

## 10. ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

### 10.1 Εισαγωγή

Η ιστορία της σταθεροποίησης/στερεοποίησης επικινδύνων αποβλήτων ξεκινά στην δεκαετία του 1970, αλλά η εφαρμογή της στην επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων είχε ήδη αρχίσει από την δεκαετία του 1950 (Conner and Hoeffner, 1998). Κατά την εικοσαετία 1970 – 1990, η τεχνολογία αυτή γνώρισε αλματώδη πρόοδο, όσον αφορά τα σταθεροποιητικά υλικά, τα απόβλητα στα οποία αυτά χρησιμοποιούνται και τις δοκιμές για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

*Σταθεροποίηση (stabilization)* είναι η διεργασία, η οποία χρησιμοποιεί πρόσθετα υλικά για να μετατρέψει το απόβλητο σε μία νέα μορφή με ελαττωμένη τοξικότητα και ελαχιστοποιημένο ρυθμό εκλύσεως ρύπων. Η νέα μορφή του αποβλήτου έχει βελτιωμένα φυσικά χαρακτηριστικά και ελαττωμένη επιφάνεια μέσω της οποίας λαμβάνει χώραν μεταφορά μάζας των ρύπων. Επιπλέον, τα συστατικά του αποβλήτου μετατρέπονται σε ενώσεις χαμηλότερης διαλυτότητας και τοξικότητας (LaGrega et al., 2001).

*Στερεοποίηση (solidification)* είναι η διεργασία, η οποία χρησιμοποιεί πρόσθετα υλικά για να μετατρέψει το απόβλητο σε μία νέα μορφή με αυξημένη μηχανική αντοχή, ελαττωμένη συμπιεστότητα και ελαττωμένη διαπερατότητα (LaGrega et al., 2001). Συχνά χρησιμοποιείται ο όρος σταθεροποίηση για να εκφράσει και τις δύο ανωτέρω διεργασίες. Το συνδυασμένο αποτέλεσμα της σταθεροποίησης/στερεοποίησης είναι η ακινητοποίηση ρύπων με φυσικούς ή χημικούς μηχανισμούς, ώστε να μην υπάρχουν περιβαλλοντικές εκπομπές. Ο ρυθμός εκλύσεως ρύπων από το σταθεροποιημένο απόβλητο προσδιορίζεται με δοκιμές εκκλύσεως (leaching tests).

Η σταθεροποίηση/στερεοποίηση ευρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία επικινδύνων υγρών, στερεών και ημιστερεών αποβλήτων πριν τη διάθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής, στην εξυγίανση εδαφών, καθώς και στην επεξεργασία μη επικινδύνων αποβλήτων. Η εδαφική διάθεση υγρών και ημιστερεών επικινδύνων αποβλήτων επιτρέπεται μόνον αφού προηγηθεί η απομάκρυνση του ύδατος. Η σταθεροποίηση/στερεοποίηση έχει εφαρμοσθεί με ιδιαίτερη επιτυχία στην εξυγίανση εδαφών περιεχόντων χαμηλές συγκεντρώσεις επικινδύνων αποβλήτων. Στην περίπτωση αυτή, εναλλακτικές τεχνολογίες, όπως η εδαφική διάθεση και καύση συνοδευόμενες από εκσκαφή και μεταφορά είναι ασύμφωρες, λόγω του υψηλού τους κόστους σε σχέση με την σταθεροποίηση.

Παραδείγματα, στα οποία έχει εφαρμοσθεί η σταθεροποίηση – στερεοποίηση για επεξεργασία επικινδύνων αποβλήτων σε περιοχές Superfund (superfund sites) στις ΗΠΑ παρουσιάζονται στον Πίνακα 10-1.

## 10.2 Μηχανισμοί

Η σωστή και επιτυχής εφαρμογή της τεχνολογίας προϋποθέτει κατανόηση των φυσικοχημικών μηχανισμών, που ελέγχουν την αποτελεσματικότητα της σταθεροποίησης – στερεοποίησης. Οι μηχανισμοί αυτοί λαμβάνονται υπ' όψιν για την εξήγηση των πειραματικών δεδομένων, τα οποία παράγονται από την εφαρμογή της τεχνολογίας και περιγράφονται κατωτέρω (LaGrega et al., 2011).

### 10.2.1 Μακροεγκλωβισμός

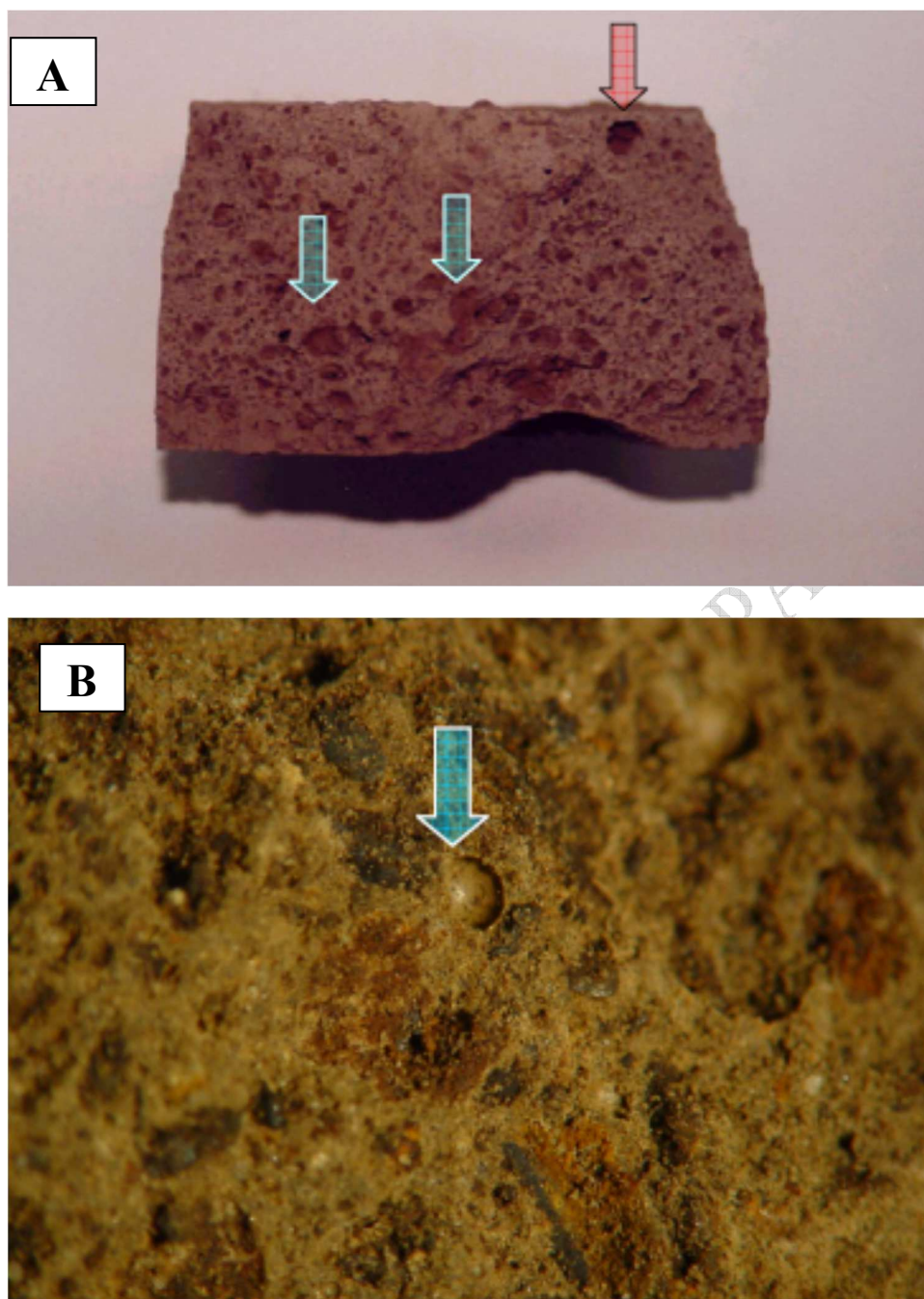
*Μακροεγκλωβισμός (Macroencapsulation)* είναι ο μηχανισμός με τον οποίον τα συστατικά του επικινδύνου αποβλήτου εγκλωβίζονται σε ένα μεγαλύτερων διαστάσεων σταθεροποιητικό (δομικό) υλικό και περιέχονται σε ασυνεχείς πόρους αυτού. Τα συστατικά αυτά απελευθερώνονται κατά την θραύση του σταθεροποιητικού υλικού. Η θραύση δύναται να προέλθει από επαναληπτικούς κύκλους πήξεως/τήξεως, υγράνσεως/ξηράνσεως και φορτίου. Συνεπώς, ρυπαντικές ουσίες, οι οποίες σταθεροποιούνται μόνον με μακροεγκλωβισμό, δεν πρέπει να θεωρούνται μόνιμα σταθεροποιημένες.

Ο βαθμός του μακροεγκλωβισμού εξαρτάται από τον τρόπο και τον βαθμό αναμίξεως (ενέργεια αναμίξεως kW/kg μείγματος). Στο εργαστήριο η ανάμιξη είναι πολύ καλή και η ενέργεια αναμίξεως υψηλή σε σύγκριση με την ανάμιξη στο πεδίο. Έτσι, στο εργαστήριο σταθεροποιούνται με μακροεγκλωβισμό πολλά σε αριθμό, αλλά μικρά σε μέγεθος τεμάχια του αποβλήτου. Στο πεδίο μακροεγκλωβίζονται ολιγότερα αλλά μεγάλα σε μέγεθος τεμάχια του αποβλήτου. Γι' αυτό, οι εργαστηριακές μελέτες πρέπει να διεξάγονται σε συνθήκες που πλησιάζουν, όσο γίνεται περισσότερο, τις συνθήκες πεδίου (LaGrega et al., 2001).

Στο Σχήμα 10-1 παρουσιάζεται μακροεγκλωβισμός ελαιώδους ιλύος σε μικρές σφαιρικές κοιλότητες εντός μήτρας τσιμέντου I-45. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του ποσοστού τσιμέντου στο στερεοποιημένο απόβλητο, δημιουργούνταν περισσότερες, αλλά μικρότερες τέτοιες κοιλότητες (Καραμαλίδης, 2006).

**Πίνακας 10-1. Παραδείγματα εφαρμογής της τεχνολογίας σταθεροποίησης/στερεοποίησης σε κλίμακα πεδίου στις ΗΠΑ (Πηγή: LaGrega et al., 2001)**

Περιοχή Superfund	Ρύπος	Φυσική μορφή	Συνδετικό υλικό	Είδος επεξεργασίας
Independent Nail, SC	Zn, Cr, Cd, Ni	Στερεό/εδάφη	Τσιμέντο Portland, 20%	Διαλείποντος έργου
Midwest US Plating Company	Cu, Cr, Ni	Ιλύς, 16.000 yd <sup>3</sup>	Τσιμέντο Portland, 20%	<i>In-situ</i>
Marathon Steel, Phoenix, AZ	Pb, Cd	Ξηρός χώρος εδαφικής διάθεσης, 150.000 yd <sup>3</sup>	Τσιμέντο Portland και πυριτικά, 7 – 15% τσιμέντο	Διαλείποντος έργου
Northeast refinery	Pb, Cr, As, ελαιώδης ιλύς	Ιλύς, διάφορα, 100.000 yd <sup>3</sup>	Σκόνη ασβεστοκαμίνου (υψηλό περιεχόμενο CaO), 15 – 30%	<i>In-situ</i>
Amoco Wood River	Cd, Cr, Pb, ελαιώδης ιλύς, στερεά	Ιλύς, 90.000.000 γαλόνια	Διαβαθμισμένο πρόσθετο υλικό – πατέντα	Αντιδραστήρας συνεχούς ροής – πατέντα
Pepper Steel and Alloy, Miami, FL	Έδαφος κορεσμένο με έλαιο, Pb (1000 ppm), PCBs (200 ppm), As (1 – 200 ppm)	Εδάφη, 62.000 yd <sup>3</sup> και 5.000 tn επιφανειακά θραύσματα και συντρίμια	Ποζολανικό υλικό και πρόσθετα – πατέντα, προσθήκη 30%	Συνεχής τροφοδοσία – πατέντα
Vickery, OH	Όξινο απόβλητο, PCBs (<500 ppm), διοξίνες	Ιλύς, 235.000 yd <sup>3</sup>	Άσβεστος (15%) και σκόνη ασβεστοκαμίνου (5%)	<i>In-situ</i>



**Σχήμα 10-1. (Α) Στερεοποιημένη ελαιώδης ιλύς με 40% τσιμέντο Ι-45. Ο μακροεγκλωβισμός εντοπίζεται στις κοιλότητες που επισημαίνονται με τα γαλάζια βέλη. Αποκόλληση του αποβλήτου εντοπίζεται στις κοιλότητες που επισημαίνονται με κόκκινο βέλος. (Β) Κενή κοιλότητα σε στερεοποιημένο δείγμα ελαιώδους ιλύος, λόγω αποκόλλησης του αποβλήτου (Πηγή: Καραμαλίδης, 2006).**

### 10.2.2 Μικροεγκλωβισμός

Στον μικροεγκλωβισμό (*microencapsulation*) τα συστατικά του επικινδύνου αποβλήτου εγκλωβίζονται στην κρυσταλλική δομή του σταθεροποιημένου προϊόντος σε μικροσκοπικό επίπεδο. Σε περίπτωση θραύσεως του σταθεροποιημένου αποβλήτου, τα επικίνδυνα συστατικά του παραμένουν εγκλωβισμένα. Είναι όμως δυνατόν να διαφύγουν σε κάποιον βαθμό, αφού δεν είναι χημικώς δεσμευμένα ή τροποποιημένα, με την ελάττωση του μεγέθους των κόκκων του αποβλήτου που συνοδεύεται με αύξηση της επιφανείας που εκτίθεται. Έτσι, εάν το σταθεροποιημένο απόβλητο κονιοποιηθεί, είναι δυνατή η εν μέρει απελευθέρωση των συστατικών του, όπως και στην περίπτωση του μακροεγκλωβισμού (LaGrega et al., 2001). Η σταθεροποίηση στο εργαστήριο οδηγεί σε μικροεγκλωβισμό σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από ό,τι στο πεδίο, λόγω των καλών συνθηκών μίξεως. Το γεγονός αυτό πρέπει να συνεκτιμάται εάν πρόκειται να εφαρμοσθεί η σταθεροποίηση στο πεδίο.

### 10.2.3 Απορρόφηση

Για τις ανάγκες αυτού του κεφαλαίου, *απορρόφηση* (*absorption*) ορίζεται ως η διεργασία απομακρύνσεως υγρών από το απόβλητο, σε αναλογία με την απομάκρυνση ύδατος από σπόγγο. Με την απομάκρυνση των υγρών, βελτιώνονται τα φυσικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου. Εάν ασκηθεί πίεση, το υγρό που απορροφήθηκε δύναται να απελευθερωθεί, γι' αυτό και η απορρόφηση θεωρείται μόνον μία προσωρινή παρέμβαση και δεν αποτελεί μόνιμη λύση (LaGrega et al., 2001).

Τα πλέον συνήθη *απορροφητικά* για την ανωτέρω εφαρμογή είναι: έδαφος, ιπτάμενη τέφρα, σκόνη τσιμεντοκλιβάνου, σκόνη ασβεστοκαμίνου, διάφορα είδη αργίλου, πριονίδια και άχυρο.

### 10.2.4 Προσρόφηση

*Προσρόφηση* είναι η διεργασία, με την οποία τα συστατικά του αποβλήτου συσσωρεύονται και κατακρατούνται στην επιφάνεια του σταθεροποιητικού υλικού. Ανάλογα με το είδος του δεσμού, η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική και χημική. Η φυσική προσρόφηση είναι συνήθως αντιστρεπτή, ενώ η χημική είναι μόνιμη. Σε αντίθεση με τον εγκλωβισμό, η προσρόφηση θεωρείται περισσότερο μόνιμη επεξεργασία των επικινδύνων αποβλήτων.

Παραδείγματα προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην σταθεροποίηση – στερεοποίηση επικινδύνων αποβλήτων είναι διάφορα

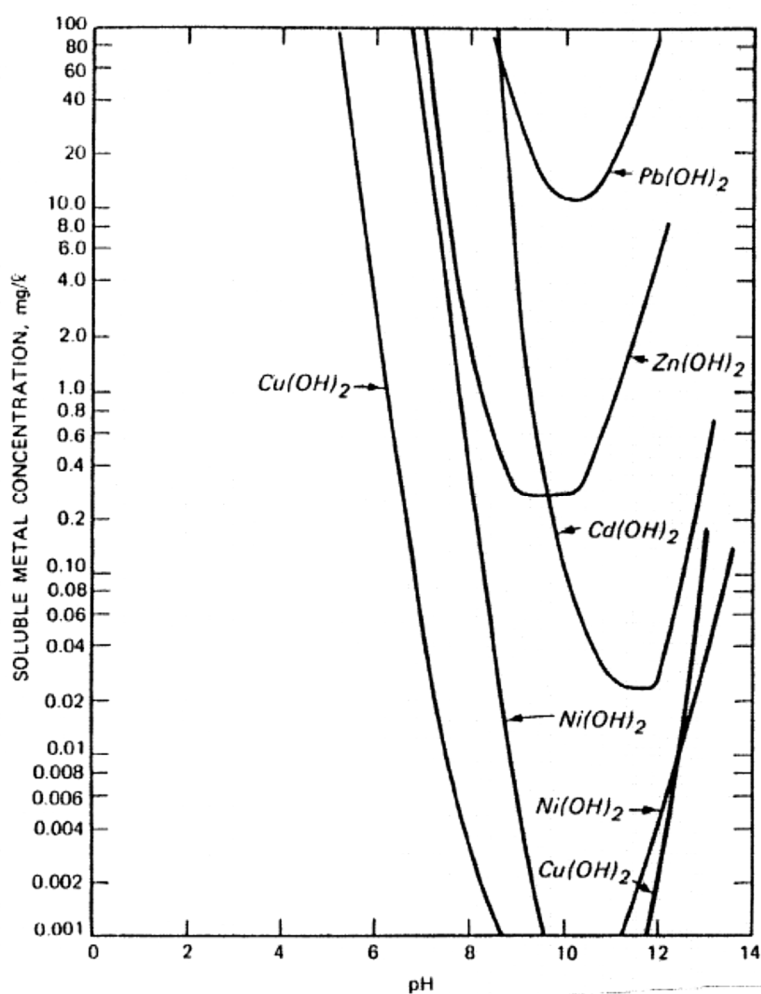
είδη αργίλου, οξείδια μετάλλων, ιπτάμενη τέφρα, χώμα και *οργανική άργιλος (organoclay)* (LaGrega et al., 2001).

