην δεύτερη μεγάλη κατηγορία που θα παρουσιαστεί παρακάτω.
- Επικίνδυνα ιατρικά απόβλητα αμιγώς μολυσματικού χαρακτήρα, που έχουν υποστεί επιτυχώς και πλήρως την διαδικασία αποστείρωσης.

Β) Επικίνδυνα ιατρικά απόβλητα αμιγώς μολυσματικού χαρακτήρα.

- Ανήκουν τα απόβλητα που προσδιορίζονται στα σημεία 18.01.03* και 18.02.2002 του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων, δηλαδή:
- Ιστοί και όργανα ανθρώπινου σώματος
- Όλα τα απόβλητα που προέρχονται από περιβάλλοντα, στα οποία υφίσταται κίνδυνος βιολογικής μετάδοσης δια του αέρος, καθώς και από περιβάλλοντα απομόνωσης, στα οποία βρίσκονται ασθενείς πάσχοντες από μεταδοτικό νόσημα και έχουν μολυνθεί από:
 - 1) αίμα ή άλλα βιολογικά υγρά που περιέχουν αίμα σε ποσότητα τέτοια, ώστε αυτό να είναι ορατό.
 - 2) κόπρανα και ούρα στην περίπτωση συγκεκριμένου ασθενούς, στον οποίο έχει αναγνωριστεί κλινικά από τον θεράποντα ιατρό μία νόσος που μπορεί να μεταδοθεί με αυτά τα απεκκρίματα.
 - 3) σπέρμα, κολπικές εκκρίσεις, εγκεφαλονωτιαίο υγρό, αρθρικό υγρό, πλευριτικό υγρό, περιτοναϊκό υγρό, περικάρδιο υγρό ή αμνιακό υγρό.
 - 4) ιστοί, όργανα, σώμα νεκρών ζώων ή μέρη σώματος ζώων.

Ενδεικτικά αναφέρονται:

- βελόνες, σύριγγες, λάμες, χειρουργικά νυστέρια
- εργαλεία για κολλοσκοπήση και τεστ-παπ.
- οφθαλμικές ράβδοι μη αποστειρωμένες.
- οφθαλμικές ράβδοι από TNT.
- σωλήνες παροχετεύσεων και διασωληνώσεων.
- καθετήρες (κύστης, φλεβών, αρτηριών, για πλευριτικές παροχετεύσεις κλπ.), συνδέσεις.
- σετ μετάγγισης.
- μολυσμένα εργαλεία από ενδοφλέβια χορήγηση ορού.
- φίλτρα διύλισης.
- γάντια μίας χρήσεως.
- υλικά μίας χρήσεως: σταγονόμετρα, δοκιμαστικοί σωλήνες, προστατευτικός ρουχισμός και μάσκες, γυαλιά, πανιά, σεντόνια, μπότες, γαλότσες κá.
- ιατρικά υλικά (γάζες, ταμπόν, επίδεσμοι, τσιρότα, σωληνοειδή ράμματα).

- σακούλες (για μεταγγίσσεις, για ούρα, για παρεντερική διατροφή).
- σετ για εγχύσεις.
- ορθοσκόπια και γαστροσκόπια.
- σωλήνες μύτης για βρογχοαναρρόφηση, για οξυγονοθεραπεία κλπ.
- ψήκτρες, καθετήρες για κυτταρολογική λήψη.
- ρινοσκόπια μίας χρήσεως.
- μητροσκόπια.
- δόντια και μέρη σώματος μικρού μεγέθους μη αναγνωρίσιμα.
- μικρές κλίνες για πειραματόζωα.
- κενά δοχεία εμβολίων ζωντανού αντιγόνου.
- υπολείμματα φαγητού από το δίσκο του ασθενούς.

Γ) Επικίνδυνα Ιατρικά Απόβλητα που έχουν ταυτόχρονα τοξικό και μολυσματικό χαρακτήρα, όπως:

1. Απόβλητα από ανάπτυξη ερευνητικών δραστηριοτήτων και μικροβιολογικών -βιοχημικών εξετάσεων.

Πλάκες, τριβλία καλλιέργειας και άλλα μέσα που χρησιμοποιούνται στη μικροβιολογία και που έχουν μολυνθεί από παθογόνους παράγοντες.

2. Ανατομικά απόβλητα, από παθολογοανατομικά εργαστήρια.

Ιστοί, όργανα και μέρη σώματος μη αναγνωρίσιμα, πειραματόζωα.

3. Απόβλητα, από παθολογικά και άλλα τμήματα όπου γίνονται χημειοθεραπείες. Χρησιμοποιημένες συσκευασίες ορών με κυτταροστατικά φάρμακα από ασθενείς στους οποίους εφαρμόζεται χημειοθεραπεία.

Δ) Επικίνδυνα ιατρικά απόβλητα αμιγώς τοξικού χαρακτήρα.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ενδεικτικά τα ακόλουθα είδη αποβλήτων:

- Απόβλητα που περιέχουν υδράργυρο, άλλα βαρέα μέταλλα, επικίνδυνες οργανικές ενώσεις κ.λπ.
- Ληγμένα φάρμακα ή φάρμακα που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, συμπεριλαμβανομένων των κυτταροστατικών φαρμάκων.
- Εξαντλημένα προσροφητικά υλικά, φίλτρα.
- Έλαια εκροής από αντλίες κενού.
- Μονωτικά υλικά που περιέχουν αμίαντο.

1.2 Ποιοτική και ποσοτική σύσταση νοσοκομειακών αποβλήτων

1.2.1 Παγκοσμίως

Η ποσότητα παραγωγής ιατρικών αποβλήτων διαφέρει από κράτος σε κράτος αλλά και μεταξύ των ιατρικών μονάδων κάθε χώρας (Πετραντωνάκη, 2007). Η παραγωγή νοσοκομειακών αποβλήτων σε μία νοσοκομειακή μονάδα εξαρτάται από παράγοντες όπως: την δυναμικότητα κλινών νοσηλευτικού ιδρύματος, το είδος του νοσηλευτικού ιδρύματος, το είδος της νοσηλείας των ασθενών, τον αριθμό των ιατρικών επεμβάσεων που γίνονται στο εκάστοτε ίδρυμα, τον βαθμό ανακύκλωσης των αποβλήτων και τον αριθμό των επισκεπτών όσο αφορά στην παραγωγή αστικών αποβλήτων (Χαρισσοπούλου, 2009).

Η παραγωγή των ιατρικών αποβλήτων σε διάφορες χώρες του κόσμου, εκτός από τους προηγούμενους παράγοντες, εξαρτάται και από έναν ακόμη. Αυτός δεν είναι άλλος από το επίπεδο εθνικού εισοδήματος κάθε χώρας. Οι διακυμάνσεις αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 1.1: Ενδεικτική παρουσίαση της παραγωγής νοσοκομειακών αποβλήτων σχετικά με το επίπεδο εθνικού εισοδήματος (Pross et al,1999).

Επίπεδο εθνικού εισοδήματος	Ετήσια παραγωγή νοσοκομειακών αποβλήτων ανά άτομο(kg/άτομο)	Ετήσια παραγωγή επικίνδυνων νοσοκομειακών αποβλήτων ανά άτομο(kg/άτομο)
Χώρες υψηλού εισοδήματος	1.1-12.0	0.4-5.5
Χώρες μεσαίου εισοδήματος	0.8-6.0	0.3-0.4
Χώρες χαμηλού εισοδήματος	0.5-3.0	Δεν γίνεται διαχωρισμός επικίνδυνων.

Συνεπώς, το συμπέρασμα που προκύπτει, από τον παραπάνω πίνακα, είναι ότι τον μεγαλύτερο αριθμό παραγωγής νοσοκομειακών αποβλήτων, κατέχουν οι χώρες υψηλού εισοδήματος. Αυτό εξηγείται, διότι στις χώρες αυτές περισσότεροι ασθενείς

έχουν την οικονομική δυνατότητα να λαμβάνουν ιατρικές υπηρεσίες υψηλότερου επιπέδου από τους κατοίκους αναπτυσσόμενων χωρών. Επίσης, η αυξημένη πρόοδος, στην ιατρική επιστήμη (νέες ιατρικές τεχνολογίες, χρήση αντικειμένων μιας χρήσης κ.α), στις χώρες υψηλού εισοδήματος, αποτελεί έναν ακόμη παράγοντα της αυξημένης παραγωγής ιατρικών αποβλήτων σε σχέση με τις άλλες χώρες.

Στοιχεία πρόσφατης έρευνας που διεξήχθη στην Αίγυπτο (El-Salam, 2010), με σκοπό την εύρεση της ποιοτικής σύστασης των νοσοκομειακών αποβλήτων, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 1.2: Ποσοστιαία σύσταση κάθε είδους από τα νοσοκομειακά απόβλητα στην Αίγυπτο(El-Salam, 2010).

Είδος αποβλήτου	Ποσοστό του συνολικού βάρους (%)	Μέσος όρος
Γενικά	48-89	61.10
Μολυσματικά	10-53	25.20
Sharps	6.7-24.7	8.8
Χημικά	1.2-4.7	2.8
Παθολογικά	0-2.8	1.6
Ραδιενεργά	0-0.23	0.19

Σύμφωνα με την μελέτη αυτή, τα επικίνδυνα ιατρικά απόβλητα καταλαμβάνουν αρκετά μεγάλο ποσοστό, περίπου 40% κάτι που κάνει την ορθολογική διαχείριση των νοσοκομειακών αποβλήτων, επιτακτική ανάγκη.

1.2.2 Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα.

Στοιχεία του Υπουργείου Υγείας - Πρόνοιας, Γεν. Δ/ση Ανάπτυξης Μονάδων Υγείας, τμήμα Α΄ δείχνουν ότι στη χώρα μας λειτουργούν 130 Δημόσια Νοσηλευτικά Ιδρύματα, στα οποία είναι ανεπτυγμένες 31.397 κλίνες και 218 Ιδιωτικά Θεραπευτήρια με 15.806 στο σύνολό τους ανεπτυγμένες κλίνες. Στον Πίνακα 1.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικότερα ο αριθμός των κλινών και η εκτιμώμενη ποσότητα παραγόμενων ιατρικών αποβλήτων.

Πίνακας 1.3: Αριθμός κλινών και εκτιμώμενη ποσότητα των παραγόμενων ιατρικών αποβλήτων
(ΥΠΕΧΩΔΕ,2002).

Υγειονομική περιφέρεια	Κλίνες Νοσοκομείων	Κλίνες Ιδιωτικών κλινικών	Σύνολο κλινών	Οικιακά απόβλητα (kg/μέρα)	Μολυσματικά (kg/μέρα)	Σύνολο
1 ^η Αττικής	13724	8370	22094	36801	12020	48821
2 ^η Θεσσαλίας	1153	1657	2810	4682	1529	6211
3 ^η Στερεάς Ελλάδας	504	286	790	1316	430	1746
4 ^η Ηπείρου	1080	40	1120	1866	610	2476
5 ^η Κεντρικής Μακεδονίας	7211	3076	10287	17138	5596	22734
6 ^η Ιόνιων Νήσων	855	50	905	1510	493	2003
7 ^η Δυτικής Ελλάδας	1700	554	2254	3756	1226	4982
8 ^η Πελοποννήσου	575	126	701	1168	382	1550
9 ^η Κρήτης	2431	554	2958	4974	1624	6598
10 ^η Δυτικής Μακεδονίας	548	489	1037	1728	565	2293
11 ^η Μακεδονίας- Θράκης	1308	446	1484	2923	955	3878
12 ^η Νοτίου Αιγαίου	1235	20	1255	2092	683	2775
13 ^η Βορείου Αιγαίου	280	86	366	610	200	810
Σύνολο	32604	15754	48358	80564	26313	106877

Όπως είναι αναμενόμενο, τα μεγαλύτερα ποσά παραγωγής νοσοκομειακών αποβλήτων κατέχουν οι υγειονομικές περιφέρειες στις οποίες ανήκουν τα μεγάλα αστικά κέντρα της Ελλάδας, με πρώτη την Περιφέρεια Αττικής, η οποία παράγει

περίπου τα μισά απόβλητα της χώρας. Στην περιφέρεια αυτή, εκτός του μεγάλου πλήθος νοσηλευτικών ιδρυμάτων που υπάρχουν λόγω του αυξημένου πληθυσμού, υπάρχουν και ειδικές νοσηλευτικές μονάδες που προσφέρουν τις ιατρικές υπηρεσίες τους σε ασθενείς από όλη την επικράτεια της χώρας, όπως αντικαρκινικά νοσοκομεία, νοσοκομεία παιδών κ.α. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη ημερήσια παραγωγή ιατρικών αποβλήτων όλων των κατηγοριών.

Πίνακας 1.4: Ενδεικτική ποιοτική σύσταση των ιατρικών αποβλήτων στην Ελλάδα (ΚΥΑ 14342/1302/2000).

Είδος	(%) κ. β.
Ογκώδη στερεά	12
Ανατομικά	2
Αναμεμιγμένα πλαστικά	7
Βαμβάκι γάζες	5
Οινόπνευμα, απολυμαντικά	3
Ανατομικά ζώων	1
Κλινοσκεπάσματα	10
Ρούχα	20
Χαρτί, χαρτοκιβώτια	22
Σύριγγες, πλαστικά	5
Διάφορα υγρά	2
Διάφορα άλατα	0.5
Κάδμιο, ψευδάργυρος	0.02
Μέταλλα	3
Γυαλιά	2
Αιχμηρά και βελόνες	0.4
Υπόλοιπα	5
Σύνολο	100

1.3 Μέθοδοι διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων.

Ο έντονος μολυσματικός και επικίνδυνος χαρακτήρας των νοσοκομειακών αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός συνόλου εναλλακτικών μεθόδων διαχείρισης και επεξεργασίας, με στόχο την αδρανοποίηση των αποβλήτων πριν την

τελική απόθεσή τους. Στη συνέχεια ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή των πιο κοινών τεχνολογιών επεξεργασίας.

1.3.1 Πυρόλυση

Είναι η θέρμανση των απορριμμάτων, με θερμοκρασία άνω των 430°C, απουσία οξυγόνου που προκαλεί χημική αποσύνθεση των οργανικών ουσιών. Η πυρόλυση διαφοροποιείται από την καύση καθώς είναι πολύ μικρότερη η θερμοκρασία λειτουργίας και η ποσότητα οξυγόνου. Μειονεκτήματα της τεχνολογίας, αποτελούν το υψηλό κόστος αγοράς και λειτουργίας του εξοπλισμού (φίλτρα, καύσιμα), όπως και ο περιβαλλοντικός κίνδυνος διότι εκπέμπονται ρύποι όπως CO, CH₄ κ.α. (Δημάκη, 2006).

1.3.2 Αποστείρωση

Με την αποστείρωση λαμβάνει χώρα η καταστροφή παντός είδους μικροοργανισμών και των σπόρων τους με έκθεση τους σε φυσικούς ή χημικούς παράγοντες. Η μέθοδος της αποστείρωσης συνδυάζει θερμοκρασία, πίεση και υγρασία, έτσι ώστε να αδρανοποιούνται οι μικροοργανισμοί. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένες προϋποθέσεις για να εφαρμοσθεί η μέθοδος, αφού οι διαδικασίες αποστείρωσης οφείλουν να ακολουθούν τα προβλεπόμενα στο πρότυπο του ΕΛΟΤ αρ. 12740/00. Μερικές από τις προϋποθέσεις αποτελούν ο τεμαχισμός των αποβλήτων στον ίδιο χώρο με την αποστείρωση, η κατεργασία των αποβλήτων που πρέπει να γίνεται σε τέτοιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και να διαρκεί επαρκές χρονικό διάστημα, ώστε να εξασφαλίζει το σκοπό για τον οποίο εφαρμόζεται, ο εκπεμπόμενος αέρας και τα παραγόμενα υγρά που πρέπει να απομακρύνονται ή να υποβάλλονται σε επεξεργασία κατά τρόπο που δεν θα δημιουργεί πρόβλημα για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον και ο έλεγχος με χρήση κατάλληλων δεικτών (χημικών και βιολογικών) της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας που εφαρμόζεται. Η αποστείρωση είναι μια απλή διαδικασία, όμως απαιτεί υψηλό κόστος και προσωπικό αλλά είναι και ανθυγιεινές οι συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και υγρασίας για την εργασία του προσωπικού (Μπούρκας και άλλοι, 2007).

1.3.3 Απολύμανση με μικροκύματα

Σύμφωνα με αυτή την τεχνολογία, τα απόβλητα τεμαχίζονται και το μίγμα που δημιουργείται οδηγείται σε γεννήτριες με μικροκύματα που εξουδετερώνουν τους παθογόνους μικροοργανισμούς και τα βακτηρίδια. Η απολύμανση είναι γρήγορη, ασφαλής και καταλαμβάνει όλη τη μάζα. Το τελικό προϊόν διατίθεται για υγειονομική ταφή ή σαν καύσιμη ύλη. Είναι θετικό ότι με τη συγκεκριμένη μέθοδο δεν υπάρχει περιβαλλοντικός κίνδυνος δεν αναδύεται καμιά οσμή και δεν είναι υψηλό το κόστος λειτουργίας και συντήρησης, εφόσον δε χρειάζεται ατμός για τη λειτουργία τους και επικρατούν συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης (Μπούρκας και άλλοι, 2007).

1.3.4 Χημική απολύμανση

Ως χημική απολύμανση ορίζεται η απολύμανση με χημικά και μηχανικές συσκευές καταστροφής. Στόχο αποτελεί η απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών. Αρχικά τεμαχίζονται τα απόβλητα και έπειτα τοποθετούνται σε υγρό απολυμαντικό που διεισδύει στο σύνολο της μάζας τους. Το τελικό προϊόν, αφού αποξηραίνεται, διατίθεται όπως και τα αστικά απορρίμματα. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μετατροπή των απορριμμάτων σε αναγνωρίσιμη μορφή και η μεγάλη μείωση όγκου. Αντιθέτως δε το κόστος λειτουργίας και συντήρησης είναι υψηλό λόγω της αγοράς χημικών, αναλωσίμων και φίλτρων (Νέλος, 2009).

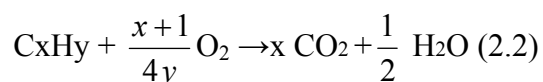
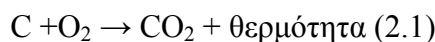
1.3.5 Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους επεξεργασίας των νοσοκομειακών αποβλήτων στις μέρες μας. Η μέθοδος αυτή συγκεντρώνει ένα πλήθος πλεονεκτημάτων όπως: την σημαντική μείωση του όγκου και της μάζας των αποβλήτων, την αποστείρωσή τους και το γεγονός ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλές κατηγορίες νοσοκομειακών αποβλήτων (Δημάκη, 2006). Όμως, η διαδικασία της αποτέφρωσης διαθέτει ένα σημαντικό μειονέκτημα, την πιθανότητα απελευθέρωσης μεγάλων ποσοτήτων επικίνδυνων ρύπων όπως, διοξίνες, φουράνια και μεταλλικά σωματίδια στην ατμόσφαιρα, στην περίπτωση που ο αποτεφρωτήρας δεν λειτουργεί σωστά (Σιαπλαούρα, 2007).

2 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΟΣΟΚΟΜΕΙΑΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Αποτέφρωση

Με τον όρο αποτέφρωση, ορίζεται η οξείδωση των αποβλήτων, δηλαδή η αντίδραση των ενώσεων που έχουν τα απόβλητα με το οξυγόνο (Γιδαράκος, 2006). Η βασική ιδιότητα της αποτέφρωσης που την ξεχωρίζει από τις άλλες θερμικές διεργασίες, είναι ότι κατά την αποτέφρωση επικρατεί περίσσεια αέρα δηλαδή περίσσεια οξυγόνου. Η περίσσεια οξυγόνου είναι η πιο βασική παράμετρος για την ανάπτυξη τέλει καύσης των αποβλήτων, διότι υπάρχει όσο οξυγόνο απαιτείται για την πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων, δηλαδή την πλήρη μετατροπή του άνθρακα σε CO₂ και όχι σε CO που χαρακτηρίζεται ως ιδιαίτερα τοξικό αέριο. Οι γενικές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την πλήρη καύση αποβλήτων είναι (Γιδαράκος, 2006):



Ένας ακόμη λόγος που κάνει σημαντική την περίσσεια αέρα στις διαδικασίες αποτέφρωσης, είναι ότι βοηθά στον έλεγχο της θερμοκρασίας του θαλάμου καύσης, διότι ο περισσευούμενος αέρας απορροφά σημαντικά ποσά θερμότητας που παράγεται από την καύση (Πετραντωνάκη, 2007).

Όπως μας δείχνουν οι ανωτέρω αντιδράσεις τα βασικά προϊόντα της αντίδρασης της καύσης είναι το CO₂ και το νερό σε αέρια φάση, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών.

Ορισμένοι παράμετροι που επηρεάζουν την τελειότητα της καύσης εκτός της περιπτώσεως αέρα είναι η επαρκής ποσότητα καυσίμου, η συνεχής απομάκρυνση των

υπολειμματικών και αερίων παραπροϊόντων της καύσης και η επίτευξη επιθυμητής θερμοκρασίας ανάφλεξης των αποβλήτων (Γιδαράκος, 2006).

Σχετικά με τα νοσοκομειακά απόβλητα οι επιθυμητές θερμοκρασίες καύσης είναι οι 1100-1200°C, διότι στις θερμοκρασίες αυτές αδρανοποιούνται οι κυτταροτοξικές ουσίες και οι αλογονούχες οργανικές ενώσεις (WHO, 2010).

Οι προϋποθέσεις και οι τιμές εκπομπών των αποτεφρωτήρων προσδιορίζονται από την εκάστοτε νομοθεσία. Γενικά, όμως, στους αποτεφρωτήρες νοσοκομειακών αποβλήτων ο όγκος του οξυγόνου στα απαέρια πρέπει να είναι τουλάχιστον ίσος με 6% κ.ο., να καίγονται μόνο αποδεκτά απόβλητα και ο ελάχιστος χρόνος παραμονής των αποβλήτων στον θάλαμο καύσης να είναι 3sec σε θερμοκρασία ανώτερη των 800°C (Γκέκας, 2002).

2.2 Αποδεκτά υλικά προς αποτέφρωση

Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας έχει εισάγει ένα κατάλογο αποδεκτών υλικών για αποτέφρωση, ώστε να εξασφαλίζεται η ασφάλεια και η απόδοση κάθε αποτεφρωτήρα. Ο κατάλογος αναφέρει μεταξύ άλλων:

• Αποδεκτά υλικά

Υλικά με τις ακόλουθες συστάσεις έχουν τη δυνατότητα να αποτεφρωθούν χωρίς κανένα πρόβλημα :

- Περιεκτικότητα σε υγρασία < 30%
- Περιεκτικότητα σε στάχτη < 20%
- Περιεκτικότητα σε γυαλί < 3%
- Θερμογόνος δύναμη > 10 MJ/Kg
- Πυκνότητα υλικού > 80Kg/m³ και < 120 Kg/m³
- Περιεκτικότητα σε ανθρακικά κατάλοιπα < 20%
- Περιεκτικότητα σε ξύλο και χαρτί > 60%

• Μη Αποδεκτά υλικά

Για λόγους ασφαλείας απαγορεύεται να αποτεφρωθούν τα υλικά τα οποία έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά :

- Εκρύνγονται όταν εκτεθούν σε μεγάλη θερμοκρασία χωρίς παροχή οξυγόνου

(δοχεία υπό πίεση, εύφλεκτες ύλες κ.α.)

- Παράγουν επικίνδυνα οξέα σαν ενδιάμεσα παράγωγα (υδροκυανικό οξύ)

- Ραδιενεργά υλικά

Υλικά μη αποδεκτά για αποτέφρωση είναι αυτά που έχουν την παρακάτω σύνθεση :

- Περιεκτικότητα σε υγρασία > 50%

- Περιεκτικότητα σε στάχτη > 30%

- Περιεκτικότητα σε ύδατα αποχέτευσης και λάσπη > 10%

- Περιεκτικότητα σε πριονίδια και κοκκοποιημένα υλικά > 15%

- Ειδικό βάρος > 150 Kg/m³

- Περιεκτικότητα σε άνθρακα, γραφίτη, κωκ > 10%(WHO)

2.3 Παρουσίαση της μονάδας αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων στα Άνω Λιόσια Αττικής

Στην περιοχή των Άνω Λιοσίων, πλησίον της περιοχής του χώρου υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, βρίσκεται η μονάδα αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων, απ' όπου προήλθαν τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Σκοπός της μονάδας αποτελεί η αποτέφρωση των επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων των νοσηλευτικών ιδρυμάτων της χώρας, τα οποία είναι συμβεβλημένα με αυτή. Για την κατασκευή της έχει χρηματοδοτηθεί κατά 25% από το Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. και κατά 75% από κοινοτικούς πόρους (Ε.Π.ΠΕΡ.- Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Περιβάλλοντος). Το συνολικό κόστος κατασκευής ανήλθε στα 9 εκατομμύρια ευρώ. Το ελληνικό δημόσιο παραχώρησε την λειτουργία και συντήρηση της μονάδας στη εταιρία Αποτεφρωτήρας Α.Ε. από το 2007 για τα επόμενα 10 χρόνια.

Η μονάδα αποτελείται από δύο γραμμές αποτέφρωσης με δυναμικότητα 625 κιλών αποβλήτων την ώρα, δηλαδή 15 τόνων ανά εικοσιτετράωρο. Βάσει των στοιχείων αυτών η συνολική δυναμικότητα ανέρχεται στους 30 τόνους ημερησίως. Η λειτουργία της μονάδας είναι συνεχής στην διάρκεια της ημέρας και καθ' όλη την διάρκεια του έτους. Λόγω των παρόντων απαιτήσεων, τα εισερχόμενα νοσοκομειακά απόβλητα δεν ξεπερνούν τους 11-12 τόνους ημερησίως.

Τα νοσοκομειακά απόβλητα εισέρχονται στους χώρους της μονάδας μέσω φορτηγών ψυγείων. Αφού πραγματοποιηθεί η ζύγιση των αποβλήτων και ο έλεγχος παρουσίας ραδιενεργών στοιχείων σε αυτά από φορητούς μετρητές ραδιενέργειας, κατευθύνονται στον χώρο προσωρινής αποθήκευσης δηλαδή, σε έξι ψυκτικούς θαλάμους 4°C συνολικής χωρητικότητας 25 τόνων.



Εικόνα 2.1: Ψυκτικοί θάλαμοι προσωρινής αποθήκευσης νοσοκομειακών αποβλήτων (Αποτεφρωτήρας,2010).

Στη συνέχεια τα απόβλητα οδηγούνται στην χοάνη υποδοχής. Οι διαστάσεις της χοάνης είναι 70 επί 70cm και τροφοδοτεί την καύσιμη ύλη (απόβλητα) στον περιστρεφόμενο κλίβανο.

Εντός του περιστρεφόμενου κλιβάνου τα απόβλητα αποτεφρώνονται σε θερμοκρασίες 1100-1200°C, με 68% περίσσεια αέρα. Για να υπάρχει αυτό το ποσοστό περίσσειας, εντός του θαλάμου καύσης διοχετεύεται αέρας με παροχή 5387m^3 / ώρα. Το καύσιμο του κλιβάνου είναι κυρίως φυσικό αέριο καθώς και πετρέλαιο. Λόγω της περιστροφής των αποβλήτων στον κλίβανο, καίγονται πλήρως κάτι που σημαίνει ότι δεν υπάρχουν άκαυστα υλικά στα παραπροϊόντα της καύσης. Όπως προαναφέρθηκε η μονάδα αποτελείται από δύο γραμμές επεξεργασίας,

συνεπώς υπάρχουν και δύο περιστροφικοί κλίβανοι, οι οποίοι δουλεύουν εναλλάξ, ανάλογα πάντα με τον όγκο των αποβλήτων προς καύση. Το μόνο κοινό τμήμα των δύο γραμμών είναι η χοάνη υποδοχής των αποβλήτων.

Τα στερεά υπολείμματα της καύσης, δηλαδή η υπολειμματική τέφρα απομακρύνονται από τον θάλαμο καύσης μηχανικά και συλλέγονται σε ειδικά βαρέλια, όπου επέρχεται ψύξη με την βοήθεια ύδατος.

Τα καυσαέρια, από τον περιστρεφόμενο κλίβανο μεταφέρονται στον θάλαμο μετάκαυσης, όπου σε θερμοκρασία 1000°C και παραμονή 2-5sec, επιτυγχάνεται η ολοκλήρωση της διεργασίας της καύσης και η καταστροφή διοξινών και φουρανίων.



Εικόνα 2.2: Περιστροφικός κλίβανος και θάλαμος μετάκαυσης. (Αποτεφρωτήρας,2010).

Στην συνέχεια τα καυσαέρια εισέρχονται στον εναλλάκτη θερμότητας με στόχο την μείωση της θερμοκρασίας τους από 1000 σε 500°C. Το σύστημα αυτό αποτελείται από μία σειρά σωληνώσεων που έρχονται σε επαφή με το περιβάλλον, ώστε να ελευθερώνεται θερμότητα από τα αερίδια που υπάρχουν στις σωληνώσεις, προς το περιβάλλον.

Για περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας των αερίων, αυτά εισέρχονται στον πύργο ψύξης, όπου με τον ψεκασμό αέρα και σταγονιδίων νερού η θερμοκρασία τους πέφτει στους 170-190°C. Η θερμοκρασία αυτή είναι σημαντική για να μην

καταστρέφονται τα σακόφιλτα, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των καυσαερίων που έπεται στην διαδικασία.



