

Καθιζάνουσα Τέφρα Αποτεφρωτήρα Νοσοκομειακών Αποβλήτων: Υαλοποίηση και Χαρακτηρισμός

Δημήτριος Χριστόπουλος
Μεταπτυχιακός Φοιτητής ΔΙΑ/ΣΘΕΤ, ΕΑΠ
dimchrist.gr@gmail.com, std112474@ac.eap.gr

Δρ. Πέτρος Τσακίριδης
Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.
Μέλος ΣΕΠ ΔΙΑ/ΣΘΕΤ ΕΑΠ
ptsakiri@central.ntua.gr

Περίληψη – Στόχος της παρούσας εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός της παραγόμενης καθιζάνουσας τέφρας από την αποτέφρωση Επικίνδυνων Αποβλήτων Υγειονομικών Μονάδων (ΕΑΥΜ) όπως και η μελέτη εκπλυσιμότητας των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων, καθώς και η αδρανοποίησή της μέσω υαλοποίησης με τη χρησιμοποίηση ανακυκλωμένου υαλοτρίμματος, με σκοπό να παραχθεί ένα τελικό προϊόν κατάλληλο (ασφαλές), για να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική πρώτη ύλη, για την παραγωγή δομικών υλικών, στητσιμεντοβιομηχανία, στη βιομηχανία κεραμικών, στην οδοποιία, κλπ. Επιπλέον, στην αξιολόγηση της αδρανοποίησης της υαλοποιημένης καθιζάνουσας τέφρας περιλαμβάνονται, ο χαρακτηρισμός της και η μελέτη εκπλυσιμότητας των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων.

Λέξεις-Κλειδιά: Απόβλητα Υγειονομικών Μονάδων, Καθιζάνουσα τέφρα, Υαλοποίηση, Στερεοποίηση – Σταθεροποίηση, Εκπλυσιμότητα, Χαρακτηρισμός

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο και με πολλές απαιτήσεις περιβαλλοντικό πρόβλημα που απασχολεί την παγκόσμια κοινότητα, είναι η ασφαλής επεξεργασία και διάθεση των παραγόμενων νοσοκομειακών αποβλήτων. Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού γίνεται ολοένα και πιο επιτακτική τα τελευταία χρόνια, καθώς η παραγωγή των νοσοκομειακών αποβλήτων αυξάνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες και αναπτυγμένες χώρες (Windfeld and Brooks, 2015).

Παρά όμως τις μεγάλες ποσότητες νοσοκομειακών αποβλήτων που παράγονται, το μεγαλύτερο ποσοστό που κυμαίνεται από 75 - 90% διαθέτει ιδιότητες που προσομοιάζουν με αυτές των αστικών στερεών αποβλήτων και άρα είναι μη επικίνδυνο. Το υπόλοιπο 10-25% παρότι θεωρείται σχετικά μικρό ποσοστό, είναι επικίνδυνο, καθώς διαθέτει χαρακτηριστικά όπως η τοξικότητα, η μολυσματικότητα, η ραδιενέργεια, κλπ που επιβάλουν την ειδική επεξεργασία τους, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι κίνδυνοι για τον άνθρωπο και το περιβάλλον (WHO, 2014).

Από τις πιο γνωστές και εφαρμόσιμες τεχνολογίες για την επεξεργασία των ΕΑΥΜ, είναι η αποτέφρωση (η διεργασία της ξηρής θερμικής οξειδωσης που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες και μετατρέπει τα απόβλητα σε αέρια και τέφρες), η οποία έχει καθιερωθεί ως μια από τις καλύτερες επιλογές για την επεξεργασία τους, καθώς επιτυγχάνει την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών περιορίζοντας σημαντικά τον όγκο και τη μάζα τους κατά 90% και 70% αντίστοιχα

(Anastasiadou et al., 2012), (Zhao et al., 2008b), ενώ μπορεί να συνδυάζεται με σκοπό την ανάκτηση ενέργειας, με προφανή οικονομικά οφέλη (Μουστάκας, Κ., 2011). Κυριότερα μειονεκτήματά της είναι το αυξημένο κόστος κατασκευής και λειτουργίας των εγκαταστάσεων, οι πιθανές εκπομπές επικίνδυνων ρύπων (όταν ο αποτεφρωτήρας δεν λειτουργεί σωστά) όπως είναι οι διοξίνες και τα φουράνια, αλλά και η παραγωγή τεφρών (καθιζάνουσας και ιπτάμενης) που περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων (Μουστάκας, Κ., 2011), (Κομνίτσας και Σκορδίλης, 2004). Επιπλέον, η διεργασία δεν προτιμάται για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων και μπαταριών (WHO, 2014).

Η αποτέφρωση των ΕΑΥΜ στην Ελλάδα πραγματοποιείται μέσα από την μοναδική μέχρι στιγμής εγκατάσταση του ΕΔΣΝΑ που βρίσκεται στα Άνω Λιόσια Αττικής. Περιλαμβάνει 2 γραμμές αποτέφρωσης με συνολική δυναμικότητα $2 \times 15 \text{ tn/ημ} = 30 \text{ tn/ημ}$, ενώ η καύση διενεργείται σε περιστροφικό κλίβανο ομόρροπης ροής, ικανότητας $2 \times 10^6 \text{ Kcal/h}$, σε θερμοκρασίες 1.100-1.200 °C και με 68-70% περίσσεια αέρα.