## 10.2.5 Καταβύθιση

Προσθήκη διαφόρων ουσιών σε ένα απόβλητο ενδέχεται να καταβυθίσει υδατοδιαλυτά συστατικά του αποβλήτου, μετατρέποντάς τα σε αδιάλυτες φάσεις. Για παράδειγμα, διάφορα μέταλλα δύνανται να καταβυθίζονται ως υδροξείδια, σουλφίδια, πυριτικά, ανθρακικά ή φωσφορικά στερεά.

### 10.2.5.1 Καταβύθιση μετάλλων ως υδροξείδια

Στο Σχήμα 10-2 παρουσιάζονται διαλυτότητες υδροξειδίων διαφόρων μετάλλων ως συνάρτηση του pH. Το σχήμα αυτό (ή παρόμοια) δύναται να χρησιμοποιηθεί ως οδηγός για την βέλτιστη τιμή pH, που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για επεξεργασία ενός συγκεκριμένου αποβλήτου περιέχοντος διάφορα μέταλλα.



Σχήμα 10-2. Θεωρητική διαλυτότητα υδροξειδίων μετάλλων ως συνάρτηση του pH (Πηγή: USEPA, 1986).

Σύμφωνα με το Σχήμα 10-2, πολλά μέταλλα είναι αμφοτερικά, δηλαδή εμφανίζουν αυξημένη διαλυτότητα τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές τιμές pH. Στις περιοχές αυτές, αυξάνει και η εν δυνάμει απελευθέρωση του μετάλλου. Η ελάχιστη συγκέντρωση του μετάλλου προκύπτει με ρύθμιση του pH μεταξύ 9,5 και 11. Όμως, η επιλογή μίας τιμής pH για δύο ή περισσότερα μέταλλα αποτελεί συμβιβασμό, αφού οι τιμές pH για ελάχιστη διαλυτότητα δεν συμπίπτουν. Σε τέτοιες περιπτώσεις, καταβύθιση σε άλλο είδος στερεού (π.χ., σουλφίδια) δύναται να λύσει το πρόβλημα.

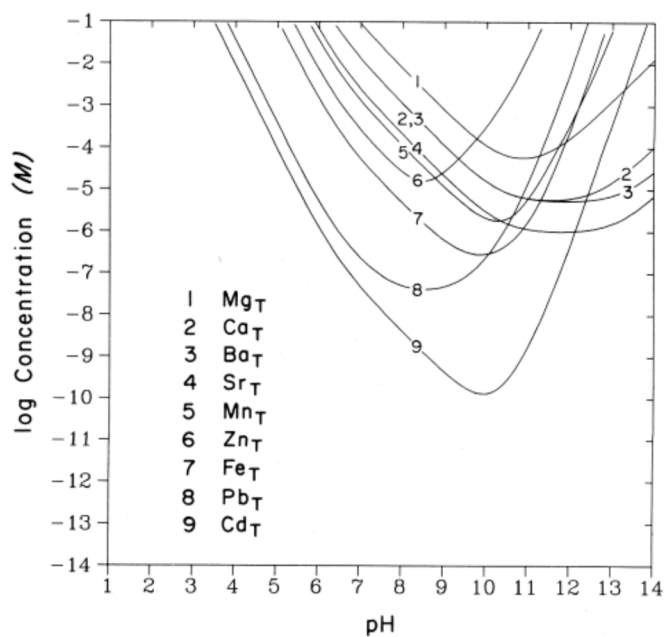
Μία κοινή βάση για την ρύθμιση του pH είναι το υδροξείδιο του νατρίου. Αυτό, όμως, έχει το μειονέκτημα ότι τα προκύπτοντα άλατα του νατρίου έχουν υψηλή διαλυτότητα και καταλήγουν στα εκπλύματα του αποβλήτου. Έτσι, μία καλύτερη επιλογή είναι το υδροξείδιο του ασβεστίου, διότι είναι χαμηλού κόστους και τα προκύπτοντα άλατα είναι λιγότερο διαλυτά.

#### 10.2.5.2 Καταβύθιση μετάλλων ως ανθρακικές ενώσεις

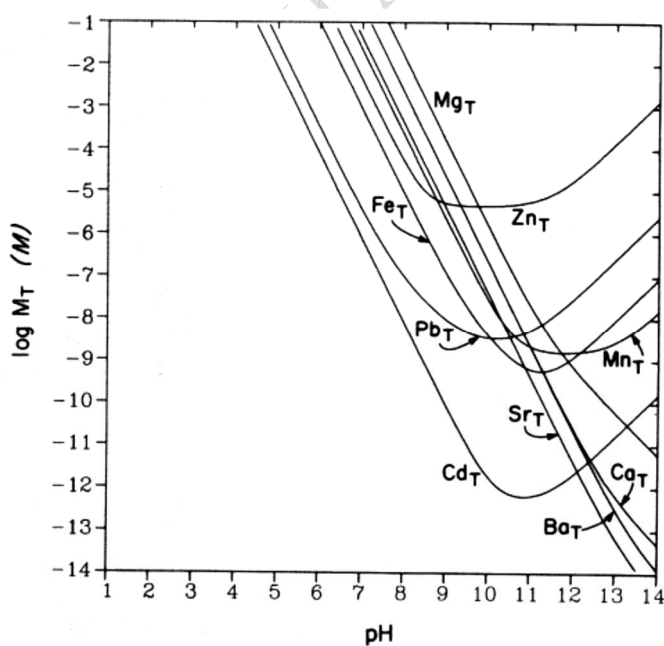
Η παρουσία διοξειδίου του άνθρακος ή ανθρακικών ανιόντων σε ένα σύστημα σταθεροποίησης δύναται να καταβυθίσει κάποια μέταλλα ως ανθρακικές ενώσεις. Η αντίδραση αυτή είναι σημαντική για δισθενή μέταλλα, οι ανθρακικές στερεές φάσεις των οποίων δύναται να είναι σταθερότερες των αντιστοιχών υδροξειδίων. Έχει εφαρμογή σε διάφορα συστήματα σταθεροποίησης/στερεοποίησης, όπως αυτά με τσιμέντο.

Το Σχήμα 10-3 παρουσιάζει την διαλυτότητα ανθρακικών στερεών φάσεων εννέα μετάλλων σε ισορροπία με νερό σε **κλειστό** σύστημα, που περιέχει ολική συγκέντρωση ανθρακικών  $10^{-3}$  M, σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm. Σε ένα τέτοιο σύστημα, οι ανθρακικές φάσεις είναι ασταθείς όταν το pH υπερβεί τις εξής τιμές: 10,6 για το  $MgCO_{3(s)}$ , 14,1 για το  $CaCO_{3(s)}$ , >14 για το  $BaCO_{3(s)}$ , >14 για το  $SrCO_{3(s)}$ , 10,7 για το  $MnCO_{3(s)}$ , 9,1 για τον  $ZnCO_{3(s)}$ , 10,1 για τον  $FeCO_{3(s)}$ , 11,4 για τον  $PbCO_{3(s)}$  και 12,3 για το  $CdCO_{3(s)}$ . Σε τιμές pH μεγαλύτερες των ανωτέρω, η μετατροπή των ανθρακικών στερεών φάσεων σε υδροξείδια είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή (Pankow, 1991).

Το αντίστοιχο διάγραμμα σε ισορροπία με νερό σε **ανοικτό** σύστημα στον αέρα με μερική πίεση  $P_{CO_2}=10^{-3,5}$  atm, σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm παρουσιάζεται στο Σχήμα 10-4 (Pankow, 1991).



Σχήμα 10-3. Διαλυτότητα ανθρακικών στερεών φάσεων μετάλλων σε ισορροπία με νερό σε κλειστό σύστημα, που περιέχει ολική συγκέντρωση ανθρακικών  $10^{-3}$  M, σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$  και πίεση 1 atm (Πηγή: Pankow, 1991).

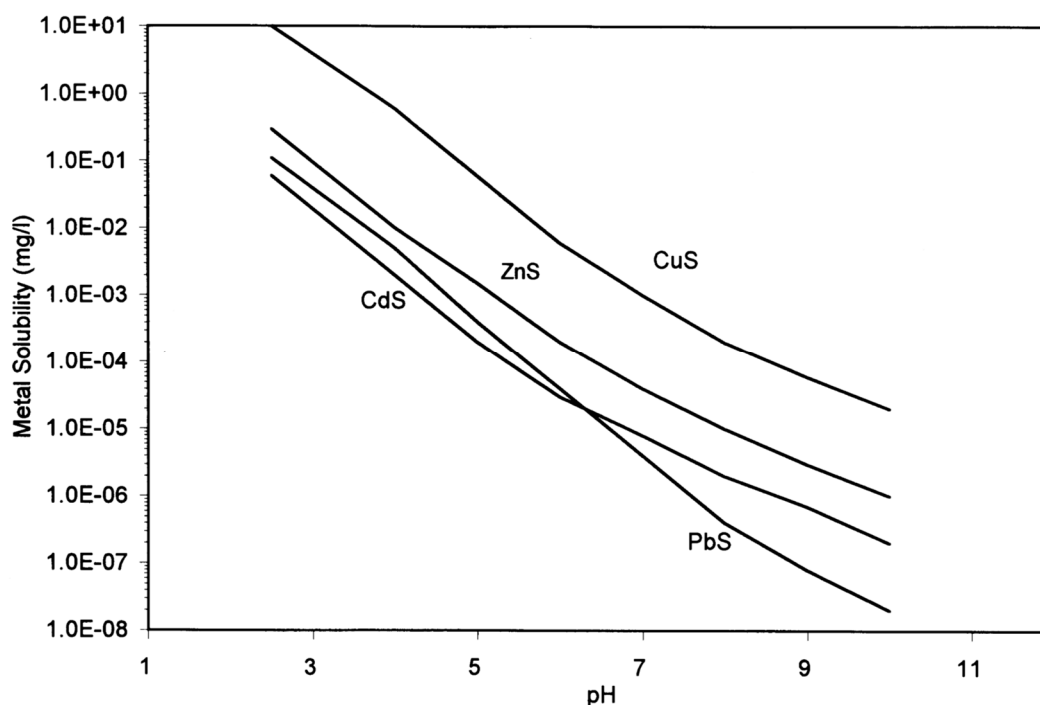


Σχήμα 10-4. Διαλυτότητα ανθρακικών στερεών φάσεων μετάλλων σε ισορροπία με νερό σε ανοικτό σύστημα στον αέρα με μερική πίεση  $P_{\text{CO}_2}=10^{-3,5}$  atm, σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$  και πίεση 1 atm (Πηγή: Pankow, 1991).



### 10.2.5.3 Καταβύθιση μετάλλων ως σουλφίδια

Η καταβύθιση των μετάλλων ως σουλφίδια (θειούχες ενώσεις) αποτελεί εναλλακτική μέθοδο στην καταβύθιση αυτών ως υδροξείδια. Η διαλυτότητα των θειούχων ενώσεων είναι πολύ χαμηλότερη αυτής των αντιστοιχών υδροξειδίων, όπως τεκμαίρεται από την σύγκριση των Σχημάτων 10-2 και 10-5. Το μειονέκτημα των θειούχων μετάλλων είναι ότι οξειδώνονται στα αντίστοιχα θειικά μέταλλα, τα οποία είναι διαλυτά.



**Σχήμα 10-5.** Διαλυτότητα θειούχων μετάλλων ως συνάρτηση του pH (Πηγή Conner and Hoeffner, 1998).

Για την σταθεροποίηση των μετάλλων ως σουλφίδια, χρησιμοποιούνται τριών ειδών πρόσθετα: (1) Ευδιάλυτες ανόργανες θειούχες ενώσεις, (2) δυσδιάλυτες ανόργανες θειούχες ενώσεις και (3) οργανικές θειούχες ενώσεις. Στις ευδιάλυτες ανόργανες ενώσεις περιλαμβάνονται τα παράγωγα του υδροθείου με αλκάλια και αλκαλικές γαίες, όπως το θειούχο νάτριο ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), το όξινο θειούχο νάτριο ( $\text{NaHS}$ ) και το θειούχο ασβέστιο ( $\text{CaO}$ ). Μέριμνα πρέπει να λαμβάνεται ώστε το  $\text{pH} > 8$ , ώστε να παρεμποδίζεται η παραγωγή υδροθείου ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Για καλύτερα αποτελέσματα, η σταθεροποίηση πρέπει να γίνεται πριν την προσθήκη στερεοποιητικών υλικών (Conner, 1990).

Στις δυσδιάλυτες ανόργανες θειούχες ενώσεις περιλαμβάνονται το στοιχειακό θείο (S) και ο δισθενής θειούχος σίδηρος ( $\text{FeS}$ ). Η καταβύθιση

με στοιχειακό θείο απαιτεί την τήξη αυτού και ανάμιξή του με το απόβλητο. Ο δυσθενής θειούχος σίδηρος έχει πολύ μικρή διαλυτότητα και τα παραγόμενα θειούχα ανιόντα αντιδρούν με τα βαρέα μέταλλα του αποβλήτου για τον σχηματισμό των αντιστοίχων σουλφιδίων. Η παρουσία ελευθέρων θειούχων ανιόντων είναι σχεδόν μηδενική και ο σχηματισμός υδροθείου αποτρέπεται (Conner, 1990).

Στις οργανικές θειούχες ενώσεις περιλαμβάνονται τα διθειοκαρβαμιδικά (R-NH-CSS-), η θειουρία (H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>) και τα θειοαμίδια (RCSNH<sub>2</sub>). Τα πρόσθετα αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως στην σταθεροποίηση του υδραργύρου ως HgS, ενός στερεού με εξαιρετικά μικρή διαλυτότητα (Conner, 1990).

### **10.3 Υλικά που χρησιμοποιούνται στην σταθεροποίηση – στερεοποίηση**

Υπάρχει μία πολύ μεγάλη ποικιλία υλικών, που χρησιμοποιούνται στην σταθεροποίηση – στερεοποίηση επικινδύνων αποβλήτων. Πολλά εξ αυτών προστατεύονται από πατέντες. Κατωτέρω παρουσιάζονται μόνον τα υλικά του ελευθέρου εμπορίου. Ο όρος *συνδετικό υλικό (binder)* χρησιμοποιείται για υλικά, τα οποία αυξάνουν την μηχανική αντοχή του σταθεροποιημένου αποβλήτου.

Η αποτελεσματικότητα διαφόρων υλικών για διάφορα είδη αποβλήτου παρουσιάζεται στον Πίνακα 10-2. Η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως σύνθεση του αποβλήτου και δόση του συνδετικού υλικού. Όμως, ο Πίνακας 10-2 αποτελεί ένα βασικό οδηγό για την ανάπτυξη μεθόδων και τον σχεδιασμό πειραμάτων.

#### **10.3.1 Τσιμέντο**

*Τσιμέντα* ονομάζονται οι κονίες, οι οποίες, όταν αναμιχθούν με νερό, μπορούν να πήξουν και να σκληρυνθούν είτε στον αέρα, είτε στο νερό. Πρόκειται για υδραυλικές κονίες, που συνδυάζουν υψηλή υδραυλικότητα και υψηλές αντοχές (Σίδερης, 1999, σελ. 47).

Το τσιμέντο είναι ένα από τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα υλικά στην σταθεροποίηση – στερεοποίηση επικινδύνων αποβλήτων. Το τσιμέντο τύπου *Portland*, που πήρε την ονομασία του λόγω της ομοιότητάς του με ένα πέτρωμα που προέρχεται από την ομώνυμη περιοχή, παράγεται σε ποσότητες μεγαλύτερες των 10<sup>9</sup> τόνων το έτος (Glasser, 1997).

Η παραγωγή του τσιμέντου τύπου *Portland* γίνεται με πύρωση (όπτηση) σε υψηλή θερμοκρασία μίγματος στερεών, που περιέχουν τα οξείδια CaO,

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Οι συνηθέστερες πρώτες ύλες, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τσιμέντου τύπου Portland, είναι ο ασβεστόλιθος (πηγή  $\text{CaO}$ ) και η άργιλος (πηγή των  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Η πύρωση γίνεται σε θερμοκρασία  $1400 - 1450^\circ \text{C}$ , μέχρι να επιτευχθεί κοκκοσύνδεση των υλικών. Το παραγόμενο προϊόν είναι γνωστό ως *clinker*, το οποίο, μετά από λεπτή λειοτριβήση και προσθήκη προσθέτων, γίνεται το τσιμέντο Portland.

