

1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο της νομοθεσίας αναφερθήκαμε στα διάφορα χαρακτηριστικά, τα οποία καθιστούν ένα απόβλητο επικίνδυνο. Για παράδειγμα, τα τοξικά, τα εύφλεκτα, τα χημικώς δραστικά και τα διαβρωτικά απόβλητα, με τις διαβαθμίσεις που καθορίζονται από την νομοθεσία, ανήκουν στα επικίνδυνα απόβλητα.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες εργαστηριακές δοκιμές, οι οποίες επιτρέπουν τον ποσοτικό προσδιορισμό των χαρακτηριστικών, τα οποία καθιστούν ένα απόβλητο επικίνδυνο. Η λεπτομερής περιγραφή όλων των μεθόδων δοκιμής αποτελεί μέρος ενός εργαστηριακού μαθήματος. Ενδεικτικά, στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιασθούν οι δοκιμές, οι οποίες εφαρμόζονται στα εύφλεκτα και στα τοξικά απόβλητα.

1.2 Όρια αναφλέξεως καθαρών ουσιών

Υπάρχουν πολλές ουσίες, οι οποίες εξατμίζονται όταν αποθηκεύονται σε ανοικτούς χώρους. Οι παραγόμενοι ατμοί δύνανται να αναφλεγούν με την παρουσία σπινθήρα ή ανοικτής φλόγας, όταν η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται εντός καθορισμένων ορίων. Ως φωτιά ορίζεται η ταχεία, εξώθερμος οξείδωση ενός καυσίμου. Τα τρία στοιχεία που την αποτελούν είναι το καύσιμο, το οξειδωτικό και η πηγή φλόγας ή σπινθήρα.

Για ουσίες οι οποίες εξατμίζονται και είναι εύφλεκτες, υπάρχει μία περιοχή συγκεντρώσεως των ατμών τους στον αέρα, στην οποία περιοχή δημιουργούνται εύφλεκτες συνθήκες. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ατμών, δεν υπάρχει επαρκής μάζα για την μετάδοση της φλόγας, δηλαδή το μίγμα είναι «πτωχό». Σε υψηλές συγκεντρώσεις ατμών, υπάρχει μία οριακή συγκέντρωση, που όταν υπερβληθεί δεν ευνοείται η καύση, δηλαδή το μίγμα είναι «πλούσιο». Οι συγκεντρώσεις αυτές ορίζονται, αντιστοίχως, ως το κατώτερο όριο αναφλέξεως (*lower flammability limit – LFL*) και ως το ανώτερο όριο αναφλέξεως (*upper flammability limit – UFL*) (Watts, 1997). Ο Πίνακας 7-1 παρουσιάζει τιμές του κατωτέρου και ανωτέρου ορίου αναφλέξεως διαφόρων επικινδύνων ουσιών.

1.3 Όρια αναφλέξεως μιγμάτων

Σε χώρους αποθηκείσεως και διαθέσεως επικινδύνων αποβλήτων δύνανται να δημιουργηθούν εύφλεκτα μίγματα ατμών διαφόρων ουσιών. Τα όρια αναφλέξεως αυτών των μιγμάτων δύνανται να υπολογισθούν από τα αντίστοιχα όρια των ουσιών που τα αποτελούν (Watts, 1997):

Πίνακας 7-1. Κατώτερα και ανώτερα όρια αναφλέξεως διαφόρων επικινδύνων ουσιών (Πηγή: Watts, 1997 και Davis and Christianson, 1991)

Χημική ουσία	LFL (% v/v)	UFL (% v/v)
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες		
Κυκλοεξάνιο	1,3	8,0
Ισοπεντάνιο	1,4	8,3
<i>n</i> -Επτάνιο	1,1	6,7
<i>n</i> -Εξάνιο	1,1	7,5
<i>n</i> -Οκτάνιο	1,0	5,6
<i>n</i> -Πεντάνιο	1,5	7,8
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες		
Βενζόλιο	1,3	7,9
Αιθυλοβενζόλιο	1,0	6,6
<i>m</i> -Ευλόλιο	1,1	7,0
<i>o</i> -Ευλόλιο	1,0	7,0
<i>p</i> -Ευλόλιο	1,1	7,0
Τολουόλιο	1,2	7,1
Ναφθαλίνιο	0,9	5,9
Καύσιμα		
Βενζίνη	1,4	7,8
No. 1 fuel oil	0,7	5,0
No. 2 fuel oil	1,3	6,0
No. 4 fuel oil	1,0	5,0
JP-1 καύσιμο αεροσκαφών	0,7	5,0
JP-4 καύσιμο αεροσκαφών	1,3	8,0
JP-5 καύσιμο αεροσκαφών	0,6	4,6
Κεροζίνη	0,7	5,0
Μη αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες		
Ακετόνη	2,5	13,0
Αιθανόλη	3,3	19,0
Μεθυλοαιθυλοκετόνη	1,4	11,4
Μεθυλοϊσοβουτυλοκετόνη	1,2	8,0
Αλογονωμένοι διαλύτες		
Διχλωρομεθάνιο	12,0	19,0
Τριχλωροαιθυλένιο	8,0	10,5
Βιομηχανικά ενδιάμεσα προϊόντα		
Χλωροβενζόλιο	1,3	9,6
Φαινόλη	1,8	8,6

$$LFL_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i}}$$

όπου: LFL_m = κατώτερο όριο ανάφλεξης του αερίου μίγματος (% v/v)

LFL_i = κατώτερο όριο ανάφλεξης του συστατικού i στο αέριο μίγμα (% v/v)

y_i = μοριακό κλάσμα του συστατικού i στο αρχικό αέριο μίγμα (πριν την ανάμιξη με αέρα)

n = αριθμός συστατικών στο αρχικό αέριο μίγμα, του αέρα εξαιρουμένου

Επίσης, ισχύει η εξίσωση:

$$\sum_i^n y_i = 1$$

Εναλλακτικά, δύναται να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (Drysedale, 1999):

$$LFL_m = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{LFL_i}}$$

όπου: P_i = % περιεκτικότητα του συστατικού i στο αρχικό αέριο μίγμα

Επίσης, ισχύει η εξίσωση:

$$\sum_i^n P_i = 100$$

Να σημειωθεί ότι στις ανωτέρω εξισώσεις δεν συμπεριλαμβάνεται στα αθροίσματα η % περιεκτικότητα του αέρα, αλλά μόνον αυτές των άλλων συστατικών στο αρχικό μίγμα.

Ομοίως, για το UFL_m του μίγματος ισχύει:

$$UFL_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{UFL_i}}$$

και

$$UFL_m = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{UFL_i}}$$

Παράδειγμα

Να υπολογισθούν οι τιμές LFL και UFL ενός μίγματος ατμών με τις εξής συγκεντρώσεις v/v: Ακετόνη 65%, κ-οκτάνιο 20%, κ-εξάνιο 15%.