Η καθιζάνουσα τέφρα αποτελεί το στερεό υπόλειμμα που συλλέγεται από το πυθμένα του θαλάμου αποτέφρωσης (κλιβάνου) και αντιστοιχεί μετά την ψύξη της σε 10-15% κ.β. του αρχικού βάρους των προς αποτέφρωση αποβλήτων. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (ΕΚΑ), κατατάσσεται στα Επικίνδυνα Απόβλητα (ΕΑ) με αποτέλεσμα η διαχείρισή της να αποτελεί ένα σημαντικό προς επίλυση περιβαλλοντικό ζήτημα σε παγκόσμιο επίπεδο (Chang and Wey, 2006).

II. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΘΙΖΑΝΟΥΣΑΣ ΤΕΦΡΑΣ

A. Μεθοδολογία

Η δειγματοληψία της καθιζάνουσας τέφρας από την μονάδα αποτέφρωσης διενεργήθηκε τον Οκτώβριο του 2017. Διενεργήθηκε κοκκομετρική ανάλυση με την μέθοδο του διαχωρισμού των κόκκων της, μέσω της ανάδευσης και διέλευσής της από διαδοχικά και διαφόρων μεγεθών οπής κόσκινα, χημική ανάλυση με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων Χ (XRF), ανάλυση της περιεκτικότητάς της σε βαρέα μέταλλα με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS), ορυκτολογική ανάλυση μέσω περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών και της μικροδομής της με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



Εικόνα 1. Δείγμα καθιζάνουσας τέφρας από Αποτεφρωτήρα ΕΑΥΜ

Στη συνέχεια διενεργήθηκαν δύο δοκιμές εκπλυσιμότητας βαρέων μετάλλων της καθιζάνουσας τέφρας: Η δοκιμή TCLP 1311 κατά το πρότυπο της EPA και η δοκιμή EN 12457-2 κατά το ευρωπαϊκό πρότυπο.

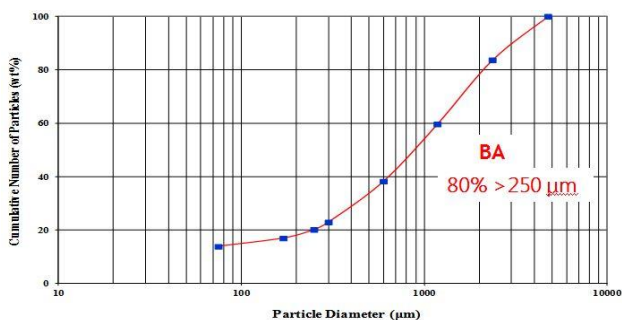
Σύμφωνα με τη δοκιμή TCLP το δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας τοποθετήθηκε μαζί με διάλυμα οξικού οξέος σε δοχείο ζέσεως με αναλογία υγρού προς στερεό 20:1 και εκχυλίστηκε επί 18 ώρες, προσομοιώνοντας έτσι το δυσμενέστερο σενάριο της κοινής διάθεσής της με αστικά απόβλητα σε ένα ΧΥΤΑ υπό εργαστηριακές συνθήκες (Κορνίτσας και Σκορδίλης, 2004).

Σύμφωνα με τη δοκιμή EN 12457-2 το δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας με κοκκομετρία κάτω των 4 mm, τοποθετήθηκε σε αντιδραστήρα μαζί με απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες, με αναλογία υγρού προς στερεό 1:10, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση και προσδιορισμός των διαλυμένων στοιχείων. Το αποτέλεσμα συγκρίθηκε με τα κανονιστικά όρια της απόφασης του Συμβουλίου της ΕΕ, ώστε να αξιολογηθεί το κατάλληλο είδος του χώρου υγειονομικής ταφής της (αδρανών, μη επικίνδυνων ή των επικίνδυνων αποβλήτων) (Συμβούλιο ΕΕ, 2003), (EN-12457-2, 2003).

B. Αποτελέσματα

1) Χαρακτηρισμός δειγμάτων με αναλυτικές μεθόδους:

Η κοκκομετρική κατανομή του δείγματος της καθιζάνουσας τέφρας περιγράφεται σύμφωνα με την καμπύλη κατανομής, η οποία και εμφανίζεται στο διάγραμμα του Σχήματος 1 που ακολουθεί:



Σχήμα 1. Κοκκομετρική κατανομή δείγματος καθιζάνουσας τέφρας.

Το υπό εξέταση δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας παρατηρήθηκε με κλάσμα μεγέθους έως 9,5 mm. Από την καμπύλη κατανομής του δείγματος εμφανίζεται ότι, κλάσμα καθιζάνουσας τέφρας σε ποσοστό 80% κ.β. είναι μεγαλύτερο από 250μm.

Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης με τη μέθοδο XRF, προέκυψε ότι το κύριο συστατικό του δείγματος της καθιζάνουσας τέφρας είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2 : 59.03% κ.β), το οποίο προσδίδει στο