Αυτό είναι ένα ετερογενές μίγμα τεσσάρων κυρίως συστατικών με την ακόλουθη σύνθεση, τα οποία αλλάζουν μετά την ενυδάτωσή του:

1. 50 – 70% πυριτικό τριασβέστιο ( $\text{C}_3\text{S} : \text{Ca}_3\text{SiO}_5$ )
2. 20 – 30% πυριτικό διασβέστιο ( $\text{C}_2\text{S} : \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )
3. 5 – 12% αργιλικό τριασβέστιο ( $\text{C}_3\text{A} : \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ )
4. 5 – 12% αργιλο-σιδηρικό τετρασβέστιο ( $\text{C}_4\text{AF} : \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ )
5. ~1,5% μαγνησία ( $\text{MgO}$ )

Τυπική χημική σύνθεση ενός τσιμέντου τύπου Portland σε % w/w είναι η εξής (Σίδερης, 1999, σελ. 58):

- $\text{CaO}$ : 61 – 67%
- $\text{SiO}_2$ : 19 – 23%
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 3 – 7%
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 1,4 – 4%
- $\text{MgO}$ : 0,3 – 3%
- $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ : 0,5 – 1,5%
- $\text{SO}_3$ : 1 – 4%

Πρόσθετα συστατικά, όπως γύψος, προστίθενται (2-5%) για να εξασφαλίσουν μία περίοδο πλαστικότητας, καθυστερώντας 1-2 h τον αρχικό χρόνο για την πήξη του τσιμέντου (Yousuf et al., 1995).

Για την στερεοποίηση ενός αποβλήτου, αυτό αναμιγνύεται με το τσιμέντο και προστίθεται ύδωρ, σε περίπτωση που η υγρασία του αποβλήτου δεν επαρκεί για τις αντιδράσεις σκλήρυνσης. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αμιγώς φυσικοχημικές. Κατά την σκλήρυνση, τα ένυδρα των φάσεων του τσιμέντου παρουσιάζουν κατά μεγάλο μέρος κολλοειδή δομή, η οποία με την πάροδο του χρόνου μετατρέπεται σε

**Πίνακας 10-2. Αποτελεσματικότητα διαφόρων συνδετικών υλικών για σταθεροποίηση/στερεοποίηση διαφόρων ειδών αποβλήτων (Πηγή: LaGrega et al., 2001).**

Συστατικά αποβλήτου	Τσιμέντο	Ποζολάνες	Θερμοπλαστικά υλικά	Οργανικά πολυμερή
Μη πολικές οργανικές ενώσεις: έλαια και λίπη, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες, PCBs	Μπορεί να παρεμποδίσουν την πήξη. Ελαττώνουν την αντοχή σε μακροχρόνια βάση. Εκπομπή πτητικών κατά την ανάμειξη. Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα κάτω από κάποιες συνθήκες.	Μπορεί να παρεμποδίσουν την πήξη. Ελαττώνουν την αντοχή σε μακροχρόνια βάση. Εκπομπή πτητικών κατά την ανάμειξη. Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα κάτω από κάποιες συνθήκες.	Πιθανή εξάτμιση οργανικών κατά την θέρμανση. Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα κάτω από κάποιες συνθήκες.	Μπορεί να παρεμποδίσουν την πήξη. Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα κάτω από κάποιες συνθήκες.
Πολικές οργανικές ενώσεις: αλκοόλες, φαινόλες, οργανικά οξέα, γλυκόλες	Η φαινόλη καθυστερεί σημαντικά την πήξη και ελαττώνει βραχυπρόθεσμα την αντοχή.	Η φαινόλη καθυστερεί σημαντικά την πήξη και ελαττώνει βραχυπρόθεσμα την αντοχή. Οι αλκοόλες μπορεί να καθυστερούν την πήξη. Ελαττώνουν την αντοχή σε μακροχρόνια βάση.	Πιθανή εξάτμιση οργανικών κατά την θέρμανση.	Ασήμαντη επίδραση στην πήξη.

Οξέα: υδροχλωρικό, υδροφθορικό	Ασήμαντη επίδραση στην πήξη. Το τσιμέντο εξουδετερώνει τα οξέα. Τσιμέντα Portland τύπου II και IV επιδεικνύουν καλύτερη αντοχή, συγκριτικά με τον τύπο I. Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα.	Ασήμαντη επίδραση στην πήξη. Συμβατά, οι ποζολάνες εξουδετερώνουν τα οξέα. Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα.	Μπορεί να εξουδετερωθούν πριν την εφαρμογή.	Μπορεί να εξουδετερωθούν πριν την εφαρμογή. Πολυμερή ουρίας-φορμαλδεΐδης απεδείχθησαν αποτελεσματικά.
Οξειδωτικά: υποχλωριώδες νάτριο, υπερμαγγανικό κάλιο, νιτρικό οξύ, διχρωμικό κάλιο	Συμβατά	Συμβατά	Μπορεί να προκαλέσουν αστοχία του υλικού, φωτιά.	Μπορεί να προκαλέσουν αστοχία του υλικού, φωτιά.
Άλατα: θειικά, αλογονούχα, νιτρικά, κυανιούχα	Αυξάνουν τον χρόνο πήξεως. Ελαττώνουν την αντοχή. Τα θειικά μπορεί να καθυστερήσουν την πήξη και να προκαλέσουν θρυμματισμό, εκτός αν χρησιμοποιείται	Τα αλογονούχα εκπλύνονται εύκολα και καθυστερούν την πήξη. Τα θειικά μπορεί να επιβραδύνουν ή να επιταχύνουν άλλες αντιδράσεις.	Τα θειικά και τα αλογονούχα μπορεί να αφυδατωθούν και επανυδατωθούν, προκαλώντας διάσπαση.	Συμβατά

	ειδικό τσιμέντο. Τα θειικά επιταχύνουν άλλες αντιδράσεις.			
Βαρέα μέταλλα: Pb, Cr, Cd, As, Hg	Συμβατά. Μπορεί να αυξήσουν τον χρόνο πήξεως. Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα κάτω από κάποιες συνθήκες.	Συμβατά, αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα για κάποια μέταλλα (Pb, Cr, Cd).	Συμβατά, αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα για κάποια μέταλλα (Cu, Cr, As).	Συμβατά, αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα για το As.
Ραδιενεργά υλικά	Συμβατά	Συμβατά	Συμβατά	Συμβατά

μικροκρυσταλλική πολύ υψηλής αντοχής. Εντός αυτών των κρυστάλλων παγιδεύεται το απόβλητο (LaGrega et al., 2001).

Η σταθεροποίηση, που χρησιμοποιεί ως κύριο υλικό το τσιμέντο, ενδείκνυται κυρίως για ανόργανα απόβλητα, όπως αυτά τα οποία περιέχουν βαρέα μέταλλα. Λόγω του υψηλού pH του τσιμέντου, τα μέταλλα συγκρατούνται στο στερεοποιηθέν μίγμα του τσιμέντου ως υδροξείδια ή ανθρακικά άλατα. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι τα μέταλλα Pb, Cu, Zn, Sn και Cd σταθεροποιούνται με σχηματισμό ενώσεων πολύ χαμηλής διαλυτότητας, ενώ ο Hg σταθεροποιείται με μικροεγκλωβισμό.

Σε αντίθεση, οι οργανικοί ρύποι συνήθως παρεμποδίζουν την σκλήρυνση του τσιμέντου, ελαττώνουν την μηχανική του αντοχή και δεν σταθεροποιούνται εύκολα. Ενδέχεται, επίσης, να παρεμποδίσουν τον σχηματισμό κρυστάλλων υψηλής αντοχής και να σχηματίσουν άμορφα τελικά προϊόντα σκληρύνσεως. Είναι, όμως, δυνατόν να προστεθούν διάφορα πρόσθετα, τα οποία ελαττώνουν την παρεμπόδιση των οργανικών στην ενυδάτωση – σκλήρυνση του τσιμέντου. Στα πρόσθετα αυτά συμπεριλαμβάνονται φυσική άργιλος, οργανική άργιλος και πυριτικό νάτριο (διαλυτό).

Η σταθεροποίηση με τσιμέντο απεδείχθη ιδιαίτερα επιτυχής για ανόργανα απόβλητα, όπως ιλύες από τις βιομηχανίες επιμεταλλώσεως. Βεβαίως, οι διαθέσιμες τεχνολογίες επεξεργασίας για τέτοια απόβλητα είναι περιορισμένες. Για παράδειγμα, δεν είναι δυνατή η βιολογική επεξεργασία και η καύση. Επιπλέον, οι φυσικοχημικοί μηχανισμοί της προσροφήσεως και καταβυθίσεως είναι πολύ κατανοητοί.

Τα πλεονεκτήματα της χρήσεως του τσιμέντου στην σταθεροποίηση επικινδύνων αποβλήτων έχουν ως εξής:

- Η τεχνολογία του τσιμέντου είναι πολύ γνωστή και έχει συσσωρευθεί σημαντική εμπειρία στην χρήση αυτού.
- Το τσιμέντο είναι υλικό ευρύτατα χρησιμοποιούμενο στις κατασκευές, με χαμηλό κόστος. Τα εργαλεία και το προσωπικό για την χρήση του τσιμέντου είναι εύκολα διαθέσιμα.
- Δεν απαιτείται ξήρανση του αποβλήτου, διότι απαιτείται η προσθήκη ύδατος για τις αντιδράσεις ενυδατώσεως – σκληρύνσεως. Η προσθήκη ύδατος πρέπει να είναι επαρκής, ώστε να παραχθεί μίγμα δυνάμενο να αντληθεί.
- Η αλκαλικότητα του τσιμέντου δύναται να εξουδετερώσει όξινα απόβλητα.

Το κύριο μειονέκτημα του τσιμέντου είναι η ευαισθησία του σε οργανικά απόβλητα, τα οποία παρεμποδίζουν την ενυδάτωση και σκλήρυνσή του.

### 10.3.1.1 Ενυδάτωση τσιμέντου τύπου Portland

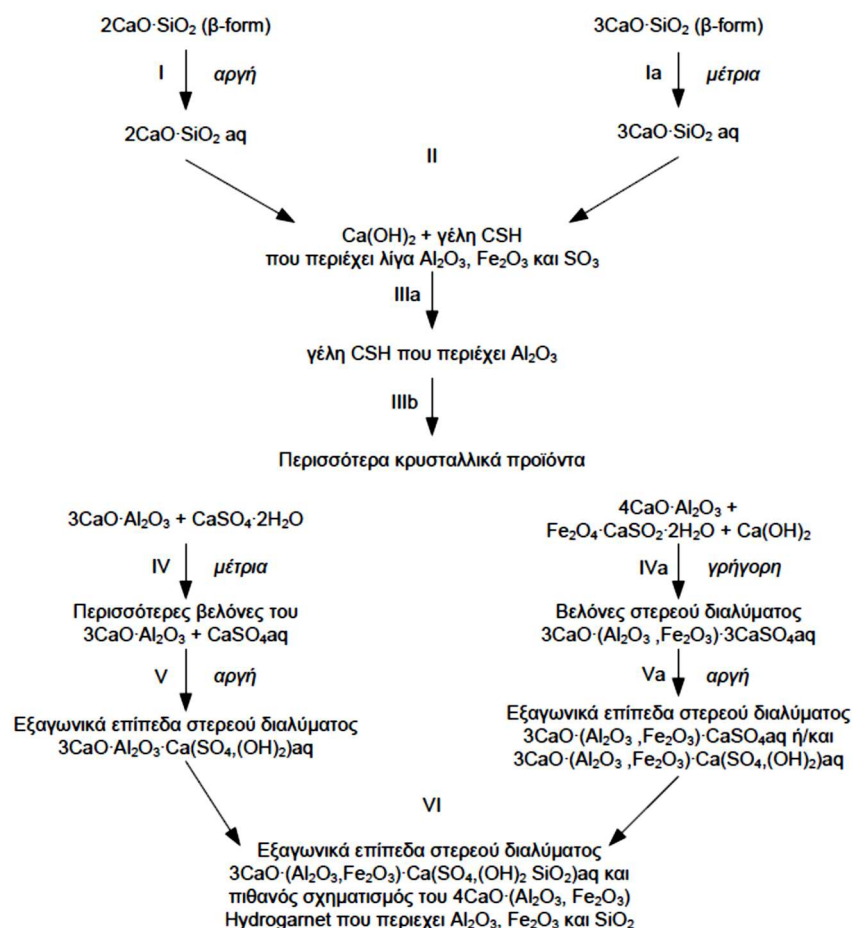
Η περιγραφή αυτού του υποκεφαλαίου στηρίζεται κυρίως στην βιβλιογραφική ανασκόπηση της διδακτορικής διατριβής του Καραμαλίδη (2006). Ο όρος *ενυδάτωση* του τσιμέντου αναφέρεται στον μετασχηματισμό των φάσεων του τσιμέντου (π.χ.  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_2(A,F)$ ) σε ένυδρες φάσεις, μετά την ανάμιξή του με το νερό. Στον ανωτέρω συμβολισμό, ισχύει:  $C=CaO$ ,  $S=SiO_2$ ,  $H=H_2O$ ,  $A=Al_2O_3$  και  $F=Fe_2O_3$ . Καλύπτει το χρονικό διάστημα από την ανάμιξή του με το νερό ως την χρονική στιγμή, που εμφανίζεται η μέγιστη μηχανική αντοχή του τσιμέντου και περιλαμβάνει δύο χρονικά στάδια, την *πήξη* και την *σκλήρυνσή* του (Σίδερης, 1999, σελ. 61). Ο όρος *πήξη* αναφέρεται στο χρονικό διάστημα που χρειάζεται ο τσιμεντοπολτός από την στιγμή που χάνει την πλαστικότητά του, δηλαδή δεν είναι πια εύπλαστος, μέχρι την στιγμή που αποκτά κάποια στερεότητα. Ενώ, ο όρος *σκλήρυνση* αναφέρεται στο χρονικό στάδιο που ακολουθεί την *πήξη*, κατά το οποίο ο τσιμεντοπολτός μεταβάλλεται σε λίθωμα με αυξημένη μηχανική αντοχή και αποκτά την τελική του μορφή. Συνοπτικά, οι κυριότερες χημικές αντιδράσεις ενυδατώσεως έχουν ως εξής (LaGrega et al., 2001):



Η ταχύτερη αντίδραση είναι:





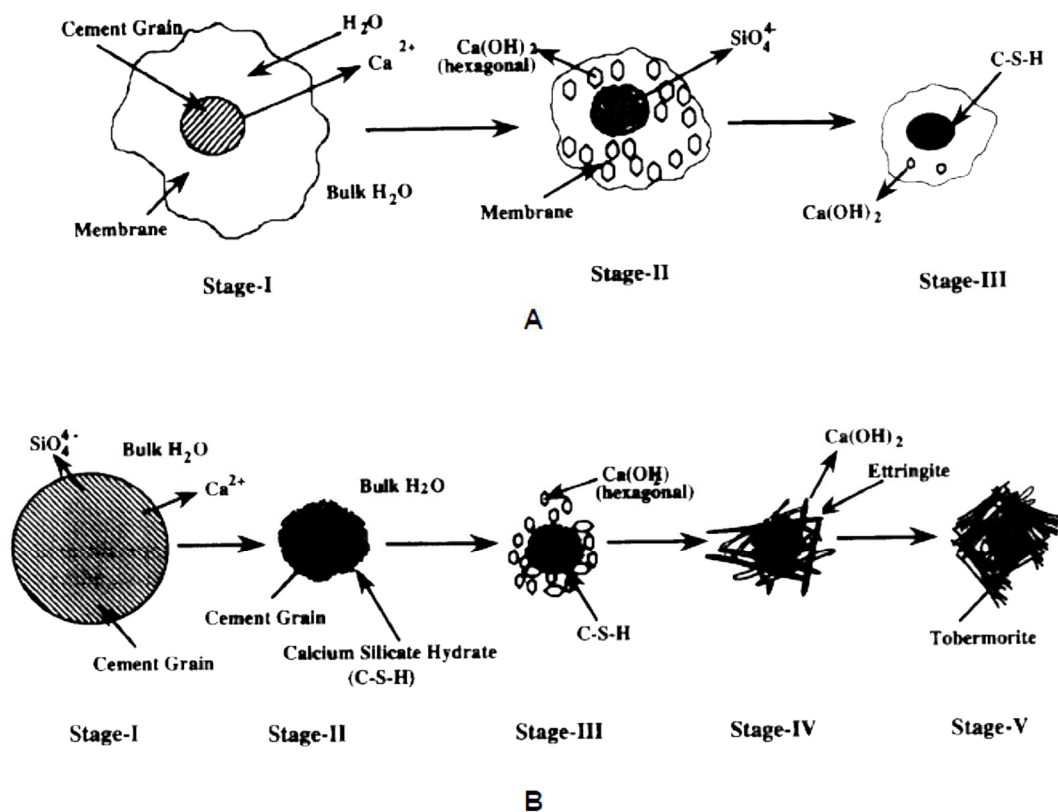


**Σχήμα 10-6. Αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland (Hydrogarnet:  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ή/και  $\text{C}_3\text{FH}_6$ )** (Πηγή: LaGrega et al., 2001 και Καραμαλίδης, 2006).

Η τελευταία αντίδραση ευθύνεται για την αρχική σκλήρυνση του τσιμέντου, η οποία ολοκληρώνεται με τις δύο πρώτες αντιδράσεις και άλλες περισσότερες πολύπλοκες (Σχήμα 10-6) (LaGrega et al., 2001).