Λύση

Από το πρόβλημα προκύπτει:

$$P_{\text{ακετόνης}} = 65\%, P_{\text{οκτανίου}} = 20\% \text{ και } P_{\text{εξανίου}} = 15\% \text{ v/v}$$

Οι τιμές LFL των επί μέρους συστατικών λαμβάνονται από τον Πίνακα 7-1. Με αντικατάσταση, προκύπτει ότι:

$$LFL_m = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{LFL_i}} = \frac{100}{\sum_{i=1}^3 \frac{P_i}{LFL_i}} = \frac{100}{\frac{65}{2,5} + \frac{20}{1,0} + \frac{15}{1,1}} = 1,68\%$$

και

$$UFL_m = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{UFL_i}} = \frac{100}{\sum_{i=1}^3 \frac{P_i}{UFL_i}} = \frac{100}{\frac{65}{13} + \frac{20}{5,6} + \frac{15}{7,5}} = 9,46\%$$

1.4 Εμπειρικός υπολογισμός ορίων αναφλέξεως

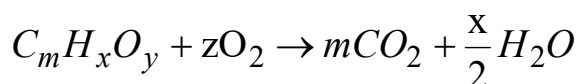
Τα όρια LFL και UFL έχουν προσδιορισθεί πειραματικά για πολλές εκατοντάδες ενώσεων. Ενδέχεται, όμως, σε ένα πρόβλημα διαχείρισης επικινδύνων αποβλήτων, να υπάρχουν ουσίες με άγνωστα όρια αναφλέξεως. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούνται εμπειρικές εξισώσεις, οι οποίες στηρίζονται στη στοιχειομετρία καύσεως (Watts, 1997):

$$LFL = 0,55 C_{st} \quad \text{και}$$

$$UFL = 3,50 C_{st}$$

όπου: C_{st} = % καύσιμο στον αέρα, οριζόμενο από την στοιχειομετρία καύσεως

Η καύση μίας οργανικής ουσίας $C_mH_xO_y$ περιγράφεται από την εξίσωση:



όπου: $z = m + \frac{x}{4} - \frac{y}{2}$

Τα όρια αναφλέξεως υπολογίζονται από τις εμπειρικές εξισώσεις:

$$LFL = \frac{(0,55)(100)}{4,76 m + 1,19 x - 2,38 y + 1} \quad \text{και}$$

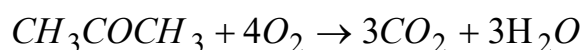
$$UFL = \frac{(3,50)(100)}{4,76 m + 1,19 x - 2,38 y + 1}$$

Παράδειγμα

Να γίνει ο εμπειρικός υπολογισμός των ορίων αναφλέξεως της ακετόνης.

Λύση

Η στοιχειομετρική καύση της ακετόνης περιγράφεται από την αντίδραση:



Ο εμπειρικός χημικός τύπος της ακετόνης είναι: C_3H_6O . Άρα, $m = 3$, $x = 6$, $y = 1$, $z = 4$.

$$LFL = \frac{(0,55)(100)}{(4,76)(3) + (1,19)(6) - (2,38)(1) + 1} = 2,74\% \quad \text{και}$$

$$UFL = \frac{(3,50)(100)}{(4,76)(3) + (1,19)(6) - (2,38)(1) + 1} = 17,5\%$$

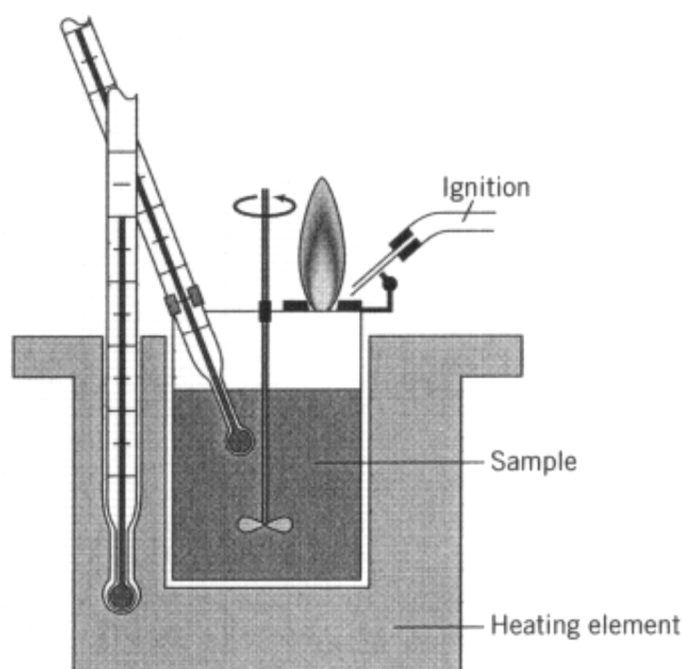
Για σύγκριση, ο Πίνακας 7-1 δίδει μετρηθείσες τιμές 2,5 και 13,0%, αντιστοίχως.

1.5 Σημείο αναφλέξεως

Ως σημείο αναφλέξεως (*flash point*) ορίζεται η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία μία ουσία παράγει επαρκή ποσότητα ατμού, ώστε να σχηματίσει εύφλεκτο μίγμα με τον αέρα. Ως εύφλεκτο μίγμα ορίζεται το μίγμα ατμών

της ουσίας και του αέρα, **εντός των ορίων αναφλέξεως**, το οποίο επιτρέπει την μετάδοση της φλόγας μακριά από την πηγή αναφλέξεως.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα για τον πειραματικό προσδιορισμό του σημείου αναφλέξεως. Η μέθοδος 1010 της EPA χρησιμοποιεί την μέθοδο *Pensky – Martens* (μέθοδος κλειστού δοχείου) (Σχήμα 7-1). Η μέθοδος ευρίσκει εφαρμογή σε μίγματα υδρογονανθράκων, αιωρήματα στερεών και άλλα υγρά. Το δείγμα αναδεύεται και θερμαίνεται σε πολύ χαμηλό ρυθμό. Σε περιοδικά διαστήματα σταματά η ανάδευση και μία μικρή φλόγα δημιουργείται στο στόμιο του καλύμματος. Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η φλόγα διατηρείται, δηλαδή αναφλέγονται οι παραγόμενοι ατμοί, είναι το σημείο αναφλέξεως.



Σχήμα 7-1. Συσκευή της μεθόδου Pensky - Martens για τον προσδιορισμό του σημείου αναφλέξεως υγρών και αιωρημάτων (Πηγή: Watts, 1997)

Δύο άλλες μέθοδοι κλειστού δοχείου χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του σημείου αναφλέξεως: (1) Η συσκευή *Seta Flash Closed Tester* χρησιμοποιείται με την μέθοδο 1020 της EPA για καύσιμα, χρώματα, σμάλτο, βερνίκια και παρόμοια προϊόντα με σημείο αναφλέξεως μεταξύ 0 και 145° C. Το δείγμα εισάγεται στο σύστημα με σύριγγα. Η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνει σε μία προκαθορισμένη περιοχή. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, προσδιορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία δύναται να διατηρήσει τη φλόγα. (2) Το σύστημα

Tag Closed Tester χρησιμοποιείται για υγρά με σημείο αναφλέξεως < 93° C.