δείγμα μια πυριτική φύση, καθώς το οξείδιο του ασβεστίου βρίσκεται με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα (CaO : 19.62% κ.β). Οι παρατηρήσεις αυτές, σε συνδυασμό και με τη χαμηλή περιεκτικότητά του δείγματος σε θειικά άλατα (SO_3 : 0.03% κ.β.), είναι χαρακτηριστικές για την ταξινόμηση της καθιζάνουσας τέφρας στην "κλάση F", υποδεικνύοντας ποζολανικές ιδιότητες, αποτέλεσμα που στη συνέχεια επίσης επιβεβαιώνεται από το αντίστοιχο πρότυπο περίθλασης ακτίνων X. Με μικρότερες περιεκτικότητες από το CaO , βρίσκονται το τριοξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3 : 7.52% κ.β) και το οξείδιο του νατρίου (Na_2O : 6.72% κ.β), ενώ άλλα συστατικά, όπως Fe_2O_3 και MgO βρέθηκαν επίσης σε ακόμα μικρότερες ποσότητες (1-2% κ.β.). Η περιεκτικότητα σε αλκάλια (Na_2O και K_2O) έφθασε περίπου το 7.50% κ.β.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης, του δείγματος της καθιζάνουσας τέφρας αλλά και δείγματος από ανακυκλωμένο υαλοτρίμμα που θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για τις ανάγκες της υαλοποίησης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 που ακολουθεί:

Πίνακας 1. Χημική Ανάλυση Καθιζάνουσας Τέφρας και Ανακυκλωμένου Υαλοτρίμματος.

Oxides	Bottom Ash (wt%)	Recycled Glass (wt%)
SiO_2	59.03	71.87
Al_2O_3	7.52	2.05
Fe_2O_3	1.21	0.48
CaO	19.62	9.74
MgO	1.93	2.14
K_2O	0.91	0.45
Na_2O	6.72	12.62
SO_3	0.03	-
Cr_2O_3	0.43	0.08
ZrO_2	0.89	-
ZnO	0.04	-
TiO_2	0.63	0.07
Cl^-	0.41	-

Η ανάλυση της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα για το δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας, με τη μέθοδο ICP-MS μετά τη διάλυση, αναφέρεται στον Πίνακα 2 που ακολουθεί:

Πίνακας 2. Ανάλυση Βαρέων Μετάλλων Καθιζάνουσας Τέφρας

Ιγνοστοιχεία (mg/Kg)								
As	Cd	Hg	Ag	Mo	Ni	Zn	Sb	Ba
9.2	2.8	1.1	0.9	12.8	121.5	49.8	4.3	3725
BA								
Ga	Ge	Co	La	Ce	Cu	Pb	Y	Nb
1.9	0.5	38.6	42.2	75.1	1312	17.8	6.9	0.2

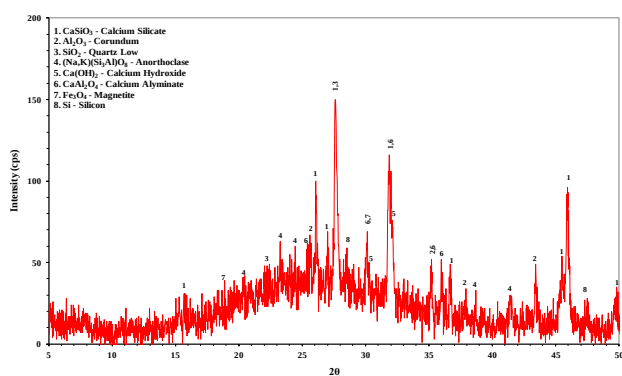
Όπως φαίνεται από τις τιμές του Πίνακα 2, στο δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας περιέχονται υψηλές συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα, τα οποία με φθίνουσα σειρά κατατάσσονται ως εξής:

Ba>Cu>Ni>Ce>Zn>La>Co>Pb>Mo>As>Y>Sb>Cd>Ga>Hg>Ag>Ge>Nb.

Το είδος των βαρέων μετάλλων καθώς και οι ποσότητές τους στη καθιζάνουσα τέφρα εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους της αποτέφρωσης, αλλά κυρίως από τη θερμοκρασία και το χρόνο καύσης, όπως και από την παρουσία στην διεργασία διαφόρων ουσιών (π.χ. Cl, S, Al, Si, κλπ), (Zhang et al., 2002), (Aho & Silvenpoinen, 2004).

Πηγές των βαρέων μετάλλων αποτελούν τα φάρμακα, τα ιατρικά εργαλεία και διάφορα ακτινολογικά υλικά στα οποία και εμπεριέχονται. Η ποσότητα για παράδειγμα του Ba δικαιολογείται από την χρησιμοποίηση υλικών για τις ακτινολογικές εξετάσεις, αλλά εμπεριέχεται και ως πρόσθετο σε διάφορα πλαστικά (Zhao et al., 2008a) (Kougemitrou et al., 2011). Το As και ο Ag, επίσης μπορεί να περιέχονται σε φάρμακα αλλά βρίσκονται και ως συστατικά των ακτινολογικών πλακών, ενώ το Ni, το Cr, το Co και το Mo, εμπεριέχονται στη σύνθεση των ανοξείδωτων χαλύβδινων ιατρικών εργαλείων (Zhao et al., 2008b), (Kuo et al., 1999). Επιπλέον, η σημαντική περιεκτικότητα της καθιζάνουσας τέφρας σε Zn οφείλεται σε διάφορα πλαστικά ή από καουτσούκ υλικά, καθώς επίσης μπορεί και να συνυπάρχει μαζί το Cu και το Pb σε ιατρικά εργαλεία και φάρμακα. Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία σπάνιων γαιών (REE: Ce, La και Y) των οποίων οι ποσότητες αν και είναι σχετικά μικρές, πρέπει να αντιμετωπίζονται με αυξημένη προσοχή. Τα ιχνοστοιχεία αυτά μπορεί να βρίσκονται σε φωτογραφικούς φακούς, σε γυάλινα υλικά ανθεκτικά στα αλκαλικά, στα ηλεκτρόδια, κ.α., (Zhao et al., 2008a).

Τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος της καθιζάνουσας τέφρας με περίθλαση ακτίνων X (XRD), απεικονίζονται στο Σχήμα 2 που ακολουθεί:

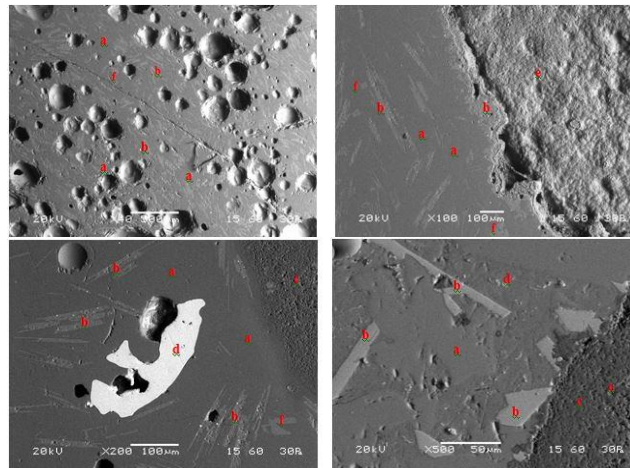


Σχήμα 2. Ορυκτολογική Ανάλυση Καθιζάνουσας Τέφρας μέσω Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, στο δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας ανιχνεύθηκαν τα ακόλουθα κύρια συστατικά: CaSiO_3 (πυριτικό ασβέστιο), Al_2O_3 (κορούνδιο), SiO_2 (χαλαζίας), $(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ (ανορθόκλαστο), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (υδράσβεστο), CaAl_2O_4 (αργιλικό ασβέστιο), Fe_3O_4 (μαγνητίτη), Si (πυρίτιο). Η σύνθετη ορυκτολογία της καθιζάνουσας τέφρας (BA) αποδίδεται στις διάφορες διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας που διεξάγονται κατά την αποτέφρωση (αποσύνθεση, τήξη, ανακρυστάλλωση) ακολουθούμενη από ταχεία ψύξη (και υαλοποίηση). Η ευρεία ζώνη στην περιοχή 22-40 °C, υποδεικνύει την παρουσία μιας άμορφης / ημι-κρυσταλλικής υαλώδους φάσης, ως αποτέλεσμα της υαλοποίησης της τέφρας κατά τη

διάρκεια της απότομης ψύξης. Η ανίχνευση κρυσταλλικών φάσεων (κυρίως κορούνδιο και πυριτικό ασβέστιο) σχετίζεται όχι μόνο με τη χημική σύνθεση του τήγματος, αλλά και με τον τελικό ρυθμό ψύξης.

Από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) προέκυψαν μικρογραφίες από το δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας, οι οποίες εμφανίζονται στην Εικόνα 2 που ακολουθεί:



Εικόνα 2. Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου (SEM) Καθιζάνουσας Τέφρας. a: Πυριτικό Άμορφο, b: Πυριτικό Ασβέστιο (CaSiO_3), c: Corundum (Al_2O_3), d: Μεταλλικές Προσμίξεις, e: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, f: Πλαγιόκλαστα.

Από την μελέτη με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μιας υαλώδους τομής στο δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας, προέκυψε ότι οι κύριες φάσεις της τέφρας ήταν το πυρίτιο, το πυριτικό Ασβέστιο, το κορούνδιο, μεταλλικές προσμίξεις, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και πλαγιόκλαστα.

2)Ελεγχος εκπλυσιμότητας βαρέων μετάλλων με τις δοκιμές TCLP 1311 και EN 12457-2:

Σύμφωνα με τη δοκιμή TCLP, τα υγρά που παράχθηκαν από την εκχύλιση, μετά από προκαταρκτική εξέταση, αναλύθηκαν για Cd, Pb, Ba, Cr, As, Zn, Ni, Mo και Cu. Τα αποτελέσματα της προσκληθείσας εκχυλισιμότητας, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Το υγρό έκπλυσης από την καθιζάνουσα τέφρα περιέχει υψηλές τιμές συγκέντρωσης μετάλλων, από τα οποία ο Pb (8.12 mg/L) υπερβαίνει το αντίστοιχο ανώτατο αποδεκτό όριο της EPA, δηλαδή τα 5 mg/L. Παρόλο που η περιεκτικότητα σε Ni, Zn, Mo και Cu δεν συμβάλει στην επικίνδυνη ταξινόμηση, τα βαρέα αυτά μέταλλα παρουσιάζουν σχετικά υψηλές τιμές στο τελικό υγρό έκπλυσης (πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια εδαφικής διάθεσης). Το γεγονός αυτό, θα πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη στην περίπτωση που θα τίθεται θέμα διάθεσης της τέφρας.

Από τα αποτελέσματα της δοκιμής EN 12457-2 τα οποία εμφανίζονται στον Πίνακα 4 που ακολουθεί, με εξαίρεση τον Pb, του οποίου η συγκέντρωση υπερβαίνει το αποδεκτό όριο (0,5 mg / L), φθάνοντας στα 0,79 mg/L, τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα της έκπλυσης ήταν πιο κάτω από τα ανώτατα αποδεκτά όρια για τα αδρανή απόβλητα της απόφασης 2003/33/EK του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου, υποδεικνύοντας έτσι ένα σχετικά σταθεροποιημένο υλικό για ενδεχόμενη διάθεση.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα Εκχυλισιμότητας Καθιζάνουσας Τέφρας (TCLP).