Η πολυπλοκότητα των χημικών αντιδράσεων οφείλεται στην πολυσύνθετη φύση του clinker, στην κινητική των αντιδράσεων και στην δύσκολα προσδιοριζόμενη φύση του τελικού προϊόντος (Glasser, 1997).

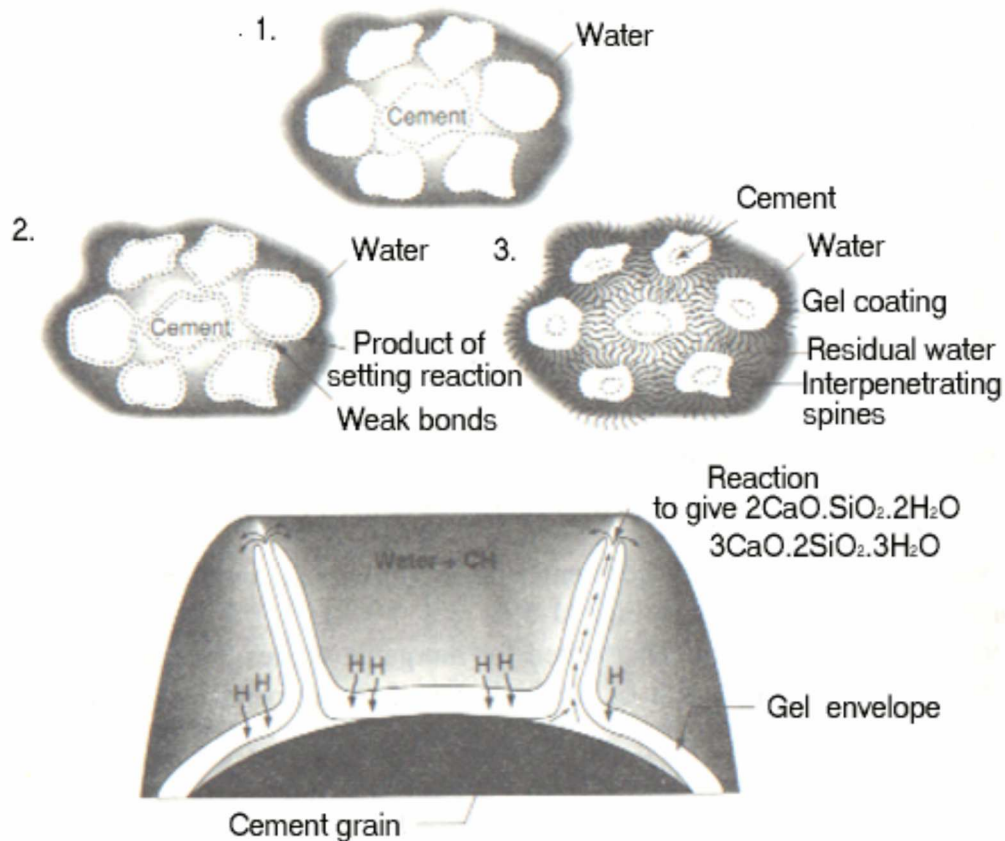
Για την εξήγηση της ενυδάτωσης και μετέπειτα σκλήρυνσης του τσιμέντου, έχουν προταθεί δύο μοντέλα: (1) της κρυστάλλωσης των ένυδρων φάσεων και (2) των κολλοειδών, το οποίο υποστηρίζει ότι η σκλήρυνση οφείλεται στην κολλοειδή κατανομή και τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των κολλοειδών ένυδρων (Yousuf et al., 1995) (Σχήμα 10-7).



**Σχήμα 10-7. Ενυδάτωση τσιμέντου Portland. (Α) Μοντέλο των κολλοειδών. (Β) Μοντέλο κρυστάλλωσης (Πηγή: Yousuf et al., 1995).**

Γενικά, η ενυδάτωση ενός κόκκου του τσιμέντου μπορεί να περιγραφεί με τα ακόλουθα στάδια (Σίδηρης, 1999, σελ. 65), τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 10-8:

1. Σχηματισμός ενός υμενίου από γέλη στην επιφάνεια του κόκκου. Η γέλη αποτελείται, κυρίως, από CSH και CAH, επίσης μέσα στην μάζα της μπορεί να υπάρχει  $\text{Ca(OH)}_2$ . Οι φάσεις  $\text{C}_2\text{S}$  και  $\text{C}_3\text{S}$  της προσδίδουν υψηλή αντοχή.
2. Διείσδυση του νερού, μέσω του υμενίου, μέχρι την επιφάνεια του κόκκου που δεν έχει ακόμη ενυδατωθεί.
3. Ένα μέρος των CSH παραμένει στη θέση που σχηματίστηκε, ενώ το υπόλοιπο, διαμέσου των πόρων της γέλης, φθάνει στην επιφάνειά της και επικάθεται.

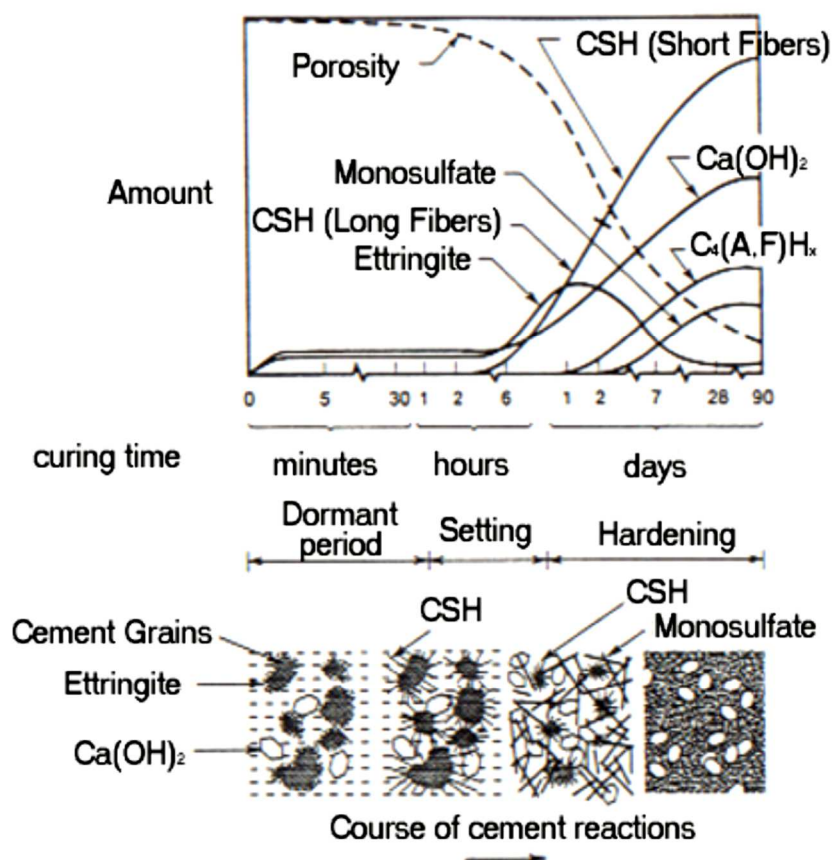


**Σχήμα 10-8. Ενυδάτωση του τσιμέντου** (Πηγή: LaGrega et al., 2001).

Η πήξη οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό ενός κρυσταλλικού πλέγματος από ένυδρες φάσεις των αργιλικών ενώσεων του τσιμέντου και από κρυστάλλους του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Η προσθήκη της γύψου στο clinker επιβραδύνει την αρχική σκλήρυνση του τσιμέντου αρκετές ώρες και επιτρέπει την ύπαρξη μίας περιόδου πλαστικότητας (Yousuf et al., 1995).

Η δράση της, ως ρυθμιστικό πήξης, επιτυγχάνεται με τον σχηματισμό ενός υμενίου από ένυδρο τριθειαργιλικό τριασβέστιο στην επιφάνεια των κόκκων που περιέχουν  $\text{C}_3\text{A}$  ή  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ . Αυτό το υμένιο εμποδίζει την περαιτέρω ενυδάτωση των αργιλικών φάσεων. Επιπλέον, η γύψος έχει ευνοϊκή επίδραση στην αντοχή των φάσεων  $\text{C}_3\text{S}$  και  $\text{C}_2\text{S}$ . Το  $\text{C}_3\text{A}$  αντιδρά με την γύψο αμέσως μετά την ανάμιξη του τσιμέντου με το νερό και σχηματίζει ένυδρο τριθειαργιλικό τριασβέστιο (ετριγγίτης) ή βάκιλλος του τσιμέντου ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ). Ο ετριγγίτης περιέχει 32 μόρια ύδατος και συνεπώς προκαλεί μεγάλη διογκωση. Όταν μειωθεί το  $\text{CaSO}_4$  στον τσιμεντοπολτό και δεν επαρκεί για τον σχηματισμό ετριγγίτη, σχηματίζεται μονοθειαργιλικό τριασβέστιο που περιέχει 12 μόρια νερού και άρα διογκώνεται λιγότερο. Γενικά, η προστιθέμενη γύψος πρέπει να καταναλώνεται στις πρώτες 24 ώρες μετά την ανάμιξη (Σίδηρης, 1999, σελ. 63-64). Στο Σχήμα 10-9 παρουσιάζεται η αυξομείωση των προϊόντων

που προκύπτουν από την ενυδάτωση του τσιμέντου, συναρτήσει του χρόνου.



Legend:

CSH = Calcium Silicate Hydrate

$\text{C}_4(\text{A,F})\text{H}_x$  = Ferrite Solid Solution

**Σχήμα 10-9.** Προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου συναρτήσει του χρόνου (Πηγή: Means et al., 1995).

Στην πράξη, η προσθήκη ύδατος για την ανάμιξη του τσιμέντου προκύπτει από τον λόγο νερό/τσιμέντο=0,4 – 0,75. Η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη της θεωρητικής (νερό/τσιμέντο=0,25) (Σίδερης, 1999, σελ. 63, 66) και οδηγεί σε αύξηση της ρευστότητας, του πορώδους και της διαπερατότητας του σταθεροποιημένου προϊόντος. Σε κάθε περίπτωση, η προσθήκη ύδατος γίνεται με βάση την επιθυμητή ρευστότητα και πλαστικότητα της πάστας του τσιμέντου.

Σε συστήματα που περιέχουν τσιμέντο και απόβλητα, αλλαγές που συμβαίνουν στην μικρο-δομή του τσιμέντου δύνανται να επηρεάσουν τις φυσικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες των σταθεροποιημένων δοκιμίων. Τέτοιες αλλαγές συμβαίνουν, καθώς το απόβλητο «γηράσκει»

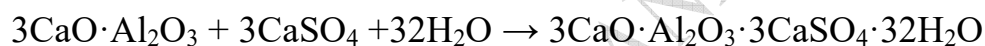
λόγω της αντιδράσεώς του με το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας (ενανθράκωση) και επηρεάζουν τον μηχανισμό απελευθέρωσης των ρύπων στο περιβάλλον.

Σε στερεοποιημένα προϊόντα τσιμέντου, τα οποία ενανθρακώθηκαν, παρατηρήθηκε υψηλή συγκέντρωση CaCO<sub>3(s)</sub>, υψηλότερη μηχανική αντοχή και σημαντική μείωση της εκπλυσιμότητας μετάλλων, συγκριτικά

με τα αντίστοιχα δείγματα που ωρίμασαν με απουσία CO<sub>2</sub>, σε περιβάλλον N<sub>2</sub> (Lange et al., 1997). Η ελάττωση της εκπλυσιμότητας των μετάλλων πιθανώς οφείλεται στον σχηματισμό μικροκρυστάλλων CaCO<sub>3(s)</sub>, οι οποίοι ελαττώνουν το πορώδες της εξωτερικής ζώνης του στερεοποιημένου δοκιμίου (Moranville et al., 2004).

### 10.3.1.2 Σχηματισμός του ετριγγίτη

Ο ετριγγίτης (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O) παρουσιάζεται ως ένυδρη φάση του τσιμέντου Portland και σχηματίζεται κατά το πρώτο στάδιο της ενυδάτωσης, κατά το οποίο η αργιλική φάση αντιδρά με το νερό παρουσία θεικού ασβεστίου:

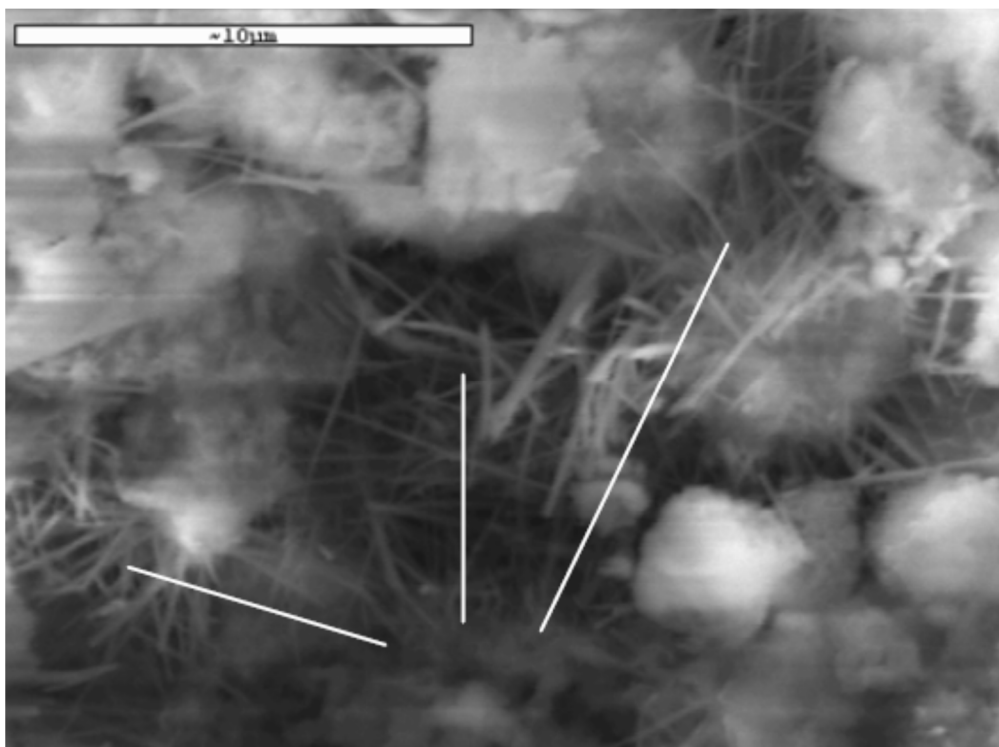


Ο ετριγγίτης αυτός τείνει να σχηματίζει πρισματικούς κρυστάλλους κοντά στις αργιλικές επιφάνειες, αλλά και μακριά από αυτές. Η συγκέντρωσή του αυξάνει μέχρι το μέγιστο κατά την πρώτη ημέρα της ενυδάτωσης του τσιμέντου, ενώ μετά αρχίζει να αποσυντίθεται, και σε μερικές περιπτώσεις να εξαφανίζεται (Cougar et al., 1996).

Ο ετριγγίτης, όπως και οι άλλες φάσεις AFt, σχηματίζουν εξαγωνικούς πρισματικούς ή βελονοειδείς κρυστάλλους (Cougar et al., 1996). Μία φωτογραφία τέτοιων κρυστάλλων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάζεται στο Σχήμα 10-10.

### 10.3.1.3 Ακίνητοποίηση ιόντων αποβλήτων

Η δομή του ετριγγίτη επιτρέπει την υποκατάσταση των δικών του ιόντων με ιόντα άλλης προέλευσης, όπως από απόβλητα στερεοποιημένα με τσιμέντο. Τα ιόντα του ετριγγίτη που είναι διαθέσιμα για υποκατάσταση είναι τα Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και OH<sup>-</sup>. Έτσι, στις θέσεις του ασβεστίου δεσμεύονται δισθενή μέταλλα, στις θέσεις του Al<sup>3+</sup> κυρίως τρισθενή και λιγότερο τετρασθενή μέταλλα και στις θέσεις των θεικών δεσμεύονται ανιόντα και οξυανιόντα (Cougar et al., 1996 και Barnett., 2001).



**Σχήμα 10-10. Βελονοειδής στερεά φάση ετριγγίτη, που βρέθηκε σε στερεοποιημένο δείγμα ελαιώδους ιλύος με προσθήκη 50% τσιμέντου Π-45, με την χρήση SEM-EDS (Πηγή: Karamalidis et al., 2008).**

Οι καταγεγραμμένες υποκαταστάσεις έχουν ως εξής (Cougar et al., 1996):

- $\text{Ca}^{2+}$  από:  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$
- $\text{Al}^{3+}$  από:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$
- $\text{SO}_4^{2-}$  από:  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^-$

#### 10.3.1.4 Ενανθράκωση τσιμέντου

*Ενανθράκωση (carbonation)* είναι η αντίδραση του τσιμέντου με το διοξείδιο του άνθρακος. Η ενανθράκωση καταλήγει στην δημιουργία ενός προστατευτικού δακτυλίου ή καλύμματος γύρω από τους κόκκους των επεξεργασμένων αποβλήτων με τσιμέντο (Bertos et al., 2004). Οι κύριες αντιδράσεις στα ενυδατωμένα τσιμέντα περιλαμβάνουν την μετατροπή της γέλης CSH ( $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), του πορτλαντίτη ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), του ετριγγίτη ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) και των μονοθεικών (AFm,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) σε ανθρακικό ασβέστιο, γύψο ( $\text{CaSO}_4$ ) και μια συλλογή από αργιλικά και πυριτικά οξυ-υδροξείδια. Σημαντική

ποσότητα ύδατος απελευθερώνεται ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων αυτών. Η αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακος με το τσιμέντο Portland

αναγκάζει τον πορτλαντίτη και άλλες φάσεις του ενυδατωμένου τσιμέντου να απελευθερώσουν το νερό της ενυδάτωσης με παράλληλη παραγωγή ανθρακικού ασβεστίου. Εφόσον στο δίκτυο των πόρων υπάρχει χώρος για την κατακρήμνιση τέτοιων δευτερογενών στερεών, μειώνεται το μέγεθος των πόρων και της διαπερατότητας του σκυροδέματος. Άρα, προκύπτουν επιθυμητές ιδιότητες για την ακινητοποίηση ρύπων του αποβλήτου, αφού η ενανθράκωση μεταβάλλει την μικροδομή του ενυδατωμένου τσιμέντου και μειώνει την εν δυνάμει εκπλυσιμότητα των ακινητοποιημένων ρύπων. Ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων ανθρακικού ασβεστίου δύναται να μειώσει την εκπλυσιμότητα ορισμένων ιόντων, αφού αυξάνει την ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος, άρα και την αντίσταση στην μείωση του pH.