Υπάρχουν, επίσης και οι μέθοδοι ανοικτού δοχείου. Έτσι, το σύστημα *The Cleveland Open Cup Tester* χρησιμοποιείται για προϊόντα πετρελαίου, εκτός από καύσιμα, με σημείο αναφλέξεως < 79° C. Το *Tag Open Cup System* χρησιμοποιείται για υγρά με χαμηλά σημεία αναφλέξεως, για την προσομοίωση ανοικτών δεξαμενών. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με την μέθοδο κλειστού δοχείου (closed cup) είναι 10-20% χαμηλότερα από αυτά που λαμβάνονται με την μέθοδο ανοικτού δοχείου (open cup). Συνήθως τα τελευταία αναφέρονται με την ένδειξη OC.

Μία ιδιότητα που σχετίζεται με το σημείο αναφλέξεως είναι η *θερμοκρασία αναφλέξεως (ignition temperature)*. Αυτή είναι η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για να αρχίσει **άμεση (αυθόρμητη) ανάφλεξη** ενός υλικού, σε στερεά, υγρά ή αέρια κατάσταση. Λόγω δυσκολίας μετρήσεως, η θερμοκρασία αναφλέξεως θεωρείται προσεγγιστική. Ο Πίνακας 7-2 περιέχει στοιχεία του σημείου και της θερμοκρασίας αναφλέξεως για διάφορες επικίνδυνες ουσίες (Watts, 1997).

1.6 Δοκιμές τοξικότητας

Η τοξικότητα ενός υλικού είναι βιολογικό χαρακτηριστικό και ο προσδιορισμός της είναι δυσκολότερος σε σχέση με άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των επικινδύνων αποβλήτων. Οι δοκιμές που αναπτύχθηκαν από την EPA είχαν ως σκοπό να προσδιορίσουν τυχόν τοξικά συστατικά αποβλήτων, τα οποία μεταφέρονται σε εδάφη και υδροφορείς, όταν τα απόβλητα διατεθούν σε χώρους ταφής. Δεν χρησιμοποιήθηκαν βιολογικές δοκιμές, διότι θεωρήθηκε ότι η διεξαγωγή τους είναι δύσκολη, μη επαναλήψιμη, και απαιτεί πολύ εξειδικευμένο προσωπικό και υποδομή.

Η EPA, ανέπτυξε δύο δοκιμές για την τοξικότητα. Η πρώτη δοκιμή, γνωστή ως *EP Toxicity Test (EP-Extraction Procedure)* απαιτεί άλεση του στερεού δείγματος και εκχύλιση σε διάλυμα οξικού οξέος για 24 hr. Το εκχύλισμα διαχωρίζεται από το δείγμα με διήθηση, αναλύεται και τα αποτελέσματα της αναλύσεως συγκρίνονται με ορισμένα όρια, τα οποία είναι συνήθως 100 φορές υψηλότερα από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια του πόσιμου ύδατος. Εάν ένα τουλάχιστον από τα συστατικά του εκχυλίσματος υπερβαίνει τα εν λόγω όρια, το απόβλητο θεωρείται τοξικό και κατ' επέκτασιν επικίνδυνο.

Η δεύτερη δοκιμή, γνωστή ως *TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)* αναπτύχθηκε από την EPA λόγω εγγενών προβλημάτων της

δοκιμής *EP-Toxicity Test*, που την αντικατέστησε το 1986. Η αρχή της μεθόδου *TCLP* είναι η ίδια με αυτήν της *EP-Toxicity Test*. Ο Πίνακας 7-3 παρουσιάζει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων, τα οποία χρησιμοποιούνται στην εφαρμογή της *TCLP*. Η συσκευή της *TCLP* παρουσιάζεται στο Σχήμα 7-2.

Η δοκιμή *TCLP* χρησιμοποιείται ως εργαλείο για να αποφασισθεί η καταλληλότητα της εδαφικής διαθέσεως για ένα επικίνδυνο απόβλητο. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της σταθεροποίησης/στερεοποίησης ως μεθόδου επεξεργασίας επικινδύνων αποβλήτων. Το σταθεροποιημένο υλικό λειοτριβείται σε μικρά τεμάχια μεγέθους < 9,5 mm και τοποθετείται σε φιάλη εκχυλίσεως περιέχουσα διάλυμα οξικού οξέος με σχέση υγρού προς στερεό L/S = 20:1. Μετά από περιστροφική ανάδευση σε 30 rpm για 18 ώρες, το δείγμα διηθείται μέσω ηθμού από ίνες υάλου, με μέγεθος πόρων 0,6 – 0,8 μm. Το διήθημα αποτελεί το έκπλυμα *TCLP*, το οποίο αναλύεται για τις ουσίες του Πίνακα 7-3.

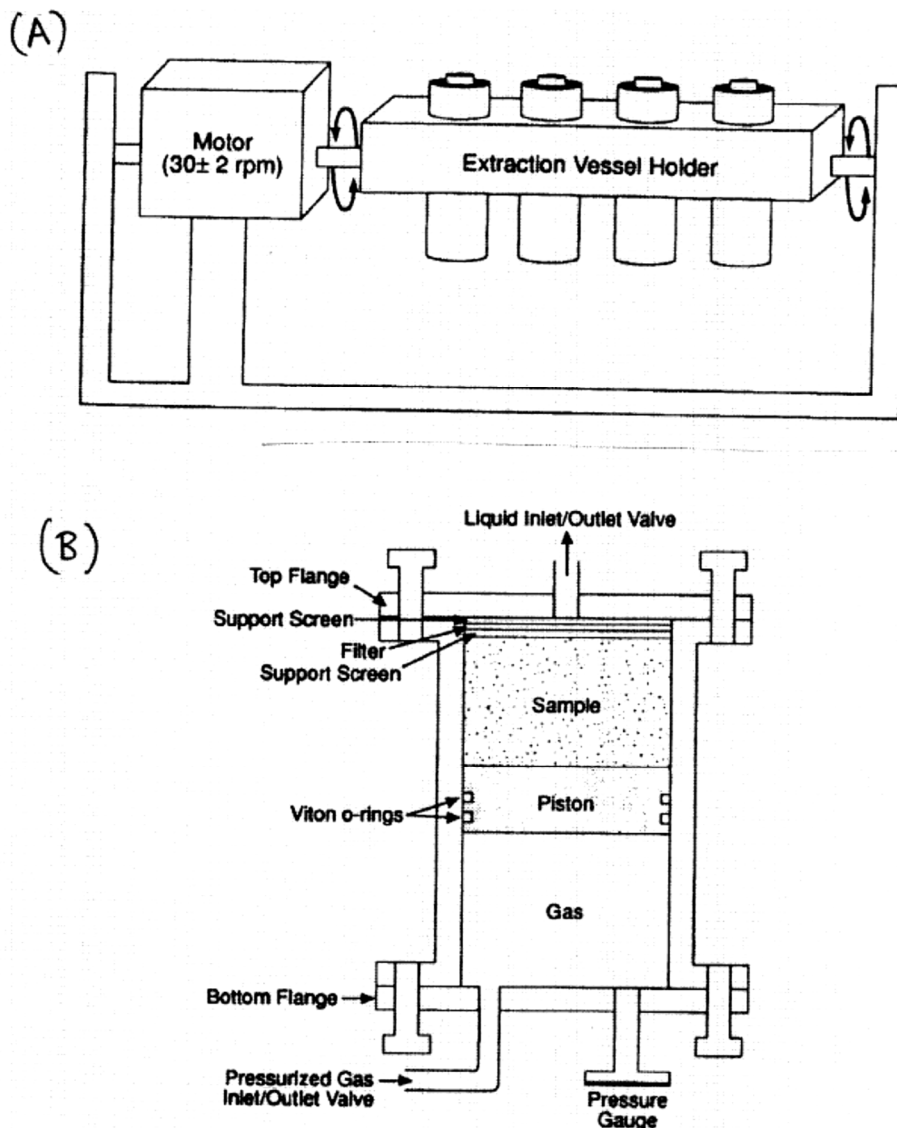
Ειδικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για την ανάλυση πτητικών οργανικών ουσιών στο έκπλυμα *TCLP*. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ειδικός εκχυλιστήρας, ο οποίος πληρούται 100% με το υγρό δείγμα, δηλαδή δεν αφήνει κενά (*zero head-space extractor*), για να αποτρέπεται απώλεια των πτητικών.