<i>Metals</i>	<i>BA (mg/L)</i>	<i>EPA TCLP Regulatory Limits (mg/L)</i>	<i>EPA Land Disposal Limits (mg/L)</i>
Cd	0.07	1.0	0.11
Pb	8.12	5.0	0.75
Ba	27.44	100	NRL
Cr	3.97	5.0	0.6
As	2.36	5.0	0.5
Zn	26.84	NRL	4.3
Ni	18.29	NRL	11
Mo	15.04	NRL	NRL
Cu	51.95	NRL	NRL

NRL: No regulatory limits are available

Πίνακας 4. Αποτελέσματα Εκχυλισιμότητας Καθιζάνουσας Τέφρας (EN 12457-2)

<i>Metals</i>	<i>BA (mg/L)</i>	<i>2003/33/CE</i>	
		<i>Inert (mg/kg)*</i>	<i>Hazardous (mg/kg)*</i>
Cd	0.01	0.04	5.0
Pb	0.79	0.5	50
Ba	4.26	20	300
Cr	0.12	0.5	70
As	0.03	0.5	25
Zn	0.18	4.0	200
Ni	0.16	0.4	40
Mo	0.96	0.5	30
Cu	0.13	2.0	100
Cl ⁻	1205	800	25000

NRL: No regulatory limits are available

*Leaching limit values apply for waste acceptable at landfills for Inert or Hazardous waste.

Η τελική τιμή pH μετά την έκπλυση μετρήθηκε σε ένα εύρος τιμών που κυμαίνονταν από 6,0 έως 6,5. Οι τιμές απόπλυσης των βαρέων μετάλλων, όπως άλλωστε αναμενόταν, ήταν σημαντικά χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές που μετρήθηκαν στη δοκιμή TCLP, κυρίως λόγω του διαφορετικού παράγοντα έκπλυσης που χρησιμοποιήθηκε.

III. ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΘΙΖΑΝΟΥΣΑΣ ΤΕΦΡΑΣ & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

A. Υαλοποίηση – Πειραματικές Συνθήκες:

Η καθιζάνουσα τέφρα υαλοποιήθηκε με τη χρησιμοποίηση ενός μείγματος πράσινου και καφέ / πορτοκαλί ανακυκλωμένου γυαλιού που συλλέχθηκε από ένα εργοστάσιο ανακύκλωσης στην Αθήνα το οποίο χειρίζεται δημοτικά απόβλητα.

Παράχθηκαν τρία διαφορετικά υαλώδη παράγωγα, αντικαθιστώντας την αρχική καθιζάνουσα τέφρα κατά 20%, 25% και 30% κατά βάρος με ανακυκλωμένο γυαλί. Τα ακατέργαστα μείγματα στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε συν-άλωση σε σφαιρόμυλο, προκειμένου να επιτευχθεί ένα ομοιογενές υλικό με τελικό επιθυμητό μέγεθος μικρότερο από 90 μm.

Τα τελικά δείγματα υαλοποιήθηκαν στους 1.300 °C, για περίπου 1 ώρα, σε χωνευτήρια υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνα και στη συνέχεια κατά την ψύξη χυτεύθηκαν σε μεταλλικά καλούπια.

B. Αποτελέσματα πειραματικού μέρους:

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης με τη μέθοδο XRF, που αφορούν τα τρία διαφορετικά υαλώδη δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν αντικαθιστώντας τη καθιζάνουσα τέφρα (BA) με ανακυκλωμένο υαλότριμμα κατά 20%, 25% και 30% κατά βάρος (wt%), παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 που ακολουθεί :

Πίνακας 5. Χημική Ανάλυση Υαλοποιημένων Παραγώγων (wt%)

<i>Oxides</i>	<i>20 wt% Glass</i>	<i>25 wt% Glass</i>	<i>30 wt% Glass</i>
	<i>80 wt% BA</i>	<i>75 wt% BA</i>	<i>70 wt% BA</i>
SiO₂	62.38	63.02	63.64
Al₂O₃	6.47	6.16	5.89
Fe₂O₃	1.07	1.02	0.98
CaO	18.02	17.46	16.93
MgO	1.95	1.98	2.05
K₂O	0.85	0.82	0.79
Na₂O	7.95	8.28	8.52
Cr₂O₃	0.33	0.30	0.28
ZrO₂	0.71	0.68	0.63
TiO₂	0.59	0.48	0.35

Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρατηρούμε ότι και στα τρία (3) υαλοποιημένα παράγωγα το κύριο συστατικό τους είναι το διοξείδιο του πυριτίου - **SiO₂** (62.38% κ.β – 63.02% κ.β – 63.64% κ.β), ενώ ακολουθεί σε σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα το οξείδιο του ασβεστίου - **CaO** (18.02% κ.β – 17.46% κ.β – 16.93% κ.β), το οξείδιο του νατρίου **Na₂O** (7.95% κ.β – 8.28% κ.β – 8.52% κ.β) και το τριοξείδιο του αργιλίου **Al₂O₃** (6.47% κ.β – 6.16% κ.β – 5.89% κ.β). Τα υπόλοιπα 6 μεταλλικά οξείδια βρίσκονται σε πάρα πολύ μικρές % κ.β περιεκτικότητες. Η συνολική παρουσία των αλκαλίων (Na₂O και K₂O) για κάθε δείγμα VMBA₂₀, VMBA₂₅ και VMBA₃₀, ανιχνεύθηκε αντίστοιχα στα 8,8 % κβ, 9,1% κβ και 9,31% κβ. Είναι προφανές, ότι σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας, την μεγαλύτερη % κ.β αύξηση και στα τρία υαλοποιημένα προϊόντα, παρουσίασε το SiO₂.