Μετά την ενανθράκωση, παρατηρήθηκε μειωμένη εκπλυσιμότητα κάποιων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων από τσιμέντο, αλλά και αυξημένη εκπλυσιμότητα νιτρικών με απιονισμένο νερό, και νιτρικών, κοβαλτίου, καδμίου και μολύβδου με υδατικό διάλυμα οξικού οξέος (Venhuis et al., 2001). Για τον λόγον αυτόν, η επίδραση της ενανθράκωσης στην ακινητοποίηση των ρύπων θα πρέπει να ελέγχεται.

Ένα θετικό αποτέλεσμα της ενανθράκωσης είναι η αύξηση της μηχανικής αντοχής του ενυδατωμένου τσιμέντου. Δείγματα στερεοποιημένων αποβλήτων, τα οποία υποβλήθηκαν σε 100% ατμόσφαιρα CO<sub>2</sub>, παρουσίασαν μέχρι και 45% μεγαλύτερη μηχανική αντοχή συγκριτικά με αυτά που υποβλήθηκαν σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Αυτά τα συστήματα βρέθηκε να αντέχουν σε φορτίο θλίψης μέχρι 7,9 MPa (Bertos et al., 2004).

#### 10.3.1.5 Προσβολή θεικών

Ο όρος *προσβολή θεικών* (*sulfate attack*) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ των θεικών ιόντων και των συστατικών του ενυδατωμένου τσιμέντου και της υγρασίας. Όπως συμβαίνει και με άλλα χημικά αντιδραστήρια, κυρίως οργανικές ενώσεις (φαινόλες, αλκοόλες, οργανικά οξέα, νιτρικές και κυανιούχες ενώσεις) αλλά και ανόργανα οξέα και βάσεις, τα θειικά είναι καταστροφικά για την μηχανική αντοχή του τσιμέντου.

Υπάρχουν δύο μηχανισμοί για την εξήγηση του φαινομένου: ο σχηματισμός γύψου και ο σχηματισμός ετριγγίτη (Skanly et al., 2002). Στην πρώτη περίπτωση, ο σχηματισμός γύψου επιτυγχάνεται από την παρουσία Ca<sup>2+</sup> και όταν η συγκέντρωση των θεικών στο ενυδατωμένο τσιμέντο ξεπεράσει τα 3000 ppm. Ο σχηματισμός του έχει κυρίως δευτερογενείς επιπτώσεις στο τσιμεντολίθωμα, προκαλώντας φαινόμενα που σχετίζονται με τα θειικά, όπως ο σχηματισμός ετριγγίτη.

Στην δεύτερη περίπτωση, ο σχηματισμός ετριγγίτη ξεκινάει από σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις θεικών και είναι διασταλτικός για το τσιμεντολίθωμα, πριν αυτό φτάσει στο στάδιο σκλήρυνσης, υποβαθμίζοντας την μηχανική του αντοχή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *καθυστερημένος σχηματισμός ετριγγίτη (DEF, Delayed Ettringite Formation)*.

Εσωτερικά, η προσβολή του τσιμέντου από θειικά, μπορεί να προκύψει από την παρουσία θεικού ασβεστίου, συστατικό του κλίνκερ, που ελέγχει τα χαρακτηριστικά πήξης του τσιμέντου. Εξωτερικά, μπορεί να γίνει μέσω των φυσικών θεικών αλάτων του ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου και καλίου, των εδαφών ή των διαλυμένων μορφών τους σε νερό. Μία άλλη πηγή θεικών για την προσβολή του τσιμέντου είναι τα

αγροτικά και βιομηχανικά απόβλητα, όπως υπολείμματα διύλισης πετρελαίου, κακής ποιότητας σκωρία υψικαμίνου, τέφρα κ.α.. Ο ετριγγίτης σχηματίζεται εφόσον υπάρχουν οι βασικές δομικές μονάδες,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{OH}^-$ .

### 10.3.2 Ποζολάνες

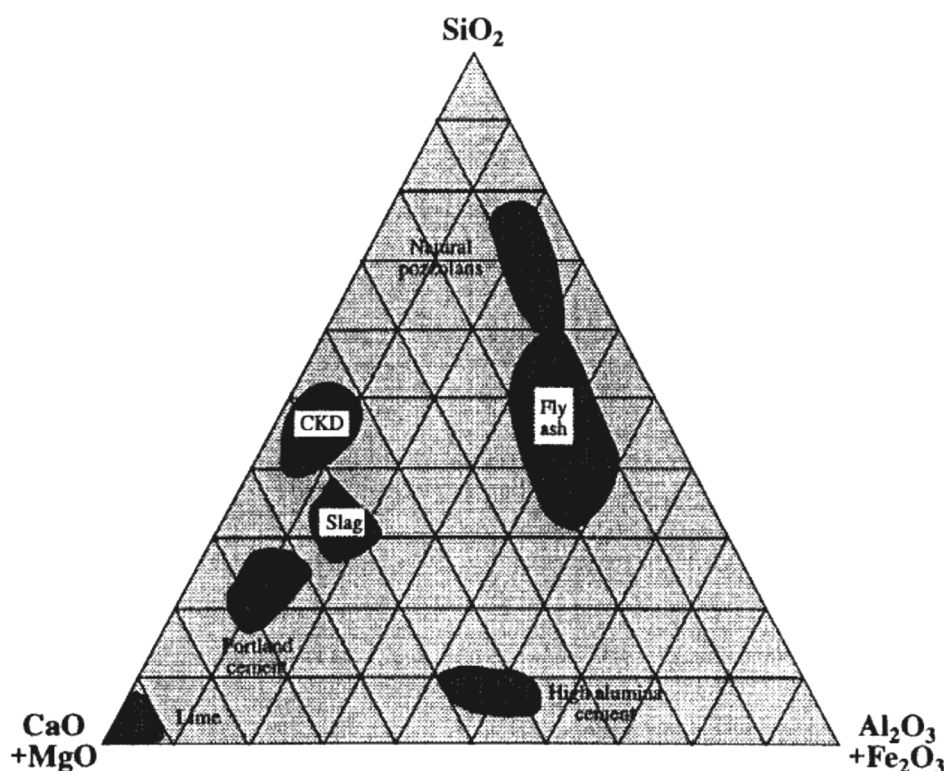
*Ποζολάνες (Pozzolans)* είναι φυσικά ή τεχνητά υλικά, τα οποία αντιδρούν με άσβεστο και ύδωρ και παράγουν ένα σκληρό προϊόν που ομοιάζει με τσιμέντο. Αντί ασβέστου, δύνανται να χρησιμοποιηθούν και άλλα αλκαλικά υλικά, όπως τσιμέντο Portland, NaOH, KOH και ανθρακικό νάτριο. Το πλέον αντιπροσωπευτικό ποζολανικό υλικό, που χρησιμοποιείται στην σταθεροποίηση επικινδύνων αποβλήτων, είναι η ιπτάμενη τέφρα. Τα συστατικά της ιπτάμενης τέφρας είναι:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  και  $\text{SO}_3$ . Τα τέσσερα πρώτα είναι τα κύρια συστατικά με ποσοστά μεγαλύτερα του 10% το καθένα (LaGrega et al., 2001). Επιπλέον, υπάρχουν ποσότητες άκαυστου άνθρακος. Η σύνθεση της ιπτάμενης τέφρας ποικίλει, ανάλογα με την πηγή.

Όπως και στην περίπτωση του τσιμέντου, οι εφαρμογές σταθεροποίησης επικινδύνων αποβλήτων με ιπτάμενη τέφρα επικεντρώνονται κυρίως σε ανόργανα απόβλητα. Το υψηλό pH ευνοεί την καταβύθιση μετάλλων. Όμως, η παρουσία άκαυστου άνθρακος ως προσροφητή οργανικών, ενδέχεται να καθιστά την ιπτάμενη τέφρα κατάλληλη και για σταθεροποίηση αποβλήτων, που περιέχουν και οργανικά συστατικά.

Οι ποζολάνες ενυδατώνονται, όταν αναμιχθούν με κάποια χημική ουσία που παίζει το ρόλο του διεγέρτη (π.χ. άσβεστος, γύψος, τσιμέντο Portland) παρουσία ύδατος. Αυτή η ικανότητά τους οφείλεται στην χημική τους σύσταση και φυσική τους δομή, κυρίως του αμόρφου  $\text{SiO}_2$  και της



αργίλου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώραν κατά την σκλήρυνση του ποζολανικού τσιμέντου και του τσιμέντου Portland είναι παρόμοιες, γεγονός που οφείλεται στα ίδια δραστικά συστατικά αυτών των υλικών. Βεβαίως, οι ποσότητες αυτών των συστατικών διαφέρουν, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10-11, το οποίο χρησιμοποιεί 5 οξείδια σε τρεις συνδυασμούς:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}+\text{MgO}$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Οι συνδυασμοί αυτοί εκφράζουν την σύνθεση των υλικών που χρησιμοποιούνται για σταθεροποίηση, αν και, πολλές φορές, τα πραγματικά συστατικά δεν είναι απλά οξείδια, αλλά περισσότερο πολύπλοκες πυριτικές και αργιλικές ενώσεις.



Σχήμα 10-11. Διάγραμμα σύνθεσης για διάφορα «τσιμεντοειδή» υλικά (Πηγή: Conner, 1990).

Σε όλες τις περιπτώσεις, οι αντιδράσεις σκληρύνσεως απαιτούν  $\text{pH} > 10$ . Αυτό επιτυγχάνεται από την αντίδραση του ύδατος με το  $\text{CaO}$  του υλικού. Εάν ελαττωθεί η διαθεσιμότητα του  $\text{CaO}$ , οι αντιδράσεις ενυδατώσεως χωρούν με μικρότερη ταχύτητα ή σταματούν.

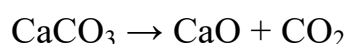
### 10.3.3 Άσβεστος

Η σταθεροποίηση διαφόρων ειδών ιλύος γίνεται με προσθήκη *ασβέστου*. Συχνά προστίθεται μικρή ποσότητα άλλων ουσιών, που βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα της σταθεροποίησης. Η άσβεστος (κοινώς ο ασβέστης) ενδείκνυται για την σταθεροποίηση όξινων αποβλήτων,

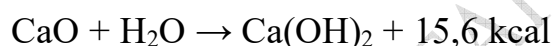
εξαιτίας του ισχυρά αλκαλικού του pH (LaGrega et al., 2001). Εκτός από ανόργανα απόβλητα, η άσβεστος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς και σε οργανικά απόβλητα, όπως ιλύς διυλιστηρίου πετρελαίου. Συνήθως, στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται τροποποιημένη άσβεστος.

Ένα τέτοιο υλικό έχει χρησιμοποιηθεί από το 1976 στην Γερμανία και είναι κοινή άσβεστος τροποποιημένη με στεαρικό οξύ. Το απόβλητο, μετά την σταθεροποίηση, μετατρέπεται σε ξηρά, υδρόφοβο σκόνη και θεωρείται κατάλληλο δομικό υλικό για την κατασκευή οδών.

Οι κονίες ασβέστου χρησιμοποιούνται ευρέως από τους αρχαίους χρόνους, αποτελούν δε και σήμερα το μεγαλύτερο μέρος των *αερικών* κονιών. Για την παραγωγή της ασβέστου ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται οι ασβεστόλιθοι, οι οποίοι θερμαίνονται σε θερμοκρασίες των 900-1000°C, μέσα σε καμίνους συνεχούς ή διαλείπουσας λειτουργίας. Εκεί, το ανθρακικό ασβέστιο, διασπάται στους 900°C περίπου σε CaO και CO<sub>2</sub> κατά την αντίδραση:

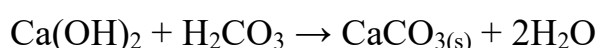
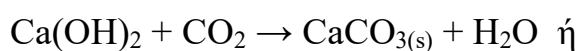


Η κεκαυμένη άσβεστος έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το νερό και ενυδατώνεται με έκλυση υψηλής ποσότητας θερμότητας (275 cal/g), κατά την αντίδραση (σβέση):



Η σβέση της ασβέστου πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους. Με την μέθοδο της ξηράς σβέσεως προστίθεται ύδωρ σε ελαφρά περίσσεια της στοιχειομετρικής απαιτήσεως και λαμβάνεται υδράσβεστος σε μορφή σκόνης (Σίδερης, 1998). Με την υγρή σβέση, γίνεται προσθήκη μεγάλης περίσσειας ύδατος και παράγεται υδράσβεστος σε μορφή αιωρήματος (ασβεστοπολτός). Η υδράσβεστος αποτελείται συνήθως κατά μεγάλο ποσοστό από σωματίδια μικρότερα των 2μm, τα οποία παρουσιάζουν δυνάμεις συναφείας κατά την ξήρανσή τους και αναπτύσσουν σημαντική αντοχή όπως η άργιλος.

Η πραγματική στερεοποίηση ή σκλήρυνση της ασβέστου γίνεται δια της χημικής οδού και μάλιστα δια της αντιδράσεως με το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας (*ενανθράκωση*) του Ca(OH)<sub>2</sub>, που επιφέρει λίθωση του ασβεστοκονιάματος:



Η αντίδραση αυτή προχωρεί τόσο ταχύτερα, όσο περισσότερο πορώδες είναι το κονίαμα και όσο περισσότερο  $\text{CO}_2$  υπάρχει. Εξαιτίας της μικρής περιεκτικότητας του ατμοσφαιρικού αέρα σε  $\text{CO}_2$  (0,03% v/v), ο χημικός μετασχηματισμός του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  σε  $\text{CaCO}_{3(s)}$ , προχωρεί βραδέως (1g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  χρειάζεται  $1,19\text{m}^3$  αέρος) και διαρκεί, ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες, από μερικούς μήνες μέχρι αρκετά έτη. Κατά την ενανθράκωση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  σχηματίζονται κρύσταλλοι  $\text{CaCO}_{3(s)}$ , οι οποίοι διαλύονται στην υγρασία και κρυσταλλώνονται εκ νέου σε κρυστάλλους επιμήκους σχήματος. Οι νέοι αυτοί κρύσταλλοι εμπλέκονται και συσσωματώνονται μεταξύ τους, δίνοντας στο κονίαμα υψηλότερη αντοχή. Η ευνοϊκή υγρασία για την ανωτέρω επανακρυστάλλωση του  $\text{CaCO}_{3(s)}$ , ανέρχεται σε 0,8-4% w/w. Γενικά, πάντως, η αντοχή της αερικής κονίας ασβέστου είναι χαμηλή αλλά παρέχει μεγάλη ογκοσταθερότητα (Σίδερης, 1998).

#### 10.3.4 Διαλυτά πυριτικά άλατα

Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στο τσιμέντο για σταθεροποίηση αποβλήτων, που περιέχουν μέταλλα. Για παράδειγμα, στην βιβλιογραφία αναφέρεται περίπτωση επιτυχούς σταθεροποίησης εδάφους με υψηλές ποσότητες Pb, Cu και Zn, χρησιμοποιώντας τσιμέντο και διαλυτά πυριτικά υλικά (LaGrega et al., 2001).

Η χρησιμοποίηση του μίγματος τσιμέντου Portland/διαλυτών πυριτικών αλάτων στηρίζεται στην αντίδραση αυτών των δύο υλικών προς ελεγχόμενο σχηματισμό στερεάς φάσεως. Διακρίνονται τρεις κατηγορίες αντιδράσεων (Conner and Hoeffner, 1998): (1) Ταχείες αντιδράσεις μεταξύ διαλυτών πυριτικών αλάτων και των περισσοτέρων πολυσθενών μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, οι οποίες παράγουν χαμηλής διαλυτότητας πυριτικά άλατα των μετάλλων. (2) Αντιδράσεις μεταξύ διαλυτών πυριτικών και δραστικών συστατικών του τσιμέντου Portland, που παράγουν μία γέλη η οποία συμπεριφέρεται ως στερεό, ενώ συγκρατεί μεγάλες ποσότητες ύδατος καθώς και ιόντα μετάλλων. (3) Αντιδράσεις μεταξύ τσιμέντου Portland, αποβλήτου και ύδατος, όπως παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο του τσιμέντου.