Έχουν διατυπωθεί ενστάσεις, όσον αφορά στην καταλληλότητα της μεθόδου *TCLP* για αξιολόγηση της σταθεροποίησης/στερεοποίησης. Κατ' αρχάς, ένας στερεοποιημένος μονόλιθος λειοτριβείται σε κόκκους μεγέθους < 9,5 mm, ελαττώνοντας ή εξαφανίζοντας τα λίαν επιθυμητά φαινόμενα του μικροεγκλωβισμού και μακροεγκλωβισμού (βλέπε σχετικό Κεφάλαιο για σταθεροποίηση/στερεοποίηση). Είναι επίσης γνωστό, ότι η εκπλυσιμότητα των επικινδύνων συστατικών αυξάνεται, καθώς ελαττώνεται η κοκκομετρία του υλικού. Ακόμη, το χαμηλό pH της έκπλυσης είναι αντιπροσωπευτικό χώρου υγειονομικής ταφής αστικών στερεών αποβλήτων, αλλά ενδεχομένως να διαφέρει ριζικά από τις πραγματικές συνθήκες πεδίου, εντός του οποίου καταλήγει τελικά το στερεοποιημένο απόβλητο.

Πίνακας 7-2. Σημεία και θερμοκρασίες αναφλέξεως διαφόρων επικινδύνων ουσιών (Πηγή: Watts, 1997 και National Fire Protection Association, 1975).

Χημική ουσία	Σημείο αναφλέξεως, °C	Θερμοκρασία αναφλέξεως, °C
Αλκάνια		
Κυκλοεξάνιο	-20,0	245,0
Ισοπεντάνιο	-56,6	426,6
<i>n</i> -Επτάνιο	-3,8	203,8
<i>n</i> -Εξάνιο	-21,6	225,0
<i>n</i> -Οκτάνιο	13,3	206,1
Πεντάνιο	-40,0	260,0
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες		
Βενζόλιο	-11,1	497,7
Αιθυλοβενζόλιο	-6,6	432,2
<i>m</i> -Ευλόλιο	27,2	527,7
<i>o</i> -Ευλόλιο	32,2	463,8
<i>p</i> -Ευλόλιο	27,2	528,8
Τολουόλιο	4,4	480,0
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες		
Ναφθαλίνιο	78,8	526,1
Μη αλογονωμένοι διαλύτες		
Ακετόνη	-17,7	465,0
Αιθανόλη	12,7	362,7
Μεθυλοαιθυλοκετόνη	-8,8	403,8
Μεθυλοϊσοβουτυλοκετόνη	17,7	448,8
Κυκλοεξανόλη	71,0	300,0
Αλογονωμένοι διαλύτες		
Μεθυλενοχλωρίδιο	-	556,1
Τριχλωροαιθέριο	32,2	420,0
Εκρηκτικά		
2,4-Δινιτροτολουόλιο	206,6	-
Καύσιμα		
Βενζίνη	-42,7	280,0
No. 1 fuel oil	37,0 έως 72,0	210,0 έως 228,0
No. 2 fuel oil	52,0 έως 95,0	256,6
No. 5 fuel oil	68,0 έως 168,0	407,2
JP-1 καύσιμο αεροσκαφών	37,7	228,8
JP-3 καύσιμο αεροσκαφών	43,0 έως 65,0	-
JP-4 καύσιμο αεροσκαφών	-23,0 έως -1,0	240,0
JP-5 καύσιμο αεροσκαφών	60,0	246,1

Οι υποστηρικτές της μεθόδου προβάλλουν το επιχείρημα ότι η δοκιμή TCLP παράγει *συντηρητικά* αποτελέσματα. Όμως, ένα σταθεροποιημένο/στερεοποιημένο απόβλητο με στερεοποιητικά υλικά υψηλής αλκαλικότητας, όπως το τσιμέντο, μετατρέπει το περιβάλλον της εκπλύσεως σε αλκαλικό, το οποίο βεβαίως διαφέρει ριζικά από αυτό που επικρατεί σε χώρους υγειονομικής ταφής. Παρά τις ενστάσεις αυτές, η δοκιμή TCLP αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την σύγκριση διαφόρων σταθεροποιητικών/στερεοποιητικών υλικών ή διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας. Όμως, τα αποτελέσματα της μεθόδου δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του *ρυθμού* απελευθέρωσης ρύπων από επικίνδυνα απόβλητα.



Σχήμα 7-2. Δοκιμή TCLP. (A) Περιστροφόμενη συσκευή αναδέυσεως. (B) Εκχυλιστήρας τύπου zero headspace (Πηγή: EPA,)

Πίνακας 7-3. Ανώτατα επιτρεπτά όρια για εφαρμογή της μεθόδου TCLP (Πηγή: LaGrega et al., 2001)

Χημική ουσία	Νομοθετικό όριο στο έκπλυμα TCLP, mg/L
Αρσενικό	5,0
Βάριο	100,0
Βενζόλιο	0,5
Κάδμιο	1,0
Τετραχλωράνθρακας	0,5
Chlordane	0,03
Χλωροβενζόλιο	100,0
Χλωροφόρμιο	6,0
Χρώμιο	5,0
ο-Κρεσόλη	200,0*
μ-Κρεσόλη	200,0*
π-Κρεσόλη	200,0*
Κρεσόλη	200,0*
2,4-D	10,0
1,4-Διχλωροβενζόλιο	7,5
1,2-Διχλωροαιθάνιο	0,5
1,1-Διχλωροαιθένιο	0,7
2,4-Δινιτροτολουόλιο	0,13**
Endrin	0,02
Heptachlor (και το υδροξείδιό του)	0,008
Εξαχλωροβενζόλιο	0,13**
Εξαχλωρο-1,3-βουταδιένιο	0,5
Εξαχλωροαιθάνιο	3,0
Μόλυβδος	5,0
Lindane	0,4
Υδράργυρος	0,2
Methoxychlor	10,0
Μεθυλοαιθυλοκετόνη	200,0
Νιτροβενζόλιο	2,0
Πενταχλωροφαινόλη	100,0
Πυριδίνη	5,0**
Σελήνιο	1,0
Άργυρος	5,0
Τετραχλωροαιθένιο	0,7
Toxaphene	0,5
Τριχλωροαιθένιο	0,5
2,4,5-Τριχλωροφαινόλη	400,0

2,4,6-Τριχλωροφαινόλη	2,0
2,4,5-TP (Silvex)	1,0
Βινυλοχλωρίδιο	0,2

*Εάν οι συγκεντρώσεις των ο-κρεσόλης, μ-κρεσόλης και π-κρεσόλης δεν μπορούν να διαφοροποιηθούν, χρησιμοποιείται η ολική συγκέντρωση κρεσόλης με όριο 200,0 mg/L.