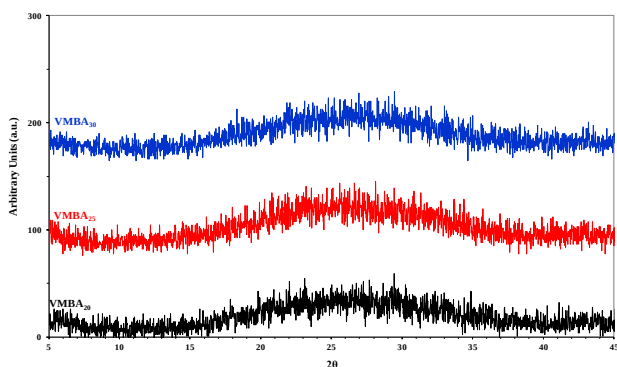
Η ανάλυση της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα για κάθε ένα από τρία διαφορετικά υαλοποιημένα παράγωγα, με τη μέθοδο ICP-MS μετά τη διάλυση, αναφέρεται στον Πίνακα 6 που ακολουθεί. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής, παρατηρούμε ότι και στα τρία (3) διαφορετικά υαλοποιημένα παράγωγα (V_{20}, V_{25}, V_{30}), οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μειώνονται σε σχέση με το αρχικό δείγμα της καθιζάνουσας τέφρας, καθώς και μεταξύ τους σε κάθε περίπτωση που αυξάνεται το ποσοστό του υαλοτρίμματος. Από τα 3 υαλοποιημένα παράγωγα τις μεγαλύτερες μειώσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων παρουσιάζει η περίπτωση του δείγματος V_{30} που αποτελείται από 30 wt% Glass (υαλότριμμα) και 70 wt% BA (καθιζάνουσα τέφρα), ενώ και στα τρία υαλοποιημένα δείγματα ο Hg και το Nb δεν ανιχνεύονται.

Πίνακας 6. Ανάλυση Βαρέων Μετάλλων Υαλοποιημένων Παραγώγων

Ιχνοστοιχεία (mg/Kg) – (20 wt% Glass & 80 wt% BA)								
As	Cd	Hg	Ag	Mo	Ni	Zn	Sb	Ba
8.0	2.5	n.d*	0.6	9.7	98.0	42.5	4.0	3070
Ga	Ge	Co	La	Ce	Cu	Pb	Y	Nb
2.3	0.6	27.5	34.8	64.7	1025	14.8	5.5	n.d*
Ιχνοστοιχεία (mg/Kg) – (25 wt% Glass & 75 wt% BA)								
As	Cd	Hg	Ag	Mo	Ni	Zn	Sb	Ba
7.7	2.3	n.d*	0.5	9.1	89.0	38.2	3.3	2855
Ga	Ge	Co	La	Ce	Cu	Pb	Y	Nb
1.9	0.5	24.8	33.1	59.7	958.3	13.4	5.2	n.d*
Ιχνοστοιχεία (mg/Kg) – (30 wt% Glass & 70 wt% BA)								
As	Cd	Hg	Ag	Mo	Ni	Zn	Sb	Ba
7.3	2.1	n.d*	0.4	8.5	84.5	35.3	3.1	2645
Ga	Ge	Co	La	Ce	Cu	Pb	Y	Nb
1.7	0.4	22.7	29.8	55.3	895.7	11.8	4.8	n.d*

n.d = Not detected

Τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση των τριών διαφορετικών υαλοποιημένων δειγμάτων VMBA₂₀, VMBA₂₅ VMBA₃₀ με περίθλαση ακτίνων X (XRD), απεικονίζονται στο Σχήμα 3 που ακολουθεί :

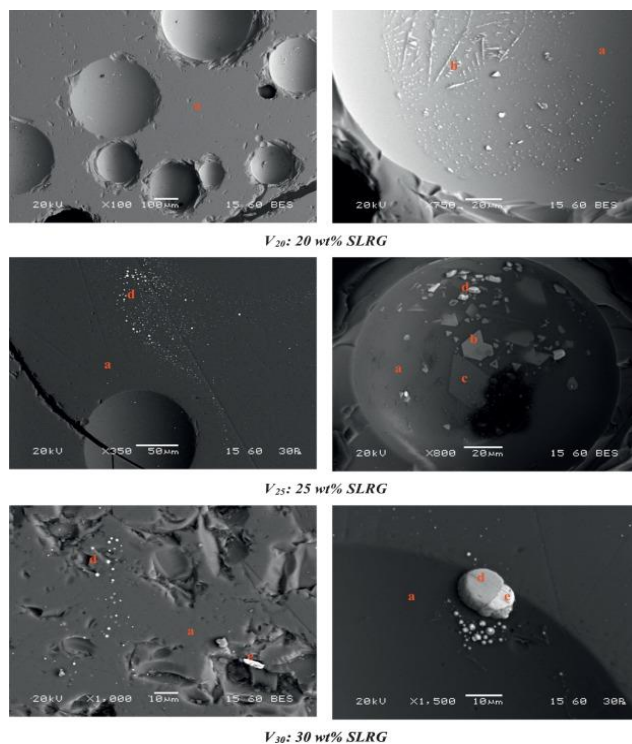


Σχήμα 3. Ορυκτολογική Ανάλυση Υαλοποιημένων Παραγώγων (VMBA₂₀, VMBA₂₅ VMBA₃₀) μέσω Περίθλασης Ακτίνων X (XRD).