Στα πραγματικά απόβλητα, τα μέταλλα μπορεί να είναι ήδη σε δυσδιάλυτη μορφή (π.χ., υδροξείδια) και να μη αντιδρούν με τα πυριτικά προς σχηματισμόν των πυριτικών αλάτων χαμηλής διαλυτότητας. Εάν η προστιθέμενη ποσότητα των διαλυτών πυριτικών είναι σχετικά μικρή, τα σχηματιζόμενα προϊόντα θα εξαρτώνται από την σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων και τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις που θα επικρατήσουν. Εάν προστίθεται περίσσεια πυριτικών, είναι δυνατός ο σχηματισμός διαλυτών πυριτικών συμπλόκων. Η εκπλυσιμότητα των μετάλλων θα

εξαρτάται τόσο από την διαλυτότητα αυτών όσο και από την διαπερατότητα του σχηματιζομένου μονολίθου, η οποία εξαρτάται από την δομή των πόρων και από το περιεχόμενο της υγρασίας του μείγματος. Στην περίπτωση αυτή, τα προστιθέμενα πυριτικά ελαττώνουν την διαπερατότητα του μονολίθου (Conner and Hoeffner, 1998).

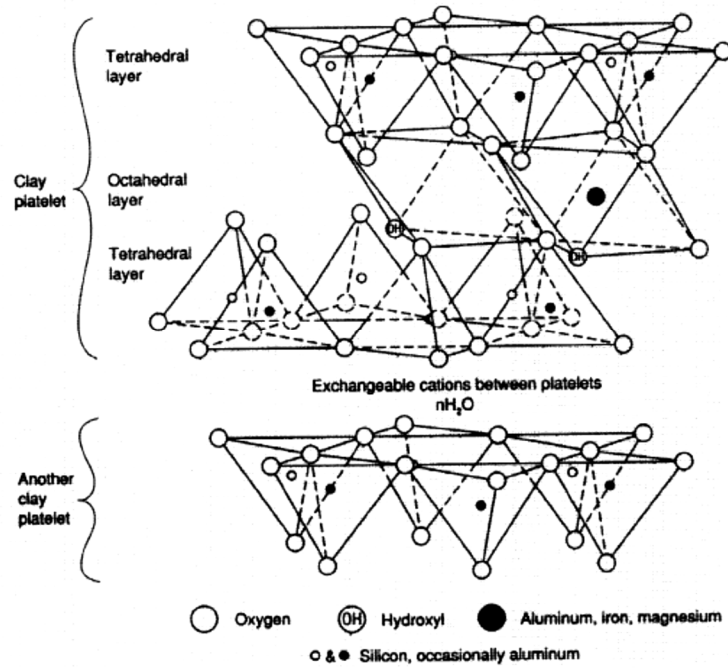
Εκτός από ανόργανα απόβλητα, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί για επεξεργασία αποβλήτων διυλιστηρίου και ελαιώδους ιλύος. Κατά μία εφαρμογή πεδίου, επικίνδυνα απόβλητα σταθεροποιημένα/στερεοποιημένα με τσιμέντο Portland/διαλυτά πυριτικά είχαν εναποτεθεί στο έδαφος. Μετά από 8 έτη, δεν παρατηρήθηκε υποβάθμιση της ποιότητας του υπόγειου νερού και του εδάφους της περιοχής (Conner and Hoeffner, 1998).

### 10.3.5 Οργανική άργιλος

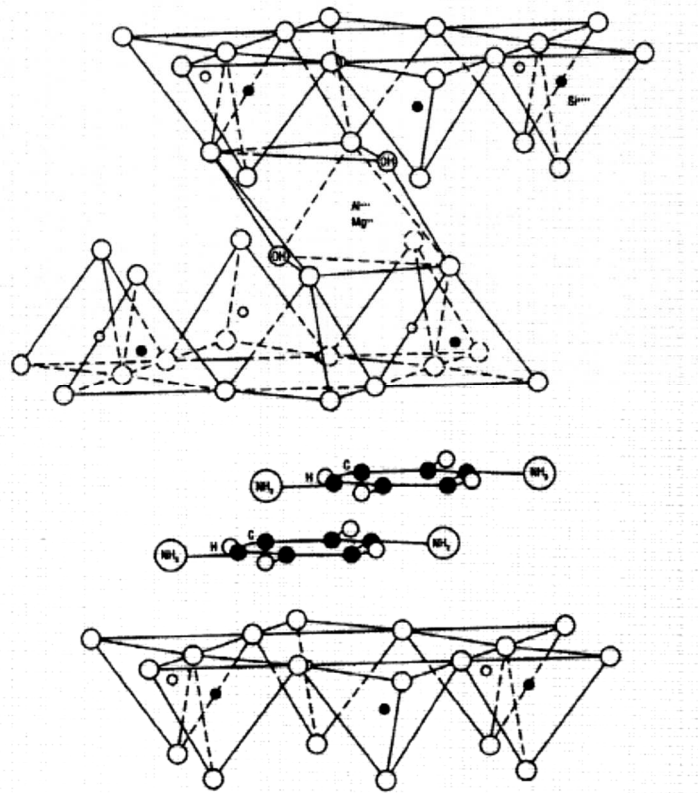
Η ύπαρξη οργανικών στα επικίνδυνα απόβλητα παρεμποδίζει την αποτελεσματικότητα συμβατικών σταθεροποιητικών/στερεοποιητικών υλικών, όπως το τσιμέντο. Για την αποφυγή του προβλήματος αυτού έχει προταθεί η χρήση της *οργανικής αργίλου* για την δέσμευση των οργανικών συστατικών πριν από την στερεοποίηση του αποβλήτου (LaGrega et al., 2001).

Η φυσική άργιλος είναι *υδρόφιλο* υλικό και, ως εκ τούτου, αποτελεί ασθενή προσροφητή οργανικών ρύπων. Είναι, όμως, δυνατή η μετατροπή της φυσικής σε οργανική άργιλο, με αντικατάσταση των ανοργάνων κατιόντων εναλλαγής της φυσικής αργίλου με οργανικά κατιόντα εναλλαγής, συνήθως τεταρτοταγούς αμμωνίου. Η οργανική άργιλος είναι *υδρόφοβο* υλικό και αποτελεί εξαιρετικό προσροφητή οργανικών ρύπων (Nzengung et al., 1996 και 1997).

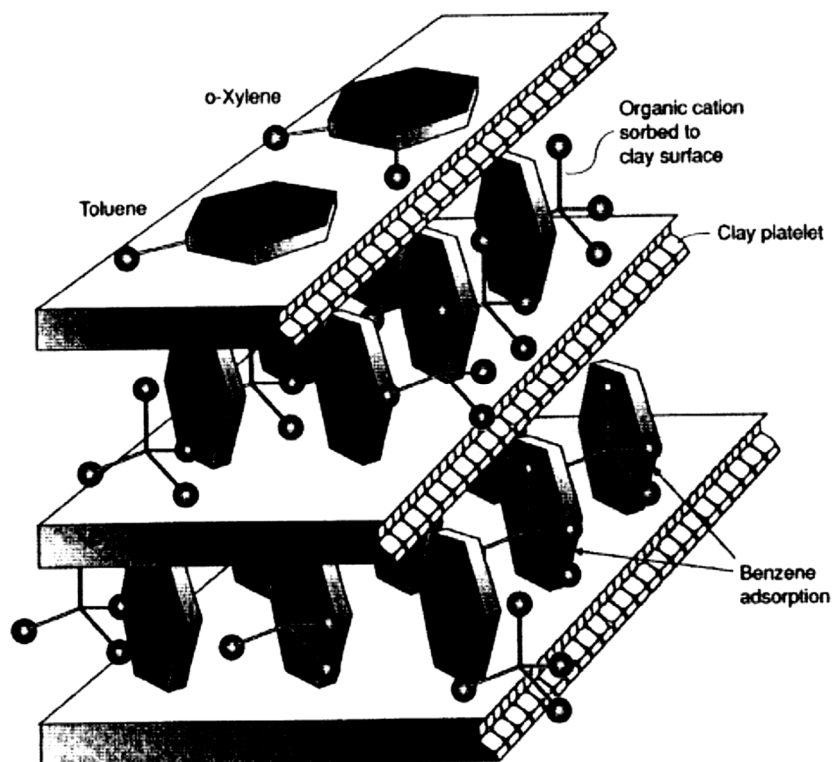
Το Σχήμα 10-12 παρουσιάζει την δομή του μοντομοριλλονίτη, με μία οκταεδρική και δύο τετραεδρικές στοιβάδες, με ανόργανα κατιόντα εναλλαγής στην ενδοκρυσταλλική περιοχή. Για την παραγωγή της οργανικής αργίλου, τα εν λόγω κατιόντα αντικαθίστανται από οργανικά κατιόντα εναλλαγής, όπως κατιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου (Σχήμα 10-13). Η δομή της αργίλου παραμένει σχεδόν η ίδια, αλλά ενισχύεται σημαντικά ο υδρόφοβος χαρακτήρας της. Η προσρόφηση οργανικών ρύπων παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 10-14. Η αποτελεσματικότητα της οργανικής αργίλου στην σταθεροποίηση/στερεοποίηση επικινδύνων αποβλήτων έγκειται στην προσρόφηση των οργανικών συστατικών του αποβλήτου (στάδιο σταθεροποίησης), η οποία ακολουθείται από στερεοποίηση, όπως για παράδειγμα με τσιμέντο.



Σχήμα 10-12. Δομή μοντμοριλλονίτη (Πηγή: LaGrega et al., 2001).



Σχήμα 10-13. Δομή οργανικής αργίλου (Πηγή: LaGrega et al., 2001).



Σχήμα 10-14. Προσρόφηση οργανικού ρύπου από οργανική άργιλο (Πηγή: LaGrega et al., 2001).

### 10.3.6 Οργανικά πολυμερή

Σταθεροποίηση επικινδύνων αποβλήτων είναι δυνατόν να επιτευχθεί με εγκλωβισμό τους εντός ενός πολυμερούς, το οποίο παράγεται επί τόπου (*in-situ*). Η μάζα του πολυμερούς δρα ως σπόγγος, εγκλωβίζοντας εντός του το απόβλητο (μακροεγκλωβισμός). Η τεχνολογία αυτή δεν είναι κατάλληλη για υγρά επικίνδυνα απόβλητα, διότι τα υγρά δεν εγκλωβίζονται στο σχηματιζόμενο πολυμερές.

Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι παράγονται υλικά χαμηλής πυκνότητας, σε αντίθεση με τις άλλες τεχνολογίες σταθεροποίησης. Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για σταθεροποίηση οργανικών αποβλήτων και έχει προταθεί και για ραδιενεργά απόβλητα χαμηλής ραδιενέργειας. Είναι, όμως, ακατάλληλη για πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) (La Grega et al., 2001).

### 10.3.7 Θερμοπλαστικά υλικά

Σταθεροποίηση επικινδύνων αποβλήτων είναι δυνατόν να επιτευχθεί με τετηγμένα θερμοπλαστικά υλικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Στα εν λόγω υλικά περιλαμβάνονται άσφαλτος, παραφίνη, θείον, πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο. Το στερεό υλικό, που προκύπτει από την ανάμιξη των

θερμοπλαστικών υλικών με το απόβλητο, πρέπει να τοποθετηθεί σε κατάλληλα δοχεία, πριν την τελική του διάθεση. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για την τήξη του υλικού, η μέθοδος δεν ενδείκνυται για οργανικά απόβλητα. Στην περίπτωση αυτή θα απαιτείται έλεγχος των αερίων εκπομπών.

### Παράδειγμα

Η ολική συγκέντρωση των ρύπων, που εκπλύνονται από κάποια βιομηχανική ιλύ πριν και μετά την σταθεροποίηση με ποζολάνες, χρησιμοποιώντας την Ευρωπαϊκή μέθοδο εκπλυσιμότητας, παρουσιάζεται στον Πίνακα που ακολουθεί (στη λύση του προβλήματος). (1) Να υπολογισθεί η επί τοις εκατό (%) ελάττωση της μάζας που εκπλύνεται και οφείλεται στην σταθεροποίηση, για κάθε ρύπο. (2) Να υπολογισθεί η μέση επί τοις εκατό (%) ελάττωση. (3) Ποίο από τα ανωτέρω στοιχεία απαιτεί περισσότερη προσοχή για την αξιολόγηση της σταθεροποίησης;

### Λύση

(1)

Ρύπος	$C_{\text{πριν}}$ , mg/L	$C_{\text{μετά}}$ , mg/L	%R
As	0,724	0,049	93,2
Cd	3,3	0,126	96,2
Cr	0,566	1,16	-104,9
Cu	3,86	3,2	17,1
Fe	48,4	1,57	96,8
Pb	0,238	0,019	92,0
Mn	11,5	1,48	87,0
Zn	120	3,02	97,5

Η επί τοις εκατό (%) απομάκρυνση κάθε ρύπου υπολογίζεται από την σχέση:

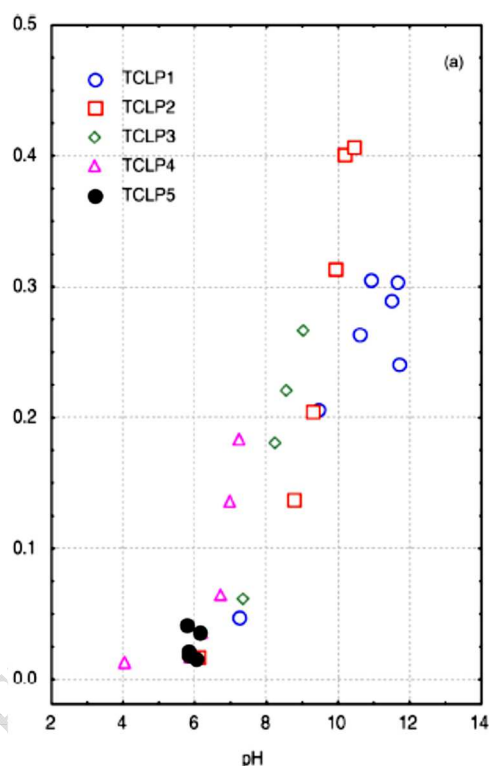
$$\%R = \left( \frac{C_{\text{πριν}} - C_{\text{μετά}}}{C_{\text{πριν}}} \right) (100)$$

Έτσι, για την περίπτωση του As έχουμε:

$$\%R = \left( \frac{0,724 - 0,049}{0,724} \right) (100) = 93,2\%$$

(2) Κάθε συστατικό έχει διαφορετική τοξικότητα. Γι' αυτό δεν είναι λογικό να υπολογισθεί η μέση επί τοις εκατό (%) ελάττωση. Μία τέτοια τιμή δεν θα είχε νόημα. Απεναντίας, η ελάττωση κάθε συστατικού πρέπει να αξιολογηθεί ξεχωριστά.

(3) Η αρνητική ελάττωση του χρωμίου οφείλεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωσή του στο δείγμα της στερεοποιημένης ιλύος. Η διαφορά ενδέχεται να οφείλεται σε ετερογένεια δείγματος ή πειραματικό σφάλμα, χωρίς να παρέχονται περισσότερες πληροφορίες για να δοθεί τέτοια εξήγηση. Όμως, πρόκειται για υψηλές συγκεντρώσεις Cr, που αποδίδονται στην υψηλή διαλυτότητα του Cr(VI). Η αποτελεσματική σταθεροποίηση του Cr(VI) απαιτεί αναγωγή σε Cr(III) και καταβύθιση των Cr(OH)<sub>3(s)</sub>. Οι Karamalidis and Voudrias (2008) έδειξαν ότι αυξάνει σημαντικά η εκπλυσιμότητα του χρωμίου με την αύξηση του pH, όπως φαίνεται στο κατωτέρω Σχήμα.



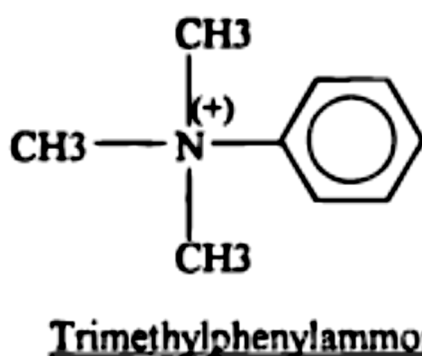
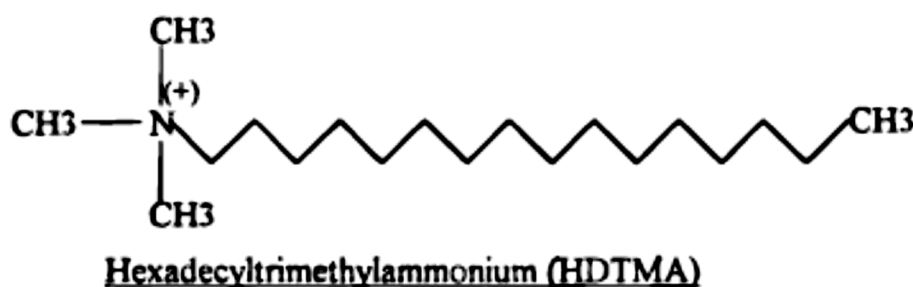
Η πιθανότερη εξήγηση είναι ότι η σταθεροποίηση/στερεοποίηση του αποβλήτου με ποζολάνες (ισχυρά αλκαλικό υλικό) αυξάνει σημαντικά το pH του συστήματος, με αποτέλεσμα την αύξηση της εκπλυσιμότητας του χρωμίου μετά την στερεοποίηση.