Εικόνα 2.3: Εναλλάκτης Θερμότητας και πύργος ψύξης (Αποτεφρωτήρας,2010).

Το επόμενο στάδιο αποτελεί η γραμμή καθαρισμού των καυσαερίων (ιπτάμενη τέφρα). Αυτά μετά την ψύξη τους εισέρχονται στον αντιδραστήρα, όπου διοχετεύεται υδροξείδιο του ασβεστίου σε υγρή φάση (υδράσβεστος) και ξηρός ενεργός άνθρακα. Στόχος της πρόσμιξης αυτής δεν είναι άλλος από την εξουδετέρωση τοξικών αερίων οξέων όπως το υδροχλώριο και το υδροφθόριο καθώς και την συγκράτηση βαρέων μετάλλων.

Μετά την έξοδο των καυσαερίων από τον αντιδραστήρα, διέρχονται από μία ακόμη αντιρρυπαντική μονάδα, τα σακόφιλτρα. Σε αυτά κατακρατούνται τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Με την βοήθεια ψεκασμού αέρα η ιπτάμενη τέφρα καθαρίζεται από τα σακόφιλτρα και συλλέγεται σε αδιαπέραστους σάκους των 1000 κιλών, τα big bags. Οι σάκοι αυτοί αποστέλλονται στο εξωτερικό για περαιτέρω επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας, που θεωρείται ως επικίνδυνο απόβλητο διότι στην Ελλάδα δεν υπάρχει ανάλογος χώρος επεξεργασίας της.

Το τελικό στάδιο επεξεργασίας αποτελεί ο πύργος πλύσης, ο οποίος βρίσκεται κάτω από την καμινάδα. Σε αυτόν υπάρχει υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και στόχος του είναι η μείωση κάποιων ρύπων και η διατήρηση του pH των καυσαερίων σε βασικές τιμές, πριν απελευθερωθούν στο περιβάλλον διαμέσου της καπνοδόχου.



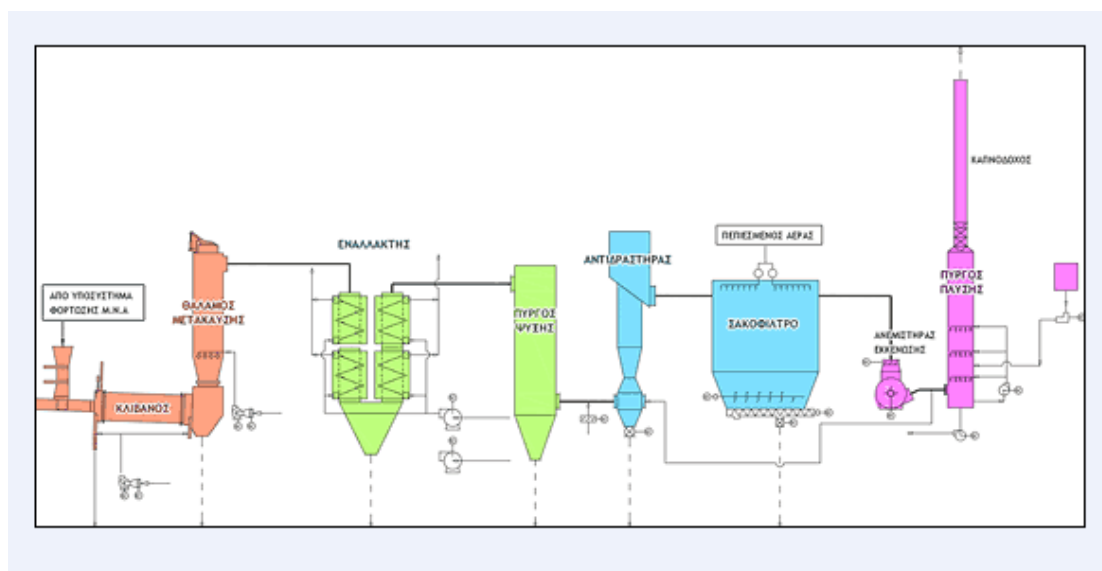
Εικόνα 2.4: Αντιδραστήρας, σακόφιλτρο και πύργος πλύσης (ΑΠΟΤΕΦΡΩΤΗΡΑΣ,2010).

Αισθητήρες που υπάρχουν στην καπνοδόχο μετρούν καθημερινά τα ποσοστά που εκλύονται στην ατμόσφαιρα των παρακάτω ρύπων:

- CO_2
- CO
- HCl
- SO_2
- NO_x
- Ολικά αιωρούμενα σωματίδια.

Άλλοι ρύποι όπως διοξίνες, φουράνια, βαρέα μέταλλα, υδροφθόριο και ολικός οργανικός άνθρακας μετρούνται από συμβεβλημένο με την μονάδα, εξωτερικό εργαστήριο κάθε έξι μήνες.

Όλη η διαδικασία λειτουργίας της μονάδας είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και ελέγχεται από ψηφιακά συστήματα, με στόχο οι χειριστές του αποτεφρωτήρα να ρυθμίζουν διάφορους παραμέτρους αλλά και να αντιλαμβάνονται προβλήματα κατά την διάρκεια όλης της διαδικασίας, ώστε να επεμβαίνουν άμεσα



Εικόνα 2.5: Διάγραμμα ροής του αποτεφρωτήρα νοσοκομειακών αποβλήτων Άνω Λιοσίων (Αποτεφρωτήρας, 2010).

Ανακεφαλαιώνοντας, την παραγωγική διαδικασία που παρουσιάζεται συγκεντρωμένη στην εικόνα 2.5, αρχικά τα στερεά ιατρικά απόβλητα από την χοάνη φόρτωσης εισέρχονται στο περιστροφικό κλίβανο και αποτεφρώνονται. Στο τέλος της διεργασίας αυτής, η υπολειμματική τέφρα εξέρχεται μηχανικά. Στη συνέχεια, τα αέρια προϊόντα της καύσης και η ιπτάμενη τέφρα μετέρχονται στον θάλαμο μετάκαυσης, τον εναλλάκτη θερμότητας και τον πύργο ψύξης των απαερίων. Τα κρύα πλέον σωματίδια εισέρχονται στον αντιδραστήρα που έρχονται σε επαφή με υδράσβεστο. Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας στη συνέχεια συγκρατούνται από τα σακόφιλτρα και τέλος τα απαέρια απαλλαγμένα από την ιπτάμενη τέφρα διαμέσου του πύργου πλύσης κατευθύνονται στην καπνοδόχο και από εκεί απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα.

3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Για τον χαρακτηρισμό και την μετέπειτα επεξεργασίας της ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας, πρέπει αρχικά να αναφερθούν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των δύο ειδών τέφρας.

3.1 Ορισμοί υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας

Υπολειμματική τέφρα (Bottom Ash): Η Αμερικανική εταιρία προστασίας περιβάλλοντος (EPA) ορίζει ως υπολειμματική τέφρα, το παραπροϊόν της αποτέφρωσης αποβλήτων το οποίο συγκεντρώνεται στον πυθμένα του θαλάμου καύσης. Κυρίως αποτελείται από αδρανή άκαυστα υλικά και από υπολειμματική άκαυστη οργανική ύλη. Η υπολειμματική τέφρα είναι χονδροειδής, με μέγεθος κόκκων που εκτείνονται από ψιλή άμμο έως μεγάλου χαλικιού. Για τον λόγο αυτό η υπολειμματική τέφρα καθίζει και δεν μπορεί να μεταφερθεί στα απαέρια της καύσης. Η επιφάνεια αυτής της μορφής τέφρας, είναι πορώδης και το χρώμα της συνήθως μαύρο (EPA, 2010).

Στην εικόνα 3.1 εμφανίζεται ένα μέρος του δείγματος της υπολειμματικής τέφρας κατά την δειγματοληψία, πριν αφαιρεθούν από αυτή τα μεταλλικά αντικείμενα και γίνει διαχωρισμός της σε κοκκομετρικά κλάσματα.



Εικόνα 3.1: Δείγμα υπολειμματικής τέφρας πριν την κοκκομετρική ανάλυση.

Ιπτάμενη τέφρα (Fly Ash): Είναι το λεπτόκοκκο κλάσμα των στερεών παραπροϊόντων της αποτέφρωσης. Λόγω της πολύ μικρής διαμέτρου των κόκκων της εξέρχεται από τον θάλαμο καύσης μέσω των απαερίων και συλλέγεται από αυτά με την βοήθεια τεχνολογιών όπως τα σακόφιλτρα ή τα ηλεκτροστατικά φίλτρα. Το σχήμα των κόκκων της τέφρας είναι σφαιρικό και το χρώμα τους είναι απόχρωση του γκρι (EPA, 2010).

Στην εικόνα 3.2 εικονίζεται δείγμα ιπτάμενης τέφρας. Τα χοντρότερα σωματίδια που εμφανίζονται δεν οφείλονται στην διαφορετική κοκκομετρία της τέφρας, αλλά στο γεγονός ότι κάποια σωματίδια προσέλαβαν υγρασία και ενοποιήθηκαν.



Εικόνα 3.2: Δείγμα ιπτάμενης τέφρας που έχει τη χαρακτηριστική γκρι απόχρωση.

3.2 Ποσότητες παραγόμενης τέφρας

Σύμφωνα με Ιταλική έρευνα (Lombardi,1998), η αποτέφρωση νοσοκομειακών αποβλήτων μειώνει τον αρχικό όγκο των αποβλήτων 65 έως 70%, παράγοντας υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα.

Από στοιχεία κεντρικής μονάδας αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων της Ελλάδας (Αποτεφρωτήρας, 2010), τα εισερχόμενα απόβλητα στην μονάδα ανέρχονται σε 11 έως 12 τόνους ημερησίως. Το 17% της μάζας των αποβλήτων μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα και το 12% σε υπολειμματική τέφρα. Συνεπώς, σε ημερήσια βάση παράγονται 1.44 τόνοι υπολειμματικής τέφρας και 2.04 τόνοι ιπτάμενης τέφρας.

Αντίστοιχη έρευνα στην Ταϊβάν έδειξε ότι, η υπολειμματική τέφρα ανέρχεται σε 15 έως 20%, ενώ η ιπτάμενη 2-3% της μάζας των αρχικών αποβλήτων. Η καθημερινή παραγωγή υπολειμματικής τέφρας είναι περίπου 2250, ενώ η ημερήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας είναι 400 τόνοι. Οι διαφορετικές τιμές μεταξύ των στοιχείων Ελλάδας και Ταϊβάν, οφείλονται στο διαφορετικό πληθυσμό των δύο χωρών και ενδεχομένως στην διαφορετική σύσταση και στρατηγική διαλογής των νοσοκομειακών αποβλήτων, πριν οδηγηθούν προς αποτέφρωση.

Μελέτη, η οποία έλαβε χώρα στο Γενικό Νοσοκομείο Χανίων (Τσάκωνα, 2004) με δυναμικότητα 460 κλίνες, έδειξε ότι 880 κιλά νοσοκομειακών αποβλήτων οδηγούνται καθημερινά στον ιδιόκτητο κλίβανο του νοσοκομείου. Επίσης, εκτιμήθηκε ότι η παραγόμενη υπολειμματική τέφρα αποτελεί το 10% της αρχικής μάζας των αποβλήτων. Συνεπώς, η μέση ετήσια παραγόμενη τέφρα δεν ξεπερνά τους 32 τόνους.

3.3 Παράμετροι που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της τέφρας

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Γιδαράκος,2006; Chang and Wey, 2006; Bakoglu, 2003) τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης τέφρας κατά την αποτέφρωση νοσοκομειακών αποβλήτων, εξαρτάται από ένα σύνολο παραμέτρων, όπως το είδος

του αποτεφρωτήρα, την θερμοκρασία καύσης των αποβλήτων, τον χρόνο αποτέφρωσης και την σύσταση των αποβλήτων.

3.3.1 Είδος αποτεφρωτήρα

Οι αποτεφρωτήρες διαχωρίζονται με βάση τον τρόπο που διακινούνται τα απόβλητα στο εσωτερικό τους. Οι πιο διαδεδομένες μορφές αποτεφρωτήρα είναι:

1. **Κινούμενων εσχαρών**. Η ανάμιξη των αποβλήτων επιτυγχάνεται από ένα σύστημα μηχανικά κινούμενων εσχαρών.
2. **Περιστρεφόμενου κλιβάνου**. Τα απόβλητα αναμιγνύονται συνεχώς, λόγω της περιστροφικής κίνησης του θαλάμου καύσης.
3. **Ρευστοποιημένης κλίνης**. Μέσα στο θάλαμο καύσης υπάρχει ένα στρώμα άμμου, πάνω στο οποίο εισάγονται τα απόβλητα. Κάτω από το στρώμα αυτό παρέχεται αέρας με παροχή που να προκαλεί την αιώρηση ολόκληρου του στρώματος-κλίνης, ώστε τα απόβλητα να έρχονται πιο εύκολα σε θερμοκρασία ανάφλεξης (Γιδαράκος, 2006).

Σε έρευνα που διεξήχθη στην Ταιβάν (Chang and Wey, 2006), αποκαλύφθηκε πώς επηρεάζει το είδος του αποτεφρωτήρα τις ιδιότητες της τέφρας. Στην έρευνα αυτή, μελετήθηκαν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας που παρήχθησαν και από τα τρία είδη αποτεφρωτήρα. Όσο αναφορά τις κατανομές μεγέθους των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας και για τα τρία είδη αποτεφρωτήρα, ένα μεγάλο ποσοστό των σωματιδίων, έχουν διάμετρο μικρότερη από 1.68mm. Επίσης, σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%, τα σωματίδια έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από 0.25mm. Σχετικά με την ιπτάμενη τέφρα για τις περιπτώσεις αποτεφρωτήρα κινούμενων εσχαρών και περιστρεφόμενου κλιβάνου, η διάμετρος των σωματιδίων, σε ποσοστά μεγαλύτερα του 50%, είναι περίπου 75μm. Αντίθετα, στην περίπτωση της ρευστοποιημένης κλίνης, ποσοστό 60% των σωματιδίων έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 250μm, αυτό οφείλεται στην παροχή αέρα και άλλων ουσιών στον θάλαμο καύσης. Αναφορικά με την χημική σύσταση της τέφρας που προήλθε από τα τρία είδη αποτεφρωτήρα, παρατηρείται ότι στην υπολειμματική και την ιπτάμενη τέφρα, του αποτεφρωτήρα ρευστοποιημένης κλίνης τα οξείδια του πυριτίου (SiO_2) και μαγνησίου (MgO) βρέθηκαν αυξημένα σε σχέση

με τους άλλους δύο. Στον περιστρεφόμενο κλίβανο, παρατηρήθηκαν αυξημένα ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και σιδήρου (Fe₂O₃).

Πίνακας 3.1: Κατανομή οξειδίων σε υπολειμματική (Υ.Τ.) και ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) παραγόμενες από τα τρία είδη αποτεφρωτήρων (Chang and Wey, 2006).

Οξείδια	Ρευστοποιημένη κλίνη		Κινούμενων εσχαρών		Περιστροφικός κλίβανος	
%βάρους	Υ.Τ.	Ι.Τ.	Υ.Τ.	Ι.Τ.	Υ.Τ.	Ι.Τ.
CaO	17.83	12.43	18.71	22.20	18.21	17.40
SiO ₂	22.90	22.08	2.25	0.13	29.49	6.73
Al ₂ O ₃	0.18	1.54	2.24	1.19	2.67	0.14
Fe ₂ O ₃	11.39	6.77	9.05	0.81	17.07	0.51
Na ₂ O	3.68	7.16	4.46	8.75	6.08	8.20
MgO	1.048	1.29	1.22	0.78	1.39	0.815

Τέλος, μεγάλη διαφορά στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων της εκχύλισης της τέφρας, εμφανίστηκε στον μόλυβδο της ιπτάμενης τέφρας που προήλθε από αποτεφρωτήρες κινούμενων εσχαρών και περιστρεφόμενου κλιβάνου. Από τον ακόλουθο πίνακα εύκολα διακρίνεται ότι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις όλων των βαρέων μετάλλων εμφανίζονται στις εκχυλίσσεις των τεφρών αποτεφρωτήρα ρευστοποιημένης κλίνης, όπως φαίνεται και στον πίνακα (Chang and Wey, 2006).

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στις εκχυλίσσεις υπολειμματικής (Υ.Τ.) και ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) παραγόμενες από τα τρία είδη αποτεφρωτήρων (Chang and Wey, 2006).

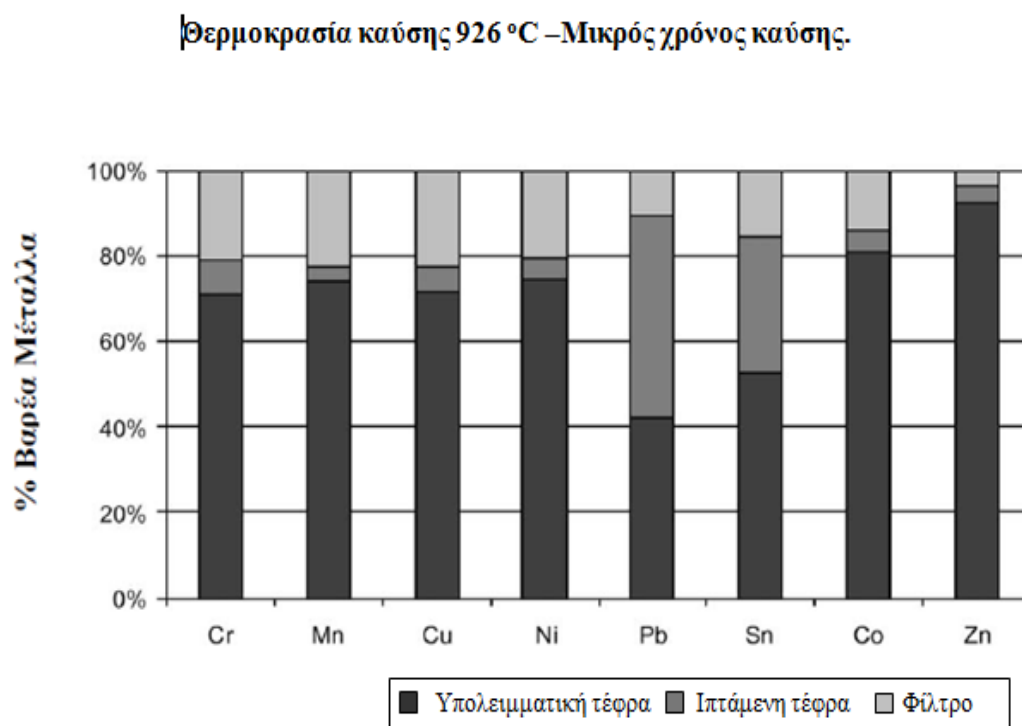
Βαρέα Μέταλλα	Ρευστοποιημένη κλίνη		Κινούμενων εσχαρών		Περιστροφικός κλίβανος	
(mg/l)	Υ.Τ.	Ι.Τ.	Υ.Τ.	Ι.Τ.	Υ.Τ.	Ι.Τ.
Cu	0.048	0.048	3.237	1.940	0.272	1.353
Pb	0.374	0.449	0.441	73.253	0.364	79.693
Cr	1.747	0.149	0.825	0.398	0.087	0.525
Cd	0.050	0.092	0.054	0.174	0.047	0.159

3.3.2 Παράμετροι λειτουργίας κλιβάνου.

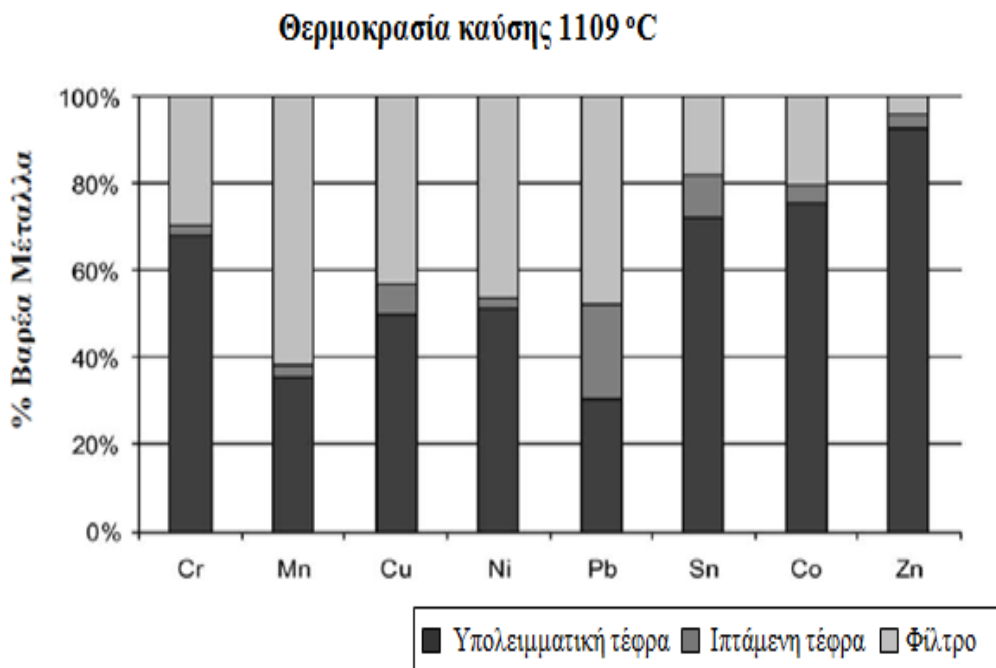
Η σημαντικότερη παράμετρος λειτουργίας του κλιβάνου είναι η θερμοκρασία καύσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πτητικότητας των μετάλλων και μεταφορά τους από την υπολειμματική στην ιπτάμενη τέφρα. Μελέτη, στην οποία εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, έδειξε ότι, σε θερμοκρασία 926 °C όλα τα μέταλλα εκτός του μολύβδου, βρίσκονται με ποσοστά από 55 έως 90% στην υπολειμματική τέφρα.

Σε θερμοκρασία 1100 °C, ένα ποσοστό περίπου 30% των μετάλλων μαγγανίου Mn, νικελίου Ni και μολύβδου Pb μεταφέρονται στην ιπτάμενη τέφρα. Μέταλλα όπως το κρυπτό, το Sn, το Co και ο ψευδάργυρος Zn παραμένουν με περίπου ίδια ποσοστά στην υπολειμματική τέφρα, όπως στην θερμοκρασία των 926 °C.

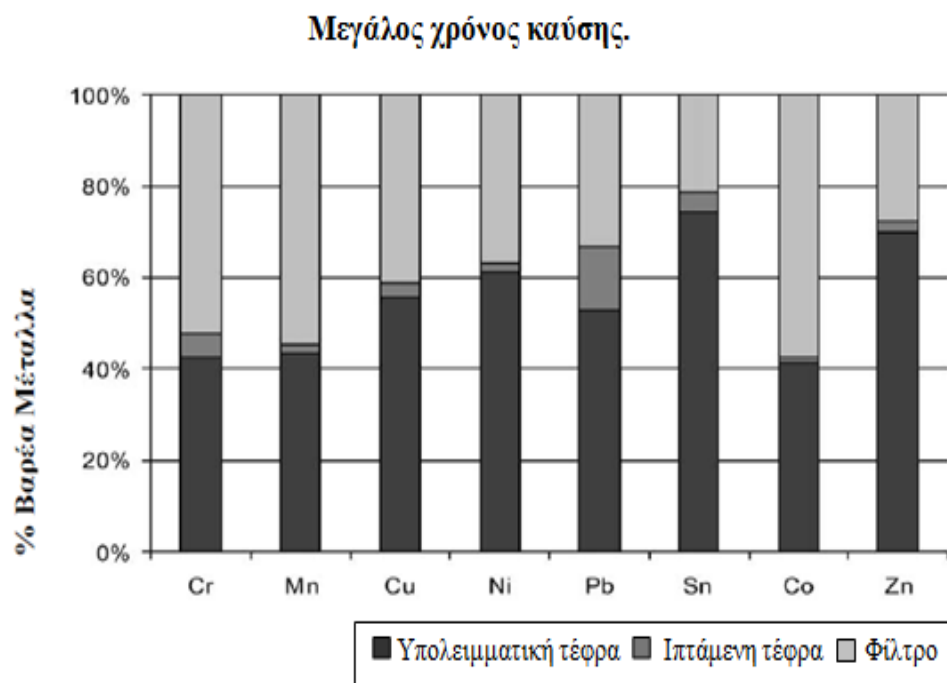
Ενδεικτικά, της επίδρασης της θερμοκρασίας καύσης στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι τα ακόλουθα διαγράμματα (Bakoglu,2003).



Διάγραμμα 3.1: Κατανομές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα και φίλτρα, σε θερμοκρασία 926°C και μικρό χρόνο καύσης (Bakoglu,2003).



Διάγραμμα 3.2: Κατανομές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα και φίλτρα, σε θερμοκρασία 1106°C (Bakoglu, 2003).



Διάγραμμα 3.3: Κατανομές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα και φίλτρα, σε μεγάλο χρόνο καύσης (Bakoglu, 2003).

Η δεύτερη πολύ σημαντική παράμετρος λειτουργίας του κλιβάνου, η οποία φυσικά επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης τέφρας είναι ο χρόνος καύσης. Για μεγαλύτερους χρόνους καύσης παρατηρείται στο διάγραμμα 3.3 μια έντονη αύξηση της πτητικότητας και μεταφοράς τους από την υπολειμματική στην ιπτάμενη τέφρα, για μέταλλα, όπως το χρώμιο Cr, το μαγγάνιο Mn, ο χαλκός Cu, και το κοβάλτιο Co. Με μέτρια πτητικότητα στους μεγάλους χρόνους εμφανίζονται ο ψευδάργυρος Zn και το νικέλιο Ni. Αντίθετα, παρουσιάζεται η μεταφορά από την ιπτάμενη στην υπολειμματική τέφρα μετάλλων σε μεγάλο ποσοστό το Sn και σε μικρότερο ο μόλυβδος (Bakoglu, 2003).

3.3.3 Σύσταση αποβλήτων

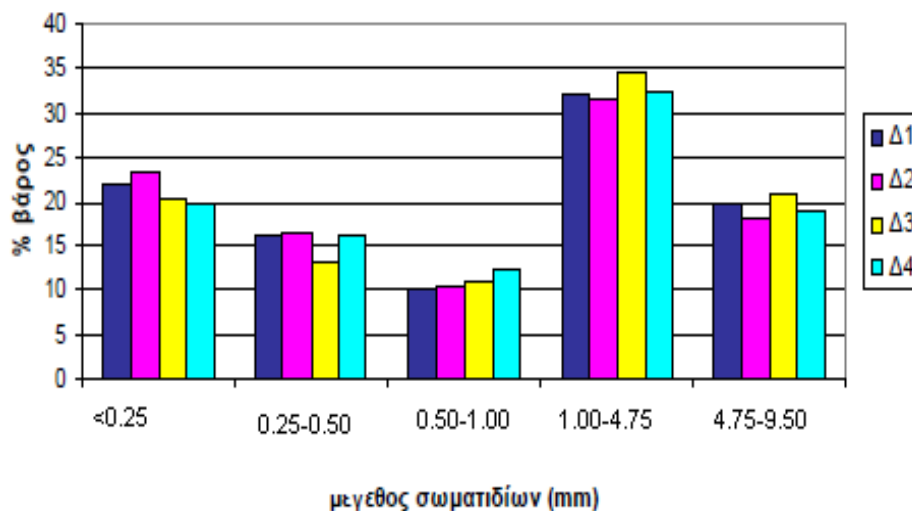
Ένας ακόμη πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα φυσικά και κυρίως τα χημικά χαρακτηριστικά της τέφρας, είναι η σύσταση των αποβλήτων που αποτεφρώνονται. Η σύσταση των αποβλήτων επηρεάζει παραμέτρους όπως θερμογόνο δύναμη, υγρασία και πυκνότητα (Πετραντωνάκη, 2007).

3.4 Χαρακτηριστικά και χημική σύσταση τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων.

3.4.1 Φυσικά χαρακτηριστικά.

Μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης για τον χαρακτηρισμό τεσσάρων δειγμάτων υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων, έδειξε ότι τα σωματίδιά της έχουν διάμετρο από 1 έως 4.75 mm για ποσοστό περίπου 30% της συνολικής μάζας της τέφρας κάθε δείγματος. Ενώ σε ποσοστό 20% η διάμετρος είναι μικρότερη των 0.25 mm. Αντίστοιχο ποσοστό σωματιδίων έχουν μέγεθος 4.75-9.50mm. Διαμέτρους 0.25-0.50mm έχει το 15% της συνολικής μάζας των σωματιδίων και 10%, 0.50-1.00mm, όπως δείχνει το διάγραμμα (Πετραντωνάκη, 2007).

Διάγραμμα 3.4: Κοκκομετρική ανάλυση υπολειμματικής τέφρας (Πετραντωνάκη, 2007).



Σε αντίστοιχη έρευνα στην Ιταλία, έγινε κοκκομετρική ανάλυση των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων. Σύμφωνα, με την οποία τα σωματίδια έχουν μέγεθος μικρότερο από 73 μ m σε ποσοστό 99.8% της συνολικής τους μάζας. Επίσης στον πίνακα φαίνεται ότι μόλις το 6.12% της μάζας των σωματιδίων έχει διάμετρο κάτω από 1.1 μ m (Lombardi et al,1998).

Πίνακας 3.3: Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (Lombardi et al,1998).