Όπως προκύπτει από τα ανωτέρω μοντέλα που ελήφθησαν με ανάλυση XRD, επιβεβαιώθηκε η άμορφη φύση των υαλοποιημένων δειγμάτων, καθώς δεν ανιχνεύθηκε κρυσταλλική φάση σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Η απουσία πυρίμαχων κρυσταλλικών φάσεων από τα τελικά υαλώδη, όπως το κορούνδιο ή το σπινέλιο, τα οποία υπήρχαν στην αρχική MBA, είναι ένας δείκτης της διάλυσης των φάσεων στα παραγόμενα

τήγματα στους 1300 °C καθώς και του γρήγορου ρυθμού ψύξης, που τελικά εμπόδισαν την επανακρυστάλλωσή τους. Θα πρέπει επίσης να παρατηρηθεί ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια (Na_2O , K_2O) σε όλα τα μείγματα, η οποία προέρχεται τόσο από την MBA όσο και από τα υαλώδη ρινίσματα, ενήργησε ως πρόσθετη ροή, η οποία πρωτίστως διευκόλυνε και ενίσχυσε την πλήρη διάλυση των πυρίμαχων φάσεων, οι οποίες με τη σειρά τους κατά τη διάρκεια της ψύξης, κατέστειλαν και τελικά παρεμπόδισαν τα προφίλ κρυσταλλοποίησης τους.

Από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) προέκυψαν μικρογραφίες των τριών διαφορετικών υαλοποιημένων δειγμάτων (V_{20} : 20 wt% SLRG), (V_{25} : 25 wt% SLRG), και (V_{30} : 30 wt% SLRG), οι οποίες εμφανίζονται στην Εικόνα 3 που ακολουθεί :



Εικόνα 3. Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου (SEM) των υαλοειδών προϊόντων (V_{20}, V_{25}, V_{30}). a: Άμορφο γυαλί πλούσιο σε Ca και Na, b: Πυριτικό Ασβέστιο (CaSiO_3), c: Πυριτικό αργιλικό ασβέστιο ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), d: Μεταλλικά σωματίδια FeNi, e: Μεταλλικά σωματίδια Cu.

Παρόλο που η ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δεν ανίχνευσε καμία κρυσταλλική φάση, η παρατήρηση των παραγόμενων γυαλιών υπό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε στιλπνές τομές χρησιμοποιώντας έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, αποκάλυψε την έναρξη σχηματισμού κρυστάλλων (φύτρωση). Σε όλες τις περιπτώσεις, η άμορφη μήτρα παρουσίασε χημική ομοιογένεια και σχηματίστηκε κυρίως από πυρίτιο, ασβέστιο, νάτριο και αργίλιο. Οι παρατηρούμενοι πυρήνες-κόκκοι, πλούσιοι σε ασβέστιο και πυρίτιο, έχουν σχηματιστεί μέσα σε μεγάλους πόρους, που είναι ομοιογενώς διασκορπισμένοι στα δείγματα. Ωστόσο, η αύξηση των κρυστάλλων είναι πολύ φτωχή, ως αποτέλεσμα της ταχείας ψύξης του τήγματος καθώς και της ύπαρξης $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$, που έχουν εμποδίσει περαιτέρω την επανακρυστάλλωση των φάσεων. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκαν σχετικά

μεγάλες φυσαλίδες, εγκλωβισμένες στην υαλώδη μήτρα, οι οποίες θα έπρεπε να αποδίδονται κυρίως στην εξάτμιση χλωριούχου νατρίου (ή θειικού νατρίου), που προέρχεται από την αρχική MBA και σε κάποιο βαθμό στην επακόλουθη παραγωγή ατμών που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια τήξης σε υψηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, η αύξηση του υαλοτρίμματος (SLRG) οδήγησε στη σταδιακή μείωση των φυσαλίδων που παρατηρήθηκαν, τόσο σε μέγεθος, όσο και σε ποσότητα, οδηγώντας έτσι σε ένα πιο ομοιογενές προφίλ με βάση το γυαλί. Οι μεταλλικές φάσεις, που αρχικά παρατηρήθηκαν στην MBA, βρέθηκαν διασκορπισμένες μεταξύ του σώματος του άμορφου πυριτικού άλατος. Πιο συγκεκριμένα, τα μεταλλικά είδη, πλούσια σε Fe, Ni, Cu και Ti, που μπορούν εύκολα να διακριθούν λόγω της χαρακτηριστικής ανάκλασής τους, δεν ενσωματώθηκαν στη γυάλινη μήτρα αλλά παρατηρήθηκαν σε διάφορες πολύπλοκες μορφές σταγόνων (σκληροειδούς μορφής, οβάλ).