### Παράδειγμα

Αμμώδες έδαφος κορεσμένο με νερό έχει ρυπανθεί με βαρέα μέταλλα και ναφθαλίνιο, από ανεξέλεγκτη διάθεση επικινδύνων αποβλήτων. Μία προφανής μέθοδος επεξεργασίας για τα βαρέα μέταλλα είναι η σταθεροποίηση/στερεοποίηση του εδάφους με τσιμέντο, αλλά υπάρχει το ζήτημα εάν το ναφθαλίνιο επιδρά αρνητικά στην σκλήρυνση του τσιμέντου και άρα στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Γι' αυτό, έχει προταθεί να γίνει πρώτα σταθεροποίηση του εδάφους με οργανική άργιλο



για την δέσμευση του ναφθαλινίου και να ακολουθήσει σταθεροποίηση/στερεοποίηση με τσιμέντο. Οι Nzungung et al. (1996) μέτρησαν τις ισοθέρμους του ναφθαλινίου σε δύο είδη οργανικού μοντμοριλλονίτη, τροποποιημένου με τα οργανικά κατιόντα HDTMA και TMPA, οι δομές των οποίων παρουσιάζονται κατωτέρω. Το πορώδες του υγρού εδάφους είναι 40%, η υγρασία είναι 20,1% ww και η ολική πυκνότητα επί ξηρού βάρους, των κενών συμπεριλαμβανομένων, είναι 1,59 g/cm<sup>3</sup>. Η συγκέντρωση του ναφθαλινίου στην υδατική φάση είναι 100 mg/L. Να υπολογισθεί η ποσότητα οργανικής αργίλου που απαιτείται για ελάττωση της συγκεντρώσεως του ναφθαλινίου στην υδατική φάση κατά 90%, πριν να γίνει η ανάμιξη με τσιμέντο. Ο υπολογισμός να γίνει για 1 tn υγρού εδάφους και για αμφότερα τα είδη της οργανικής αργίλου.



### Λύση

Ανατρέχοντας στην εργασία των Nzungung et al. (1996), προκύπτουν οι εξής τιμές των παραμέτρων της ισοθέρμου Freundlich ( $q=KC^{1/n}$ ) του ναφθαλινίου για τα δύο είδη οργανικής αργίλου:

Οργανική άργιλος	$K, (\mu\text{g/g})(\mu\text{g/mL})^{-1/n}$	$1/n$
HDTMA-μοντμοριλλονίτης	342,2±59	1,12±0,03
TMPA-μοντμοριλλονίτης	5141±353	1,10±0,02

Η συγκέντρωση του ναφθαλινίου στο νερό μετά την ελάττωση κατά 90% θα είναι:

$$C = C_o(1 - 0,9) = 100 \times 0,1 = 10 \text{ mg} / L$$

Η συγκέντρωση στερεάς φάσεως στον HDTMA-μοντμοριλλονίτη, σε ισορροπία με  $10 \text{ mg/L} = 10 \text{ } \mu\text{g/mL}$ , υπολογίζεται από την ισόθερμο Freundlich:

$$q = KC^{1/n} = (342,2)(10^{1,12}) \cong 4511 \text{ } \mu\text{g} / g$$

Ομοίως, για τον ΤΜΡΑ-μοντμοριλλονίτη:

$$q = KC^{1/n} = (5141)(10^{1,10}) \cong 64721 \text{ } \mu\text{g} / g$$

Η δόση του HDTMA-μοντμοριλλονίτη για 90% ελάττωση του ναφθαλινίου είναι:

$$m = \frac{C_o - C}{q_e} = \frac{(100000 - 10000) \mu\text{g/L}}{4511 \text{ } \mu\text{g/g}} = 19,95 \text{ g/L}$$

Ομοίως, η δόση του ΤΜΡΑ-μοντμοριλλονίτη είναι:

$$m = \frac{C_o - C}{q_e} = \frac{(100000 - 10000) \mu\text{g/L}}{64721 \text{ } \mu\text{g/g}} = 1,39 \text{ g/L}$$

Η μάζα του ξηρού εδάφους είναι:

$$M_\xi = M_v(1 - \text{υγρασία}) = (1000 \text{ kg})(1 - 0,201) = 799 \text{ kg}$$

Ο όγκος του ξηρού εδάφους είναι:

$$V_\xi = \frac{M_\xi}{\rho_{b\xi}} = \frac{799 \text{ kg}}{1,59 \text{ kg/L}} \cong 502,5 \text{ L}$$

Ο όγκος των κενών του ξηρού εδάφους κορεσμένου με νερό ισούται με τον όγκο ύδατος που περιέχεται σε 1 tn υγρού εδάφους:

$$V_\kappa = V_\xi \varepsilon = (502,5 \text{ L})(0,4) \cong 201 \text{ L} \quad \eta$$

$$\text{Όγκος } \acute{\upsilon}\text{δατος} = \frac{201 \text{ kg}}{1 \text{ kg/L}} = 201 \text{ L}$$

Η ποσότητα HDTMA-μοντμοριλλονίτη για επεξεργασία αυτής της ποσότητας ύδατος είναι:

$$(19,95 \text{ g / L})(201 \text{ L}) = 4009,95 \text{ g} \cong 4 \text{ kg}$$

Ομοίως, η ποσότητα ΤΜΡΑ-μοντμοριλλονίτη είναι:

$$(1,39 \text{ g / L})(201 \text{ L}) = 279,39 \text{ g} \cong 0,279 \text{ kg}$$

Οι απαιτούμενες ποσότητες % ανά μάζα υγρού εδάφους είναι:

$$\left( \frac{4 \text{ kg}}{1000 \text{ kg}} \right) (100) = 0,4\% \quad \text{για τον HDTMA-μοντμοριλλονίτη και}$$

$$\left( \frac{0,279 \text{ kg}}{1000 \text{ kg}} \right) (100) = 0,028\% \quad \text{για τον ΤΜΡΑ-μοντμοριλλονίτη}$$

Προφανώς, η ποσότητα του HDTMA-μοντμοριλλονίτη είναι μεγαλύτερη, αλλά για την επιλογή χρειάζονται και στοιχεία κόστους. Μετά την προσρόφηση με οργανική άργιλο, το απόβλητο στερεοποιείται με τσιμέντο.

### Παράδειγμα

Βιομηχανική ιλύς πρόκειται να σταθεροποιηθεί με ιπτάμενη τέφρα, πριν την διάθεσή της σε ΧΥΤΕΑ. Προκαταρκτική εργαστηριακή μελέτη έδειξε ότι απαιτείται ανάμειξη με σχέση βάρους ιπτάμενης τέφρας προς απόβλητο ίσης προς 1,5:1. Να υπολογισθεί η ελάττωση της συγκεντρώσεως ενός συντηρητικού ρύπου από χημική και βιολογική σκοπιά στο σταθεροποιημένο απόβλητο.

### Λύση

Η ελάττωση της συγκεντρώσεως του συντηρητικού ρύπου οφείλεται στην αραίωση, λόγω αναμείξεως του αποβλήτου με την ιπτάμενη τέφρα. Από το ισοζύγιο μάζας προκύπτει:

$$C_o W_\alpha = C_T (W_\alpha + W_{IT})$$

όπου:  $C_o$  = αρχική συγκέντρωση ρύπου στο απόβλητο, Μ/Μ

$C_T$  = τελική συγκέντρωση ρύπου στο απόβλητο, Μ/Μ

$$W_{\alpha} = \text{βάρος αποβλήτου, M}$$

$$W_{IT} = \text{βάρος ιπτάμενης τέφρας, M}$$

Από την ανωτέρω εξίσωση προκύπτει:

$$\frac{C_T}{C_o} = \frac{W_{\alpha}}{W_{\alpha} + W_{IT}} = \frac{1}{1 + 1,5} = 0,4$$

Η % ελάττωση της συγκεντρώσεως είναι:

$$\begin{aligned} \% \text{ελάττωση} &= \left( \frac{C_o - C_T}{C_o} \right) (100) = \left( 1 - \frac{C_T}{C_o} \right) (100) \\ &= (1 - 0,4)(100) = 60\% \end{aligned}$$

#### 10.4 Εφαρμογή στο πεδίο

Η εφαρμογή της τεχνολογίας στο πεδίο δύναται να γίνει με δύο τρόπους:

1. Ανάμιξη υλικών εντός δοχείων, τα οποία περιέχουν το απόβλητο.
2. *In-situ* (επί τόπου) ανάμιξη των υλικών.

Στην πρώτη περίπτωση τα σταθεροποιητικά/στερεοποιητικά υλικά προστίθενται και αναμιγνύονται εντός των δοχείων που περιέχουν τα απόβλητα. Το σταθεροποιημένο/στερεοποιημένο απόβλητο μαζί με το δοχείο χρησιμοποιείται για τελική διάθεση.

Η επιτόπου ανάμιξη των υλικών χρησιμοποιεί συμβατική τεχνολογία, η οποία χρησιμοποιείται στην γεωτεχνική μηχανική και την μηχανική των κατασκευών. Η *in-situ* ανάμιξη είναι η πλέον ενδεδειγμένη για την περίπτωση λίμνης (lagoon), η οποία χρησιμοποιείται για αποθήκευση ιλύος (Σχήμα 10-15). Υπάρχουν ακόμη ερωτηματικά, όσον αφορά στην ποιότητα αναμίξεως των υλικών σταθεροποιήσεως με το απόβλητο *in-situ*.

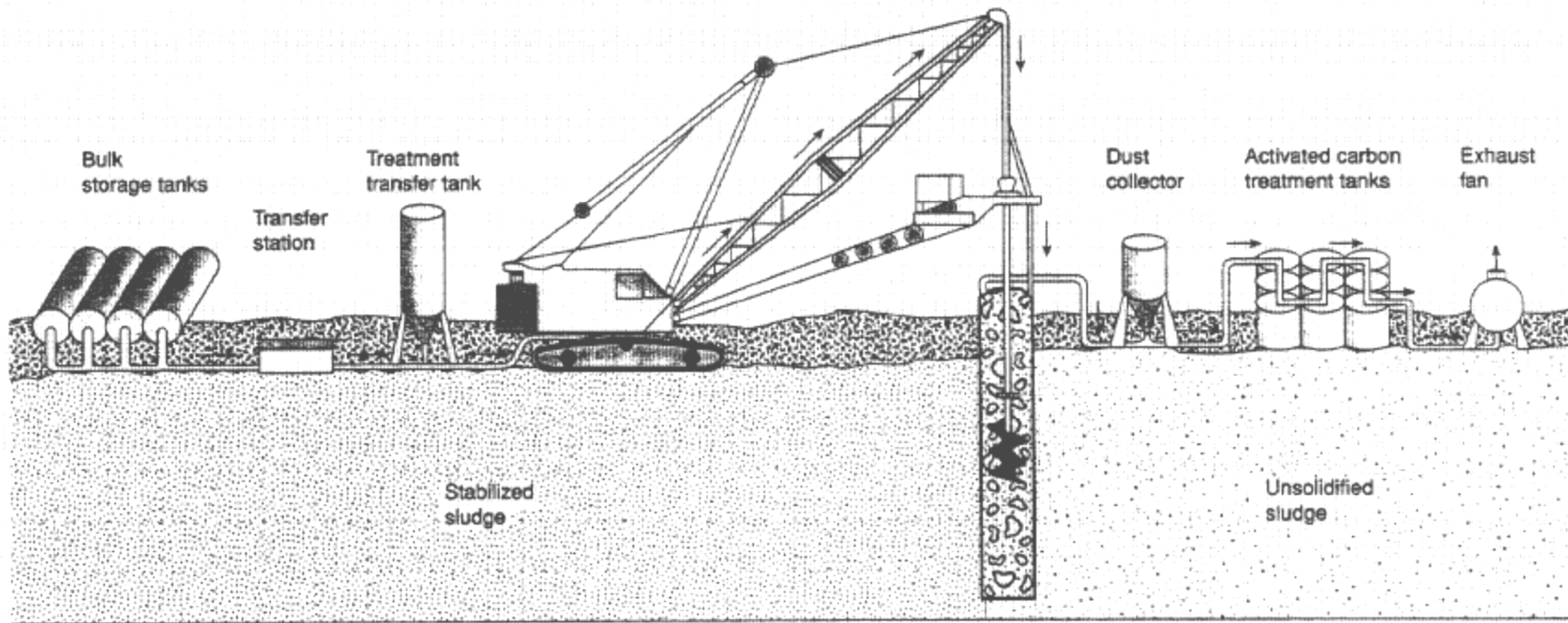
#### 10.5 Αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας

Η σταθεροποίηση - στερεοποίηση δεν αποτελεί λύση για όλα τα είδη των αποβλήτων. Έχει αποδειχθεί πολύ αποτελεσματική για ανόργανα επικίνδυνα απόβλητα, αλλά ακατάλληλη για πολλά οργανικά απόβλητα, με σημαντικές ποσότητες πτητικών. Ο Πίνακας 10-3 παρουσιάζει την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας αυτής για διάφορα είδη αποβλήτων.

## 10.6 Σχεδιασμός

Η επιλογή και ο σχεδιασμός μίας μεθόδου σταθεροποίησης απαιτούν τον χαρακτηρισμό του αποβλήτου και της περιοχής. Ένα πολύ κοινό πρόβλημα είναι ότι υπάρχει αναντιστοιχία μεταξύ εργαστηριακών αποτελεσμάτων και αυτών που συλλέγονται στο πεδίο. Αυτό, συνήθως,

ΑΠΑΓΟΡΕΥΕΤΑΙ Η ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ



Σχήμα 10-15. Σκαρίφημα *in-situ* σταθεροποίησης-στερεοποίησης λίμνης για αποθήκευση ιλύος (Πηγή: LaGrega et al., 2001).

**Πίνακας 10-3. Αποτελεσματικότητα σταθεροποιήσεως – στερεοποιήσεως για διάφορα είδη αποβλήτων, που περιέχονται σε εδάφη και ιλύες (Πηγή: USEPA, 1993).**

<b>Κατηγορία αποβλήτου</b>	<b>Κατηγορία ρύπου</b>	<b>Αποτελεσματικότητα σε εδάφη και ιλύες</b>
<b>Οργανικά</b>	Αλογονωμένα πτητικά	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Μη αλογονωμένα πτητικά	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Αλογονωμένα ημιπτητικά	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.
	Μη αλογονωμένα ημιπτητικά και μη πτητικά	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.
	Πολυχλωριωμένα διφαινύλια	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Φυτοφάρμακα	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Διοξίνες/φουράνια	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Οργανικά κυανιούχα	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Οργανικά διαβρωτικά	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	<b>Ανόργανα</b>	Πτητικά μέταλλα
Μη πτητικά μέταλλα		Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.
Αμίαντος		Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.
Ραδιενεργά υλικά		Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.
Ανόργανα διαβρωτικά		Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.

	Ανόργανα κυανιούχα	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.
<b>Χημικώς δραστικά</b>	Οξειδωτικά	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.
	Αναγωγικά	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.

οφείλεται στην διαφορά αναμίξεως των αντιδραστηρίων και του αποβλήτου, που υπάρχει μεταξύ του εργαστηρίου και του πεδίου. Η ανάμιξη στο εργαστήριο είναι πολύ καλή, ενώ στο πεδίο υστερεί. Μία επίδειξη στο πεδίο (field demonstration), σε όγκο 50-100 m<sup>3</sup> πρέπει να γίνεται ως μέρος του σχεδιασμού.

Η επιλογή και ο σχεδιασμός της κατάλληλης μεθόδου ξεκινά με εργαστηριακές μελέτες επεξεργασιμότητας (treatability studies). Σκοπός μίας τέτοιας μελέτης είναι να επιλέξει το είδος και την ποσότητα των σταθεροποιητικών υλικών και των προσθέτων, καθώς και τον τρόπο και τον βαθμό αναμίξεως. Η επιλογή γίνεται με βάση το είδος των αποβλήτων, την ποιοτική και ποσοτική τους σύσταση και τους πιθανούς μηχανισμούς, που αναμένονται να λειτουργήσουν με βάση την βιβλιογραφία και την εμπειρία. Πάντως, η ανάπτυξη της μεθόδου είναι περισσότερο τέχνη παρά επιστήμη (LaGrega et al., 2001). Στον σχεδιασμό, μεταξύ άλλων, πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι εξής παράγοντες:

- Χρόνος σκληρύνσεως (πεδίο και εργαστήριο).
- Μεταβολή του όγκου (αύξηση ή ελάττωση).
- Κόστος (υλικά, εργατικά, εργαλεία).
- Χρονοδιάγραμμα.
- Είδος αναμίξεως (συνεχής ή διαλείπουσα).
- Παραγωγή θερμότητας (ενυδάτωση και άλλες χημικές αντιδράσεις).
- Παραγωγή αερίων (έκλυση πτητικών, τοξικότητα).
- Χρόνος αναμίξεως (πεδίο και εργαστήριο).
- Μέτρα στην χρησιμοποίηση αντιδραστηρίων και αποβλήτων.
- Διάθεση επεξεργασμένου αποβλήτου.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου ελέγχεται με πρότυπες εργαστηριακές δοκιμές, όπως μέτρηση υδραυλικής αγωγιμότητας, πυκνότητας, υγρασίας και εκπλυσιμότητας.



## Παράδειγμα

Η ποσότητα του ρυπασμένου εδάφους μίας περιοχής ανέρχεται σε 100.000 τόνους. Εάν χρησιμοποιηθεί υγειονομική ταφή χωρίς επεξεργασία, η απόσταση του ΧΥΤΕΑ είναι 600 χιλιόμετρα και το μέγιστο φορτίο κάθε ειδικού φορτηγού είναι 15 τόνοι. Το κόστος μεταφοράς ανέρχεται σε 2 ευρώ/χιλιόμετρο/φορτίο. Εάν χρησιμοποιηθεί σταθεροποίηση/στερεοποίηση και διάθεση επί τόπου, το κόστος ανέρχεται σε 70 ευρώ/τόνο. Να συγκριθεί το κόστος για τις δύο περιπτώσεις και να παρουσιασθούν τα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα.

## Λύση

(1) Υπολογίζουμε το κόστος της υγειονομικής ταφής.