Διάμετρος (μ m)	% Βάρος
<1.1	6.12
<1.8	11.79
<3.1	20.69
<5.0	32.88
<9.0	52.46
<15.0	66.87
<25.0	82.47
<36.0	91.62
<73.0	99.73

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι η διαφορά στην τάξη μεγέθους μεταξύ των σωματιδίων της υπολειμματικής ($\text{mm}=10^{-3}\text{m}$) και της ιπτάμενης τέφρας ($\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$).

3.4.2 Ορυκτολογικές μελέτες.

Η ορυκτολογική ανάλυση γίνεται με την βοήθεια της μεθόδου XRD (X Ray Diffraction- Περιθλασιμετρία). Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής σε υπολειμματική τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων, έδειξε ότι αυτή περιέχει, κρυσταλλικές δομές όπως ο αλίτης (NaCl), διάφορα οξείδια του πυριτίου όπως $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, KAlSi_3O_8 , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ και $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$. Επίσης διαπιστώθηκε η παρουσία διαφόρων οξειδίων όπως $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ και CaOAl_2O_3 (Πετραντωνάκη, 2007).

Αντίστοιχη ανάλυση σε ιπτάμενη τέφρα που προήλθε από την αποτέφρωση αστικών στερεών αποβλήτων στην Γαλλία έδειξε ότι υπήρχε ανυδρίτης (CaSO_4), χαλαζίας (SiO_2), οξείδια τιτανίου (CaTiSiO_5), αιματίτης (Fe_2O) και γελενίτης ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) (Aubert, 2006).

3.4.3 Χημική σύσταση

3.4.3.1 Οξείδια.

Η εφαρμογή της μεθόδου φασματομετρίας με ακτίνες -X φθορισμό σε ιπτάμενη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων στην Αργεντινή, έδειξε ότι σ'αυτήν κυριαρχούν τα οξείδια ασβεστίου (33.18%), αργιλίου (14.34%) και σιδήρου (4.64%) (Genazzini et al, 2003).

Πίνακας 3.4: Ποσοστά κατανομής οξειδίων σε ιπτάμενη νοσοκομειακή τέφρα στην Αργεντινή (Genazzini et al, 2003).

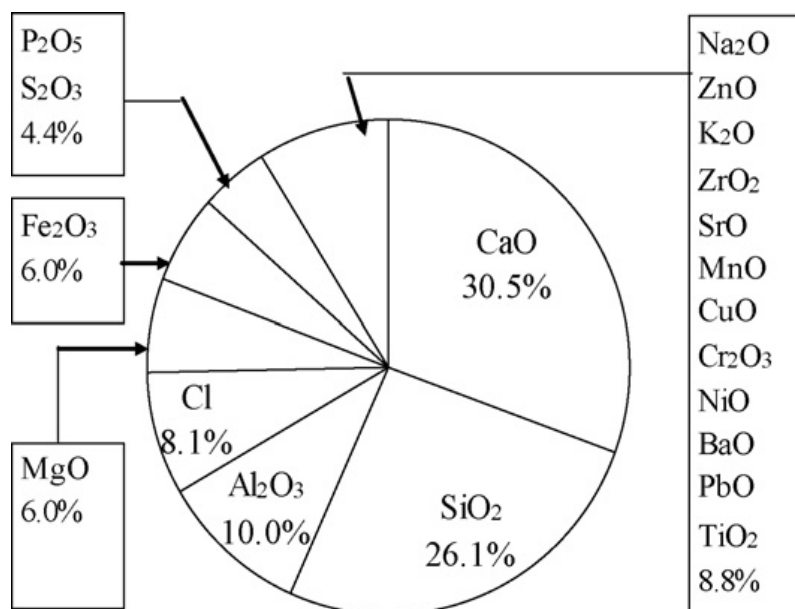
Οξείδιο	Ποσοστό (%)
CaO	33.18
MgO	2.81
Al ₂ O ₃	14.34
Fe ₂ O ₃	4.64
MnO ₂	1.41
Na ₂ O	3.64
K ₂ O	0.6
SiO ₂	0.39

Μελέτη ελληνικής υπολειμματικής τέφρας, έδειξε ότι αποτελείται από οξείδια του πυριτίου (43.13%), ασβεστίου (29.10%) και αργιλίου (12.35%), όπως παρουσιάζει ο ακόλουθος πίνακας (Πετραντωνάκη, 2007).

Πίνακας 3.5: Ποσοστά κατανομής οξειδίων σε υπολειμματική νοσοκομειακή τέφρα στην Ελλάδα (Πετραντωνάκη, 2007).

Οξείδιο	Ποσοστό (%)
SiO ₂	43.13
CaO	29.10
Al ₂ O ₃	12.35
Na ₂ O	7.85
TiO ₂	3.79
Fe ₂ O ₃ , MgO, K ₂ O, MnO, P ₂ O ₅	3.78

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε σε υπολειμματική τέφρα ιατρικών αποβλήτων στην Κίνα (Zhao et al, 2009).



Διάγραμμα 3.5: Κατανομή οξειδίων νοσοκομειακής υπολειμματικής τέφρας στην Κίνα. (Zhao et al, 2009).

Συγκρίνοντας τις τρεις μελέτες, διαπιστώνεται συμφωνία στα ποσοστά των οξειδίων του ασβεστίου και αργιλίου. Αντίστοιχα είναι τα ποσοστά του οξειδίου του πυριτίου στις μελέτες που εξετάζεται η υπολειμματική τέφρα. Στα υπόλοιπα οξείδια υπάρχει σχετική ταύτιση στο είδος των οξειδίων, αλλά όχι στα ποσοστά κατανομής τους στα δυο διαφορετικά είδη τέφρας, που ενδεχομένως να οφείλεται στην διαφορετικότητα των αποβλήτων που αποτεφρώθηκαν και των συνθηκών καύσης.

3.4.3.2 Βαρέα μέταλλα.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Zhao et al, 2009; Thompson, 1995; Kuo et al, 1999), στη ιπτάμενη και στη υπολειμματική τέφρα ανιχνεύεται ένα σύνολο βαρέων μετάλλων, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών, πολλές φορές είναι υψηλότερες από τα επιτρεπτά όρια του περιβάλλοντος.

Το είδος βαρέων μετάλλων σε τέφρα και οι συγκεντρώσεις τους, διαφέρουν μεταξύ μονάδων αποτέφρωσης. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην σύσταση των αποβλήτων που αποτεφρώνονται (Thompson, 1995). Μέταλλα όπως το κάδμιο, ο χαλκός και ο μόλυβδος χρησιμοποιούνται στον ιατρικό τομέα, σε μορφή φαρμάκων, φωτογραφικών-διαγνωστικών υλικών και ιατρικών εργαλείων (Zhao et al, 2009).

Το χρώμιο προέρχεται από την καύση συριγγών και βελόνων. Το τιτάνιο Ti προέρχεται από την καύση μοσχευμάτων και ιατρικών οργάνων, διότι χρησιμοποιείται σε κράματα και την παραγωγή τεχνικών οστών.

Επίσης, το μεγάλο ποσοστό ψευδαργύρου στις νοσοκομειακές τέφρες οφείλεται στην αποτέφρωση πλαστικών και ελαστικών απόβλητων πχ γάντια, πλαστικά κουτάκια. Ακόμη ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται στην ιατρική για την κατασκευή ιατρικής κόλλας και ως συστατικό σε κράματα για την δημιουργία μεταλλικών ιατρικών αναλωσίμων υλικών όπως οι βελόνες φλεβοκέντησης (Kuo et al, 1999).

Στον ακόλουθο πίνακα εμφανίζονται οι κατανομές βαρέων μετάλλων σε ιπτάμενη και υπολειμματική τέφρα ιατρικών αποβλήτων στην Κίνα.

Πίνακας 3.6: Κατανομές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων στην Κίνα (Zhao et al, 2009).

Μέταλλα	Υπολειμματική τέφρα (Mg kg ⁻¹)	Ιπτάμενη Τέφρα (Mg kg ⁻¹)
Ag	8.4	113
As	27.8	170
Bi	103	165
Cd	5.3	237
Co	22.7	5.4
Cr	397	65.2
Cu	48	1702
Ni	11	36
Pb	795	3544
Sn	285	1149
Ti	6095	1940
Zn	11965	78686

Τα μεγαλύτερα ποσοστά βαρέων μετάλλων βρίσκονται στην ιπτάμενη τέφρα έναντι της υπολειμματικής και αυτό οφείλεται στην πτητικότητά τους. Το αντίθετο συμβαίνει για το Cr και το Ti διότι αυτά τα μέταλλα προέρχονται από την καύση μεταλλικών αντικειμένων όπου μετά το τέλος της αποτέφρωσης παραμένουν στην υπολειμματική τέφρα. Άξιο αναφοράς, είναι οι πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και στις δύο μορφές νοσοκομειακής τέφρας.

4 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

4.1 Ορισμός

Η τεχνική της σταθεροποίησης-στερεοποίησης (Stabilization-Solidification) αποτελεί μία διαδοσμένη φυσικοχημική διαδικασία επεξεργασίας και διαχείρισης τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή τα απόβλητα (υγρά ή και στερεά) αναμιγνύονται με διάφορα υλικά με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός νέου στερεού και συμπαγούς σώματος και τελικό στόχο την συγκράτηση των επικίνδυνων ουσιών των αποβλήτων (Γιδαράκος, 2005).

4.2 Αρχές της τεχνικής

Στην τεχνική αυτή συνυπάρχουν και δρουν δύο διεργασίες, η διεργασία της Σταθεροποίησης και η διεργασία της Στερεοποίησης.

Η διεργασία της **Σταθεροποίησης** έχει ως στόχο την μείωση της επικινδυνότητας και της τοξικότητας των αποβλήτων. Αυτό επιτυγχάνεται με την μείωση της κινητικότητας και της διαλυτότητας των ρύπων και συνεπώς μείωση της εκχυλισιμότητάς τους. Η σταθεροποίηση έχει οριστεί και ως χημική σταθεροποίηση αφού προσπαθεί να μετατρέψει τους τοξικούς και επικίνδυνους ρύπους σε μη τοξικές ενώσεις. Μερικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην διεργασία της σταθεροποίησης είναι η μετατροπή ρύπων σε δυσδιάλυτες ενώσεις, η μείωση της τοξικότητας και της κινητικότητας διάφορων ρύπων (Means et al, 1995).

Η διεργασία της **Στερεοποίησης** έχει ως στόχο την δημιουργία ενός στερεού μέσου εγκλωβίζοντας τα απόβλητα, αναμιγνύοντας τα με άλλα υλικά όπως το τσιμέντο. Το στερεό μέσο το οποίο προκύπτει έχει σχετικά μεγάλη αντοχή και συμπίεζεται δύσκολα. Η διεργασία αυτή δεσμεύει τους ρύπους με μηχανικό τρόπο και όχι χημικό. Λόγω του εγκλωβισμού των ρύπων στο στερεό σώμα, μειώνεται η κινητικότητά τους και φυσικά η διαπερατότητά τους στο περιβάλλον (π.χ. έδαφος). Η Στερεοποίηση

λοιπόν αποτελεί την φυσική σταθεροποίηση αφού μπορεί να μετατρέψει ρευστά απόβλητα όπως λάσπη, ή ημίρρευστα απόβλητα όπως ιπτάμενη τέφρα σε στερεά εύκολα μεταφερόμενα προϊόντα με αποδεκτές περιβαλλοντικές ιδιότητες (Means et al, 1995).

4.3 Κύριοι μηχανισμοί δέσμευσης ρύπων

Κατά την εφαρμογή της τεχνικής Σταθεροποίησης-Στερεοποίησης ενεργοποιείται ένα σύνολο φυσικών και χημικών μηχανισμών που επιδρούν στους ρύπους των αποβλήτων. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι οι ακόλουθοι:

4.3.1 Μακροεγκλωβισμός (Macroencapsulation)

Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, τα απόβλητα παγιδεύονται μηχανικά στη δημιουργημένη στερεή μάζα από το σταθεροποιητικό μέσο. Η μάζα αυτή μπορεί να αστοχήσει είτε από διάβρωση με την πάροδο του χρόνου, είτε από την επίδραση εξωτερικών φορτίων. Η αστοχία της σταθεροποιημένης μάζας έχει ως συνέπεια την απελευθέρωση στο περιβάλλον ρύπων, που σταθεροποιούνται μόνο με μακροεγκλωβισμό. Για να μειωθεί η έκταση του φαινομένου της αστοχίας και της διάβρωσης, συνήθως χρησιμοποιείται για επικάλυψη της σταθεροποιημένης μάζας εποξειδικές και πολυουρεθανικές ρητίνες (Αναστασιάδου, 2007).

4.3.2 Μικροεγκλωβισμός (Microencapsulation)

Κατά τον μηχανισμό αυτό, οι ρύποι των επικίνδυνων αποβλήτων συγκρατούνται στην κρυσταλλική δομή της σταθεροποιημένης μάζας σε μικροσκοπικό επίπεδο. Το γεγονός αυτό μειώνει τον κίνδυνο μόλυνσης του περιβάλλοντος από τους ρύπους, σε μία ενδεχόμενη αποσάθρωση της σταθεροποιημένης μάζας σε μικρά μεγέθη κόκκων. Στο μικροεγκλωβισμό οι ρύποι δεν παγιδεύονται χημικά και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται το ποσοστό των ρύπων που ελευθερώνονται καθώς μειώνεται η διάμετρος των κόκκων της αποσαθρωμένης σταθεροποιημένης μάζας (Means, 1995).

4.3.3 Απορρόφηση (Absorption)

Ο μηχανισμός της απορρόφησης προσομοιάζει την δέσμευση των ρύπων από το υλικό σταθεροποίησης, με αντίστοιχο τρόπο που ένα σφουγγάρι απορροφά το νερό. Λόγω ότι τα απορροφητικά υλικά ελευθερώνουν τα υγρά όταν συμπιέζονται από εξωτερικά φορτία, συνεπώς και τους ρύπους των αποβλήτων, η απορρόφηση θεωρείται προσωρινός μηχανισμός δέσμευσης ρύπων (Γιδαράκος, 2005).

Τα πιο κοινά απορροφητικά υλικά είναι:

- Έδαφος (soil)
- Ιπτάμενη τέφρα (fly ash)
- Σκόνη τσιμέντου κλιβάνου (cement kiln dust)
- Σκόνη ασβέστη κλιβάνων (lime kiln dust)
- Ορυκτά αργίλου όπως: μπετονίτης, καολινίτης και ζεόλιθος
- Πριονίδι (sawdust)
- Σανό (hay) και άχυρο (straw)

4.3.4 Προσρόφηση (Adsorption)

Εκτός από τη φυσική-μηχανική συγκράτηση των ρύπων από την σταθεροποιημένη μάζα, συμβαίνουν και ηλεκτροχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ρύπων και σταθεροποιητικών υλικών. Κατά την προσρόφηση οι ρύποι κατακρατούνται στη επιφάνεια του σταθεροποιητικού υλικού με την βοήθεια των δυνάμεων Wan der Waal's ή δεσμών υδρογόνου. Ρύποι που προσροφούνται χημικά από το σταθεροποιητικό υλικό είναι λιγότερο πιθανό να ελευθερωθούν στο περιβάλλον, από εκείνους που προσροφούνται φυσικά. Λόγω του γεγονός ότι η ελευθέρωση των ρύπων στην προσρόφηση δεν εξαρτάται από ενδεχόμενη αστοχία της σταθεροποιημένης μάζας, ο μηχανισμός αυτός θεωρείται μόνιμος. Προσροφητικά υλικά είναι διάφορα είδη αργίλου, οξειδία μετάλλων, ιπτάμενη τέφρα και το χώμα (Γιδαράκος, 2005).

4.3.5 Κατακρήμνιση (Precipitation)

Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, τα υδροδιαλυτά συστατικά των ρύπων κατακρημνούνται και μετατρέπονται σε ίζημα. Το ίζημα αυτό μπορεί να περιλαμβάνει υδροξείδια, σουλφίδια, πυριτικά, ανθρακικά και φωσφορικά άλατα. Ο

μηχανισμός αυτός της σταθεροποίησης είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην σταθεροποίηση ανόργανων ρύπων όπως υδροξείδια μετάλλων τα οποία γίνονται μεταλλικά άλατα. Η μονιμότητα της σταθεροποίησης ενός μετάλλου ως μεταλλικό άλας εξαρτάται κυρίως από το pH της σταθεροποιημένης μάζας. Η αντίδραση που περιγράφει την κατακρήμνιση μετάλλων από απόβλητα σε υδροξείδια μετάλλων είναι η ακόλουθη σε περίπτωση υψηλού pH.



Όπου με Me συμβολίζεται το μεταλλικό κατιόν (EPA, 1993).

4.3.6 Μείωση τοξικότητας

Κατά την διάρκεια της τεχνικής σταθεροποίησης-στερεοποίησης λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οι οποίες μετατρέπουν τους ρύπους των αποβλήτων σε λιγότερο τοξικούς ή μη τοξικούς. Παράδειγμα θεωρείται η μετατροπή του ιδιαίτερος τοξικού εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές όπου είναι λιγότερο τοξικό, κατά την διάρκεια σταθεροποίησης-στερεοποίησης με σταθεροποιητικά υλικά που βασίζονται στο τσιμέντο (Αναστασιάδου, 2007).

4.4 Υλικά που χρησιμοποιούνται στην τεχνική σταθεροποίησης-στερεοποίησης

Όπως έχει προαναφερθεί, οι τεχνολογίες σταθεροποίησης-στερεοποίησης έχουν ως στόχο την φυσική απορρόφηση ρύπων καθώς και την αλλαγή της φυσικοχημικής μορφής των ρύπων των αποβλήτων, με αποτέλεσμα την τελική παραγωγή ενός λιγότερου διηθήσιμου προϊόντος σε στερεή μορφή. Για να επιτευχθεί αυτό, είναι αναγκαία η ανάμιξη των αποβλήτων με διάφορα υλικά, τα οποία ορίζονται ως υλικά σταθεροποίησης-στερεοποίησης (Means et al, 1995).

Τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά την εφαρμογή της τεχνικής είναι το τσιμέντο, υλικά με ποζολανικές ιδιότητες, διάφορες σκωρίες, η άσβεστος, η άσφαλτος και τα θερμοπλαστικά υλικά (Γιδαράκος, 2005).

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Portland για την σταθεροποίηση – στερεοποίηση της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας

νοσοκομειακών αποβλήτων. Για τον λόγο, αυτό ακολουθεί μία περιγραφή των χαρακτηριστικών του τσιμέντου Portland.

4.4.1 Τσιμέντο (Portland cement)

Το υλικό αυτό αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό στην τεχνική της σταθεροποίησης-στερεοποίησης επικίνδυνων αποβλήτων, λόγω του χαμηλού κόστους. Για την παραγωγή του τσιμέντου, μίγμα ασβεστόλιθου και αργίλου πυρώνεται σε υψηλή θερμοκρασία και παράγεται το clinker, το οποίο στη συνέχεια λειοτριβείται και προστίθεται σε αυτό διάφορες ειδικές ουσίες και τελικά μετατρέπεται σε τσιμέντο Portland (Means et al, 1995).

Το τσιμέντο περιέχει κατά κύρια βάση οξείδια του ασβεστίου (CaO), του πυριτίου (SiO_2), αργιλικά οξείδια (Al_2O_3), οξείδια του σιδήρου (Fe_2O_3) και μαγνησία (MgO), όπως μας δείχνει ο ακόλουθος πίνακας (Kurudirek, 2010).

Πίνακας 4.1: Χημικά χαρακτηριστικά από το τσιμέντο Portland (Kurudirek, 2010)

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

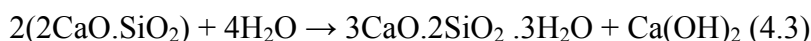
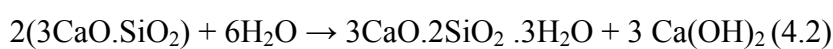
Το κλίνκερ για τσιμέντο Portland είναι ένα υδραυλικό υλικό, το οποίο απαρτίζεται από κατά δύο-τρίτα τουλάχιστον, κατά μάζα από ασβεστοπυριτικές ενώσεις ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ πυριτικό τριασβέστιο και $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ πυριτικό διασβέστιο), ενώ το υπόλοιπο αποτελείται από φάσεις που περιέχουν άργιλο και σίδηρο καθώς και άλλες ενώσεις. Η αναλογία κατά μάζα $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ δεν είναι μικρότερη από 2 (ΕΛΟΤ, 2000).

Σύμφωνα με το Ελληνικό πρότυπο για την σύνθεση και τις προδιαγραφές των κοινών τσιμέντων, τα τσιμέντα ανάλογα μετά τα συστατικά τους χωρίζονται στους ακόλουθους βασικούς τύπους: (ΕΛΟΤ, 2000)

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

Ο τύπος του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος της εργασίας είναι CEM II, δηλαδή τσιμέντο Portland με πρόσθετες ενώσεις.

Κατά την επεξεργασία αποβλήτων με τσιμέντο Portland, αυτά αναμιγνύονται με επαρκείς ποσότητες τσιμέντου και νερού. Οι σημαντικότερες αντιδράσεις ενυδάτωσης που γίνονται κατά την σταθεροποίηση-στερεοποίηση των αποβλήτων με το τσιμέντο είναι (Γιδαράκος, 2005) :



Η ανάμιξη των αποβλήτων με το τσιμέντο έχει ως αποτέλεσμα τα μεταλλικά ιόντα των ρύπων των αποβλήτων να αντιδρούν με τις ανθρακικές ενώσεις και τα υδροξείδια του τσιμέντου και έτσι οι ρύποι να μετατρέπονται σε δυσδιάλυτες ενώσεις. Σημαντικό ρόλο στη συγκράτηση των μετάλλων στο σταθεροποιημένο μίγμα με την μορφή ανθρακικών αλάτων ή υδροξειδίων, παίζει το υψηλό pH του τσιμέντου (Γιδαράκος et al, 2005).

Η τεχνική της σταθεροποίησης-στερεοποίησης με χρήση τσιμέντου Portland συνδυάζει ένα σύνολο πλεονεκτημάτων καθώς και μειονεκτημάτων. Αρχικά τα πλεονεκτήματα είναι:

- Το χαμηλό κόστος του υλικού και του απαραίτητου εξοπλισμού για την ανάμιξη.

- Δυνατότητα δημιουργίας ενός ισχυρού φυσικού εμποδίου σε εξωγενείς παράγοντες.
- Θεωρείται σχετικά μια γνωστή τεχνική επεξεργασίας επικίνδυνων αποβλήτων.
- Ευκολία προσαρμογής των ιδιοτήτων του τσιμέντου για τιαδιάφορα είδη αποβλήτων.

Αντίθετα τα μειονεκτήματα είναι:

- Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες τσιμέντου.
- Η παρουσία οξέων στα απόβλητα μπορεί να αυξήσει την εκχυλισιμότητα ρύπων.
- Η σταθεροποίηση των αποβλήτων επηρεάζεται από την παρουσία διάφορων ρύπων στα απόβλητα, όπως οι οργανικές ενώσεις που επηρεάζουν αρνητικά τον χρόνο σκλήρυνσης και την αντοχή των σταθεροποιημένων προϊόντων (Means et al, 1995).

5 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Η υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα αποτελούν τα προϊόντα της αποτέφρωσης των νοσοκομειακών αποβλήτων, οι οποίες σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία αποτελούνται από ένα σύνολο ρύπων που ενδέχεται να κρύβουν σημαντικούς κινδύνους για το φυσικό περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου. Στόχος του κεφαλαίου αυτού αποτελεί η παρουσίαση των ρύπων αυτών και η καταγραφή των επιπτώσεών τους.

5.1 Επικίνδυνοι ρύποι

5.1.1 Πολυχλωριωμένες Διβένζο-π- Διοξίνες και φουράνια (PCDDs και PCDFs), Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs)

5.1.1.1 Ιδιότητες

Οι πολυχλωριωμένες διβένζο-π- διοξίνες (PCDDs), τα πολυχλωριωμένα διβένζο φουράνια (PCDFs) και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) αποτελούν ομάδες οργανικών αρωματικών ενώσεων, με παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. (Γκέκας, 2002). Τα μόρια αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και χλώριο, οι διαφορές μεταξύ τους οφείλονται στην θέση και τον αριθμό των χλωρίων τα οποία είναι στο μόριο τους. (Πετραντωνάκη, 2007). Υπάρχουν 75 διοξίνες PCDD, 135 φουράνια PCDF και 230 διφαινύλια PCB (Γιδαράκος, 2006).

Τα PCDD και τα PCDF προσδιορίζονται σχεδόν πάντα ταυτόχρονα και θεωρούνται επικίνδυνες και τοξικές οργανικές ενώσεις. Επίσης, είναι λιπόφιλες οργανικές ενώσεις που παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα έως τους 700°C και χημική σταθερότητα σε ακραίες οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες. Μία ακόμη ιδιότητά τους είναι ότι, έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό και μεγάλη προσρόφηση από το έδαφος (Γκέκας, 2002). Το ισομερές που εμφανίζει την μέγιστη τοξικότητα είναι η

2,3,7,8-τετραχλωρό-π-διβενζοδιοξίνη (2,3,7,8-TCDD) γνωστή ως δηλητήριο Seveso (Γιδαράκος, 2006).

5.1.1.2 Πηγές και τρόπος παραγωγής.

Οι κύριες πηγές δημιουργίας διοξινών και φουρανίων είναι φυσικές και ανθρωπογενείς, στις τελευταίες εντάσσονται χημικές-βιομηχανικές πηγές και βιολογικές διεργασίες. Όμως από τις πιο σημαντικές πηγές είναι οι διεργασίες καύσης.

Η διεργασία με την οποία σχηματίζονται τα PCDDs και PCDFs κατά την αποτέφρωση δεν είναι πλήρως κατανοητή. Έχουν προταθεί τρεις πιθανές εξηγήσεις για την παρουσία των οργανικών αυτών ενώσεων στα παραπροϊόντα της αποτέφρωσης:

- 1 Οι διοξίνες υπάρχουν ήδη στα απόβλητα που οδηγούνται για αποτέφρωση, δεν καίγονται και μεταφέρονται κατά την διάρκεια της καύσης.
- 2 Οι διοξίνες παράγονται από συγγενικές χλωριωμένες πρόδρομες ενώσεις των διοξινών, τις χλωριωμένες φαινόλες και τα χλωριωμένα βενζένια.
- 3 Οι διοξίνες σχηματίζονται *via de novo synthesis*. Κάτι που σημαίνει ότι οι διοξίνες σχηματίζονται από την πυρόλυση των χημικά μη συγγενικών ενώσεων, όπως το PVC ή/και την καύση μη χλωριωμένων οργανικών υλικών όπως το πολυστυρένιο, η κελουλόζη, λιγνίνη και ο άνθρακας παρουσία χλωρίου (Γιδαράκος, 2006).

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

1. Η θερμοκρασία όπου παρατηρείται ένα μέγιστο σε θερμοκρασίες 200-400°C.
2. Ο χρόνος παραμονής που σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία καθορίζουν την αποδοτικότητα της καταστροφής των οργανικών ουσιών. Ισχύει ο γενικός κανόνας ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες απαιτούν τους πιο μικρούς χρόνους παραμονής των αέριων μορίων.
3. Η ύπαρξη πρόδρομων ενώσεων όπως η ύπαρξη πενταχλωροφαινόλης (PCP) που χρησιμεύει ως πρόδρομος για το σχηματισμό PCDDs.
4. Η αναλογία S/Cl όπου ο σχηματισμός PCDDs και PCDFs παρουσιάζεται μειωμένος στην περίπτωση όπου υπάρχει μεγαλύτερη αναλογία S από Cl.
5. Ο ρόλος των ενώσεων χλωρίου όπου η παρουσία Cl₂ είναι το αποδοτικότερο μέσο χλωρίωσης σε σύγκριση με το HCl.

6. Το οξυγόνο όπου οι αυξανόμενες συγκεντρώσεις του από 0 σε 10% οδηγούν σε αυξανόμενο σχηματισμό PCDDs και PCDFs. Υπό συνθήκες πυρόλυσης όπου υπάρχει έλλειψη οξυγόνου πραγματοποιείται αποχλωρίωση των PCDDs και PCDFs σε θερμοκρασίες πάνω από 300°C.
7. Τα μέταλλα όπου καταλύουν το σχηματισμό των PCDDs και PCDFs. Ο χαλκός θεωρείται το αποδοτικότερο μέταλλο (Everaert, 2002).

Βασική πηγή διοξινών και φουρανιών είναι η καύση PVC. Υλικό ευρέως χρησιμοποιημένο στον ιατρικό τομέα, διότι από αυτό κατασκευάζονται ενδοφλέβιες σύριγγες, σακούλες διαλογής αίματος, φιαλίδια, γάντια, δοκιμαστικοί σωλήνες κ.α. (Γκέκας, 2002).

5.1.1.3 Επιπτώσεις στην υγεία

Από το σύνολο των οργανικών ουσιών που ανήκουν στις ομάδες PCDDs, PCDFs και PCBs τοξικές είναι 7 διοξίνες, 10 φουράνια και 15 πολυχλωριωμένα διφαινύλια. Σύμφωνα με τοξικολογικές μελέτες σε πειραματόζωα και ανθρώπους, η υψηλή έκθεση σε τοξικές διοξίνες προκαλεί τοξικότητα στο ανοσολογικό, ενδοκρινολογικό και νευρικό σύστημα. Επίσης, προκαλούνται γενετικές ανωμαλίες στις ανδρικές ορμόνες και δυσλειτουργίες του θυρεοειδούς αδένα. Ακόμη οι διοξίνες έχουν την ικανότητα εισόδου στο έμβρυο διαμέσου του πλακούντα και την πρόκληση γενετικών ανωμαλιών. Η δράση των διοξινών είναι αθροιστική και οι βλάβες που προκύπτουν μετά την πάροδο ετών και βιοσυσσώρευσης υψηλών συγκεντρώσεων διοξίνης στον ανθρώπινο οργανισμό. Η συνεχή παρουσία διοξινών στο περιβάλλον έχει ως επίπτωση την συνεχή έκθεση των οργανισμών σε αυτές με ρυθμό 50-200pg TEQ την ημέρα. Οι ποσότητες αυτές αυξάνονται στον οργανισμό μέχρι το 20^ο έτος ζωής.