**Το όριο ποσοτικοποίησης είναι υψηλότερο του νομοθετικού ορίου. Γι' αυτό, το όριο ποσοτικοποίησης καθίσταται το νομοθετικό όριο.

1.7 Δοκιμές έκπλυσης

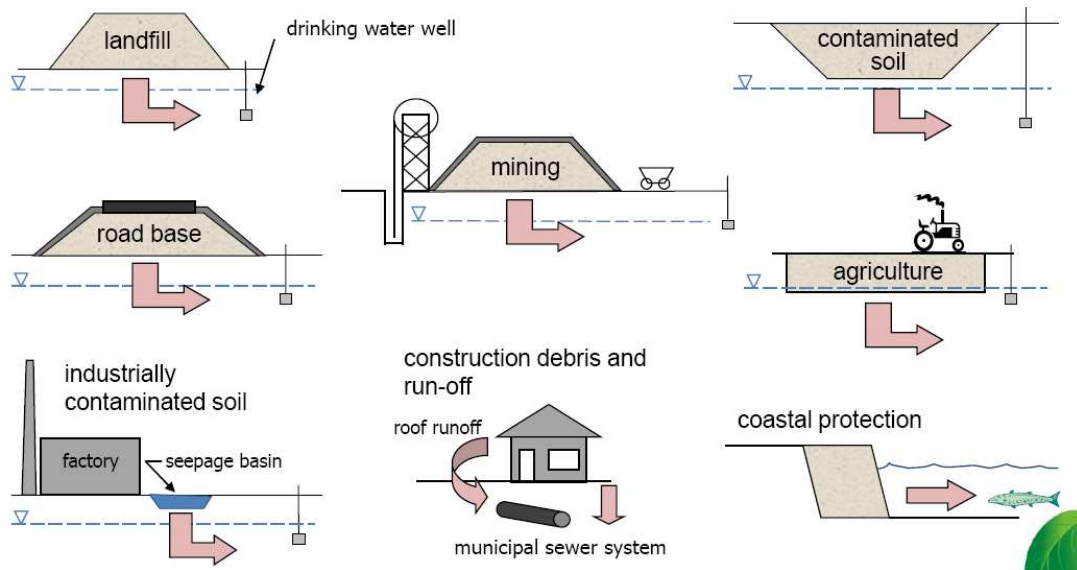
1.7.1 Ορισμοί – Εισαγωγή

Εκχύλιση είναι η διεργασία δια της οποίας συστατικά ενός υγρού μείγματος διαχωρίζονται με την βοήθεια μη αναμιγνυομένου διαλύτη με το αρχικό υγρό (εκχύλιση υγρού – υγρού). *Έκπλυση* είναι η διεργασία δια της οποίας συστατικά ενός στερεού υλικού μεταφέρονται σε ένα υγρό διαλύτη (στην περίπτωση μας το νερό), που έρχεται σε επαφή με το στερεό (εκχύλιση στερεού – υγρού) (Couper et al., 2012). Η έκπλυση μπορεί να επηρεάζει σημαντικά την διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων, λόγω δυνητικής απελευθέρωσης και διασποράς επικινδύνων συστατικών κατά τις διάφορες φάσεις διαχείρισης αυτών, όπως κατά την επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση και διάθεση. Το Σχήμα 7-3 παρουσιάζει σενάρια πρακτικού ενδιαφέροντος, στα οποία η έκπλυση μπορεί να έχει σημαντικό ρόλο (van der Sloot and Dijkstra, 2004).

Για την περιγραφή της έκπλυσης, διακρίνονται δύο είδη στερεών υλικών, τα *κοκκώδη* και τα *μονολιθικά* υλικά. Πολλά απόβλητα σε μορφή σκωρίας και ιλύος ανήκουν στα κοκκώδη υλικά. Παραδείγματα μονολιθικών υλικών είναι τεμάχια σκυροδέματος, τούβλα και κυβόλιθοι. Στα κοκκώδη υλικά, το νερό ρέει μέσω των κόκκων του υλικού και συνήθως προκύπτουν υψηλές συγκεντρώσεις των συστατικών του στερεού. Στα μονολιθικά υλικά, το νερό περιβάλλει το στερεό υλικό χωρίς να ρέει μέσω αυτού και προκύπτουν χαμηλές συγκεντρώσεις. Η έκπλυση επηρεάζεται από δύο είδη διεργασιών, τις φυσικές διεργασίες μεταφοράς μάζας και τις χημικές.

1.7.2 Φυσικές διεργασίες μεταφοράς μάζας που επηρεάζουν την έκπλυση

Στις φυσικές διεργασίες υπάγονται η *συναγωγή*, η *διάχυση* και η *επιφανειακή έκπλυση*. Συναγωγή (advection) είναι η μεταφορά μάζας συστατικών του στερεού υλικού με το νερό που ρέει μέσω των κόκκων ή



Σχήμα 7-3. Σενάρια έκπλυσης πρακτικού ενδιαφέροντος (Πηγή: van der Sloot and Dijkstra, 2004)

γύρω από την επιφάνεια του στερεού. Στο πεδίο, το «ρέον ύδωρ» προέρχεται συνήθως από την βροχή ή το υπόγειο νερό.

Διάχυση (diffusion) είναι το φαινόμενο μεταφοράς μάζας, που οφείλεται στην κινητική ενέργεια των μορίων, δηλαδή στην κίνηση *Brown*. Χωρεί και χωρίς να υπάρχει υδραυλική κλίση στο σύστημα (συναγωγή), από σημεία υψηλής συγκεντρώσεως σε σημεία χαμηλής συγκεντρώσεως και περιγράφεται από τους δύο νόμους του Fick. Η διάχυση παίζει σημαντικό ρόλο στην έκπλυση μονολιθικών και συμπιεσμένων κοκκωδών υλικών, τα οποία χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα και το νερό στους πόρους τους έχει μηδενική ταχύτητα. Η μεταφορά μάζας από το στερεό υλικό στο περιβάλλον νερό γίνεται με διάχυση και είναι συνάρτηση του χρόνου.

Η επιφανειακή έκπλυση είναι μία διεργασία παρόμοια με την συναγωγή και ευθύνεται για την αρχική μεταφορά πολύ διαλυτών συστατικών (διαλυτά άλατα) από την επιφάνεια μονολιθικών υλικών στο περιβάλλον νερό. Τα συστατικά αυτά διαλύονται γρήγορα και προκαλούν μία αρχική αυξημένη έκπλυση. Μετά την αρχική έκπλυση, η διάχυση είναι ο επικρατών μηχανισμός έκπλυσης σε μονολιθικά υλικά (van der Sloot and Dijkstra, 2004). Συμπιεσμένα κοκκώδη υλικά σε συνθήκες πεδίου μπορεί να έχουν συμπεριφορά έκπλυσης παρόμοια με τα μονολιθικά υλικά.