Αριθμός φορτίων για μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους στον ΧΥΤΕΑ:

$$(100000 \text{ τόνοι}) / (15 \text{ τόνοι/φορτίο}) = 6667 \text{ φορτία}$$

Κόστος μεταφοράς:

$$(6667 \text{ φορτία}) \cdot (2 \text{ ευρώ/φορτίο/χιλιόμετρο}) \cdot (600 \text{ χιλιόμετρα}) = 8 \times 10^6 \text{ ευρώ}$$

Στο κόστος αυτό πρέπει να προστεθεί και το κόστος διάθεσης στον ΧΥΤΕΑ, που είναι εξαιρετικά υψηλό.

(2) Υπολογίζουμε το κόστος για σταθεροποίηση/στερεοποίηση:

$$(100000 \text{ τόνοι}) \cdot (70 \text{ ευρώ/τόνο}) = 7 \times 10^6 \text{ ευρώ}$$

Προφανώς το κόστος ΧΥΤΕΑ είναι κατά πολύ μεγαλύτερο.

**Πλεονεκτήματα ΧΥΤΕΑ:** Το απόβλητο φεύγει από την θέση του και επιτρέπει την απρόσκοπτη χρήση του εδάφους και της περιοχής.

**Μειονεκτήματα ΧΥΤΕΑ:** Υψηλό κόστος, πιθανή μελλοντική περιβαλλοντική ζημία, που οδηγεί σε ακόμη υψηλότερο κόστος και εν δυνάμει άλυτο τεχνικό πρόβλημα.

**In-situ διάθεση:** Πιθανή αστοχία συνοδευόμενη από μελλοντική περιβαλλοντική ζημία δεν μπορεί να αποκλεισθεί. Όπως και στην περίπτωση του ΧΥΤΕΑ, αυτό εν δυνάμει οδηγεί σε πολύ υψηλότερο κόστος.

### Παράδειγμα

Να υπολογισθεί το κόστος για *on-site* επεξεργασία 5000 tn ελαιώδους ιλύος δυλιστηρίου πετρελαίου, χρησιμοποιώντας σταθεροποίηση/στερεοποίηση με 40% τσιμέντο Portland και προσθήκη 0,4 L νερό/tn μείγματος. Η ανάμιξη των υλικών θα γίνει σε τεχνητό όρυγμα με βάση από ωπλισμένο σκυρόδεμα και η τυπική μάζα τροφοδοσίας 20 tn/κύκλο εργασίας. Ένας τυπικός κύκλος εργασίας διαρκεί 1 h. Απαιτείται ενοικίαση εκσκαφέα/αναμείκτη στην τιμή των 30 ευρώ/h και συμμετοχή ενός χειριστή με ωρομίσθιο 7 ευρώ/h. Το κόστος του τσιμέντου είναι 90 ευρώ/tn και του νερού 0,70 ευρώ/tn.

### Λύση

Οι απαιτούμενοι κύκλοι εργασίας είναι:

$$KE = \frac{5000tn}{20tn / \text{κύκλος}} = 250 \text{ κύκλοι εργασίας}$$

Ο αριθμός εργατοωρών είναι:

$$AE = (1h)(250KE) = 250 \text{ εργατοώρες}$$

Η απαιτούμενη ποσότητα τσιμέντου είναι:

$$T_{\text{τσιμέντο}} = \left( \frac{40kg}{100kg} \right) (5000tn) = 2000tn$$

Η απαιτούμενη ποσότητα ύδατος είναι:

$$N_{\text{νερό}} = \left( \frac{0,4L}{tn} \right) (5000 + 2000tn) = 2800L = 2,8m^3$$

Το κόστος ενοικίου του εκσκαφέα είναι:

$$KEE = (30 \text{ ευρώ} / h)(250 \text{ εργατοώρες}) = 7500 \text{ ευρώ}$$

Το εργατικό κόστος είναι:

$$EK = (7 \text{ ευρώ} / h)(250 \text{ εργατοώρες}) = 1750 \text{ ευρώ}$$

Το κόστος του τσιμέντου είναι:

$$KT = (90 \text{ ευρώ} / \text{tn})(2000 \text{tn}) = 180000 \text{ ευρώ}$$

Το κόστος του νερού είναι:

$$KT = (0,7 \text{ ευρώ} / \text{m}^3)(2,8 \text{m}^3) = 1,96 \text{ ευρώ}$$

$$\text{Συνολικό κόστος} = 7500 + 1750 + 180000 + 1,96 = 189.252 \text{ ευρώ}$$

$$\text{Μοναδιαίο κόστος} = 189252 \text{ ευρώ} / 5000 \text{tn} = 37,85 \text{ ευρώ} / \text{tn}$$

### Παράδειγμα

Βιομηχανική ιλύς, εγκαταλελειμμένη σε χώρους προσωρινής αποθήκευσης μίας παλαιάς βιομηχανικής μονάδας που έκλεισε, περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις χλωριωμένων διοξινών και μολύβδου. Η ιλύς έχει χαρακτηριστεί ως επικίνδυνο απόβλητο και, για λόγους δημόσιας υγείας, πρέπει να υποστεί επεξεργασία με σταθεροποίηση/στερεοποίηση μέσα σε βαρέλια χωρητικότητας 55 gal το καθένα. Εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ότι το πλέον κατάλληλο στερεοποιητικό υλικό είναι τσιμέντο τύπου Portland σε δόση 30% w/w, με πυριτικό νάτριο σε δόση 2% w/w. Η ιλύς περιέχει αρκετή υγρασία, ώστε δεν απαιτείται προσθήκη ύδατος για την σταθεροποίηση. Τα βαρέλια, μετά την σκλήρυνση του τσιμέντου, θα μεταφερθούν σε χώρο υγειονομικής ταφής επικινδύνων αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ). Η ποσότητα της ιλύος είναι  $1900 \text{ m}^3$  με πυκνότητα με τα κενά (bulk density)  $1350 \text{ kg/m}^3$  και του τσιμέντου  $1500 \text{ kg/m}^3$ . Για την εφαρμογή της μεθόδου, να θεωρηθεί ότι προστίθενται 40 gal ιλύος σε κάθε βαρέλι και κατόπιν η απαραίτητη ποσότητα τσιμέντου και πυριτικού νατρίου και το μείγμα αναδεύεται. Ο ρυθμός επεξεργασίας είναι 5 βαρέλια την ώρα. (1) Να υπολογισθεί ο αριθμός των βαρελιών και το κόστος αυτών, που απαιτούνται για την επεξεργασία. (2) Η απαιτούμενη ποσότητα τσιμέντου και πυριτικού νατρίου και το κόστος αυτών. (3) Ο μηχανικός εξοπλισμός που πρέπει να ενοικιασθεί και το αντίστοιχο κόστος. (4) Το ολικό κόστος επεξεργασίας, το κόστος ανά τόνο και το κόστος ανά βαρέλι.

### Λύση

(1) Γίνονται οι κάτωθι υπολογισμοί:

$$\text{Ολική μάζα αποβλήτου} = (1900 \text{m}^3)(1350 \text{kg} / \text{m}^3) = 2.565.000 \text{kg} = 2565 \text{tn}$$

$$\text{Χωρητικότητα βαρελιού} 55 \text{gal} = (55 \text{gal})(1 \text{m}^3 / 264,17 \text{gal}) = 0,208 \text{m}^3$$

$$\text{Όγκος αποβλήτου στο βαρέλι} = (40/55)(0,208m^3) = 0,151m^3$$

$$\text{Απαιτούμενος αριθμός βαρελιών} = \frac{1900m^3}{0,151m^3 / \text{βαρέλι}} \cong 12.550 \text{ βαρέλια}$$

Από έρευνα αγοράς, για πλαστικό μεταχειρισμένο βαρέλι επιλέγουμε κόστος = 5 ευρώ/βαρέλι.

$$\text{Ολικό κόστος βαρελιών} = (12550 \text{ βαρέλια})(5 \text{ ευρώ} / \text{βαρέλι}) = 62.750 \text{ ευρώ}$$

(2) Υπολογισμός υλικών:

$$\text{Απαιτούμενη ποσότητα τσιμέντου} = (2565000)(0,30) = 769.500kg$$

$$\text{Απαιτούμενη ποσότητα πυριτικού νατρίου} = (2565000)(0,02) = 51.300kg$$

$$\text{Απαιτούμενη ποσότητα τσιμέντου} / \text{βαρέλι} = \frac{769500kg}{12550 \text{ βαρέλια}} = 61,3kg / \text{βαρέλι}$$

$$\text{Απαιτούμενη ποσότητα πυριτικού Na} / \text{βαρέλι} = \frac{51300kg}{12550 \text{ βαρέλια}} = 4,09kg / \text{βαρέλι}$$

$$\text{Όγκος τσιμέντου στο βαρέλι} = \frac{61,3kg}{1500kg / m^3} = 0,0409m^3 = 40,9L$$

Αυτό σημαίνει ότι η ποσότητα αυτή του τσιμέντου χωράει μαζί με το απόβλητο στο βαρέλι των 55 gal.

Από έρευνα αγοράς προέκυψε ότι το κόστος του τσιμέντου είναι 90 ευρώ/tn και του πυριτικού νατρίου 250 ευρώ/tn.

$$\text{Ολικό κόστος τσιμέντου} = (769,5tn)(90 \text{ ευρώ} / tn) = 69.255 \text{ ευρώ}$$

$$\text{Ολικό κόστος πυριτικού νατρίου} = (51,3tn)(250 \text{ ευρώ} / tn) = 12.825 \text{ ευρώ}$$

$$\text{Κόστος τσιμέντου} / \text{βαρέλι} = \frac{69255 \text{ ευρώ}}{12550 \text{ βαρέλια}} = 5,52 \text{ ευρώ} / \text{βαρέλι}$$

$$\text{Κόστος πυριτικού νατρίου} / \text{βαρέλι} = \frac{12825 \text{ ευρώ}}{12550 \text{ βαρέλια}} = 1,02 \text{ ευρώ} / \text{βαρέλι}$$

$$\text{Κόστος τσιμέντου} / tn \text{ αποβλήτου} = \frac{69255 \text{ ευρώ}}{2565tn} = 27 \text{ ευρώ} / tn$$

$$\text{Κόστος πυριτικού νατρίου} / \text{tn αποβλήτου} = \frac{12825 \text{ ευρώ}}{2565 \text{ tn}} = 5 \text{ ευρώ} / \text{tn}$$

(3) Ενοικίαση μηχανικού εξοπλισμού:

$$\text{Απαιτούμενος χρόνος επεξεργασίας} = \frac{12550 \text{ βαρέλια}}{5 \text{ βαρέλια} / \text{h}} = 2510 \text{ h} \cong 106 \text{ d}$$

Από σχετική έρευνα αγοράς προκύπτουν οι εξής τιμές ενοικίου:

- Σιλό αποθήκευσης τσιμέντου: 2500 ευρώ/μήνα
- Αναμείκτης: 2000 ευρώ/μήνα
- Τροφοδότης υλικών: 1500 ευρώ/μήνα
- Φορτωτής: 2000 ευρώ/μήνα

Διαιρώντας με τις 2510 ώρες του χρόνου επεξεργασίας και τα 5 βαρέλια/ώρα του ρυθμού επεξεργασίας, προκύπτει ο κάτωθι πίνακας για το ενοίκιο του εξοπλισμού:

Εξοπλισμός	Ενοίκιο 4 μηνών, ευρώ	Ευρώ/ώρα	Ευρώ/βαρέλι
Σιλό αποθήκευσης τσιμέντου	10000 <sup>1</sup>	3,98 <sup>2</sup>	0,80 <sup>3</sup>
Αναμείκτης	8000	3,19	0,64
Τροφοδότης υλικών	6000	2,39	0,48
Φορτωτής	8000	3,19	0,64
<b>ΣΥΝΟΛΟΝ</b>	<b>32000</b>	<b>12,75</b>	<b>2,55</b>

$$^1 10000 = (2500 \text{ ευρώ/μήνα})(4 \text{ μήνες}), \quad ^2 3,98 = 10000 \text{ ευρώ} / 2510 \text{ h}$$

$$^3 0,80 = (3,98 \text{ ευρώ/h}) / (5 \text{ βαρέλια/h})$$

(4) Εργατικά:

$$\text{Εργατικό κόστος μηχανικού} = (2510 \text{ h})(18 \text{ ευρώ} / \text{h}) = 45.180 \text{ ευρώ}$$

$$\text{Εργατικό κόστος δύο εργατών} = (2)(2510 \text{ h})(10 \text{ ευρώ} / \text{h}) = 50.200 \text{ ευρώ}$$

$$\text{Ολικά εργατικά} = 45.180 + 50.200 = 95380 \text{ ευρώ}$$

$$\text{Ολικά εργατικά} / \text{βαρέλι} = \frac{95380 \text{ ευρώ}}{12550 \text{ βαρέλια}} = 7,60 \text{ ευρώ} / \text{βαρέλι}$$

$$\text{Ολικά εργατικά} / \text{tn} = \frac{95380 \text{ ευρώ}}{\frac{2565000\text{kg}}{1000\text{kg} / \text{tn}}} = 37,19 \text{ ευρώ} / \text{tn}$$

(5) Ολικό κόστος:

Συνοψίζοντας τα ανωτέρω, προκύπτει ο κάτωθι πίνακας ολικού κόστους:

Είδος κόστους	Ευρώ	% Ολικού κόστους
Βαρέλια	62750	16,1
Τσιμέντο	69255	17,8
Πυριτικό νάτριο	12825	3,3
Εργατικά	95380	24,5
Εξοπλισμός	32000	8,2
<b>ΣΥΝΟΛΟΝ</b>	<b>272210</b>	
Μετακίνηση εξοπλισμού-καθάρισμα (10%)	27221	7,0
Κρατήσεις, κέρδος (30%)=	89829	23,1
<b>ΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ=</b>	<b>389260</b>	<b>100,0</b>
<b>Ευρώ/βαρέλι</b>	<b>31,02</b>	
<b>Ευρώ/tn</b>	<b>151,76</b>	

## 10.7 Βιβλιογραφία

- Barnett, S.J., Adam, C.D., Jackson, A.R.W. An XRPD profile fitting investigation of the solid solution between ettringite,  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , and carbonate ettringite,  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Cement and Concrete Research, 31, 13-17 (2001).
- Bertos M. F., Simons S.J.R., Hills C.D., Carey P.J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. Journal of Hazardous Materials, B112, 193–205 (2004).
- Conner, J.R. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- Conner, J.R., Hoeffner, S.L. A critical review of stabilization/solidification technology. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 28(4), 397-462 (1998).

- Glasser F.P. Fundamentals aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 52, 151-170 (1997).
- Gougar, M.L.D., Scheetz, B.E., Roy, D.M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A Review. *Waste Management*, 36(4), 295-303 (1996).
- Καραμαλίδης, Α. Διαχείριση ελαιώδους ιλύος διυλιστηρίων πετρελαίου με σταθεροποίηση/στερεοποίηση: Εκπλυσιμότητα και μηχανισμοί ακινητοποίησης μετάλλων, ανιόντων και υδρογονανθράκων. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη (2006).
- Karamalidis, A.K., Psycharis, V., Nicolis, I., Pavlidou, E., Bénazeth, S., Voudrias, E.A. Characterization of stabilized/solidified refinery oily sludge and incinerated refinery sludge with cement using XRD, SEM and EXAFS. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43(10), 1144-1156 (2008).
- Karamalidis, A.K., Voudrias, E.A. Leaching behavior of metals released from cement-stabilized/solidified refinery oily sludge by means of sequential toxicity characteristic leaching procedure. *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, 134(6), 493-504 (2008).
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. *Hazardous Waste Management*, 2nd Edition. McGraw-Hill (2001).
- Lange L.C., Hills C.D., Poole A.B. Effect of carbonation on properties of blended and non-blended cement solidified waste forms. *Journal of Hazardous Materials*, 52, 193-212 (1997).
- Moranville M., Kamali S., Guillon E. Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiment and modeling. *Cement and Concrete Research*, 34, 1569-1578 (2004).
- Means J.L., Smith L.A., Nehring K.W., Brauning S.E., Gavaskar A.R., Sass B.M., Wiles C.C., Mashni C.I. *The Application of Stabilization/Solidification to Waste Materials*. Lewis Publishers (& CRC Press), Boca Raton, Florida (1995).
- Nzengung, V.A., Voudrias, E.A., Nkedi-Kizza, P., Wampler, J.M., Weaver, C.E. Organic cosolvent effects on sorption equilibrium of hydrophobic organic chemicals by organoclays. *Environmental Science and Technology*, 30(1), 89-96 (1996).
- Nzengung, V.A., Nkedi-Kizza, P., Jessup, R.E., Voudrias, E.A. Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic

chemicals by organoclays. *Environmental Science and Technology*, 31(5), 1470-1475 (1997).

Pankow, J.F. *Aquatic Chemistry Concepts*. Lewis Publishers (1991).

Σίδερης Κ., *Τεχνολογία Δομικών Υλικών*, Τόμος Ι, ΙΙ, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη (1998 και 1999).

Skalny J., Marchand J., Odler I. *Sulfate Attack on Concrete*. Spon Press, New York, New York, 43-66 (2002).

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Handbook for stabilization/solidification of hazardous wastes*. EPA/540/2-86/001, June (1986).

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Engineering Bulletin: Solidification/stabilization of organics and inorganics*. EPA 940/S-92/015 May (1993).

Venhuis M.A., Reardon E.J. *Vacuum Method for Carbonation of Cementitious Wasteforms*. *Environmental Science & Technology*, 35, 4120-4125 (2001).

Yousuf M., Mollah A., Vempati R.K., Lin T.-C and Coker D.L. *The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems*. *Waste Management*, 15(2), 137-148 (1995).