Σχετικά με τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια τα οποία υπάρχουν στο περιβάλλον στον αέρα, τα νερά και το έδαφος, έχουν σχετικά χαμηλή οικοτοξικότητα. Η έκθεση του ανθρώπου στις ενώσεις αυτές, έχει ως συνέπεια προβλήματα στο δέρμα (αναφυλαξία), το συκώτι (καρκίνος ήπατος), στο γαστρεντερικό, νευρικό και μυϊκό σύστημα (Γιδαράκος, 2006).

5.1.2 PAHs

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριο τους συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτύλιους και αποτελούν μία από τις πιο επικίνδυνες κατηγορίες ρύπων. Λόγω του γεγονότος ότι έχουν μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες (Γκέκας, 2002). Στον άνθρωπο εισέρχονται μέσω της αναπνοής και της τροφής (Πετσαντωνάκη, 2007). Στο εσωτερικό του ανθρώπινου οργανισμού τα PAHs μεταβολίζονται με την βοήθεια του ενζύμου P430, το οποίο υπάρχει στο συκώτι και αποκτούν κυτταροτοξικές και καρκινογόνες ιδιότητες (Γκέκας, 2002).

5.1.3 Βαρέα μέταλλα

Ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου, όπως το κάδμιο, ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος κ.ά. Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις οργανικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται (Οικονομόπουλος, 2005).

5.1.3.1 Κάδμιο

Το κάδμιο ένα σχετικά σπάνιο στοιχείο (0.2mg/kg στο φλοιό της Γης) και συνήθως δεν συναντάται σε καθαρή μορφή στο περιβάλλον. Το σημείο τήξης τους είναι 320.9° C, ενώ το σημείο βρασμού του 765° C.(Who, 2000). Οι δραστηριότητες που το παράγουν είναι η μεταλλουργική βιομηχανία, οι διεργασίες καύσης αποβλήτων και βιομηχανίες φωσφορικών λιπασμάτων (Οικονομόπουλος, 2005).

Πηγή λήψης του καδμίου στο έδαφος αποτελούν τα φυτά. Οι μέσες συγκεντρώσεις του καδμίου σε αγροτικές περιοχές είναι μικρότερες από 0.4mg/kg έως 3mg/kg, ρυπασμένα θεωρούνται τα εδάφη που έχουν 10mg/kg καδμίου και περισσότερο. (Πετρουλάκη, 2007). Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας στο νερό οι συγκεντρώσεις καδμίου είναι σχετικά χαμηλές και από 0.01-1μg/l (Who, 2009).

Το κάδμιο, είναι ένα τοξικό μέταλλο που προσλαμβάνεται από τα φυτά και διάμεσο της τροφικής αλυσίδας καταλήγει στον άνθρωπο. Το ίδιο μέταλλο εντοπίζεται στο

γάλα(-1μg/kg), στο κρέας, τα ψάρια, τα φρούτα(10-300μg/kg) και σε μεγάλες συγκεντρώσεις (100-1000μg/kg) στα εντόσθια ζώων που καταναλώνει ο άνθρωπος (Who, 2009).

Το κάδμιο εντοπίζεται συχνά στο συκώτι και τα νεφρά του ανθρώπινου οργανισμού, προκαλώντας βλάβες στα όργανα αυτά (Οικονομόπουλος, 2005). Λόγω της ύπαρξης μικρών συγκεντρώσεων καδμίου στην ατμόσφαιρα και την μακροχρόνια εισπνοή του από τον άνθρωπο, μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα, βλάβη στους πνεύμονες ή και θάνατο σε δόσεις άνω των 350mg. Επίσης, στην βιβλιογραφία αναφέρονται και άλλες παθήσεις που υπεύθυνο είναι το κάδμιο, όπως διάρροια, στομαχικοί πόνοι, εμετοί και γενικότερες παθήσεις σε συστήματα όπως το νευρικό, το ανοσοποιητικό και το αναπαραγωγικό (Γεντεκάκης, 1999).

5.1.3.2 Μόλυβδος.

Ο μόλυβδος θεωρείται από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα και στην φύση συναντάται κυρίως σε ορυκτά αποθέματα. Η κυριότερη πηγή απελευθέρωσης μολύβδου στην ατμόσφαιρα είναι η ανθρώπινη δραστηριότητα. Σημαντικές ποσότητες του μετάλλου απελευθερώνονται από τις εξατμίσεις των μέσων μεταφοράς κατά την καύση της βενζίνης, όπου υπάρχει σε αυτή με στόχο την βελτίωσή της. Επίσης, η βιομηχανική δραστηριότητα αλλά και η καύση του άνθρακα ευθύνονται για την παραγωγή μολύβδου (Οικονομόπουλος, 2005). Η εκπομπή του βαρέου αυτού μετάλλου στο περιβάλλον, έχει ως αποτέλεσμα την είσοδο στην τροφική αλυσίδα και την κατάληξή του στον άνθρωπο. Τα τρόφιμα όπως τα φρούτα, τα λαχανικά, τα κρέατα, τα σιτάρια, τα θαλασσινά, τα μη αλκοολούχα ποτά και το κρασί μπορούν να περιέχουν τα σημαντικά ποσά μολύβδου. Ακόμη, ο καπνός τσιγάρων περιέχει επίσης μικρά ποσά μολύβδου (Lenntech, 2010). Ο μόλυβδος που εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή κατά 15-40%, με το νερό κατά 30-50% και με την τροφή κατά 2-15%. Επίσης κατακρατάται στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος και αποβάλλεται συνήθως από τα μαλλιά και τον ιδρώτα. Λόγω της αντίδρασης του μετάλλου με αμινοξέα, ένζυμα, το RNA και το DNA του ανθρώπινου σώματος, ευθύνεται για την

παρεμπόδιση δημιουργία αίματος, βλάβες στον εγκέφαλο και τα νεφρά (Οικονομόπουλος, 2005).

Ο μόλυβδος, τέλος, μπορεί να προκαλέσει διάφορα ανεπιθύμητα συμπτώματα όπως άνοδο της πίεσης του αίματος, αναιμία, αποβολές, νεφρική ανεπάρκεια και βλάβες στο νευρικό σύστημα των παιδιών με έκδηλη εγκεφαλοπάθεια (Lenntech, 2010).

5.1.3.3 Νικέλιο

Η καύση ορυκτελαίων, η εξόρυξη και ο καθαρισμός του νικελίου από προσμίξεις καθώς και η αποτέφρωση αποβλήτων θεωρούνται από τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας ως οι κυριότερες πηγές νικελίου στο περιβάλλον και αυτές υπολογίζονται στα 42,85.10⁶kg/έτος (Who, 2009).

Η συγκέντρωση του μετάλλου αυτού στο έδαφος κυμαίνεται από 5-500ppm με μέση τιμή τα 40ppm. Στα αγροτικά εδάφη το επίπεδο του νικελίου κυμαίνεται 3-1000mg/kg. Στο νερό οι φυσικές του συγκεντρώσεις είναι 0.228-0.693μg/l, ιδιαίτερα στις θαλάσσιες περιοχές (Who, 2009).

Το νικέλιο σε χαμηλές ποσότητες αποτελεί σημαντικό ιχνοστοιχείο για τους οργανισμούς. Τροφές με σημαντικές ποσότητες του μετάλλου αναφέρονται η σοκολάτα και τα λίπη. Ο άνθρωπος προσλαμβάνει το νικέλιο από την τροφή, το πόσιμο νερό, τον εισπνεόμενο αέρα και τα τσιγάρα (Lenntech, 2010). Μελέτες έχουν δείξει ότι η ημερήσια λήψη νικελίου από το στόμα είναι της τάξης των 200-3000μg (Who, 2009).

Σχετικά με την ανθρώπινη υγεία το νικέλιο κατηγορείται για δερματίτιδα, πνευμονικές αναταραχές όπως άσθμα, καρκίνο πνεύμονα, βρογχίτιδα και πνευμονική ανεπάρκεια (Who, 2009). Σύμφωνα με την διεθνή επιτροπή έρευνας του καρκίνου, το οι ενώσεις του νικελίου έχουν καρκινογόνο δράση (Σουφλιάς, 2008).

5.1.3.4 Ψευδάργυρος

Το μέταλλο αυτό παρουσιάζει μία ελαφριά κυανή χροιά και οξειδώνεται επιφανειακά στον αέρα. Το σημείο τήξης του είναι 419°C και βρασμού 907°C. Προέρχεται από την μεταλλουργική βιομηχανία, κατά την παραγωγή διαφόρων κραμάτων (Περουλάκη, 2007). Στα εδάφη συναντάται σε συγκεντρώσεις 1-300mg/kg, στα επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις <10μg/l και στα υπόγεια 10-40μg/l (Who, 2009).

Λόγω της υδατοδιαλυτότητάς του, ο ψευδάργυρος προκαλεί γρήγορη εξάπλωση της μόλυνσης στο έδαφος και στους υπόγειους υδροφορείς. Κρίνεται ιδιαίτερα τοξικός για ορισμένα φυτά και συμβάλει στην επιβράδυνση της αποσύνθεσης λόγω του γεγονότος ότι αναστέλλει την κινητικότητα και την δράση των μικροοργανισμών (Πετραντωνάκη, 2007)

Ο ψευδάργυρος αποτελεί για τον άνθρωπο σε χαμηλές συγκεντρώσεις ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο στη διατροφή του. Η υπερβολική κατάποση αλάτων ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσει εμετό, πυρετό, ναυτία, στομαχικές διαταραχές, δηλητηρίαση και βλάβη στο πάγκρεας. Δεν έχουν αναφερθεί καρκινογόνες δράσεις του μετάλλου αυτού (Who, 2009). Τέλος, ο ψευδάργυρος μπορεί να θεωρηθεί κίνδυνος για τα έμβρυα και τα νεογνά, όταν οι μητέρες τους απορροφήσουν μεγάλες συγκεντρώσεις του μετάλλου και το παρέχουν σε αυτά με το αίμα ή το γάλα (Σουφλιάς, 2008).

5.1.3.5 Χαλκός

Ο χαλκός με σημείο τήξης 1083° C και βρασμού 2595° C, στη φύση βρίσκεται σε τρεις οξειδωτικές καταστάσεις: μονοσθενής, δισθενής και τρισθενής με πιο συχνές μορφές τον μονοσθενή και τον δισθενή χαλκό (Οικονομόπουλος, 2005).

Ο χαλκός στο έδαφος ενώνεται με οργανικό υλικό και δεν εισέρχεται στον υπόγειο υδροφορέα. Ενώ κυκλοφορεί στα επιφανειακά νερά ως ελεύθερο ιόν ή σε σωματίδια λάσπης (Πετραντωνάκη, 2007).

Η μεγαλύτερη φόρτιση χαλκού υπάρχει στο έδαφος. Η συγκέντρωση του εξαρτάται από παραμέτρους όπως, η οξύτητα του εδάφους, η συγκέντρωση οργανικών συστατικών και η χλωρίδα. Η συγκέντρωσή του μετάλλου σε μη ρυπασμένο έδαφος

είναι 2-250mg/kg, ενώ στα επιφανειακά ύδατα οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0.0005-1mg/l (Περουλάκη, 2007).

Ο χαλκός διαμέσου του εδάφους εισέρχεται στα φυτά και τελικά στην τροφική αλυσίδα. Τροφές όπως θαλασσινά, συκώτι ζώων, καρύδια και σιτηρά θεωρούνται τροφοδότες χαλκού στον ανθρώπινο οργανισμό (Who,2009).

Ο χαλκός θεωρείται ιδιαίτερα τοξικός για την ανθρώπινη υγεία. Η θανατηφόρα δόση κατάποσης του χαλκού κυμαίνεται 4-400mg/kg σωματικού βάρους, για ενήλικες. Υψηλές δόσεις χαλκού μπορεί να προκαλέσουν γαστρεντερικές αιμορραγίες, βλάβη στο ήπαρ, στομαχικές διαταραχές και νεφρική ανεπάρκεια (Who, 2009). Μία γνωστή ασθένεια που προκύπτει από την λήψη χαλκού, είναι η ασθένεια του Wilson, η οποία είναι μια γενετική ανωμαλία που προκαλεί συσσώρευση του χαλκού στους ιστούς λόγω αδυναμίας μεταβολισμού με συμπτώματα ηπατικής κύρωσης, εγκεφαλική βλάβη, νεφρική ανεπάρκεια και συσσώρευση χαλκού στον κερατοειδή χιτώνα (Περουλάκη, 2007, Πετραντωνάκη ,2007). Άλλες ασθένειες που σχετίζονται με τον χαλκό είναι η ασθένεια Menkes και η Ινδική Παιδική Κύρωση (Who, 2004).

5.1.4 Άλλοι ρύποι

5.1.4.1 Οξείδια Αζώτου

Τα οξείδια του αζώτου σχηματίζονται κάθε φορά που ένα καύσιμο καίγεται στην ατμόσφαιρα. Σε υψηλές θερμοκρασίες το άζωτο αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και παράγει οξείδια όπως NO, NO₂. Το άζωτο που μετέχει στην οξείδωση προέρχεται από την καύσιμη ύλη (D.Cooper,2004). Επίσης, τα οξείδια του αζώτου προκαλούν καταστροφές στην χλωρίδα (Πετραντωνάκη, 2007). Επιπλέον, επιβαρύνουν το αναπνευστικό σύστημα και ερεθίζουν τα μάτια. Συμμετέχουν στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους και της όξινης βροχής, ενώ το N₂O συμβάλλει και στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Βροντάκη,2006).

5.1.4.2 Μονοξείδιο του άνθρακα

Το μονοξείδιο του άνθρακα σε μικρές συγκεντρώσεις δρα προσθετικά και ευνοεί τη δημιουργία ενός λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία, προκαλώντας καρδιακά προβλήματα. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλεί ακαριαίο θάνατο, καθώς δεσμεύεται στην αιμοσφαιρίνη του αίματος και εμποδίζει τη μεταφορά του οξυγόνου στους διάφορους ιστούς, με αποτέλεσμα την καταστροφή ιστών και ζωτικών οργάνων που χρειάζονται μεγάλη ποσότητα οξυγόνου για την ομαλή λειτουργία τους, όπως οι πνεύμονες και η καρδιά (Βροντάκη, 2006).

6 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το σύνολο της μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας. Αρχικά έγινε χαρακτηρισμός της ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας που προήλθαν από την αποτέφρωση των νοσοκομειακών αποβλήτων. Στη συνέχεια έγινε εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης –στερεοποίησης των δύο ειδών τέφρας, οι οποίες προέρχονται από την μονάδα αποτέφρωσης νοσοκομειακών αποβλήτων στα Άνω Λιόσια Αττικής. Η θερμοκρασία καύσης των αποβλήτων στην μονάδα αυτή, ανέρχεται στους 1100-1200°C (Αποτεφρωτήρας, 2010).

6.1 Χαρακτηρισμός ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον χαρακτηρισμό για τα δύο είδη τέφρας έχει ως εξής:

1. Προσδιορισμός υγρασίας
2. Διαχωρισμός δείγματος και κοκκομετρική ανάλυση
3. Στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση –XRF
4. Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών (Ορυκτολογική ανάλυση) - XRD
5. Μετρήσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων
6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

6.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας.

Αρχικά ζυγίσθηκε μια αντιπροσωπευτική ποσότητα της ιπτάμενης και της υπολειμματικής τέφρας, σε ζυγό της AND, με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και κατώτερη τιμή μέτρησης την 0,0001gr. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο θερμοκρασίας $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος. Μετά την πάροδο των δύο ημερών τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα, δηλαδή σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια ζυγίσθηκαν ώστε να βρεθεί το τελικό βάρος των δειγμάτων. Η υγρασία του κάθε είδους τέφρας υπολογίσθηκε από τον τύπο:

$$\text{Υγρασία}\% = \left[\frac{W_{in} - W_{fin}}{W_{in}} \right] * 100 \quad (6.1)$$

Όπου:

W_{in} : το αρχικό βάρος του δείγματος σε gr

W_{fin} : το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε gr

(Γιδαράκος, 2010)

6.1.2 Διαχωρισμός και κοκκομετρία.

Από όλη την μάζα της υπολειμματικής τέφρας διαχωρίστηκαν τα μεταλλικά αντικείμενα με χειρονακτική διαλογή. Στη συνέχεια η τέφρα οδηγήθηκε διαδοχικά για κοκκομετρία σε τέσσερα κόσκινα διαμέτρου οπών:

- 19mm
- 5.6mm
- 4mm
- 2mm
- 63μm

Συνεπώς, μετά την κοσκίνιση δημιουργήθηκαν πέντε δείγματα για την υπολειμματική τέφρα(Y), με τα ακόλουθα μεγέθη σωματιδίων:

- $Y \geq 19\text{mm}$
- $19\text{mm} \geq Y \geq 5.6\text{mm}$
- $5.6\text{mm} \geq Y \geq 4\text{mm}$
- $4\text{mm} \geq Y \geq 2\text{mm}$
- $2\text{mm} \geq Y \geq 63\mu\text{m}$
- $63\mu\text{m} \geq Y$

Στη συνέχεια, τα κλάσματα ζυγίσθηκαν και υπολογίσθηκε το ποσοστό που κατέχουν σχετικά με την μάζα του αρχικού δείγματος της υπολειμματικής τέφρας.

Εξαιτίας της ομοιόμορφης κοκκομετρίας της ιπτάμενης τέφρας, χρησιμοποιήθηκαν δύο κόσκινα με μέγεθος οπών 63 και 125μm, αντίστοιχα.

6.1.3 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού-XRF

Η φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF) ανήκει στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης και στηρίζεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Αρχικά τα άτομα του δείγματος βομβαρδίζονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας, μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μετακινούνται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Οι κενές θέσεις που δημιουργούνται, καλύπτονται από άλλα ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων. Κατά την μετακίνηση των ηλεκτρονίων από τις εξωτερικές στις εσωτερικές στοιβάδες, αυτά εκπέμπουν ακτίνες X, που ορίζονται ως δευτερογενής ακτινοβολία (Περδικάτης και Πεντάρη, 2008).

Το φάσμα εκπομπής κάθε ατόμου είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία και με την ταυτοποίηση του φάσματος αυτού, προκύπτει η ποιοτική σύσταση του δείγματος.

Η ένταση των δευτερογενών ακτίνων – X για κάθε ανάκλαση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα και έτσι επιτυγχάνεται η ποσοτική ανάλυση των στοιχείων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται είτε με συστήματα διαχωρισμού του μήκους κύματος (WDS) είτε με συστήματα διαχωρισμού της ενέργειας (EDS) (Περδικάτης και άλλη, 2008).

Με την φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία της υπολειμματικής και της ιπτάμενης τέφρα. Αρχικά τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο 105 ± 3 °C μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος τους, με στόχο να χάσουν την υγρασία τους. Στη συνέχεια λειοτριβήθηκαν 5gr του κάθε υλικού, ώστε να έχουν διάμετρο κόκκων μικρότερο από 60μm και αναμίχτηκαν με 0.5gr ειδικής ρητίνης. Μετά το τέλος της ανάμιξης παρασκευάστηκαν ανθεκτικά δισκία με λεία επιφάνεια από βορικό οξύ με πίεση (~150atm, 20ton) των δειγμάτων μέσα σε χαλύβδινο εκμαγείο (Περδικάτης και άλλη, 2008).

Τελικά, τα δισκία αυτά οδηγήθηκαν στο όργανο ανάλυσης XRF . Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων X φθορισμού διασκορπιζόμενης ενέργειας, της Bruker, Model: S2 Ranger του εργαστηρίου ανόργανης γεωχημείας, οργανικής γεωχημείας & οργανικής πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

6.1.4 Μελέτη δομής κρυσταλλικών ουσιών-XRD

Με την βοήθεια της μεθόδου ακτίνων X περιθλασιμετρίας, έγινε η ορυκτολογική ανάλυση καθώς και ο χαρακτηρισμός κρυσταλλικών ουσιών των δειγμάτων της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας.

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην περίθλαση ακτίνων X πάνω στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος. Αρχικά η λυχνία παραγωγής ακτίνων X του οργάνου στέλνει δέσμη ακτίνων πάνω στο δείγμα υπό γνωστή γωνία. Τα κρυσταλλικά πλέγματα του δείγματος ανακλούν τις ακτίνες αυτές. Κατά την ανάκλασή τους, η δέσμη των ακτίνων-X αποκτά μία διαφορά πορείας και καταλήγει στον απαριθμητή. Μετρώντας με το γωνιόμετρο την διαφορά αυτή της γωνίας ανάκλασης των ακτίνων και με την βοήθεια της εξίσωσης του **Bragg**:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (6.2)$$

υπολογίζεται το μήκος κύματος, σύμφωνα με το οποίο προκύπτει το ακτινογράφημα των κρυσταλλικών ουσιών που βρίσκονται στο κάθε δείγμα. Το γράφημα αυτό είναι χαρακτηριστικό για την κάθε ουσία και με την βοήθεια ειδικής βάσης δεδομένων υπολογίζεται η κάθε κρυσταλλική φάση του δείγματος (Κωστάκης, 1999).

Το όργανο X-Ray περιθλασιμετρίας αποτελείται από την μονάδα υψηλής τάσης, την λυχνία παραγωγής ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, τον απαριθμητή και την μονάδα του ηλεκτρονικού υπολογιστή για την καταγραφή των αποτελεσμάτων (Ζαχαράκη, 2009).

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρειάστηκε 1 gr υπολειμματικής τέφρας που λειοτριβήθηκε και 1gr ιπτάμενης τέφρας. Η ποιότητα αυτή τοποθετήθηκε σε ειδικό πλαστικό δειγματοφορέα και ασκήθηκε σε αυτό πίεση ώστε να αποκτήσει επίπεδη επιφάνεια στο πάνω μέρος του δειγματοφορέα (Ζαχαράκη, 2009).

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, τα δείγματα της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας αναλύθηκαν στο περιθλασίμετρο τύπου D8 Advance Bruker της AXS του εργαστηρίου γενικής και τεχνικής ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική ανάλυση του ακτινογραφήματος έλαβε χώρα με την βοήθεια του προγράμματος EVA Diffract Plus.

6.1.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί μια μέθοδο υψηλής ανάλυσης. Παρουσιάζει αρκετές διαφορές από το οπτικό μικροσκόπιο με πιο βασική το γεγονός ότι η ηλεκτρονική μικροσκοπία χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί ορατό φως (Ζαχαράκη, 2009).

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της SEM είναι ότι μπορεί να μεγεθύνει έως 100.000 φορές καθώς επίσης ότι μπορεί να παρατηρήσει δείγματα σε κλίμακα mm έως μm (Watt, 1997).

Αρχή λειτουργίας της SEM είναι η εκπομπή ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα και η ανίχνευση της ανάκλασης των ηλεκτρονίων αυτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να «φωτογραφίζεται» η μικροσκοπική εικόνα της επιφάνειας και να γίνεται εύρεση της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των υλικών του δείγματος καθώς επίσης και στοιχειακή κατανομή του (Mouret et al, 2001).

Η ηλεκτρονική μικροσκόπηση στα δείγματα ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας καθώς και στα προϊόντα της εφαρμογής της τεχνικής στερεοποίησης - σταθεροποίησης έγινε στο Τμήμα Επιστήμης των Υλικών και Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου της Μόντενα στην Ιταλία.

Για την ανάλυση των δειγμάτων δεν απαιτείται λειοτρίβηση. Επίσης, δεν απαιτείται κάποια άλλη επεξεργασία τους εκτός από την επίστρωσή τους με μια λεπτή στρώση λευκόχρυσου της τάξεως των 10 nm, ώστε να αυξηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού INCA, Oxford.

6.1.6 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η εκχύλιση των βαρέων μετάλλων από την υπολειμματική και ιπτάμενη τέφρα καθώς και από τα δείγματα που προήλθαν από την

ανάμιξη τσιμέντου και των δύο ειδών τέφρας κατά την εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης-στερεοποίησης.

Ως εκχύλιση, περιγράφεται η επαφή ενός στερεού υλικού με ένα διάλυμα εκχύλισης, με σκοπό τον προσδιορισμό των συστατικών του υλικού που θα διαλυθούν στον εκχυλιστή και θα δημιουργήσουν ένα εκχυλιζόμενο διάλυμα (Κουμπούρης, 2007).

Η μέθοδος εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή, είναι η Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) και επιλέχθηκε με βάση την βιβλιογραφία (Agamuthu, 2006; Κομνίτσας, 2007).

Το Μάρτιο του 1990, η αμερικανική εταιρία προστασίας περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency-EPA) παρουσίασε την μέθοδο TCLP ως πρότυπη δοκιμή τοξικότητας. Η μέθοδος αυτή, επιτρέπει την χρησιμοποίηση δύο διαλυμάτων εκχύλισης. Τα διαλύματα αυτά επιλέγονται ανάλογα με τη βασικότητα των στερεών αποβλήτων (Κομνίτσας, 2007).

6.1.6.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας μεθόδου εκχύλισης TCLP

Οι απαιτούμενες συσκευές και τα αντιδραστήρια για την πραγματοποίηση της μεθόδου αυτής είναι (Κομνίτσας, 2007):

- Εργαστηριακός ζυγός (ακρίβεια $\pm 0,01$ gr)
- Κωνική φιάλη 250 ml
- Υδατόλουτρο με ανάδευση και ρυθμιστή θερμοκρασίας
- pH-μετρο
- Συσκευή διήθησης
- Οξικό οξύ
- Καυστικό νάτριο, 1N
- Νιτρικό οξύ, 1N
- Υδροχλωρικό οξύ, 1N

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δύο διαλύματα εκχύλισης, τα ακόλουθα:

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

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

Το διάλυμα εκχύλισης που χρησιμοποιείται, επιλέγεται με την ακόλουθη διαδικασία:

- Ζυγίζονται 5 gr του δείγματος (μέγεθος κόκκου <1 mm).
- Το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 250 ml και ακολουθεί μέτρηση του pH.
- Προστίθενται 96,5 gr απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.
- Καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1^ο διάλυμα εκχύλισης.
- Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική 3,5 ml 1N HCl, ακολουθεί μηχανική ανάδευση και θέρμανση του διαλύματος σε 50°C για 10 min.
- Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν το pH είναι μικρότερο του 5, τότε χρησιμοποιείται το 1^ο διάλυμα εκχύλισης, εάν pH είναι μεγαλύτερο του 5, χρησιμοποιείται το 2^ο διάλυμα εκχύλισης.

Αφού λοιπόν επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, η δοκιμή εκτελείται με τα ακόλουθα στάδια:

- Ζυγίζονται τουλάχιστον 100 gr του υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε φιάλη εξαγωγής (πλαστικό δοχείο).
- Προστίθεται το διάλυμα που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος.
- Το πλαστικό δοχείο τοποθετείται στη συσκευή ανάμιξης και περιστρέφεται με 30 ± 2 rpm για 18 ± 2 ώρες.

Μετά από το διάστημα αυτό, το διάλυμα που παράγεται, διηθείται με μικρο-διήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών. Οι μετρούμενες

συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου (Κομνίτσας, 2007).

6.1.6.2. Όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

Τα όρια των μετάλλων που εισάγει η πρότυπη μέθοδος TCLP για χαρακτηρισμό επικίνδυνων αποβλήτων εμφανίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.1: Όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την μέθοδο TCLP (gcisolutions, 2010).

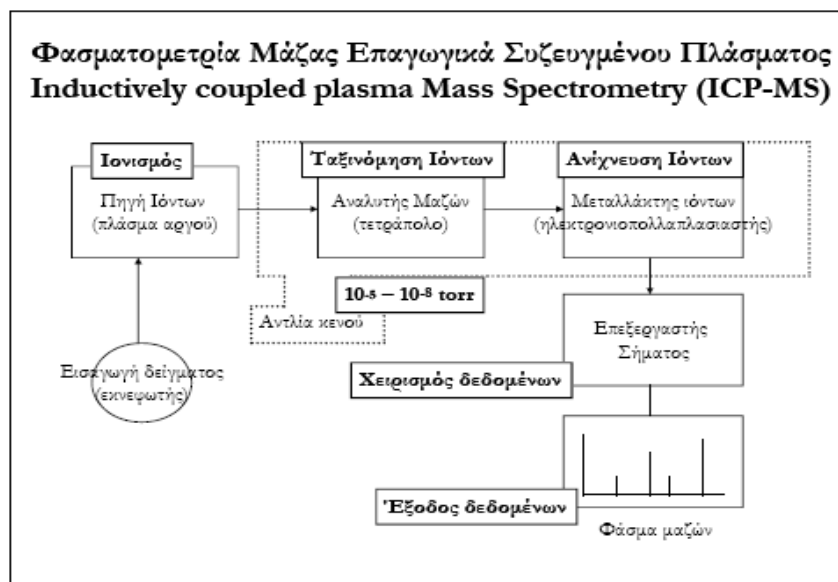
Βαρέα μέταλλα	Συγκέντρωση (mg/l)
Βάριο (Ba)	100
Κάδμιο (Cd)	1
Χρώμιο (Cr)	5
Μόλυβδος (Pb)	5
Ψευδάργυρος (Zn)	5
Νικέλιο (Ni)	7

6.1.6.2 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο φασματομετρίας μάζας

Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι η κατεξοχήν μέθοδος που χρησιμοποιείται για πολυστοιχειακή ανάλυση. Η φασματομετρία λοιπόν, ακολουθεί την εξής διεργασία: Αρχικά, γίνεται η εισαγωγή του δείγματος στον εκνεφωτή όπου και μετατρέπεται σε σταγονίδια. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια ιονίζουν άτομα αργού, τα οποία συντηρούν το πλάσμα (ICP) – όπου συνήθως είναι αέριο. Ακολουθεί η ταξινόμηση των ιόντων στον αναλυτή μάζας, ο οποίος τα ξεχωρίζει με βάση το λόγο μάζας προς το φορτίο (m/z). Λόγω των ιόντων που δημιουργούνται είναι αναγκαίο να γίνει ανίχνευσή τους, μέσω του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή ο οποίος τα μεταλλάσσει και ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} A (Στρατής, 2004).