Η δοκιμή TCLP που προσομοιώνει την εκροή βαρέων μετάλλων σε περίπτωση διάθεσης αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής μαζί με άλλα αστικά απόβλητα, εφαρμόστηκε στο υαλοποιημένο προϊόν με την μεγαλύτερη κατά βάρος περιεκτικότητα σε καθιζάνουσα τέφρα V₂₀ (20 wt% Glass και 80 wt% BA), που αποτελεί και τη δυσμενέστερη περίπτωση από τα τρία υαλοποιημένα προϊόντα. Τα παραγόμενα υγρά της εκχύλισης, μετά από προκαταρκτική εξέταση, αναλύθηκαν για Cd, Pb, Ba, Cr, As, Zn, Ni, Mo και Cu. Τα αποτελέσματα της προσκληθείσας εκχυλισιμότητας παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 που ακολουθεί:

Πίνακας 7. Αποτελέσματα Εκχυλισιμότητας Υαλοποιημένης Τέφρας (TCLP)

Metals	20 wt% Glass (mg/L)	EPA TCLP Regulatory Limits (mg/L)	EPA Land Disposal Limits (mg/L)
Cd	n.d.	1.0	0.11
Pb	0.02	5.0	0.75
Ba	0.08	100	NRL
Cr	0.01	5.0	0.6
As	n.d	5.0	5.0
Zn	0.09	NRL	4.3
Ni	0.05	NRL	11
Mo	0.04	NRL	NRL
Cu	0.11	NRL	NRL

NRL: No regulatory limits are available
n.d.: Non detected

Όπως προκύπτει από τις τιμές του πίνακα, το υαλοποιημένο προϊόν V₂₀ (20 wt% Glass και 80 wt% BA) παρουσίασε χαμηλές τιμές απόπλυσης μετάλλων, αρκετά κάτω από τα ισχύοντα ανώτατα επιτρεπόμενα όρια της EPA. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας υαλοποίησης, όλα τα βαρέα μέταλλα έχουν παγιδευτεί στην υαλώδη μήτρα, είτε με τη μορφή μεταλλικού συστατικού, είτε ως στερεό διάλυμα με τα αργιλοπυριτικά συστατικά.

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της μελέτης αποδεικνύουν ότι η καθιζάνουσα τέφρα που αποτελεί ένα επικίνδυνο κατάλοιπο της αποτέφρωσης των ΕΑΥΜ, μπορεί να αδρανοποιηθεί με επιτυχία μέσω της υαλοποίησής της με ανακυκλωμένο υαλότριμμα.

Το γεγονός αυτό θα συμβάλει στην περαιτέρω έρευνα πρακτικών και μεθόδων, προκειμένου η υαλοποιημένη καθιζάνουσα τέφρα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια ως εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή δομικών υλικών, στη τσιμεντοβιομηχανία, στη βιομηχανία κεραμικών, στην οδοποιία, κλπ., επιτυγχάνοντας την πλήρη αξιοποίησή της με προφανή οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη (περιορισμό της χρήσης φυσικών πόρων, μικρότερους χώρους διάθεσης, κλπ).

Αξίζει επίσης να αναφερθεί, ότι με την εξεύρεση μεθόδων και τεχνικών αξιοποίησης της υαλοποιημένης καθιζάνουσας τέφρας, παράλληλα θα μπορούσε να αξιοποιηθεί και μέρος του ανακυκλωμένου υαλοτρίμματος το οποίο δεν διαθέτει τις κατάλληλες προδιαγραφές για την επαναχρησιμοποίησή του στην υαλουργία και συνεχώς συσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Aho, M., Silvennoinen, J., (2004). Preventing chlorine deposition on heat transfer surface with aluminon silicon rich biomass residue and additive. *Journal of fuel*, Issue 83, pp. 1299-1305.
- Anastasiadou, K., Christopoulos, K., Mousios, E., Gidarakos, E., (2012). Solidification /stabilization of fly and bottom ash from medical waste incineration facility. *Journal of hazardous materials*, Issue 207-208, pp. 165-170.
- Chang, F.Y., Wey, M.Y., (2006). Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes. *Journal of hazardous materials*, B138, pp. 594-603.
- EN-12457-2, (2003). British Standards Institution. Characterization of Waste, Leaching-Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges, Part 2: One Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 10 l/kg for Materials with Particle Size Below 4 mm (Without or with Size Reduction).
- Kougemitrou, I., Godelitsas, A., Tsaibaris, C., Stathopoulos, V., Papandreou, A., Gamaletsos, P., Economou, G., Papadopoulos, D., (2011). Characterization and management of ash produced in the hospital waste incinerator of Athens, Greece. *Journal of hazardous materials*, 187, 421-432.
- Kuo, H., Shu, S., Wu, C. & Lai, J., (1999). Characteristics of medical waste in Taiwan. *Water, air and soil pollution*, pp. 413-421.
- WHO, (2014). Safe management of wastes from health-care activities 2nd edition, Geneva: World Health Organization.
- Windfeld, E.S., Brooks, M.S.-L., (2015). Medical waste management - A review. *Journal of Environmental Management*, 163, pp. 98-108.
- Zhang, H., He, P.J., Shao, L.M., (2002). Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste management and research*, 20(1), pp. 55-68.
- Zhao, L., Zhang, F.S., Zhang, J., (2008a). Chemical properties of rare earth elements in typical medical waste incinerator ashes in China. *Journal of hazardous materials*, Issue 158, pp. 465-470.
- Zhao, L., Zhang, F.S., Hao, Z.P., Wang, H.L., (2008b). Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in different types of hospital waste incinerator ashes. *Science of the total environment*, 397, pp. 24-30.
- Κομνίτσας, Κ., Σκορδύλης, Α., (2004). Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων: Επικίνδυνα Απόβλητα, Τόμος Α', Πάτρα, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
- Μουστάκας, Κ., (2011). Αεριοποίηση / Υαλοποίηση Αποβλήτων με την Τεχνική του Πλάσματος (Διδακτορική Διατριβή). Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών.
- Συμβούλιο ΕΕ, (2003). Απόφαση 2003/33/ΕΚ για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/ΕΚ.