Στα κοκκώδη υλικά, το μέγεθος των κόκκων καθορίζει την απόσταση που το εκπλυόμενο μόριο πρέπει να διανύσει από το κέντρο του κόκκου μέχρι την εξωτερική του επιφάνεια και άρα στην κινούμενη υδατική φάση. Ο ρυθμός της μεταφοράς μάζας και αντίδρασης αυξάνει με την ελάττωση του μεγέθους του κόκκου. Καθώς μεγαλώνει το μέγεθος του κόκκου, ο χρόνος της διάχυσης αυξάνεται.

Το πορώδες επηρεάζει την έκπλυση τόσο σε πορώδη όσο και σε μονολιθικά υλικά. Σε γενικές γραμμές, η αύξηση του πορώδους οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού έκπλυσης. Η υδραυλική αγωγιμότητα καθορίζει την ταχύτητα ροής σε ένα πορώδες υλικό, όπως υπολογίζεται από τον νόμο του Darcy. Σε συμπιεσμένα κοκκώδη και σε μονολιθικά υλικά, η υδραυλική αγωγιμότητα είναι πολύ μικρή και το νερό εντός των πόρων των υλικών αυτών είναι στάσιμο. Δηλαδή, το νερό ρέει γύρω από τα υλικά και όχι μέσω αυτών. Στις περιπτώσεις αυτές, η έκπλυση ελέγχεται από την διάχυση.

Για υλικά στα οποία επικρατεί η διάχυση, χρησιμοποιείται ο δείκτης στρεβλότητας (tortuosity) για τον υπολογισμό του φαινομενικού συντελεστή διαχύσεως του εκπλυομένου συστατικού. Για την περίπτωση συντηρητικών συστατικών (μη αντιδρώντων και μη προσροφώμενων), ο δείκτης στρεβλότητας ορίζεται από την σχέση:

$$\tau = \frac{D_{obs}}{D_m}$$

όπου: τ = δείκτης στρεβλότητας

D_{obs} = φαινομενικός συντελεστής διαχύσεως

D_m = συντελεστής μοριακής διαχύσεως

Η γεωμετρία και το μέγεθος του μονολιθικού υλικού είναι σημαντικοί παράγοντες για την έκπλυση την ελεγχόμενη από την διάχυση. Η μαζική ροή λόγω διαχύσεως αυξάνει, καθώς αυξάνει ο λόγος της εκτιθέμενης (διαθέσιμης για διάχυση) επιφάνειας προς την μάζα του υλικού. Φαινόμενα «εξάντλησης» (ελάττωσης της συγκεντρώσεως του εκπλυομένου συστατικού στο νερό) παρατηρούνται, καθώς με τον χρόνο ελαττώνεται η συγκέντρωση του συστατικού στο μονολιθικό υλικό. Η θραύση ή η διάβρωση του μονολιθικού υλικού οδηγεί σε νέα εκτιθέμενη επιφάνεια, άρα και σε αύξηση της μαζικής ροής λόγω διαχύσεως.

1.7.3 Χημικές διεργασίες που επηρεάζουν την έκπλυση

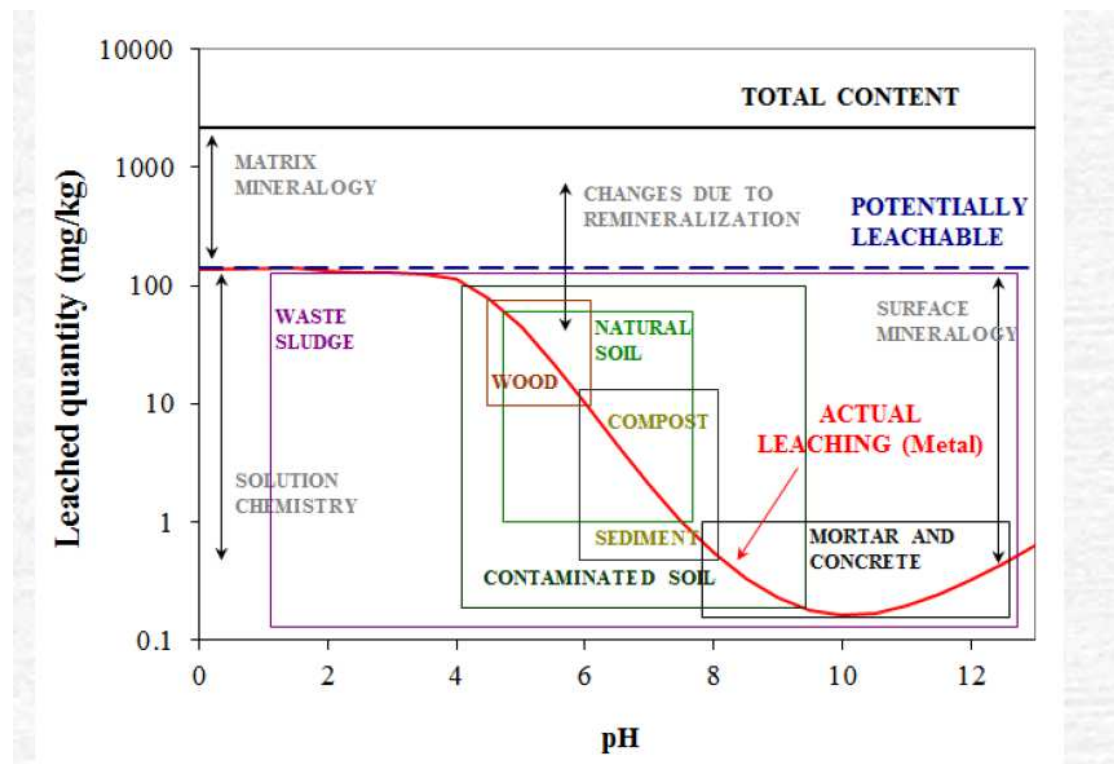
Στις χημικές διεργασίες που επηρεάζουν την έκπλυση υπάγονται η *διάλυση στερεάς φάσεως*, η *προσρόφηση* και η *διαθεσιμότητα* του συστατικού στο στερεό υλικό.

Η διάλυση στερεάς φάσεως ελέγχεται από την διαλυτότητα της φάσεως αυτής (solubility control). Για παράδειγμα, η έκπλυση ψευδαργύρου από κατασκευαστικά υλικά ελέγχεται από την διαλυτότητα του οξειδίου του ψευδαργύρου. Η προσρόφηση επηρεάζει την έκπλυση ουσιών που προσροφώνται στο στερεό υλικό. Για παράδειγμα, η έκπλυση κατιόντων μετάλλων (π.χ., Cu^{2+}) εάν δεν ελέγχεται από την διάλυση κάποιας στερεάς φάσεως δύνανται να ελέγχεται από την προσρόφησή τους (sorption control) σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες, όπως οργανικό υλικό και οξείδια μετάλλων. Επί πλέον, υπάρχουν ουσίες με πολύ μεγάλη διαλυτότητα στο νερό (π.χ., NaCl , KCl) που δεν προσροφώνται ούτε υπόκεινται σε έλεγχο διαλυτότητας. Η έκπλυση των ουσιών αυτών υπόκειται σε έλεγχο διαθεσιμότητας, αφού όλη η διαθέσιμη ποσότητα εκπλύνεται.