Τέλος, καταγράφονται τα δεδομένα και γίνεται η εξαγωγή συμπερασμάτων τους σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από τη μία πλευρά με το ICP-MS γίνεται γρήγορη η

ανάλυση και μπορεί να γίνει και ισοτοπική, είναι χαμηλά τα όρια ανίχνευσης σε μεγάλη περιοχή και είναι απλά τα φάσματα. Από την άλλη πλευρά, μπορεί να υπάρξουν ισοβαρείς παρεμποδίσεις και υψηλό κόστος λειτουργίας που θεωρούνται μειονεκτήματα της τεχνικής (Στρατής, 2004).



Εικόνα 6.1: Διάταξη οργάνου ICP-MS (Στρατής, 2004).

Η ανάλυση των βαρέων μετάλλων των δειγμάτων της εργασίας αυτής, έγινε με τη χρήση του οργάνου ICP-MS 7500cx coupled με αυτόματο δειγματολήπτη Series 3000, by Agilent Technologies, του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής μηχανικής και αποκατάστασης εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

6.2 Σταθεροποίηση-Στερεοποίηση

Στα στάδια της εφαρμογής της τεχνικής σταθεροποίησης-στερεοποίησης ανήκουν:

1. Κατασκευή δοκιμών διαφόρων αναλογιών τέφρας και τσιμέντου.
2. Χρόνος σκλήρυνσης.
3. Μελέτη αντοχής σε μονοαξονική θλίψη των δοκιμών.
4. Μετρήσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στις εκχυλίσσεις των δοκιμών.

Στην παρούσα εργασία, για την σταθεροποίηση-στερεοποίηση της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας, χρησιμοποιήθηκε ως μέσο σταθεροποίησης το τσιμέντο τύπου CEM II /B-m 32,5 N, με προσθήκη νερού. Κατασκευάστηκαν τέσσερις αναλογίες τσιμέντου - ιπτάμενης τέφρας και αντίστοιχες για την υπολειμματική τέφρα. Οι παρούσες αναλογίες επιλέχθηκαν με βάση την βιβλιογραφία και παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

Πίνακας 6.2: Αναλογίες και βάρη υλικών κατά την σταθεροποίηση-σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας (Fly Ash).

Αναλογία %κ.β.	Βάρος τσιμέντου(gr) (C)	Βάρος ιπτάμενης τέφρας(gr)(FA)	Βάρος νερού(gr)	Συνολικό Βάρος 18 Δοκιμίων(gr)
60%C/40%FA	1987.2	1324.8	1676	4988
50%C/50%FA	1656	1656	1676	4988
40%C/60%FA	1324.8	1987.2	1880	5192
30%C/70%FA	993.6	2318.4	1880	5192

Πίνακας 6.3: Αναλογίες και βάρη υλικών κατά την σταθεροποίηση-σταθεροποίηση της υπολειμματικής τέφρας (Bottom Ash).

Αναλογία %κ.β.	Βάρος τσιμέντου(gr) (C)	Βάρος υπολειμματικής τέφρας(gr)(BA)	Βάρος νερού(gr)	Συνολικό Βάρος 18 Δοκιμίων(gr)
60%C/40%BA	1987.2	1324.8	1596	4908
50%C/50%BA	1656	1656	1596	4908
40%C/60%BA	1324.8	1987.2	1596	4908
30%C/70%BA	993.6	2318.4	1596	4908

Η δημιουργία των κυβικών δοκιμίων σταθεροποιημένου υλικού έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM(C109/C 109M-95,1995). Σύμφωνα με την οποία αρχικά, το τσιμέντο και η τέφρα αναμιγνύονται μηχανικά, με τη χρήση ηλεκτρικής συσκευής μηχανικής ανάδευσης για 2-3 λεπτά της ώρας. Το νερό προστέθηκε αργά στο ξηρό μίγμα για να προωθήσει την υδάτωση. Το μίγμα τσιμέντου/τέφρας αναμίχθηκε έπειτα με υψηλή ταχύτητα για 5 λεπτά, ώστε να δημιουργηθεί ένα ομογενές υλικό. Στη

συνέχεια, το υλικό αυτό εισάγεται σε έξι μήτρες, όπου η κάθε μία από αυτές αποτελείται τρία κυβικά καλούπια διαστάσεων 5cm με στόχο την κατασκευή 18 κυβικών δοκιμίων, αναλόγων διαστάσεων. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην εισαγωγή του υλικού στις μήτρες ώστε να αποφεύγεται η συγκράτηση φυσαλίδων αέρα στο υλικό στοχεύοντας στην δημιουργία συμπαγών και ομοιόμορφων σχηματικά δοκιμίων. Μετά την πάροδο 24 ωρών, τα δοκίμια αφαιρούνται από τις μήτρες και φυλάσσονται σε 100% υγρασία και θερμοκρασία 20-25 °C για την ωρίμανσή τους.



Εικόνα 6.2 Κυβικά δοκίμια που πρόεκυψαν από την σταθεροποίηση υπολειμματικής τέφρας με τσιμέντο.



Εικόνα 6.3: Αφαίρεση των δοκιμίων από τις μήτρες με προσοχή, ώστε να μην κακοποιηθεί το σχήμα τους. (Γεγονός που θα επηρεάσει αρνητικά την αντοχή τους).

6.2.1 Δοκιμή αντοχής μονοαξονικής θλίψης.

Τα δοκίμια που προέκυψαν μετά την εφαρμογή της στερεοποίησης – σταθεροποίησης υποβλήθηκαν σε δοκιμές αντοχής μονοαξονικής θλίψης. Ως αντοχή ενός υλικού αναφέρεται η ικανότητα να αντιστέκεται σε εξωτερικές δυνάμεις, η οποία εκφράζεται σε μονάδες τάσης (Παπαδημητρίου, 2004).

Το διάνυσμα της τάσης που ασκείται σε ένα δοκίμιο αναλύεται σε δύο συνιστώσες. Η συνιστώσα που έχει την ίδια διεύθυνση με την φόρτιση αξονική – ορθή τάση, ενώ η άλλη συνιστώσα ονομάζεται διατμητική. Στις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης μετρήθηκε η μέγιστη αξονική τάση, που δέχτηκε κάθε δοκίμιο πριν αστοχήσει, σε kN και μετατρέπεται σε MPa με τη βοήθεια της εξίσωσης: (Ζαχαράκη, 2009).

$$1\text{MPa} = 1\text{kN/m}^2$$

Ο ρυθμός φόρτισης των δοκιμίων ήταν 20 kN/ sec.



Εικόνα 6.4 Σταθεροποιημένη υπολειμματική τέφρα σε αναλογία (50-50), κατά την ωρίμανσή της εντός των χαλύβδινων μητρών.

Τα δοκίμια σταθεροποιημένου υλικού, υποβλήθηκαν σε τεστ αντοχής μονοαξονικής θλίψης, στις παρακάτω χρονικές περιόδους, όπως:

- 1^η ημέρα.
- 7^η μέρα
- 14^η μέρα
- 28^η ημέρα

Οι ημέρες υπολογίζονται από την ημερομηνία κατασκευής του κάθε δοκιμίου. Η επιλογή των ημερών αυτών έγινε με βάση την βιβλιογραφία και λαμβάνοντας υπόψη

το γεγονός ότι στην 28^η ημέρα το τσιμέντο αποκτά την μέγιστη αντοχή του (Προβιδάκης, 2004).

Οι δοκιμές αντοχής μονοαξονικής έγιναν στο εργαστήριο εφαρμοσμένης μηχανικής του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η πρέσα που χρησιμοποιήθηκε είναι η αυτόματη σερβο-υδραυλική μηχανή του οίκου PROETI, με ικανότητα μέγιστου φορτίου 2000kN.



Εικόνα 6.5: Μηχανή θλίψη δοκιμίων (πρέσα)Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μηχανικής Πολυτεχνείου Κρήτης (Προβιδάκης, 2004).

7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 Προσδιορισμός υγρασίας υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας

Σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο υπολογίστηκε η υγρασία για τα δείγματα της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας αντίστοιχα. Σχετικά με την υπολειμματική τέφρα, εφαρμόζοντας τον τύπο:

$$\text{Υγρασία \%} = [(W_{in} - W_{fin}) / W_{fin}] * 100\% = [(20.48 - 12.60) / 20.48] * 100\% = 38.47\%$$

Υπολογίζεται η ανάλογη υγρασία (38.74%). Θεωρείται σχετικά υψηλή τιμή και ερμηνεύεται λόγω του γεγονότος ότι η υπολειμματική τέφρα μετά την αφαίρεσή της από τον περιστρεφόμενο κλίβανο, ψύχεται σε δεξαμενή νερού (Αποτεφρωτήρας, 2010). Ένα στοιχείο που σχετίζεται με την υψηλή τιμή της υγρασίας της τέφρας αυτής αποτελεί το γεγονός ότι στην μονάδα αποτέφρωσης από την οποία προέρχεται, οι εργαζόμενοι, την αποκαλούν εμπειρικά «υγρή τέφρα».

Όσον αφορά στην ιπτάμενη τέφρα ο τύπος παρέχεται από :

$$\text{Υγρασία \%} = [(W_{in} - W_{fin}) / W_{fin}] * 100\% = [(11.27 - 11.23) / 11.27] * 100\% = 0.35\%$$

και υπολογίζεται η υγρασία αυτής της μορφής τέφρας (0.35%), η οποία είναι σχετικά μικρή, επειδή η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από τα καυσαέρια και δεν έρχεται σε επαφή με το νερό καθ' όλη την διάρκεια της παραγωγής της.

7.2 Κοκκομετρική ανάλυση

7.2.1 Ιπτάμενη τέφρα

Για την κοκκομετρική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα με διάμετρο οπών 125 και 63μm, αντίστοιχα. Όπως υπολογίστηκε το 96% περίπου της μάζας του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας κυμαινόταν σε αυτό το κοκκομετρικό κλάσμα. Λόγω του μεγάλου ποσοστού που κατέχει το κλάσμα αυτό δεν έγινε περαιτέρω ανάλυση και έτσι το υλικό θεωρείται ομογενές με διάμετρο μεταξύ 63-125μm.

Ανάλογη συμφωνία στην κοκομετρία της ιπτάμενης τέφρας υπάρχει και με αντίστοιχη μελέτη που έγινε στην Ιταλία (Lombardi et al, 1998), στην οποία η ιπτάμενη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων που έχει μέγεθος μέχρι 73 μ m κατέχει ποσοστό περίπου 99% κ.β..

7.2.2 Υπολειμματική τέφρα

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, στην κοκκομετρική ανάλυση δημιουργούνται έξι νέα κλάσματα υπολειμματικής τέφρας που παρουσιάζονται με το γράμμα Y και με τα ακόλουθα μεγέθη σωματιδίων:

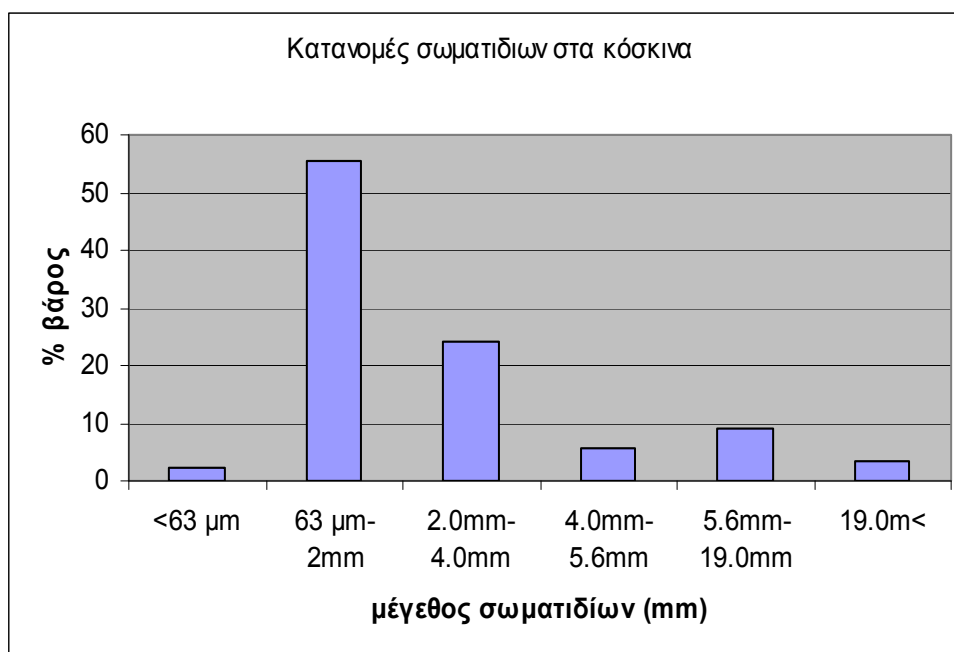
- $Y \geq 19\text{mm}$
- $19\text{mm} \geq Y \geq 5.6\text{mm}$
- $5.6\text{mm} \geq Y \geq 4\text{mm}$
- $4\text{mm} \geq Y \geq 2\text{mm}$
- $2\text{mm} \geq Y \geq 63\mu\text{m}$
- $63\mu\text{m} \geq Y$

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μάζες κάθε κλάσματος καθώς και το ποσοστό που κατέχουν σε σχέση με την ολική μάζα της υπολειμματικής τέφρας, στην οποία εφαρμόστηκε η κοκκομετρική ανάλυση.

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα κοκομετρικής ανάλυσης της υπολειμματικής τέφρας.

Κλάσμα (mm)	Βάρος τέφρας (gr)	%του συνόλου
<63 μ m	210	2.4
0,63 μ m-2	4840	55.44
2,0-4,0	2120	24.28
4,0-5,6	500	5.72
5,6-19,0	780	8.93
19,0<	280	3.23
Σύνολα	8730	100

Με βάση τον προηγούμενο πίνακα, προκύπτει το διάγραμμα 7.2



Διάγραμμα 7.2: Κατανομή των σωματιδίων της υπολειμματικής τέφρας στα διάφορα κλάσματα.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, τα σωματίδια τα οποία έχουν διάμετρο μικρότερη από 63 μ m κατέχουν ποσοστό ίσο με 2.4%. Η πλειοψηφία των σωματιδίων, με ποσοστό 55.44% βρίσκονται στην περιοχή μεγέθους από 63 μ m έως 2mm, ενώ το υπόλοιπο 42.16% του δείγματος απαρτίζεται από σωματίδια με μεγαλύτερη διάμετρο από 2mm. Από αυτά το 24.28% ανήκουν στο κλάσμα 2-4mm και το 5.72 % στο κλάσμα 4-5.6mm.

Στην κατηγορία των μεγαλύτερων σωματιδίων ανήκουν το 8.93%, με το μέγεθός τους να κυμαίνεται μεταξύ του 5.6 έως 19mm. Τέλος, κάποια συσσωματώματα σωματιδίων που εμφανίζονται στην παρούσα υπολειμματική τέφρα αποτελούν μόλις το 3.23 % της συνολικής μάζας, με μέγεθος μεγαλύτερο από 19mm.

Γενικά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η υπολειμματική τέφρα αποτελείται από μεγάλα σωματίδια, που ανήκουν στην κλάση μεγέθους 0.63 έως 4 mm και αποτελούν το 79.72% της συνολικής μάζας της υπό εξέτασης τέφρας.

Το κλάσμα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της σταθεροποίησης-στερεοποίησης, ήταν το 63 μ m-2mm, λόγω του υψηλού ποσοστού που κατέχει στην κοκκομετρική αυτή ανάλυση.

Αντίστοιχη κοκκομετρική ανάλυση υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων που έγινε στην Ελλάδα και παρουσιάζεται σε προηγούμενο κεφάλαιο, εμφανίζει ότι στο κλάσμα 1-4.7mm ανήκει το 32.7% της μάζας (Πετραντωνάκη, 2007). Ενώ στην παρούσα μελέτη στο παρεμφερές κλάσμα 63 μ m-4mm, ανήκει το 79.72%.

Αν και τα μεγέθη κόσκινων που χρησιμοποιήθηκαν στις δύο μελέτες δεν είναι ίδια, από τη μεγάλη διαφορά των ποσοστών μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η τέφρα που εξετάζεται στην παρούσα εργασία αποτελείται από μεγαλύτερα σωματίδια σε σχέση με την προηγούμενη μελέτη. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως η διαφορετική θερμοκρασία καύσης και το διαφορετικό είδος αποτεφρωτήρα (θερμοκρασία καύσης της παρούσας μελέτης 1100-1200°C σε περιστρεφόμενο κλίβανο, ενώ στην αντίστοιχη 650-800° σε μικρό απλό αποτεφρωτήρα.).

Μία ακόμη διαφορά που στηρίζει το προηγούμενο συμπέρασμα είναι ότι στη μελέτη του 2007 (Πετραντωνάκη, 2007), το κλάσμα 0-0.5mm έχει ποσοστό πολύ πάνω από 35%, ενώ στην παρούσα μελέτη το ποσοστό που υπολογίστηκε για τις μικρές διαμέτρους έως 0.63mm δεν ξεπερνά το 2.5%.

7.3 Ανάλυση χημικής σύστασης – XRF

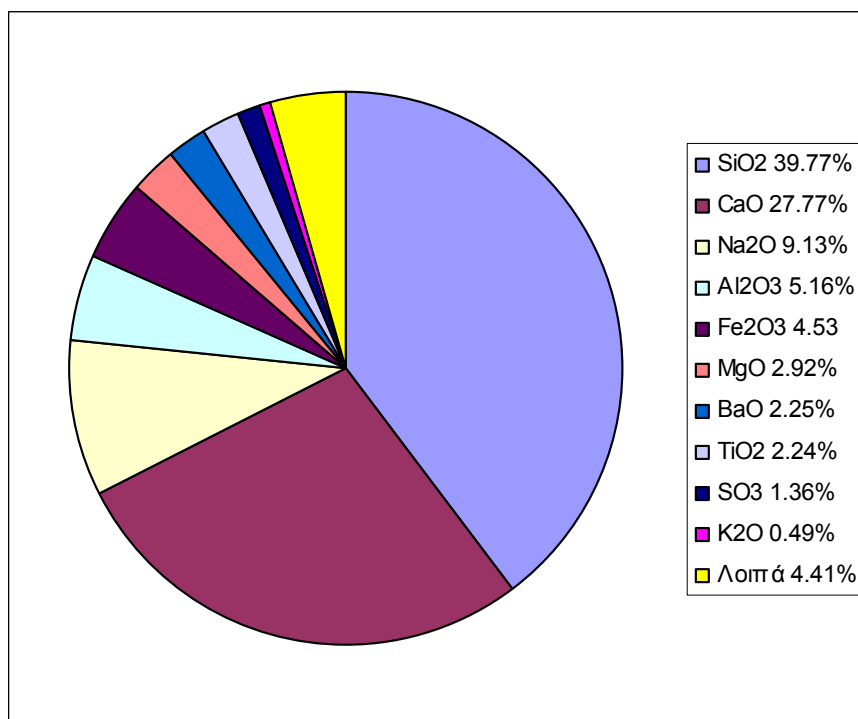
7.3.1 Υπολειμματική τέφρα

Από όλη την μάζα της υπολειμματικής τέφρας συλλέχθηκε ποσότητα 5gr η οποία αφού λειοτριβήθηκε μετατράπηκε σε ανθεκτική ταμπλέτα, σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάζεται σε προηγούμενο κεφαλαίο. Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της φασματομετρίας της με ακτίνες X φθορισμού, στην υπολειμματική τέφρα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα και στο ακόλουθο διάγραμμα.

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυση-XRF της υπολειμματικής τέφρας.

Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)
SiO ₂	39.74
CaO	27.77
Na ₂ O	9.13
Al ₂ O ₃	5.16
Fe ₂ O ₃	4.53
MgO	2.92
BaO	2.25
TiO ₂	2.24
SO ₃	1.36
K ₂ O	0.49
Λοιπά	4.41

Από τον πίνακα 7.2 προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 7.2: Κατανομή της στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης – XRF της υπολειμματικής τέφρας.

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται κυρίως από SiO₂ (39.74%), CaO (27.7%), Na₂O (9.13%), Al₂O₃ (5.16%), Fe₂O₃ (4.53%) και MgO (2.92%). Επίσης, σημαντικά είναι τα ποσοστά των οξειδίων BaO και TiO₂ με

ποσοστά 2.25% και 2.24%, αντίστοιχα. Επίσης, εμφανίζονται και τα οξείδια SO_3 (1.36) και K_2O (0.49%), με εμφανώς χαμηλότερα ποσοστά. Τέλος, ένα σύνολο λοιπών οξειδίων και στοιχείων καταλαμβάνει ποσοστό 4.41%.

Τα αποτελέσματα αυτά, συγκριτικά με αντίστοιχη μελέτη στην Ελλάδα (Πίνακας 3.5, παρούσης, Πετραντωνάκη, 2007), δείχνουν πλήρη συμφωνία σχετικά με το είδος των βασικών οξειδίων και των ποσοστών τους, όπως τα υψηλά ποσοστά των SiO_2 , CaO , Na_2O , που εμφανίζονται στην υπολειμματική τέφρα. Ενώ, μειωμένο εμφανίζεται στην παρούσα ανάλυση, το ποσοστό του Al_2O_3 και εμφανίζεται με σχετικά σημαντικό ποσοστό το Fe_2O_3 , που στην αντίστοιχη μελέτη δεν είχε ανιχνευτεί.

Επίσης, αντίστοιχα ποσοστά με την παρούσα εργασία εμφανίστηκαν για τα οξείδια CaO , Al_2O_3 στην μελέτη της υπολειμματικής τέφρας που έγινε στην Κίνα και τα αποτελέσματά της εμφανίζονται στον πίνακα 3.6 (Zhao et al, 2009). Αντίθετα, εδώ εμφανίζεται μεγαλύτερο ποσοστό για SiO_2 και για άλλα οξείδια όπως Na_2O , BaO και μικρότερα ποσοστά για οξείδια όπως Fe_2O_3 , MgO .

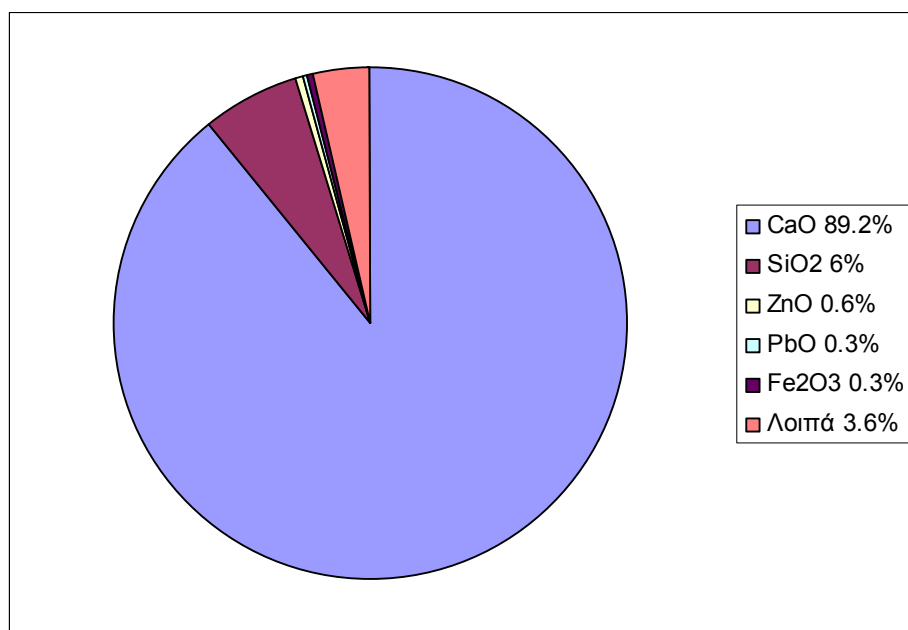
7.3.2 Ιπτάμενη τέφρα

Το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας που συλλέχθηκε με στόχο την ανάλυση XRF δεν λειοτριβήθηκε διότι το μέγεθος των κόκκων της επέτρεπε την παραγωγή της ταμπλέτας η οποία χρησιμοποιείτε για την ανάλυση της χημικής σύστασης.

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυση-XRF της ιπτάμενης τέφρας

Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)
CaO	89.2
SiO_2	6.0
ZnO	0.6
PbO	0.3
Fe_2O_3	0.3
Λοιπά	3.6

Από τον πίνακα 7.3 προκύπτει το διάγραμμα 7.3.



Διάγραμμα 7.3: Κατανομή της στοιχειακής ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης – XRF της ιπτάμενης τέφρας

Όπως είναι ορατό το CaO κυριαρχεί στην ιπτάμενη με ποσοστό 89.2%. Αυτό εξηγείται διότι στην μονάδα αποτέφρωσης από την οποία συλλέχθηκε το δείγμα κατά το στάδιο του καθαρισμού της ιπτάμενης τέφρας, εντός του αντιδραστήρα διοχετεύεται υδροξείλιο του ασβεστίου σε υγρή φάση (υδράσβεστος). Λόγω της έντονης παρουσίας CaO στην ιπτάμενη τέφρα, εξηγούνται οι άσπροι κόκκοι που είναι διασκορπισμένοι σε όλη την μάζα της ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, σημαντικό είναι το ποσοστό των πυριτικών οξειδίων SiO₂ (6%). Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται και από άλλα οξείδια όπως ZnO, PbO και Fe₂O₃.

Τα αποτελέσματα αυτά συγκριτικά με αντίστοιχη έρευνα στην Αργεντινή, (Πίνακας 3.4, παρούσης, Genazzini et al, 2003) συμφωνούν μερικώς ως προς το είδος των οξειδίων αλλά διαφέρουν ως προς την ποσοτική σύσταση. Αυτό εξηγείται λόγω των διαφορετικών μεθόδων διαχείρισης και επεξεργασίας της ιπτάμενης τέφρας από τις μονάδες καθαρισμού των αερίων των μονάδων αποτέφρωσης.

7.4 Ορυκτολογική ανάλυση – XRD

Όπως έχει προαναφερθεί η περιθλώμενη ακτινοβολία από τις κρυσταλλικές δομές του δείγματος που καταγράφεται από τον απαριθμητή του οργάνου, παρουσιάζεται σε ακτινογράφημα. Με την βοήθεια ειδικού λογισμικού προγράμματος (EVA), οι κορυφές του ακτινοδιαγράμματος αποκρυπτογραφούνται και εμφανίζονται οι κρυσταλλικές ουσίες που υπάρχουν στο δείγμα.

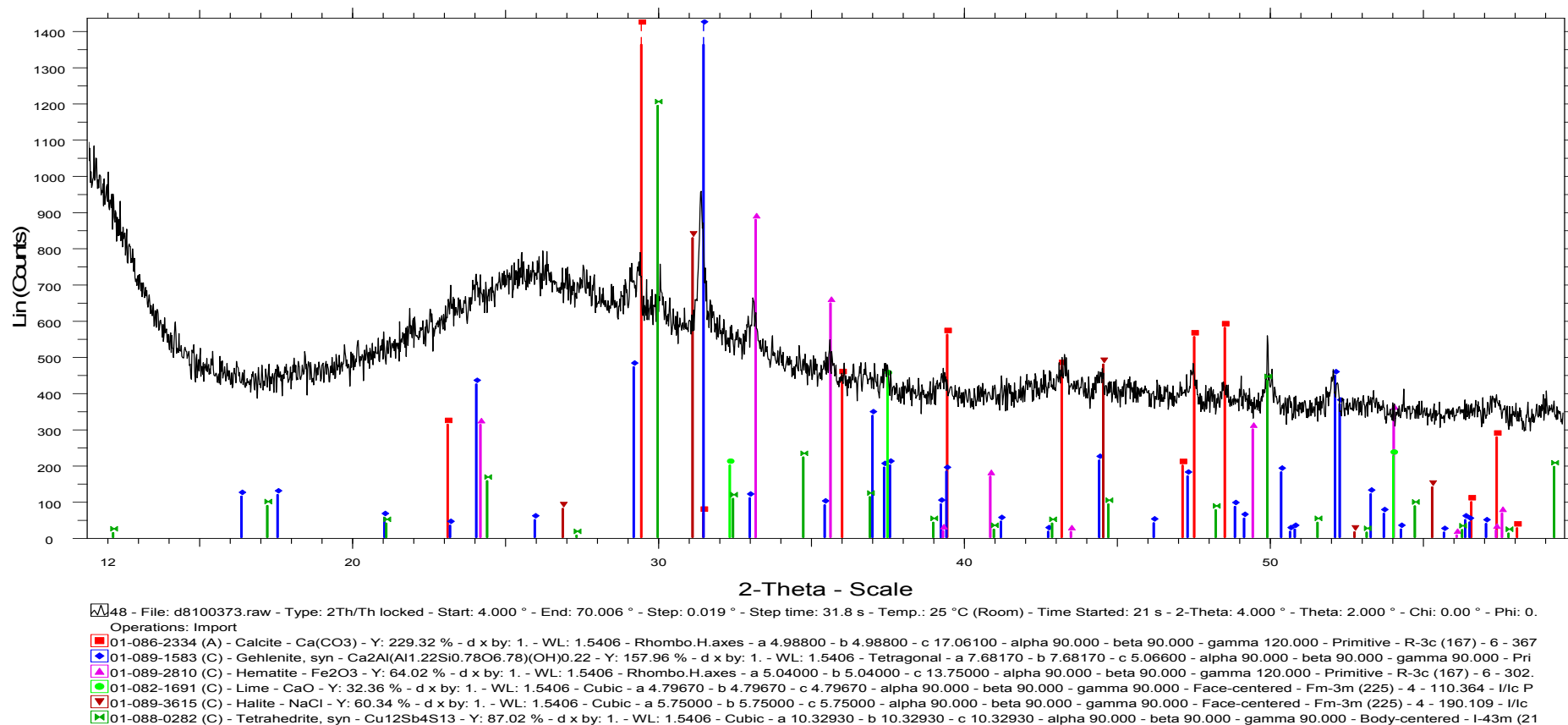


Εικόνα 7.1 Δείγματα υπολειμματικής (48) και ιπτάμενης (40) τέφρας εντός των δειγματοφορέων κατάλληλων για την ανάλυση XRD.

7.4.1 Υπολειμματική τέφρα

Το ακόλουθο διάγραμμα αποτελεί το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση XRD δείγματος υπολειμματικής τέφρας.

Σύμφωνα με την ερμηνεία του ακτινοδιαγράμματος, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται κυρίως από άμορφες ουσίες χωρίς συγκεκριμένες κρυσταλλικές δομές. Οι κύριες κρυσταλλικές δομές που υπάρχουν στο συγκεκριμένο δείγμα είναι ο αλίτης (NaCl) και ο αιματίτης (Fe_2O_3). Επίσης, παραβρίσκονται οξείδια ασβεστίου όπως ασβεστίτης ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) και (CaO). Τέλος, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται και από πιο σύνθετα ορυκτά όπως $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al}_{1.22}\text{Si}_{0.78}\text{O}_{6.78})(\text{OH})$ και $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.



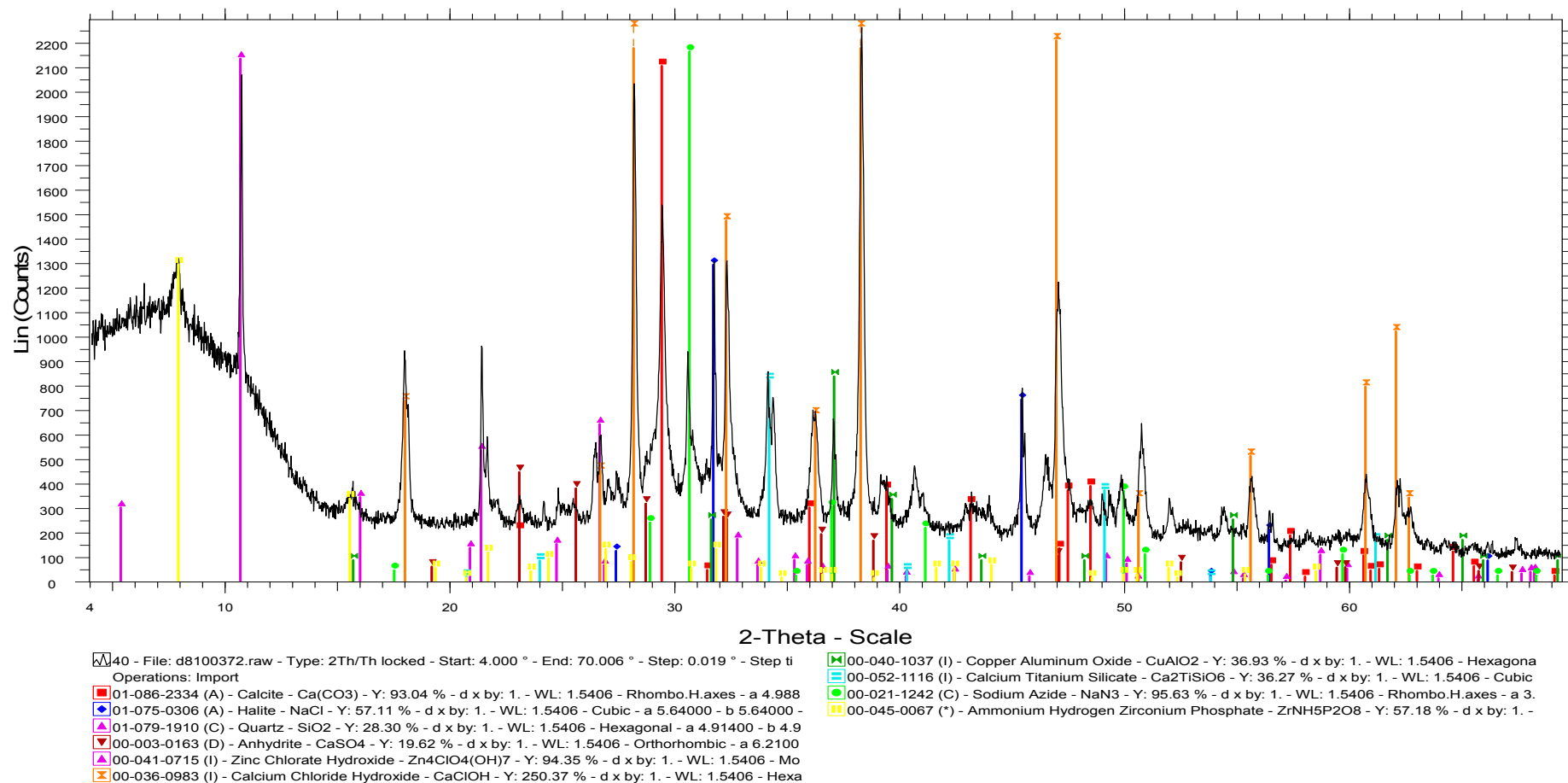
Διάγραμμα 7.4: Ακτινοδιάγραμμα XRD υπολειμματικής τέφρας

Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι οι κύριες κρυσταλλικές δομές που συναντώνται στην υπολειμματική τέφρα είναι ο χαλαζίας, ο ανυδρίτης και ο αιματίτης (Gidarakos et al, 2009; Chang et al, 2006). Όπως προκύπτει, υπάρχει συμφωνία μεταξύ των μελετών σχετικά με την ορυκτολογική ανάλυση της υπολειμματικής τέφρας.

7.4.2 Ιπτάμενη τέφρα

Όπως είναι ορατό από το διάγραμμα 7.4, η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει εντονότερο ορυκτολογικό ενδιαφέρον συγκριτικά με την υπολειμματική τέφρα. Ειδικότερα, η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από ασβεστίτη ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$), αλίτη (NaCl), χαλαζία (SiO_2) και ανυδρίτη (CaSO_4). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με δύο αντίστοιχες μελέτες της βιβλιογραφίας (Chang et al, 2006; Aubert et al, 2006).

Επιπλέον, στην παρούσα ιπτάμενη τέφρα υπάρχουν μίγματα ασβεστίου όπως (CaClOH), ($\text{Ca}_2\text{TiSiO}_6$). Ακόμη, εμφανίζονται κρυσταλλικές δομές όπως ($\text{Zn}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_7$), (CuAlO_2), NaN_3 και ($\text{ZrNH}_5\text{P}_2\text{O}_5$).



Διάγραμμα 7.4: Ακτινοδιάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας.

7.5 Βαρέα μέταλλα επί ξηρού

Στην παρούσα εργασία ανάλυση βαρέων μετάλλων δεν έγινε μόνο για τις εκχυλίσσεις των δύο ειδών τέφρας. Ανάλυση βαρέων μετάλλων έλαβε χώρα και επί της ξηρής μάζας των δύο υλικών. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τον προσδιορισμό των ξηρών συγκεντρώσεων, επιλεγμένων μετάλλων ήταν η EN ISO 11885. Οι εν λόγω αναλύσεις έγιναν σε εμπιστευμένο εργαστήριο της Γερμανίας (EN 17025, Agrolab). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για την ιπτάμενη τέφρα εμφανίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 7.4: Βαρέα μέταλλα επί ξηρού ιπτάμενης τέφρας.

Βαρύ μέταλλο	Συγκέντρωση mg/kg
Pb	550
Cd	3
Cr	54
Cu	410
Ni	4
Zn	2200

Όπως δείχνει ο πίνακας το μέταλλο με την μεγαλύτερη ξηρή συγκέντρωση στην ιπτάμενη τέφρα είναι ο ψευδάργυρος με 2200mg/kg. Ακολουθεί ο μόλυβδος με 550 mg/kg και ο χαλκός με 410 mg/kg. Με μικρότερη συγκέντρωση συναντάται το χρώμιο με 54mg/kg. Τέλος, τα μέταλλα που εμφανίζονται με ελάχιστες συγκεντρώσεις είναι το νικέλιο και το κάδμιο με συγκεντρώσεις 4 και 3 mg/kg, αντίστοιχα. Υψηλές συγκεντρώσεις του μολύβδου και του ψευδαργύρου στην ξηρή μάζα ιπτάμενης τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων, εμφανίζονται και σε αντίστοιχη έρευνα στην Κίνα (Πίνακας 3.6, παρούσης), (Zhao et al, 2009).

Αναλύσεις των αντίστοιχων μετάλλων έγιναν και για την υπολειμματική τέφρα.

Το στοιχείο το οποίο κυριαρχεί στην υπολειμματική τέφρα είναι ο χαλκός (1900mg/kg). Σημαντική παρουσία έχει το χρώμιο με 990 mg/kg. Το νικέλιο και ο

ψευδάργυρος κατέχουν συγκέντρωση 420 και 130 mg/kg, αντίστοιχα. Τέλος τα μέταλλα μόλυβδος και κάδμιο βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Πίνακας 7.5: Βαρέα μέταλλα επί ξηρού υπολειμματικής τέφρας.

Βαρύ μέταλλο	Συγκέντρωση mg/kg
Pb	<4
Cd	<0,2
Cr	990
Cu	1900
Ni	420
Zn	130

Σύμφωνα με τα ανώτερα στοιχεία, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα, ότι σε θερμοκρασία καύσης 1100-1200 °C, τα μέταλλα μόλυβδος, κάδμιο και ψευδάργυρος αποκτούν πτητικές ιδιότητες και μεταφέρονται στην ιπτάμενη τέφρα.

Αντίστοιχη μελέτη μετάλλων επί ξηρού ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων διεξήχθη και στην Αθήνα πριν περίπου δύο χρόνια (Valavanidis et al, 2008). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής για τα αντίστοιχα μέταλλα, παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις με την παρούσα εργασία. Βέβαια, τα βαρέα μέταλλα που κυριαρχούν και στις δύο ιπτάμενες τέφρες είναι ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος γεγονός που εξηγείται από την πτητικότητά τους. Οι μεγάλες αποκλίσεις στα αποτελέσματα των δύο εργασιών, ενδεχομένως να οφείλονται σε διαφορετικούς μεθόδους διαλυτοποίησης των δειγμάτων και ανάλυσης των μετάλλων, που χρησιμοποιήθηκαν. Ένας ακόμη λόγος που ενδέχεται να εξηγεί τις προαναφερόμενες αποκλίσεις είναι η διαφορετική σύσταση των ιατρικών αποβλήτων που αποτεφρώθηκαν πριν τις δειγματοληψίες για την εκάστοτε μελέτη.

7.6 Μεταβολή όγκου

Κατά την εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης-στερεοποίησης, έγινε ανάμιξη των δύο στερεών προϊόντων της αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων, δηλαδή της ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας με τσιμέντο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την

διαφοροποίηση του όγκου των προς διάθεση αποβλήτων σε σχέση με τον όγκο των αρχικών αποβλήτων, δηλαδή των δύο ειδών τέφρας.

Τα ποσοστά μεταβολής του όγκου κάθε αναλογίας του κάθε υλικού παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες, οι οποίοι προέκυψαν από υπολογισμούς με την βοήθεια της πυκνότητας της ιπτάμενης και της υπολειμματικής τέφρας, αντίστοιχα. Ως τελικός όγκος των αποβλήτων, θεωρείται ο όγκος των στερεοποιημένων κυβικών δοκιμίων, δηλαδή ο εσωτερικός όγκος των χαλύβδινων μητρών που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία της σκυροδέτησης.

Πίνακας 7.6: Μεταβολή όγκου ιπτάμενης τέφρας (FA) μετά την ανάμιξη με τσιμέντο (C) .

Αναλογία %κ.β.	Βάρος FA (gr)	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Όγκος FA (cm ³)	Όγκος δοκιμίων 18*(5*5*5) (cm ³)	Ποσοστό μεταβολής όγκου (%)
60%C/40%FA	1324.8	0.35	3785.1	2250	Μείωση 40.55%
50%C/50%FA	1656	0.35	4731.4	2250	Μείωση 52.44%
40%C/60%FA	1987.2	0.35	5677.7	2250	Μείωση 60.37%
30%C/70%FA	2318.4	0.35	6624	2250	Μείωση 66.03%

Σύμφωνα με τον πίνακα, η ανάμιξη της ιπτάμενης τέφρας με τσιμέντο οδηγεί σε προϊόντα με συνολικό όγκο μικρότερο από τον αρχικό όγκο της τέφρας πριν την διεργασία αυτή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην σχετικά μικρή πυκνότητα της ιπτάμενης τέφρας καθώς επίσης και στην υδροφιλία της.

Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και πειραματικά. Κατά την διαδικασία ανάμιξης της τέφρας με το τσιμέντο, μόλις γινόταν η προσθήκη του νερού, η τέφρα απορροφούσε μεγάλη ποσότητα νερού και μειωνόταν ορατά ο όγκος της και το μίγμα γίνονταν δύσκολο για ανάδευση. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να προσομοιαστεί με την προσθήκη νερού σε βαμβάκι, με αποτέλεσμα το τελευταίο να συρρικνώνεται. Για αυτό τον λόγο σε αρκετές από τις αναλογίες αυξήθηκε η ποσότητα του νερού που προστέθηκε στο μίγμα για να ολοκληρωθεί επιτυχώς η ανάμιξη, όπως εξάλλου δείχνει ο αντίστοιχος πίνακας των αναλογιών στο περασμένο κεφάλαιο.

Τα ποσοστά μείωσης του όγκου είναι σχετικά υψηλά και ανέρχονται από 40.55% έως 66.03%. Συνεπώς η εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης στερεοποίησης για την ιπτάμενη τέφρα συμβάλει στην μείωση του όγκου της, ότι μειώνεται ο απαιτούμενος όγκος για την απόθεσής της σε κάποιο κατάλληλο χώρο διάθεσης αποβλήτων.

Πίνακας 7.7: Μεταβολή όγκου υπολειμματικής τέφρας (BA) μετά την ανάμιξη με τσιμέντο (C).

Αναλογία % κ.β.	Βάρος BA(gr)	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Όγκος BA (cm ³)	Όγκος δοκιμίων 18*(5*5*5) (cm ³)	Ποσοστό μεταβολής όγκου (%)
60%C/40%BA	1324.8	0.84	1577.1	2250	Αύξηση 42.66%
50%C/50%BA	1656	0.84	1971.4	2250	Αύξηση 14.13%
40%C/60%BA	1987.2	0.84	2365.7	2250	Μείωση 4.89%
30%C/70%BA	2318.4	0.84	2760	2250	Μείωση 18.47%

Με βάση τα στοιχεία του πίνακα, στις αναλογίες όπου η υπολειμματική τέφρα βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία σε σχέση με το τσιμέντο, παρατηρείται μείωση του όγκου του τελικού σταθεροποιημένου υλικού, με ποσοστά 4.89% και 18.47% για τις αναλογίες 40-60 και 30-70, αντίστοιχα. Στις άλλες δύο αναλογίες αντιθέτως εμφανίζεται αύξηση του όγκου. Οι μεταβολές αυτές ενδεχομένως να οφείλονται στην μεγαλύτερη πυκνότητα που έχει η υπολειμματική τέφρα σε σχέση με την ιπτάμενη και την αλληλεπίδρασή της με τα άλλα δύο πρόσθετα της τεχνολογίας, δηλαδή το νερό και το τσιμέντο.

7.7 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Μία σειρά δοκιμών που έγιναν στα προϊόντα της ανάμιξης του τσιμέντου με τις δύο μορφές τέφρας είναι και αυτές που αφορούν την μονοαξονική θλίψη. Στόχος των δοκιμών αυτών δεν είναι άλλος, από το να διαπιστωθεί, αν η κάθε σταθεροποιημένη τέφρα, μπορεί να έχει φέρουσα ικανότητα φορτίων, είτε μέσα σε ένα χώρο διάθεσης αποβλήτων είτε στην χρήση της σαν δομικό υλικό. Το κατώτατο όριο αντοχής θλίψης

σταθεροποιημένων υλικών για την απόθεσή τους σε ΧΥΤΑ ανέρχεται σε 0.414 MPa (Morgan et al,1992).

Η ιπτάμενη και η υπολειμματική τέφρα αναμίχθηκε με νερό και τσιμέντο σε τέσσερις διαφορετικές αναλογίες η κάθε μία. Στο κεφάλαιο που γίνεται αναφορά στην μεθοδολογία του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής, παρουσιάζονται πίνακες με τις ποσότητες των τριών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε αναλογία.

Κατά την διαδικασία της σκυροδέτησης των χαλύβδινων κυβικών μητρών, δημιουργήθηκαν τέσσερα δοκίμια για κάθε ημέρα, κάθε αναλογίας, κάθε μορφής τέφρας. Από τις αντοχές των τεσσάρων αυτών δοκιμίων υπολογίστηκε ο μέσος όρος τους.

7.7.1 Ιπτάμενη τέφρα

Στον πίνακα που ακολουθεί εμφανίζονται τα αποτελέσματα σε ανοχή θλίψης των δοκιμίων που προέκυψαν από την σταθεροποίηση-στερεοποίηση της ιπτάμενης τέφρας.

Πίνακα 7.8: Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη της σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας.

Αναλογία (τσιμέντο - ιπτάμενη τέφρα)	1 ^η ημέρα	7 ^η ημέρα	14 ^η ημέρα	28 ^η ημέρα
(60-40)	2.52	5.65	7.8	12.7
(50-50)	0.32	2.7	3.7	4
(40-60)	0	0.8	1.22	1.55
(30-70)	0	0.58	0.86	1.3
100% τσιμέντο	9.13	17.7	25.1	32.3

Στην αναλογία που κυριαρχεί το τσιμέντο (60-40), ο μέσος όρος της αντοχής των τεσσάρων δοκιμίων που φορτίστηκαν την πρώτη μέρα είναι 2.52MPa. Κατά την πάροδο του χρόνου η αντοχή αυξάνεται με την έβδομη μέρα και ανέρχεται στα 5.65 MPa και την δέκατη τέταρτη μέρα 7.8 MPa. Όπως έχει προαναφερθεί γενικά η

αντοχή του τσιμέντου μεγιστοποιείται την εικοστή όγδοη ημέρα. Τον κανόνα αυτό ισχυροποιεί και η αντοχή της αντίστοιχης ημέρας της παρούσας αναλογίας που ανέρχεται τα 12.7MPa, και αποτελούν την μέγιστη αντοχή αυτής της σειράς δοκιμών.

Στην επόμενη αναλογία (50-50), στην οποία τα δύο βασικά υλικά δηλαδή το τσιμέντο και η ιπτάμενη τέφρα συμμετέχουν με αντίστοιχες ποσότητες, η αντοχή την πρώτη ημέρα ισούται με 0.32 MPa και την έβδομη ημέρα αυξάνεται κατά 2.38 MPa και ανέρχεται στα 2.7 MPa. Η αύξηση της αντοχής των δοκιμών συνεχίζεται και στις επόμενες ημέρες, με αντοχή δέκατης τέταρτης μέρας να ταυτίζεται με 3.7 MPa και τελικά σταθεροποιείται στα 4 MPa, η οποία αποτελεί και την αντοχή της εικοστής όγδοης ημέρας.

Στην πρώτη αναλογία στην οποία παρευρίσκεται η αναλογία ιπτάμενης τέφρας είναι κατά 10% υψηλότερη από το τσιμέντο, δηλαδή στην αναλογία (40-60), οι αντοχές όλων των ημερών παρουσιάζονται μειωμένες σε σχέση με τις δύο προηγούμενες αναλογίες. Αρχικά, την πρώτη ημέρα φόρτισης των δοκιμών δεν διαπιστώθηκε αντοχή, ενώ την έβδομη ημέρα η αντοχή ανήλθε τα 0.8 MPa. Τις υπόλοιπες ημέρες οι αντοχές αυξήθηκαν με μικρό ρυθμό, όπου την δέκατη τέταρτη μέρα δεν ξεπέρασε τα 1.22MPa και την τελευταία των δοκιμών, δηλαδή την εικοστή όγδοη, μεγιστοποιήθηκε στα 1.55 MPa.

Στην τελευταία ανάμιξη όπου η ιπτάμενη τέφρα κυριαρχεί (30-70), οι αντοχές εμφανίζονται μικρότερες και με μικρό ρυθμό αύξησης κατά την πάροδο των ημερών. Πιο αναλυτικά, την πρώτη ημέρα δεν ανιχνεύεται μηδενική αντοχή, μετά από μία εβδομάδα η αντοχή αυξάνεται στα 0.58 MPa και 0.86MPa, αντίστοιχα, μετά από δύο εβδομάδες. Η τελική αντοχή μετά την πάροδο ενός μηνός από την δημιουργία των δοκιμών, ανήλθε στα 1.3MPa.

Σε αντίστοιχη μελέτη στην Αργεντινή, (Genazzini et al, 2003) όπου έγιναν δοκιμές μονοαξινικής θλίψης σε δοκίμια που προήλθαν από σταθεροποιημένη ιπτάμενη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων, διαπιστώνεται απόλυτη συμφωνία σε αποτελέσματα αντοχών που προέρχονται από ίδιες αναλογίες και ημέρες φόρτισης (διότι έτσι είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα) με την παρούσα εργασία. Δηλαδή, στην αναλογία (50-50) και την εικοστή ογδόη ημέρα η αντοχή των δοκιμών στην εργασία των Genazzini

και άλλων είναι 3.7 MPa, αντοχή που είναι πολύ κοντινή στα 4 MPa που ανιχνεύθηκε στην παρούσα εργασία στην ίδια αναλογία και ημέρα. Η εργασία της Αργεντινής γενικότερα εμφανίζει πιο αυξημένες αντοχές για τις αντίστοιχες ημέρες, λόγω του γεγονότος ότι οι υπόλοιπες αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μεγαλύτερα ποσοστά τσιμέντου συγκριτικά με την παρούσα εργασία.

Σύγκριση των αντοχών μπορεί να γίνει και με ανάλογη εργασία της Μαλαισίας (Agamuthu et al, 2006) στην οποία μελετάται η αντοχή δοκιμών σταθεροποιημένης με τσιμέντο ιπτάμενης τέφρας που προήλθε από αποτεφρωτήρα επικίνδυνων στερεών αποβλήτων. Στην εργασία αυτή, χρησιμοποιήθηκαν ακριβώς ίδιες αναλογίες με την παρούσα. Η σχετική συμφωνία των αντοχών ισχύει για την αναλογία (60-40) όπου στην συγκεκριμένη μελέτη η αντοχή της εικοστής ημέρα ανέρχεται σε 14.01 MPa, ενώ στην παρούσα αντοχή περίπου 12 MPa. Στην εργασία των Agamuthu και άλλων στην αναλογία (50-50) διαπιστώνεται αντοχή 8MPa, δηλαδή διπλάσια από την αντοχή της αντίστοιχης αναλογίας, την εικοστή όγδοη ημέρα, της παρούσας εργασίας. Για τις υπόλοιπες δύο αναλογίες, όλες οι αντοχές εμφανίστηκαν πιο αυξημένες στην εργασία της Μαλαισίας.

Αυτό μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική επίδραση του τσιμέντου με τις τέφρες που προήλθαν από καύσεις διαφορετικών αποβλήτων, διότι οι δύο διαφορετικές τέφρες έχουν διαφορετική ποιοτική σύσταση. Αυτό κατ' επέκταση διαφοροποιεί την επίδραση του τσιμέντου σε αυτές και έτσι εμφανίζονται αλλαγές και στις αντοχές των δοκιμών.

Συγκεντρωτικά μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα σταθεροποιημένα προϊόντα της ιπτάμενης τέφρας μπορούν να αποτεθούν σε κάποιο κατάλληλο χώρο απόθεσης (βέβαια το κριτήριο επιλογής θα είναι η εκχυλισιμότητά τους σε βαρέα μέταλλα), διότι όλες οι αντοχές παρουσίαζαν τιμές πάνω από το όριο των 0.414MPa, εκτός από τα δοκίμια της πρώτης ημέρας των τριών τελευταίων αναλογιών, δηλαδή (50-50),(40-60) και (30-70).

Επίσης, η μείωση του ποσοστού του τσιμέντου στις αναλογίες σε σχέση με την τέφρα, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση όλων των αντοχών, διότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του τσιμέντου, τόσο αυξάνεται η αντοχή του παραγόμενου σκυροδέματος (Κεφαλιακός, 1999). Ένας ακόμη λόγος που εξηγεί τις χαμηλές αντοχές είναι το

γεγονός ότι η ιπτάμενη τέφρα όπως έχει προαναφερθεί είναι υδρόφιλη και έτσι δεσμεύει ένα μεγάλο μέρος νερού το οποίο χρειάζεται το τσιμέντο για την ομαλή ωρίμανσή του ώστε να αποκτήσει μεγάλες αντοχές.



Διάγραμμα 7.5: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης για την ιπτάμενη τέφρα

Η υδροφιλία της ιπτάμενης τέφρας μετέτρεπε το μίγμα απαιτητικό για συνεχή ανάμιξη του ώστε να ομογενοποιηθεί. Δυσκολίες ακόμη πειραματικά, εμφανίστηκαν και κατά την σκυροδέτηση του μίγματος στις μήτρες, διότι το υλικό αποκτούσε σκλήρυνση πολύ γρήγορα αφού η τέφρα δέσμευε με γρήγορο ρυθμό το νερό. Για αυτό τον λόγο γινόταν συχνή χρήση νερού ώστε το υλικό να μαλακώνει και να γίνεται πιο προσιτό για εργασία.

Δυσκολίες παρουσιάστηκαν επίσης και κατά την αφαίρεση των δοκιμίων από τις μήτρες μετά την πάροδο 24 ωρών αφού σε πολλά δοκίμια οι γωνίες τους δεν αποκολλούταν από τις μήτρες και έσπαγαν. Αυτό είχε ως συνέπεια την παραμόρφωση των ακμών των κυβικών δοκιμίων και αυτό επέφερε διαφορές και σφάλματα στις

αντοχές των δοκιμών, αφού δεν κατανέμονταν στην συνολική πραγματική επιφάνεια το φορτίο κατά την φόρτιση από την πρέσσα.

7.7.2 Υπολειμματική τέφρα

Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται οι μέσοι όροι των αντοχών σε θλίψη για τα σταθεροποιημένα δοκίμια της υπολειμματικής τέφρας.

Πίνακα 7.9: Αποτελέσματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη της σταθεροποιημένης υπολειμματικής τέφρας.

Αναλογία (τσιμέντο - υπολειμματική τέφρα)	1 ^η ημέρα	7 ^η ημέρα	14 ^η ημέρα	28 ^η ημέρα
(60-40)	0.22	6.1	7	9.96
(50-50)	1.88	9.07	11.9	14.27
(40-60)	1.33	5.87	6.8	10.8
(30-70)	0.9	4.25	5.37	7.9
100% τσιμέντο	9.13	17.7	25.1	32.3

Σύμφωνα με τον πίνακα στην πρώτη αναλογία η πρώτη ημέρα εμφανίζει αντοχή 0.22 MPa και την έβδομη παρατηρείται μία σχετικά αύξηση στα 6.1MPa. Την δέκατη τέταρτη ημέρα η αντοχή αυξάνεται σε μικρότερο βέβαια βαθμό σε σχέση με πριν και φτάνει τα 7 MPa. Η μέγιστη αντοχή όπως είναι αναμενόμενο διαπυστώνεται στην εικοστή όγδοη ημέρα με 9.96 MPa.

Στην αναλογία κατά την οποία συμμετέχουν με ίδιες ποσότητες το τσιμέντο και η υπολειμματική τέφρα την πρώτη μέρα ανέρχεται η αντοχή σε 1.88 MPa. Τις υπόλοιπες οι αντοχές λαμβάνουν τιμές 9.07 MPa και 11.9MPa, αντίστοιχα. Την εικοστή ημέρα της παρούσας αναλογίας σημειώνεται η μέγιστη αντοχή της σειράς δοκιμών, η οποία ανέρχεται σε 14.27MPa.