Οι σπουδαιότερες παράμετροι που επηρεάζουν την έκπλυση είναι το pH, η χημική μορφή και η ολική συγκέντρωση του εκπλυνομένου συστατικού, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος-βάσεως, η συγκέντρωση οργανικού υλικού και διαλελυμένου οργανικού άνθρακα, η χημική σύνθεση της υδατικής φάσεως, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Κάποιες από τις παραμέτρους αυτές περιγράφονται κατωτέρω.

Το pH του υλικού και του εκπλύνοντος ύδατος είναι καθοριστικής σημασίας για την εκπλυνόμενη συγκέντρωση συστατικών από όλα τα είδη των υλικών (κοκκώδη και μονολιθικά). Μάλιστα, κάθε υλικό έχει το δικό του pH και την δική του θέση στην καμπύλη έκπλυσης ως συνάρτηση του pH (Σχήμα 7-4). Η ισχυρά επίδραση του pH στην έκπλυση εξηγείται από το γεγονός ότι η διάλυση των στερεών φάσεων καθώς και η προσρόφηση (διεργασίες που ελέγχουν την έκπλυση) εξαρτώνται άμεσα από αυτό.

Εκτός από το pH, η χημική μορφή (speciation) επηρεάζει σημαντικά την συμπεριφορά έκπλυσης ενός συστατικού. Η χημική μορφή καθορίζεται και από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του συστήματος. Για παράδειγμα, το χρώμιο απαντάται σε τρισθενή μορφή (π.χ., Cr^{3+}) σε οξειδωτικές συνθήκες και σε εξασθενή μορφή (π.χ., $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) σε αναγωγικές συνθήκες. Αυτά έχουν διαφορετική συμπεριφορά έκπλυσης, αφού το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ διαλυτό και περισσότερο τοξικό,



Σχήμα 7-4. Φυσικό pH υλικών και η θέση τους στην καμπύλη έκπλυσης, ως συνάρτηση του pH (Πηγή: van der Sloot and Dijkstra, 2004)

συγκριτικά με το τρισθενές. Επίσης, κάποια βαρέα μέταλλα σχηματίζουν ευδιάλυτα σύμπλοκα με φυσικά οργανικά υλικά, όπως χουμικά και φουλβικά οξέα, εμφανίζοντας έτσι πολύ μεγαλύτερη εκπλυσιμότητα από τις μη συμπλοκοποιημένες μορφές τους.

Η ολική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο αρχικό υλικό συνήθως δεν επηρεάζει την εκπλυνόμενη ποσότητα αυτών, διότι η έκπλυση επηρεάζεται από την ύπαρξη και διάλυση στερεών φάσεων των μετάλλων και την προσρόφηση. Εξαίρεση αποτελούν τα πολύ ευδιάλυτα άλατα (π.χ., NaCl), η μέγιστη εκπλυνόμενη ποσότητα των οποίων είναι συνήθως ίση με την συγκέντρωσή τους στο αρχικό υλικό.

1.7.4 Δοκιμές έκπλυσης

Οι δοκιμές έκπλυσης είναι εργαλεία για την εκτίμηση της απελευθέρωσης διαφόρων συστατικών κατά τις διάφορες φάσεις διαχείρισης στερεών αποβλήτων. Οι δοκιμές διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες (CEN/TS 14429, 2005):

1. **Δοκιμές βασικού χαρακτηρισμού**, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της βραχυπρόθεσμης και μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς έκπλυσης του αποβλήτου. Ενδεικτικά, στις δοκιμές αυτές εξετάζεται η επίδραση του pH, του λόγου υγρού προς στερεό (L/S), του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της σύστασης του υγρού έκπλυσης.
2. **Δοκιμές συμμόρφωσης (compliance tests)**, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να διαπιστωθεί εάν το απόβλητο συμμορφώνεται με μία συγκεκριμένη συμπεριφορά ή με συγκεκριμένα όρια της νομοθεσίας.
3. **Δοκιμές επί τόπου επαλήθευσης (on-site verification)**, οι οποίες χρησιμοποιούνται για γρήγορο έλεγχο, για να επιβεβαιώσουν ότι το απόβλητο είναι το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές συμμόρφωσης.

Οι κύριες δοκιμές βασικού χαρακτηρισμού είναι οι εξής:

1. Επίδραση του pH στην έκπλυση, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (μέθοδος CEN/TS 14429, 2005).
2. Επίδραση του λόγου L/S στην έκπλυση, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα στήλης (μέθοδος CEN/TS 14405, 2004).
3. Έκπλυση από μονόλιθο (tank leaching test – μέθοδος 1315 της EPA, 2013).

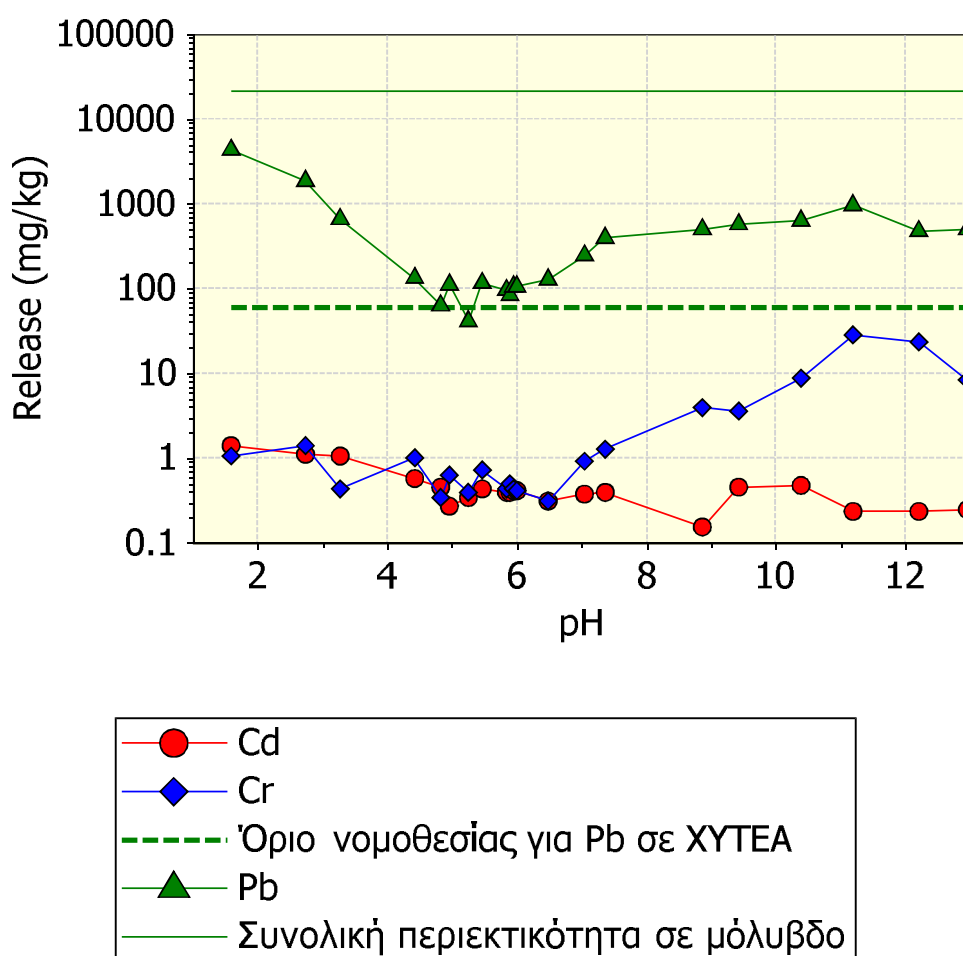
1.7.5 Δοκιμή επίδρασης του pH στην έκπλυση

Σκοπός της δοκιμής είναι ο προσδιορισμός της έκπλυσης συστατικών από επικίνδυνα απόβλητα, ως συνάρτηση του pH, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Στα παραγόμενα εκπλύματα μετράται το pH και οι συγκεντρώσεις των εκπλυνόμενων συστατικών. Ακολουθείται το Ευρωπαϊκό πρωτόκολλο CEN/TS 14429 (2005).