Οι τιμές που εμφανίζονται σε αυτή την αναλογία είναι σαφώς μεγαλύτερες από την προηγούμενη αναλογία, αν και η ποσότητα του τσιμέντου έχει μειωθεί και την θέση

της έχει πάρει η υπολειμματική τέφρα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε σφάλμα κατά την σκυροδέτηση του μίγματος της αναλογίας (60-40), δηλαδή τα δοκίμια να είχαν φυσαλίδες ή κενά στο εσωτερικό τους, και έτσι μειώνουν τις αντοχές των δοκιμίων. Αντιθέτως, μπορεί κατά την αναλογία (50-50) να γίνεται καλύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ τσιμέντου, νερού και υπολειμματικής τέφρας και να αυτό έχει ως αποτέλεσμα τις αυξημένες αντοχές της αναλογίας αυτής σε σχέση με την πρώτη.

Η πρώτη ημέρα της αναλογίας (40-60) εμφανίζει αντοχή 1.33 MPa, ενώ οι υπόλοιπες ημέρες σημειώνουν αντοχές 5.87 MPa και 6.8 MPa, αντίστοιχα. Η μέγιστη αντοχή της αναλογίας διαπυστώθηκε την εικοστή όγδοη με 10.8 MPa.

Τέλος, κατά τη αναλογία στην οποία υπερέχει σε ποσότητα η υπολειμματική τέφρα η αντοχή ξεκινά από 0.9 MPa, συνεχίζει την έβδομη ημέρα με 4.25 MPa και 5.37 MPa την δέκατη τέταρτη ημέρα. Τελικά, με την πάροδο ενός μηνός από την ημερομηνία κατασκευής των δοκιμίων, η αντοχή σταθεροποιείται στα 7.9 MPa.

Η έλλειψη αντίστοιχης μελέτης για υπολειμματική τέφρα στη βιβλιογραφία κάνει αδύνατη κάποια σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια παρατίθενται εικόνες από το πειραματικό μέρος των δοκιμών μοναξονικής θλίψης.

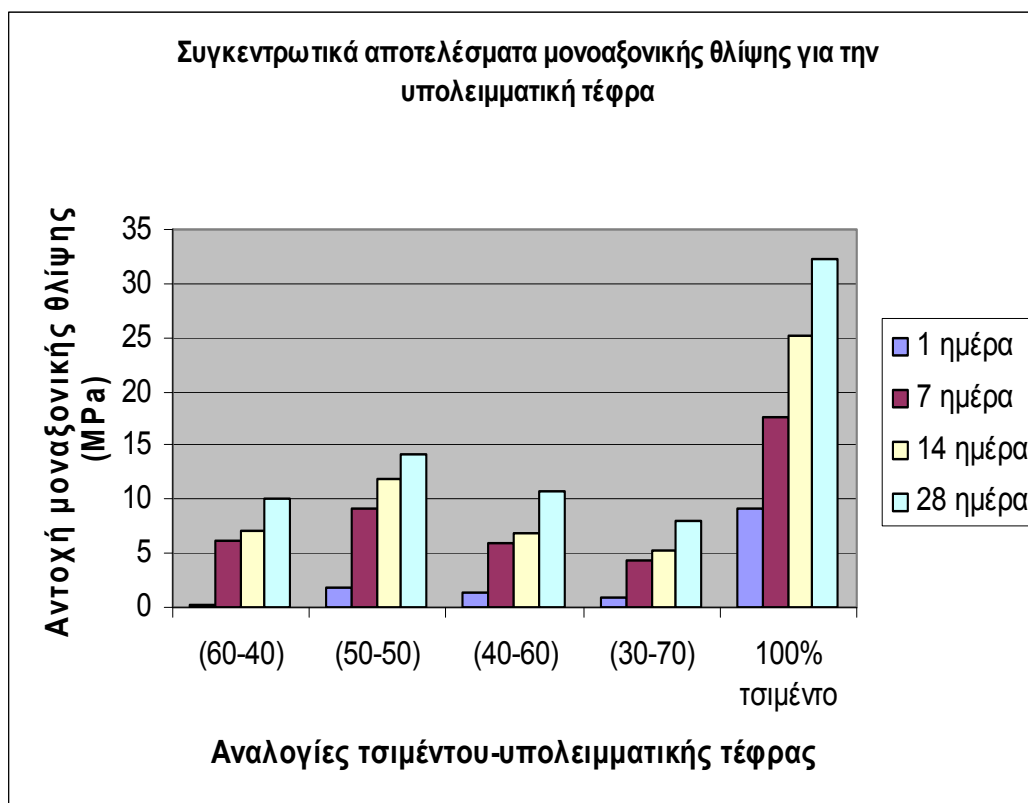


Εικόνα 7.2 Δοκίμιο σταθεροποιημένης υπολειμματικής τέφρας (αναλογία 60-40, 28^η ημέρα θραύσης), το οποίο υποβάλλεται σε αξονική φόρτιση.



Εικόνα 7.3 Δοκίμιο που ξεπέρασε την αντοχή του σε μονοαξονική θλίψη και αστοχεί.

Όπως, φαίνεται στο διάγραμμα 7.6 οι αντοχές των σταθεροποιημένων προϊόντων αυξάνονται με την πάροδο των ημερών και λαμβάνουν την μέγιστη τιμή τους την εικοστή όγδοη ημέρα. Επίσης όλες οι τιμές των δοκιμών όλων των αναλογιών σε όλες τις ημέρες ωρίμανσης έχουν αντοχή πάνω από το κρίσιμο όριο των 0.414MPa, το οποίο επιτρέπει την απόθεση σταθεροποιημένων αποβλήτων σε κάποιο ειδικό χώρο. Η μέγιστη αντοχή που σημειώθηκε σε αυτή την σειρά πειραμάτων ήταν 14.27MPa και εμφανίστηκε την εικοστή όγδοη ημέρα της αναλογίας (50-50).



Διάγραμμα 7.6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης για την υπολειμματική τέφρα.

7.8 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα αρχικά δείγματα της υπολειμματικής και ιπτάμενης τέφρας, πραγματοποιήθηκε πρώτο στάδιο εκχύλιση των δειγμάτων, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο TCLP με μέσο εκχύλισης το οξικό οξύ με λόγο υγρού προς στερεό $L/S=20\text{lt/kg}$, ενώ στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εκχυλίσματα με την βοήθεια της μεθόδου φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα δείγματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης-στερεοποίησης, με στόχο να διαπιστωθεί αν η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να δράσει στα δύο είδη τέφρας που προέρχονται από την αποτέφρωση των ιατρικών αποβλήτων.

7.8.1 Ιπτάμενη τέφρα

Στον Πίνακα 7.10 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στα εκχυλίσματα της ιπτάμενης τέφρας καθώς και στα εκχυλίσματα των δειγμάτων μετά την σταθεροποίησή της.

Από τον πίνακα αυτό είναι προφανές ότι η εκχύλιση του ψευδαργύρου στο δείγμα της τέφρας είναι αρκετά μεγάλη με τιμή 13.2mg/l . Επίσης, η συγκέντρωση του μολύβδου ανέρχεται στα 5.22mg/l . Συγκρίνοντας τις δύο αυτές τιμές με τα ανάλογα όρια της EPA για επικίνδυνα απόβλητα για την μέθοδο της TCLP (Πίνακας 6.1 παρούσης), διαπιστώνουμε, ότι οι συγκεντρώσεις ξεπερνούν τα όρια, συνεπώς η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χαρακτηριστεί ως **επικίνδυνο απόβλητο**.

Ακόμη, στην εκχύλιση της ιπτάμενης τέφρας εμφανίζονται τα μέταλλα βάριο και χαλκός με συγκεντρώσεις 1.84 και 1.03mg/l , αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις αυτές σύμφωνα με τον Πίνακα 6.1 δεν ξεπερνούν τα όρια της επικινδυνότητας. Με πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις συμμετέχουν στα εκχυλίσματα το νικέλιο, το κάδμιο και το χρώμιο, τα οποία δεν επιφέρουν λόγο ανησυχίας.

Πίνακας 7.10: Συγκεντρωτικές τιμές βαρέων μετάλλων εκχυλίσεων ιπτάμενης τέφρας καθώς και των σταθεροποιημένων της προϊόντων.

	Εκχυλισιμότητα βαρέων μετάλλων (mg/l)							
	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Ba	Pb
Ιπτάμενη τέφρα	0.0855	0.8600	0.0762	1.0300	13.2000	0.0171	1.8404	5.2162
Τσιμέντο	0.0144	0.4300	0.0803	0.0044	0.0657	<DL	0.1458	0.0012

**Αναλογία τσιμέντου-
ιπτάμενης τέφρας**

60-40

1 ^η ημέρα	0.0676	0.6549	0.0643	0.3651	3.0231	0.0049	1.2264	0.8465
7 ^η ημέρα	0.0523	0.4562	0.0614	0.0319	2.9651	0.0041	0.9562	0.6328
14 ^η ημέρα	0.0494	0.3276	0.0567	0.2926	2.3549	0.0038	0.6961	0.5845
28 ^η ημέρα	0.0481	0.3345	0.0446	0.3012	2.3718	0.0021	0.5154	0.3368

50-50

1 ^η ημέρα	0.0791	0.7592	0.0687	0.7937	2.9873	0.0097	1.4936	0.9581
7 ^η ημέρα	0.0773	0.6439	0.0694	0.7651	2.3510	0.0074	1.4427	0.7541
14 ^η ημέρα	0.0719	0.5821	0.0613	0.5619	2.4861	0.0051	1.1146	0.6734
28 ^η ημέρα	0.0707	0.4254	0.0546	0.5507	1.7828	0.0056	0.9858	0.5244

40-60

1 ^η ημέρα	0.0686	0.7543	0.0609	0.7756	3.9138	0.0102	1.3595	1.0862
7 ^η ημέρα	0.0675	0.6549	0.0563	0.7727	3.6902	0.0098	1.1204	0.9581
14 ^η ημέρα	0.0653	0.3728	0.0401	0.6281	2.8904	0.00843	1.1124	0.6198
28 ^η ημέρα	0.0562	0.3216	0.0469	0.5962	1.5200	0.0071	0.9873	0.3861

30-70

1 ^η ημέρα	0.0784	0.6734	0.0623	0.8952	5.0862	0.0099	1.3492	1.3993
7 ^η ημέρα	0.0636	0.6198	0.0306	0.6742	4.8601	0.0065	1.2751	0.7829
14 ^η ημέρα	0.0591	0.5932	0.0202	0.4265	3.1825	0.0044	1.0592	0.6332
28 ^η ημέρα	0.0419	0.5234	0.0112	0.4358	2.8	0.0038	1.1302	0.5440

Σχετικά με τα εκχυλίσματα των σταθεροποιημένων δειγμάτων δεν θεωρούνται επικίνδυνα διότι οι συγκεντρώσεις όλων των δειγμάτων, όλων των αναλογιών και ημερών, βρίσκονται κάτω από τα όρια που θεσπίζονται. Οι συγκεντρώσεις των σταθεροποιημένων υλικών είναι μικρότερες από το αρχικό δείγμα της τέφρας κατά μία τάξη μεγέθους περίπου. Σχετικά με τον ψευδάργυρο, που έχει την υψηλότερη συγκέντρωση στο τυφλό δείγμα τέφρας, η εκχύλισή του, την εικοστή όγδοη ημέρα στις τέσσερεις αναλογίες είναι 2.37, 1.78, 1.52, και 2.8mg/l για αναλογίες ξεκινώντας από (60-40) και καταλήγοντας (30-70), αντίστοιχα. Την ίδια ημέρα και για τις αντίστοιχες αναλογίες, οι τιμές του μολύβδου, του δευτέρου σε επικινδυνότητα μετάλλου, είναι 0.3368, 0.5244, 0.3861, 0.5440 mg/l, αντίστοιχα.

Παρατηρείται επίσης ότι οι εκχυλίσσεις των βαρέων μετάλλων αυξάνονται (με χαμηλό ρυθμό) καθώς μειώνεται η συμμετοχή του τσιμέντου στις αναλογίες. Το γεγονός αυτό καθιστά προφανές ότι το τσιμέντο μπορεί να σταθεροποιήσει την τέφρα και να μετατρέψει τους υπάρχοντες ρύπους της σε λιγότερο διαλυτή και κινητική μορφή.

Το γενικό συμπέρασμα το οποίο εξάγεται από την ανάλυση των βαρέων μετάλλων είναι ότι τα προϊόντα και των τεσσάρων αναλογιών τσιμέντου-ιπτάμενης τέφρας μπορούν να αποτεθούν σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων, αφού οι εκχυλίσσεις τους διαπιστώθηκε ότι είναι ακίνδυνες. Δηλαδή, η τεχνική της σταθεροποίησης-στερεοποίησης προσφέρει θετικά αποτελέσματα για την ιπτάμενη τέφρα.

Σύγκριση των τιμών συγκέντρωσης των μετάλλων της παρούσας εργασίας με αυτές άλλων μελετών της βιβλιογραφίας, δεν είναι εφικτή λόγω των διαφορετικών μεθόδων εκχύλισης και μέτρησης που ακολουθήθηκαν.

7.8.2 Υπολειμματική τέφρα

Αντίστοιχη διαδικασία που ακολουθήθηκε στην ιπτάμενη τέφρα, ακολουθήθηκε στην υπολειμματική τέφρα και στα σταθεροποιημένα προϊόντα της, με στόχο την εύρεση των βαρέων μετάλλων στην εκχύλισή τους. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων στις εκχυλίσσεις.

Πίνακας 7.11: Συγκεντρωτικές τιμές βαρέων μετάλλων εκχυλίσεων υπολειμματικής τέφρας καθώς και των σταθεροποιημένων της προϊόντων.

	Εκχυλισιμότητα βαρέων μετάλλων (mg/l)							
	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Ba	Pb
Υπολειμματική τέφρα	0.1280	2.4012	0.6258	1.5500	0.1191	0.0006	2.4393	0.0050
Τσιμέντο	0.0144	0.4300	0.0803	0.0044	0.0657	<DL	0.1458	0.0012

**Αναλογία τσιμέντου-
υπολειμματικής τέφρας**

60-40

1 ^η ημέρα	0.0996	1.3843	0.0982	0.4723	0.0598	0.0004	1.4134	0.0023
7 ^η ημέρα	0.0663	1.0350	0.0823	0.3913	0.0479	0.0004	1.3963	0.0014
14 ^η ημέρα	0.0592	0.6852	0.0812	0.3658	0.0403	0.0003	1.3952	0.0002
28 ^η ημέρα	0.0567	0.5673	0.0932	0.3401	0.0255	0.0003	1.2067	<DL

50-50

1 ^η ημέρα	0.1095	1.5843	0.1169	0.4061	0.0093	0.0005	1.8825	0.0044
7 ^η ημέρα	0.0992	1.0963	0.1046	0.4001	0.0730	0.0004	1.6538	0.0031
14 ^η ημέρα	0.0898	0.8752	0.0834	0.3698	0.0061	0.0004	1.2745	<DL
28 ^η ημέρα	0.0495	0.7624	0.0963	0.3621	0.0569	0.0004	1.2145	0.0035

40-60

1 ^η ημέρα	0.1165	1.9851	0.1397	0.7782	0.1042	0.0006	1.8932	0.0004
7 ^η ημέρα	0.1118	1.5438	0.1281	0.6831	0.0943	0.0006	1.2945	0.0002
14 ^η ημέρα	0.1095	0.9531	0.1127	0.6023	0.0732	0.0006	1.0535	<DL
28 ^η ημέρα	0.1091	0.8786	0.1071	0.5919	0.0703	0.0005	0.8997	<DL

30-70

1 ^η ημέρα	0.1259	2.0438	0.1824	1.2165	0.1008	0.0006	1.9842	0.0050
7 ^η ημέρα	0.1232	1.8653	0.1239	1.1283	0.9252	0.0006	1.632	0.0043
14 ^η ημέρα	0.1242	0.9935	0.1048	0.7627	0.9423	0.0005	0.7392	0.0040
28 ^η ημέρα	0.1161	0.9921	0.0973	0.5123	0.0935	0.0005	0.6894	0.0050

Σύμφωνα με το πίνακα στην εκχύλιση του δείγματος υπολειμματικής τέφρας πρωταγωνιστούν το βάριο και ο χαλκός με συγκεντρώσεις 2.44 και 1.55mg/l, τιμές οι οποίες δεν ξεπερνούν τα όρια της EPA. Επίσης, υπάρχει νικέλιο, χρώμιο και ψευδάργυρος με πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις. Τέλος, σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζεται το κάδμιο και ο μόλυβδος. Συγκρινόμενες οι συγκεντρώσεις της εκχύλισης της υπολειμματικής τέφρας με τον Πίνακα 6.1, προκύπτει ότι το απόβλητο αυτό δεν θεωρείται επικίνδυνο στις εκχυλίσεις του. Όπως συμβαίνει στην ιπτάμενη τέφρα, έτσι και στην υπολειμματική, οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων των σταθεροποιημένων υλικών μειώνονται συναρτήσει του χρόνου. Κάτι το οποίο σημαίνει ότι η ωρίμανση του τσιμέντου συμμετέχει την μείωση της εκχυλισσιμότητας των μετάλλων της τέφρας. Η μείωση αυτή ανέρχεται σε μία τάξη μεγέθους σε σχέση με το τυφλό δείγμα της τέφρας.

Συμπερασματικά λοιπόν, μπορεί να ειπωθεί ότι τόσο η υπολειμματική τέφρα, όσο και τα στερεοποιημένα προϊόντα της, είναι σε θέση να εναποτεθούν σε Χ.Υ.Τ.Α. χωρίς να υφίσταται κίνδυνος εκχυλισσιμότητας.

Σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασία σχετικά με τα βαρέα μέταλλα των εκχυλίσεων της σταθεροποιημένης υπολειμματικής τέφρας, δεν δύναται να γίνει λόγω της απουσίας αντίστοιχης μελέτης στην βιβλιογραφία.

7.9 Χρόνος σκλήρυνσης

Ο χρόνος σκλήρυνσης αναφέρεται στο χρονικό διάστημα που παρέρχεται από την στιγμή ανάμιξης των υλικών του σκυροδέματος (τσιμέντο, τέφρα, νερό) έως την στιγμή που η υφή του στερεοποιημένου προϊόντος να γίνει άκαμπτη από μικρή πίεση.

Ο χρόνος σκλήρυνσης για την σταθεροποίηση της ιπτάμενης τέφρας με τσιμέντο κυμαίνεται μεταξύ 2.5-3 ωρών περίπου για όλες τις αναλογίες. Ο μικρός σχετικά χρόνος οφείλεται στην υδροφιλία της τέφρας που είναι σε θέση να δεσμεύσει ένα μεγάλο μέρος του νερού που αντιστοιχούσε σε κάθε εξεταζόμενη αναλογία.

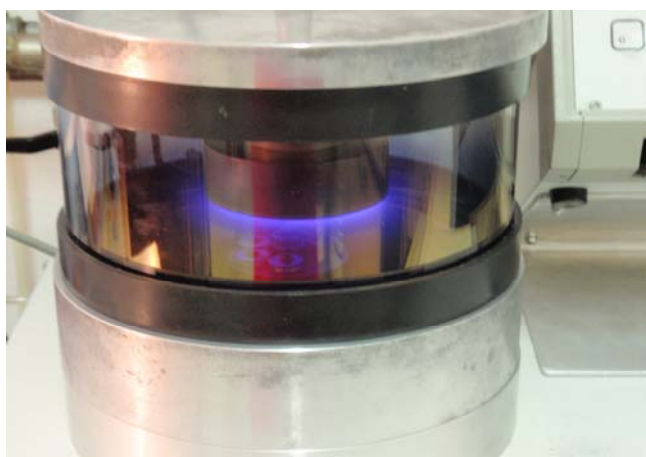
Σχετικά με την υπολειμματική τέφρα ο χρόνος σκλήρυνσης των δοκιμίων για τις αναλογίες (60-40) και (50-50) κυμαίνονταν μεταξύ 5-7 ωρών. Ενώ στις αναλογίες

(40-60) και (30-70), στις οποίες οι ποσότητες της υπολειμματικής τέφρας ήταν υψηλότερες από τις ανάλογες του τσιμέντου, ο χρόνος σκλήρυνσης ανερχόταν στις 24 ώρες περίπου.

7.10 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

Όπως έχει ήδη γίνει αναφορά για την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης τα δείγματα δεν είναι αναγκαίο να λειοτριβηθούν. Η μόνη προετοιμασία που γίνεται σε αυτά είναι η επίστρωσή τους με μια λεπτή στρώση λευκόχρυσου της τάξεως των 10 nm.

Στις ακόλουθες εικόνες εμφανίζονται η συσκευή που χρησιμοποιείται για την διεργασία αυτή, καθώς και τα δείγματα τυφλής και σταθεροποιημένης ιπτάμενης και υπολειμματικής τέφρας που προέκυψαν μετά την επίστρωση λευκόχρυσου.



Εικόνα 7.4: Διαδικασία επίστρωσης δειγμάτων με λευκόχρυσο.

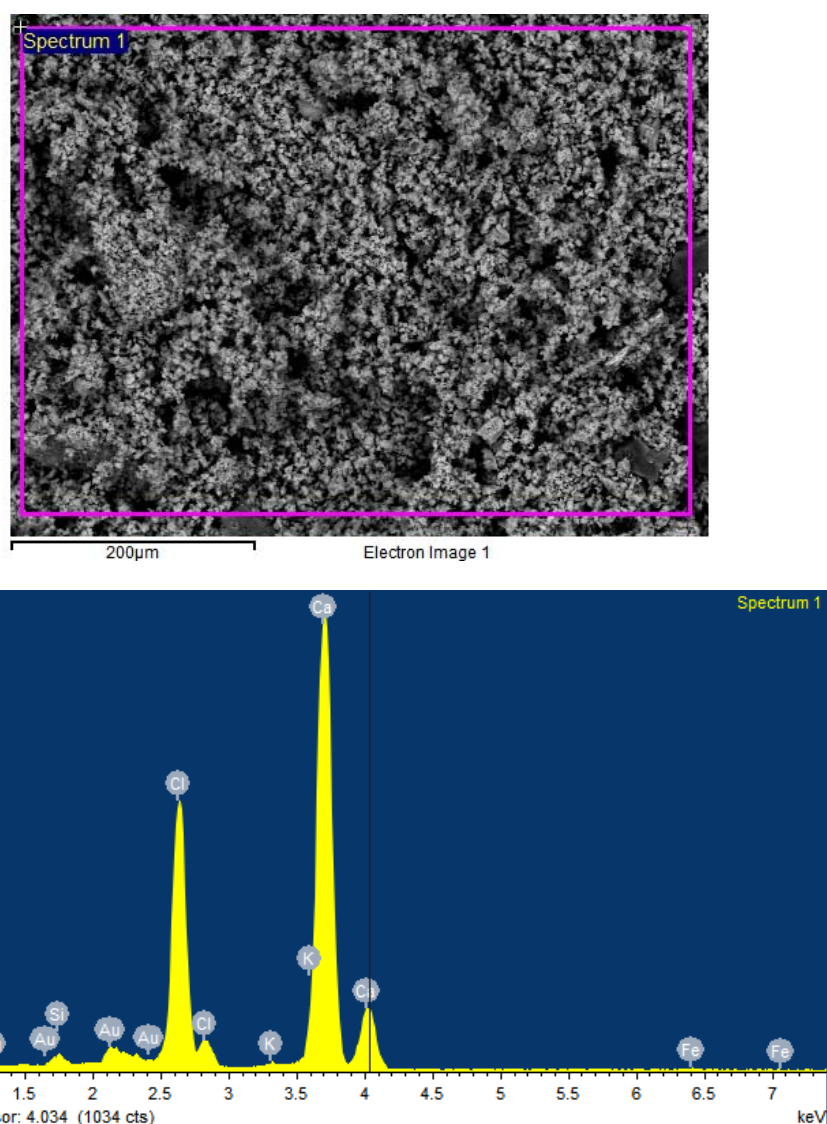


Εικόνα 7.5: Δείγματα επιστρωμένα με λευκόχρυσο έτοιμα για ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

7.10.1 Ιπτάμενη τέφρα

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εφαρμόστηκε σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας καθώς και σε δείγματα που προέκυψαν μετά την εφαρμογή της σταθεροποίησης στερεοποίησης.

Στην Εικόνα 7.6 παρουσιάζεται η μικροσκοπική όψη δείγματος ιπτάμενης τέφρας με μεγέθυνση κατά 200 φορές. Από την εικόνα αυτή προκύπτει ότι το δείγμα είναι ομοιόμορφο.



Εικόνα 7.6: Μικροσκοπική εικόνα δείγματος ιπτάμενης τέφρας, με μεγέθυνση 200x., σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση.

Παράλληλα με την αποτύπωση της μικροσκοπικής εικόνας της ιπτάμενης τέφρας, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έχει την δυνατότητα πραγματοποίησης

στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής, προκύπτει ότι το στοιχείο που κυριαρχεί στην ιπτάμενη τέφρα είναι το ασβέστιο. Το αποτέλεσμα αυτό επαληθεύεται και από το υψηλό ποσοστό (89.2%) του οξειδίου του ασβεστίου (CaO), το οποίο ανιχνεύτηκε κατά την ανάλυση XRF της ιπτάμενης τέφρας (Πίνακας 7.3). Ένα ακόμη στοιχείο που εμφανίζεται έντονα στο δείγμα είναι το χλώριο. Από τα βαρέα μέταλλα εμφανίζεται ο ψευδάργυρος, μέταλλο που κατέχει και μεγάλη συγκέντρωση στην ξηρή μάζα της τέφρας (Πίνακας 7.4). Επίσης, εμφανίζεται μια σειρά άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο (λόγω οξειδίων), το πυρίτιο και το νάτριο. Η παρουσία των στοιχείων αυτών έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την ποιοτική ανάλυση XRF που έχει προηγηθεί.

Η μικροσκοπική απεικόνιση δείγματος σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας αναλογίας (30-70), δείχνει ότι τα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας είναι περιτριγυρισμένα από σωματίδια τσιμέντου (Εικόνα 7.7) . Η μεγέθυνση της εικόνας είναι 200x.

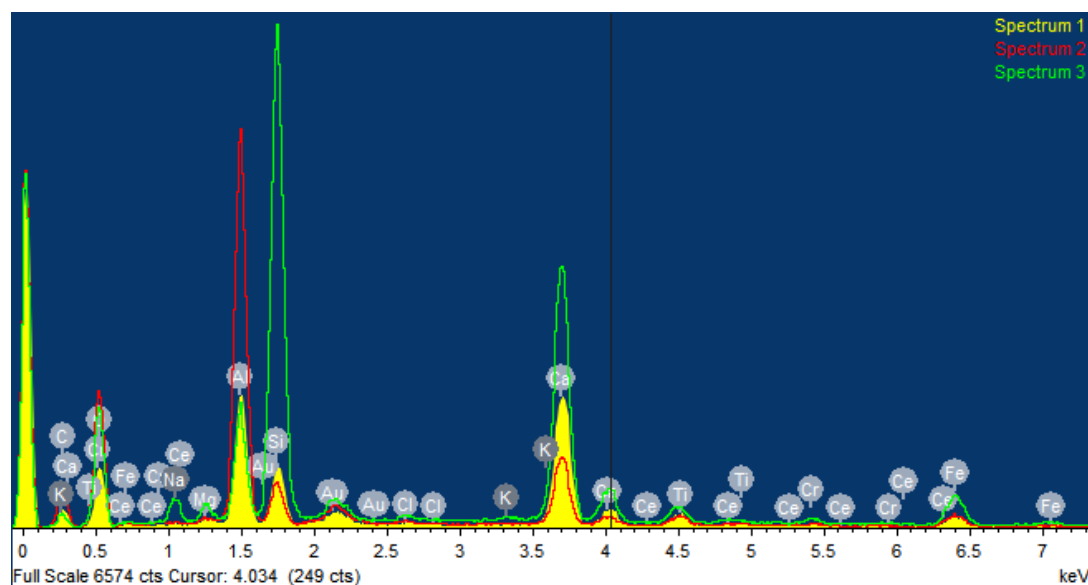
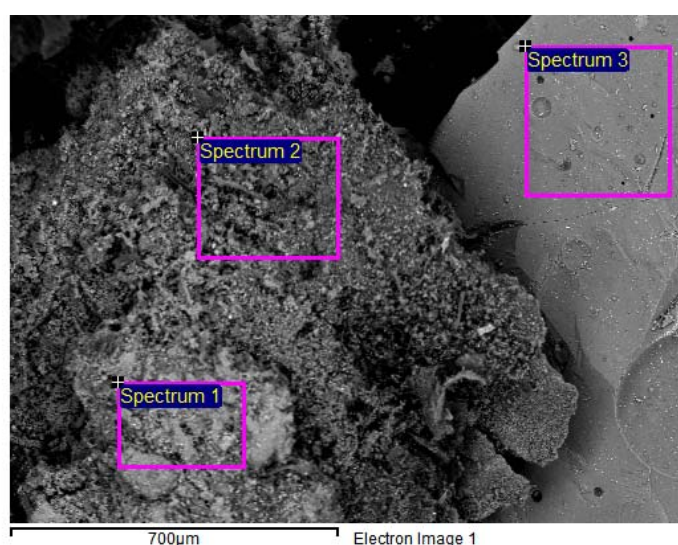
Η δομή του δείγματος εμφανίζεται πιο πυκνή σε σύγκριση με την Εικόνα 7.6 της ίδιας μεγέθυνσης. Το γεγονός δηλώνει την επιτυχία της ανάμιξης της ιπτάμενης τέφρας με το σταθεροποιητικό υλικό που δεν είναι άλλο από το τσιμέντο.



Εικόνα 7.7: Μικροσκοπική μορφή σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας με μεγέθυνση 200x.

7.10.2 Υπολειμματική τέφρα

Όπως και στην ιπτάμενη τέφρα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκτός από την μικροσκοπική αποτύπωση, αναλύει στοιχειακά το δείγμα της υπολειμματικής τέφρας. Τα αποτελέσματα των ενεργειών αυτών παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.8.



Εικόνα 7.8: Μικροσκοπική εικόνα δείγματος υπολειμματικής τέφρας, με μεγέθυνση 200x., σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση.

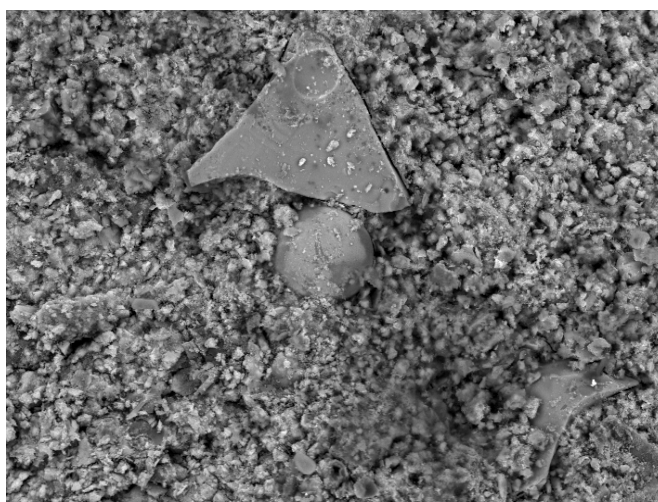
Όπως είναι ορατό, η υπολειμματική τέφρα είναι ανομοιομόρφη. Εκτός από την διαφορετική όψη των σωματιδίων της, ανομοιομορφία διαπιστώνεται και στην στοιχειακή ανάλυση των σωματιδίων αυτών.

Πιο αναλυτικά στο σωματίδιο Spectrum 1, εμφανίζονται στοιχεία όπως, το κάλιο, το αργίλιο, το πυρίτιο, ο σίδηρος και το ασβέστιο. Σχετικά με το Spectrum 2, το στοιχείο το οποίο φαίνεται να πρωταγωνιστεί είναι το αργίλιο, ενώ υψηλές είναι και οι κορυφές των στοιχείων τιτανίου, ασβεστίου και πυριτίου.

Τέλος στο Spectrum 3, παρευρίσκονται εντονότερα τα στοιχεία πυρίτιο, ασβέστιο και τιτάνιο, ενώ λιγότερο έντονα τα στοιχεία όπως το νάτριο, το κάλιο και το μαγνήσιο. Στο σωματίδιο αυτό εντοπίζονται και βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός και το κρυπτό, αυτό εξηγείται λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων των μετάλλων αυτών στο δείγμα της υπολειμματικής τέφρας, όπως παρουσιάζει ο Πίνακας 7.5 της παρούσης εργασίας.

Όλα τα προαναφερόμενα στοιχεία εντοπίστηκαν σε μορφή οξειδίων στην ανάλυση XRF της υπολειμματικής τέφρας (Πίνακας 7.2).

Στην εικόνα 7.9 διαγράφεται η μικροσκοπική άποψη δείγματος αναμεμιγμένου τσιμέντου με υπολειμματικής τέφρα σε αναλογία (30-70). Τα σωματίδια της υπολειμματικής τέφρας που διακρίνονται λόγω του μεγέθους τους, είναι εγκλωβισμένα στα σωματίδια του τσιμέντου.



Εικόνα 7.9: Μικροσκοπική μορφή σταθεροποιημένης υπολειμματικής τέφρας με μεγέθυνση 310x.

7.11 Εκτίμηση κόστους της τεχνολογίας σταθεροποίησης-στερεοποίησης

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στις εκχυλίσσεις των δειγμάτων σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας με τσιμέντο, βρέθηκαν κάτω από τα όρια επικινδυνότητας για όλες τις αναλογίες τσιμέντου-ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, οι αντοχές των δοκιμών του ίδιου μίγματος βρέθηκαν πάνω από το όριο απόθεσης για όλες τις αναλογίες μετά την έβδομη ημέρα ωρίμανσης.

Με βάση τα στοιχεία αυτά, η βέλτιστη αναλογία τσιμέντου- ιπτάμενης τέφρας που προτείνεται είναι η (30-70), διότι στην αναλογία αυτή χρησιμοποιείται περισσότερη ποσότητα τέφρας έναντι του τσιμέντου με στόχο τη μείωση του κόστους της επεξεργασίας.

Με την βοήθεια του Πίνακα 6.2 και υπολογισμών προκύπτει για την αναλογία αυτή, ότι ο ένας τόνος ιπτάμενης τέφρας απαιτεί για την σταθεροποίηση της περίπου 430kg τσιμέντου. Η χονδρική πώληση του τσιμέντου (ιδίου τύπου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία) ανέρχεται στα 105€/tn, στην τιμή αυτή περιλαμβάνονται και τα έξοδα μεταφοράς του υλικού. Συνεπώς, η σταθεροποίηση ενός τόνου ιπτάμενης τέφρας κοστίζει περίπου 45€, για την αγορά του σταθεροποιητικού υλικού. Στο συνολικό κόστος της τεχνολογίας πρέπει να συμπεριληφθούν έξοδα για την απόκτηση του απαιτούντος εξοπλισμού όπως: μηχανές ανάδευσης με κόστος 1000€, καλούπια αξίας 2000€ κ.α. επίσης, τα έξοδα ενέργειας καθώς και οι αμοιβές των εργαζομένων που απαιτούνται για την εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής.

8 Συμπεράσματα - Προτάσεις

8.1 Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα συλλέγεται από τα σακόφιλτρα της μονάδας αποτέφρωσης, τα οποία χρησιμοποιούνται για την συγκράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων από τα καυσάεργα, πριν τα τελευταία απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα διαμέσου της καπνοδόχου.

Από τα αποτελέσματα του πειραματικού μέρους προκύπτει ότι η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα ομοιογενές κοκκομετρικά υλικό, όπου η διάμετρος των σωματιδίων της κυμαίνεται μεταξύ 63-125μm. Η απόχρωση του υλικού αυτού είναι γκρι.

Η ανάλυση με φασματομετρία ακτινών X φθορισμού σε δείγμα ιπτάμενης τέφρας έγινε με στόχο το προσδιορισμό της στοιχειακής ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυση του υλικού. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή προέκυψε ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κυρίως από CaO σε ποσοστό 89.2 % και SiO₂ με 6%. Επίσης, υπάρχουν και άλλα οξείδια όπως ZnO, PbO και Fe₂O₃, τα οποία συναντιούνται σε μικρότερα ποσοστά. Το υψηλό ποσοστό CaO εξηγείται διότι στον αντιδραστήρα καθαρισμού της ιπτάμενης τέφρας διοχετεύεται υδροξείδιο του ασβεστίου σε υγρή φάση, που εμπορικά ονομάζεται υδράσβεστος, με στόχο την συγκράτηση ρύπων, όπως βαρέα μέταλλα.

Το ακτινοδιάγραμμα των κρυσταλλικών ουσιών που προέκυψε μετά από την ορυκτολογική ανάλυση XRD δείγματος ιπτάμενης τέφρας εμφανίζει τις κύριες κρυσταλλικές δομές του υλικού. Σύμφωνα με αυτό η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει ένα έντονο ορυκτολογικό ενδιαφέρον. Πιο ειδικά, η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από ασβεστίτη (CaCO₃), αλίτη (NaCl), χαλαζία (SiO₂) και ανυδρίτη (CaSO₄). Επιπλέον, υπάρχουν μίγματα ασβεστίου όπως (CaClOH), (Ca₂TiSiO₆). Ακόμη, εμφανίζονται κρυσταλλικές δομές όπως (Zn₄Cl₄(OH)₇), (CuAlO₂), NaN₃ και (ZrNH₅P₂O₅).

Επίσης στην παρούσα εργασία γίνεται προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην ξηρή μάζα της ιπτάμενης τέφρα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης

αυτής, έδειξαν ότι το μέταλλο με την μεγαλύτερη ξηρή συγκέντρωση στην ιπτάμενη τέφρα είναι ο ψευδάργυρος με 2200mg/kg. Ακολουθεί ο μόλυβδος με 550 mg/kg και ο χαλκός με 410 mg/kg. Σε χαμηλότερη συγκέντρωση συναντάται το χρώμιο με 54mg/kg. Τέλος, τα μέταλλα που εμφανίζονται με ελάχιστες συγκεντρώσεις είναι το νικέλιο και το κάδμιο με συγκεντρώσεις 4 και 3 mg/kg αντίστοιχα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των μετάλλων ψευδαργύρου, μολύβδου και χαλκού οφείλονται στην πτητικότητα των μετάλλων αυτών.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων βαρέων μετάλλων στις εκχυλίσσεις της ιπτάμενης τέφρας, δείχνουν ότι το υλικό περιέχει ψευδάργυρο και μόλυβδο σε συγκεντρώσεις 13.2 και 5.22 mg/l, αντίστοιχα. Γεγονός αναμενόμενο λόγω της υψηλής ξηρής συγκέντρωσης των δύο μετάλλων στην ιπτάμενη τέφρα. Επιπλέον εμφανίζονται μέταλλα όπως το βάριο, ο χαλκός, με συγκεντρώσεις 1.84 και 1.03 mg/l αντίστοιχα. Χαμηλότερες παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων τέφρας σε νικέλιο, κάδμιο και χρώμιο. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών με τα θεσπιζόμενα από την EPA όρια για την μέθοδο της TCLP, προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου και του μολύβδου ξεπερνούν τα όρια αυτά. Συνεπώς **η ιπτάμενη τέφρα θεωρείται επικίνδυνη** και χρήζει επεξεργασίας πριν την απόθεσή της σε κάποιο κατάλληλο περιβαλλοντικό χώρο διάθεσης αποβλήτων.

Τα πειράματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη έδειξαν ότι οι αντοχές όλων των σταθεροποιημένων δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας ήταν πάνω από το κρίσιμο όριο αντοχής σταθεροποιημένων υλικών για απόθεση σε κατάλληλο χώρο διάθεσης αποβλήτων. Το όριο αυτό ανέρχεται στα 0.4141MPa. Εξαίρεση αποτελούν τα δοκίμια της πρώτης ημέρας των αναλογιών (50-50), (40-60) και (30-70), λόγω της μηδενικής τους αντοχής.

Αναλύσεις βαρέων μετάλλων στις εκχυλίσσεις των σταθεροποιημένων προϊόντων (όλων των αναλογιών και των ημερών) της ιπτάμενης τέφρας, έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων βρίσκονται κάτω από τα όρια που θεσπίζει η EPA. Συνεπώς η σταθεροποιημένη τέφρα θεωρείται **μη επικίνδυνη** για διάθεση σε ανάλογο Χώρο Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων.

Η βέλτιστη αναλογία τσιμέντου- ιπτάμενης τέφρας που προτείνεται είναι η (30-70), διότι στην αναλογία αυτή χρησιμοποιείται περισσότερη ποσότητα τέφρας έναντι του τσιμέντου με στόχο τη μείωση του κόστους της επεξεργασίας. Επίσης, στην αναλογία αυτή υπολογίστηκε μείωση του όγκου της τέφρας κατά 66.03%.

Η διάθεση της σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας μπορεί να γίνει σε ΧΥΤΑ μετά από το πέρας επτά ημερών, ώστε η σταθεροποιημένη ιπτάμενη τέφρα να αποκτήσει αντοχή πάνω από το όριο των 0.414MPa. Λόγω της αντοχής των δοκιμών μπορούν να αποθεθούν στο εσωτερικό του κυττάρου ενός ΧΥΤΑ, αλλά και σε έργα στήριξής του, όπως στην κατασκευή πρανών με σταθεροποιημένη τέφρα διαφόρων αναλογιών με κριτήριο επιλογής την αντοχή των δοκιμών κάθε αναλογίας που μελετήθηκε.

Για περαιτέρω έρευνα προτείνεται η μελέτη και άλλων αναλογιών τσιμέντου-τέφρας, με στόχο την εύρεση άλλης αναλογίας με προσθήκη αδρανών υλικών όπως το χαλίκι που να συνδυάζει καλύτερα αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη, εκχυλίσσεις βαρέων μετάλλων και χρήσης λιγότερου τσιμέντου με στόχο την ελαχιστοποίηση του κόστους.

Επίσης, προτείνονται αναλύσεις βαρέων μετάλλων των εκχυλισμάτων των σταθεροποιημένων προϊόντων τέφρας, σε βάθος χρόνου 6 μηνών έως ενός έτους, ώστε να ελεγχθεί η πιθανότητα εκχύλισης επικινδύνων συγκεντρώσεων μετάλλων των αποβλήτων στο εσωτερικό ενός Χ.Υ.Τ.Α., στον οποίο θα έχουν αποθεθεί. Μία πρόταση ακόμα είναι η πραγματοποίηση αναλύσεων της ιπτάμενης τέφρας καθώς και των σταθεροποιημένων προϊόντων της για τον προσδιορισμό διοξινών και φουρανίων, που σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι παρόντα στην ιπτάμενη τέφρα νοσοκομειακών αποβλήτων.

8.2 Υπολειμματική τέφρα

Η υπολειμματική τέφρα αποτελείται από σωματίδια διαφόρων διαμέτρων καθώς και από μεταλλικά αντικείμενα. Επίσης, η απόχρωσή της είναι σκουρόχρωμη. Μετά την χειρονακτική αφαίρεση των μεταλλικών αντικειμένων, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος.

Σύμφωνα με την ανάλυση αυτή, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται από σωματίδια με διάμετρο κάτω από 63μm σε ποσοστό 2.4% κ.β.. Η πλειοψηφία των σωματιδίων ανήκουν στο κοκκομετρικό κλάσμα 63μm έως 2mm σε 55.44% της μάζας της τέφρας. Το υπόλοιπο 42.16% έχει μεγαλύτερη διάμετρο των 2mm. Από αυτά στο κοκκομετρικό κλάσμα 2-4mm ανήκει το 24.28%κ.β. και το 5.72 στο κλάσμα 4-5.6mm. Επιπλέον, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται και από μεγαλύτερα σωματίδια έως 19mm σε ποσοστό 8.93mm. Τέλος, ένα ποσοστό της τάξεως 3.23%κ.β. ξεπερνά σε μέγεθος τα 19mm.

Η ανάλυση ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης-XRF, έδειξε ότι η υπολειμματική τέφρα αποτελείται κυρίως από SiO₂ (39.74%), CaO (27.7%), Na₂O (9.13%), Al₂O₃ (5.16%), Fe₂O₃ (4.53%) και MgO (2.92%). Επίσης, παρόντα είναι τα οξείδια BaO, TiO₂, SO₃ και K₂O με ποσοστά 2.25%, 2.24%, 1.36% και 0.49%, αντίστοιχα. Τέλος, ένα σύνολο λοιπών οξειδίων και στοιχείων καταλαμβάνει ποσοστό 4.41%.

Η ορυκτολογική ανάλυση-XRD δείγματος υπολειμματικής τέφρας, παρουσίασε ότι το υλικό αυτό, αποτελείται κυρίως από άμορφες ουσίες, χωρίς κρυσταλλικές δομές. Οι κύριες κρυσταλλικές ουσίες που συναντώνται στην υπολειμματική τέφρα είναι ο αλίτης (NaCl) και ο αιματίτης (Fe₂O₃). Επίσης παραβρίσκονται οξείδια ασβεστίου όπως ασβεστίτης (Ca(CO₃)) και οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Τέλος, η υπολειμματική τέφρα αποτελείται και από πιο σύνθετα ορυκτά όπως Ca₂Al(Al_{1.22}Si_{0.78}O_{6.78})(OH) και Cu₁₂Sb₄S₁₃.

Οι αναλύσεις βαρέων μετάλλων επί ξηρού της υπολειμματικής τέφρας παρουσιάζουν ότι το μέταλλο που πρωταγωνιστεί στην μάζα του υλικού είναι ο χαλκός με συγκέντρωση ίση με 1900mg/kg. Επίσης, εμφανίζονται το χρώμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος με συγκεντρώσεις 990mg/kg, 420mg/kg και 130mg/kg, αντίστοιχα. Ανάλυση έγινε και για τα μέταλλα μόλυβδος και κάδμιο, των οποίων οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης. Η απουσία των μετάλλων αυτών, από την υπολειμματική τέφρα εξηγείται, λόγω της πτητικότητας των στοιχείων αυτών, που έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά τους στην ιπτάμενη τέφρα.

Οι αναλύσεις βαρέων μετάλλων στα εκχυλίσματα της υπολειμματικής τέφρας έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων δεν ξεπερνούν τα θεσπιζόμενα από την ΕΡΑ όρια για επικίνδυνα απόβλητα. Συνεπώς, η υπολειμματική τέφρα θεωρείται **μη επικίνδυνο απόβλητο**. Όμως για να επαληθευτεί το συμπέρασμα αυτό, προτείνεται η πραγματοποίηση και άλλων δειγματοληψιών και αναλύσεων βαρέων μετάλλων σε διάφορες χρονικές περιόδους.

Βάσει των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που προσδιορίστηκαν στα εκχυλίσματα της υπολειμματικής τέφρας της παρούσας μελέτης, επιτρέπεται η απευθείας διάθεσή της σε ΧΥΤΑ.

Επιπλέον, κάτω από τα όρια της ΕΡΑ βρέθηκαν και οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, όλων των προϊόντων που προέκυψαν από την εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης-στερεοποίησης στην υπολειμματική τέφρα.

Από τα πειράματα αντοχής σε μονοαξονική θλίψη προέκυψε ότι τα δοκίμια της στερεοποιημένης υπολειμματικής τέφρας σημείωναν μεγαλύτερες αντοχές από τα δοκίμια της σταθεροποιημένης ιπτάμενης τέφρας για αντίστοιχες αναλογίες και ημέρες ωρίμανσης. Ο μέγιστος μέσος όρος αντοχών του πρώτου υλικού κυμαινόταν στα 14.5 MPa και εμφανίστηκε στα δοκίμια αναλογίας 50% τσιμέντο-50% υπολειμματικής τέφρας στην 28^η ημέρα ωρίμανσής των.

Λόγω του γεγονότος ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εκχυλίσματα των προϊόντων της υπολειμματικής τέφρας βρέθηκαν κάτω από τα θεσπιζόμενα όρια της ΕΡΑ, θα μπορούσε να προταθεί η χρήση της υπολειμματικής τέφρας ως αδρανές υλικό για την παραγωγή δομικού σκυροδέματος. Το κέρδος της πρότασης αυτής οφείλεται στο γεγονός, ότι ένα απόβλητο θα μπορούσε να αξιοποιηθεί αποτρέποντας την απόθεσή του σε ΧΥΤΑ με όλο το περιβαλλοντικό όφελος που μπορεί αυτό να συνεπάγεται.

Για να εφαρμοστεί όμως, η ανωτέρω πρόταση, πρέπει να λάβουν χώρα μία σειρά πειραμάτων, βάσει πρότυπων μεθόδων. Πιο αναλυτικά, προτείνεται η χρήση κυβικών μητρών των 15cm ώστε οι αντοχές των δοκιμίων υπολειμματικής τέφρας και τσιμέντου να είναι συγκρίσιμες με τους σύγχρονους κανονισμούς σκυροδέματος.

Επίσης, προτείνεται η μελέτη και άλλων αναλογιών τσιμέντου- υπολειμματικής τέφρας καθώς και η προσθήκη άλλων αδρανών υλικών ώστε να διαπιστωθεί η πιθανή αύξηση της αντοχής των δοκιμίων σε θλίψη. Μια ακόμη πρόταση για περαιτέρω έρευνα αποτελεί και η ανάλυση των βαρέων μετάλλων στα εκχυλίσματα των προϊόντων της στερεοποιημένης υπολειμματικής τέφρας για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα όπως 6 μηνών ή ενός έτους, ώστε να υπάρχει μια πιο συνολική εικόνα της επικινδυνότητας των εκχυλίσεων. Τέλος, προτείνονται πειράματα ανάλυσης διοξινών και φουρανίων που ενδεχομένως να υπάρχουν στη υπολειμματική τέφρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

1. Αναστασιάδου Κ., «Σταθεροποίηση-στερεοποίηση ρυπασμένων εδαφών», εργασία στα πλαίσια του μεταπτυχιακού μαθήματος τεχνολογίες εξυγίανσης εδαφών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2007.
2. Απόφαση 2000/532/ΕΚ της 3^{ης} Μαΐου 2000 της Ε.Ε. σχετικά με τον κατάλογο αποβλήτων.
3. Βροντάκη Μ., «Συνέργια της επιφανειακής και της επαγόμενης μέσω φορέα προώθησης κατά την αντίδραση αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NO_x) από μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H_2) σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (O_2) με καταλύτες $\text{Pd(K)}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ », Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Τομέας Χημείας, 2006.
4. Γεντεκάκης Ι., «Ατμοσφαιρική ρύπανση, Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, 1999.
5. Γιδάρακος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., «Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους», Εκδόσεις Ζυγός, 2005.
6. Γιδάρακος Ε., «Διαχείριση και επεξεργασία αστικών απορριμμάτων», εργαστηριακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, 2010.
7. Γιδάρακος Ε., «Επικίνδυνα απόβλητα», Εκδόσεις Ζυγός, 2006.
8. Γκέκας Β., Φραντζεσκάκη Ν., Κατσίβελα Ε., «Τεχνολογίες επεξεργασίας τοξικών- επικίνδυνων αποβλήτων», Εκδόσεις Τζιόλα, 2002.
9. Δημάκη Α., «Σύγχρονες μέθοδοι διαχείρισης νοσοκομειακών αποβλήτων», Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, 2006.
10. Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης Α.Ε., «Ελληνικό πρότυπο, ΕΛΟΤ, Τσιμέντο-Μέρος 1», 2000.
11. Ζαχαράκη Δ., «Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων»,

- Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2009.
12. Κομνίτσας Κ., «Τεχνολογίες Προστασίας και Αποκατάστασης Περιβάλλοντος», Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2007.
 13. Κουμπούρης Ε., «Συγκριτική μελέτη τεχνικών εκχύλισης για τον χαρακτηρισμό στερεών αποβλήτων», Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2007.
 14. Κ.Υ.Α. 37591/2031/03 «Μέτρα και όροι για την διαχείριση των επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων από υγειονομικές μονάδες», 2003.
 15. Κωστάκης Γ., «Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 1999.
 16. Μπούμπουκας Γ., Προσωπική συνέντευξη τεχνικού διευθυντή της Αποτεφρωτήρας Α.Ε., Αθήνα, 2010.
 17. Μπούρκας Κ., Αραβώσης Κ., Αβραμίκος Η., «Εναλλακτικές μέθοδοι διαχείρισης ιατρικών αποβλήτων», Ελληνική Εταιρία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, 2007.
 18. Νέλος Δ., «Αξιολόγηση τεχνολογίας για τη επικίνδυνων ιατρικών αποβλήτων», Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
 19. Οικονομοπουλος Α., Οικονομοπούλου Μ., «Ρύπανση και έλεγχος ρύπανσης νερών», Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2005
 20. Παπαδημητρίου Α., «Σταθεροποίηση – Στερεοποίηση Μικτών Θειούχων Αποβλήτων, με Χρήση Προσθετικών. Επίδραση του Χρόνου Γήρανσης» Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2004.
 21. Περουλάκη Ε., «Μοντελοποίηση της κινητικότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη», Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2007.
 22. Περδικάτης Β., Πεντάρη Δ., «Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Εργαστήριο Ανόργανου και Οργανικής Πετρογραφίας, 2008.

23. Πετραντωνάκη Μ., «Χαρακτηρισμός και εκτίμηση τοξικότητας της στάχτης που προέρχεται από την αποτέφρωση ιατρικών αποβλήτων», Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2007.
24. Προβιδάκης Κ., «Σημειώσεις εργαστηρίου αντοχής υλικών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Τομέας Μηχανικής, Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μηχανικής, 2004.
25. Σιαπλιάουρα Β., «Διαχείριση νοσοκομειακών αποβλήτων- η περίπτωση του περιφερειακού πανεπιστημιακού γενικού νοσοκομείου του νομού Ιωαννίνων», Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, 2007.
26. Σουφλιάς Γ., « Οι Ελληνικοί γαιάνθρακες στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα», Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Τομέας Χημείας, 2008.
27. Στράτης Ι. Α., Ζαχαριάδης Γ. Α., Θεμελής Δ. Γ., Ανθεμίδης Α. Ν., Οικονόμου Α. Σ., Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 2004.
28. Τσάκωνα Μ. , «Ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης και επεξεργασίας των στερεών αποβλήτων του Γενικού Νοσοκομείου Χανίων» Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2004.
29. ΥΠΕΧΩΔΕ, Γενική Διεύθυνση Περιβαλλοντικού σχεδιασμού, Τμήμα Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, «Η διαχείριση των ιατρικών αποβλήτων στην Ελλάδα», Αθήνα, Οκτώβριος, 2002.
30. Χαρισσοπούλου Χ., «Ιατρικά απόβλητα», πτυχιακή εργασία, ΑΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Τεχνολογιών Απορρύπανσης, 2009.
31. Cooper D., Alley F.C., «Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης», εκδόσεις Τζιόλα, 2002.

Διεθνής βιβλιογραφία

1. Agamuthu P., Subramaniam C., Mizutani S., Takatsuki H., “Solidification and stabilization of fly ash from mixed hazardous waste incineration using ordinary Portland cement”, Environ. Eng. Sci. 13 (5), pp. 289-296, 2006.
2. ASTM C109/C 109M-95 (1995) Test Method for compressive strength of hydraulic cement mortars, 1995.

3. Aubert J.E., Husson B., Sarramone N., "Utilization of municipal solid waste incineration(MSWI) fly ash in blended cement. Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, B136 (2006) 624-631, 2006.
4. Bakoglu M., Karademir A., Ayberk S., "Partitioning characteristics of targeted heavy metals in IZAYDAS hazardous waste incineration", *Journal of Hazardous Materials* B99(2003) 89-105, 2003.
5. Chang Feng-Yim, Ming-Yen Wey, "Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes", *Journal of Hazardous Materials* B138(2006) 594-603, 2006.
6. Everaert K. and Baeyens J., "The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes", *Chemosphere*, 46, 2002.
7. Genazzini C., Zerbino R., Ronco A., Batic O., Giaccio G., "Hospital waste ashes in Portal cement mortars", *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1643-1650, 2003.
8. Gidarakos E., Petrantonaki M., Anastasiadou K., Schramm K.-W., "Characterization and hazard evaluation of bottom ash produced from incinerated hospital waste", *Journal Hazardous Materials*, B172 935-942, 2009.
9. Kuo M.W., Shu S.L., Wu C.C , Lai J.S , "Characteristics of medical waste in Taiwan, *Water Air Soil Pollut*". 114 (1999) 413–421, 1999.
10. Lombardi F., Mangialardi T., Piga L., Sirini P., "Mechanical and leaching properties of cement solidified hospital solid waste incinerator fly ash", *Waste management* 18 (1998) 99-106, 1998.
11. Means J, Smith L., Nehring K., Brauning S., Gavaskar A., Sass B., Wiles C., Mashni C., "The application of SOLIDIFICATION/ STABILIZATION to WASTE MATERIALS", *Lewis Publishers*, 1995.
12. Morgan I.L, Bostick W.D.In: Gilliam T.M. and Wiles C.C., Editors," Solidification Stabilization of hazardous, radioactive and mixed waste, ASTM STP 1123, American society for testing and materials, Philadelphia, PA, p.133, 1992.
13. Mouret M., E. Ringot and A. Bascoul, "Image Analysis: A Tool for the Characterisation of Hydration of Cement in Concrete – Metrological Aspects of Magnification on Measurement", *Cem. Concr. Compos.* 23, 201-211, 2001.

15. Kurudirek M., Aygunand Salih Zeki Erzeneoğlu, “Chemical composition, effective atomic number and electron density study of trommel sieve waste (TSW), Portland cement, lime, pointing and their admixtures with TSW in different proportions” , Faculty of Science, Department of Physics, Ataturk University, Erzurum-Turkey, 2010.
16. Thompson L.J, Joseph G.E., Kerry L., “Analytical survey of elements in veterinary college incineration ashes”, Chemosphere, 30, 1995.
17. U.S. EPA,” Solidification-stabilization and its application to waste materials, EPA 530/R-93/012, 1993.
18. Valavanidis A., Iliopoulos N., Fiotakis K, Gotsis G.,”Metal leachability, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in fly and bottom ashes of a medical waste incineration facility”, Waste Management& Research, 26:247-255, 2008.
19. Watt I.M., “ The Principles and Practice of Electron Microscopy”, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
20. Zhao L., Fu-Shen Zhang, Mengjun Chen, Zhengang Liu, Da Bo Jianzhi Wu,” Typical pollutants in bottom ashes from a typical medical waste incinerator”, Journal of Hazardous Materials 173 (2010) 181-185, 2009.

Διαδουκτιακές πηγές

1. www.lenntech.com
2. www.apotefrotiras.gr
3. www.who.com
4. www.epa.gov/wastes/bottomash.htm
5. www.epa.gov/wastes/flyash.htm
6. www.gcisolutions.com/HWFN0593.htm