Ξεχωριστές ποσότητες κοκκοποιημένου αποβλήτου εκπλύνονται σε σταθερή τιμή του λόγου L/S=10 (λόγος υγρού προς στερεό σε L/kg). Το υγρό έκπλυσης είναι απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό, στο οποίο προστίθενται συγκεκριμένες ποσότητες οξέος ή βάσεως, ώστε να επιτευχθούν συγκεκριμένες τιμές pH στο τέλος του χρόνου έκπλυσης των 48 h. Σε κάθε δοχείο, προστίθεται το υγρό έκπλυσης σε τρεις δόσεις, στην αρχή της δοκιμής. Απαιτούνται τουλάχιστον 8 τελικές τιμές pH, ώστε να καλύψουν κατ' ελάχιστον την περιοχή 4 – 12, δηλαδή η χαμηλότερη τιμή pH θα είναι ≤ 4 και η μεγαλύτερη θα είναι ≥ 12 . Οι απαιτούμενες ποσότητες οξέος και βάσεως προσδιορίζονται με βάση μία προκαταρκτική ογκομέτρηση ή από διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Οι πειραματικές

δοκιμές διεξάγονται σε σταθερό χρόνο επαφής υγρού-στερεού (48 h), στο τέλος του οποίου επικρατούν συνθήκες ισορροπίας για τα περισσότερα συστατικά των μελετώμενων αποβλήτων. Οι συνθήκες ισορροπίας επαληθεύονται στο τέλος του χρόνου έκπλυσης με μέτρηση των τιμών pH.

Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg/L του κάθε συστατικού στο έκπλυμα για κάθε τιμή του pH ισορροπίας. Επίσης, εκφράζονται ως mg/kg (του κάθε συστατικού ανά kg ξηρού βάρους του αποβλήτου), για κάθε τιμή του pH ισορροπίας (Σχήμα 7-5).

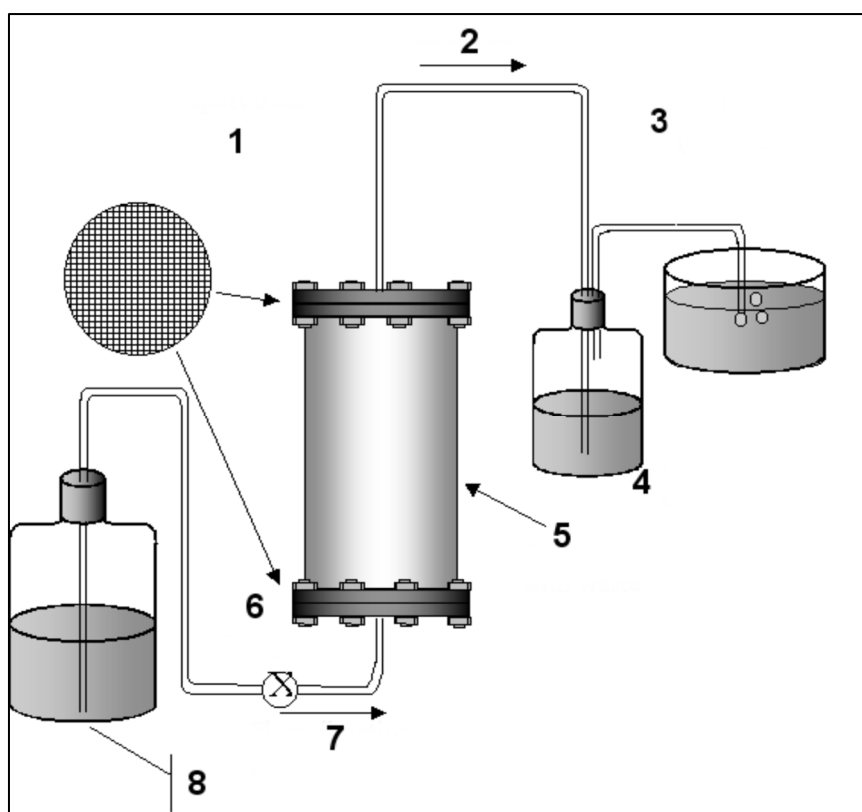


Σχήμα 7-5. Έκπλυση βαρέων μετάλλων από ξύλο κατεδαφίσεων ως συνάρτηση του pH (Πηγή: Pogaridou et al., 2016)

1.7.6 Επίδραση του λόγου L/S στην έκπλυση

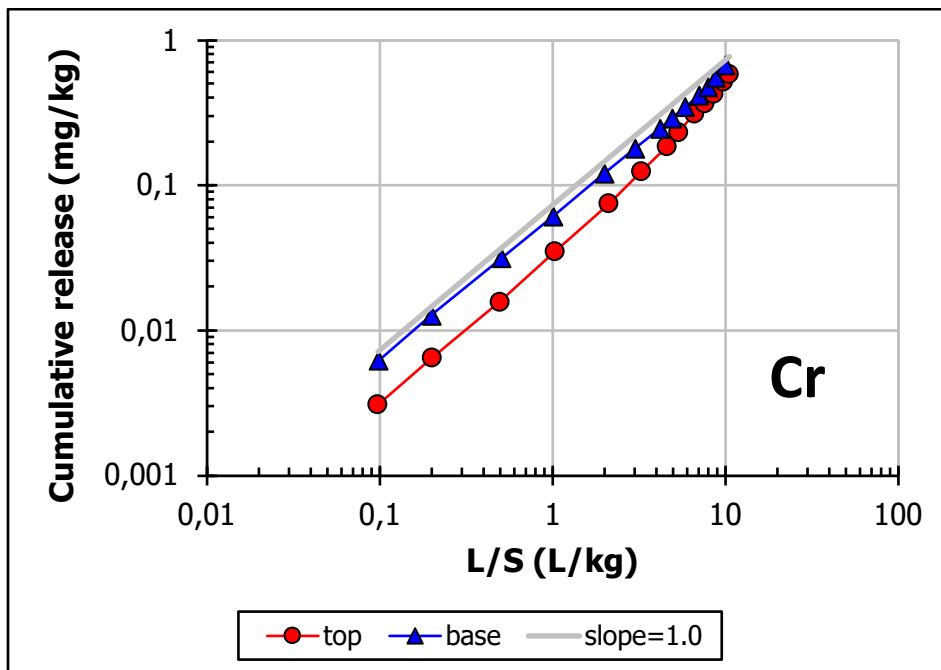
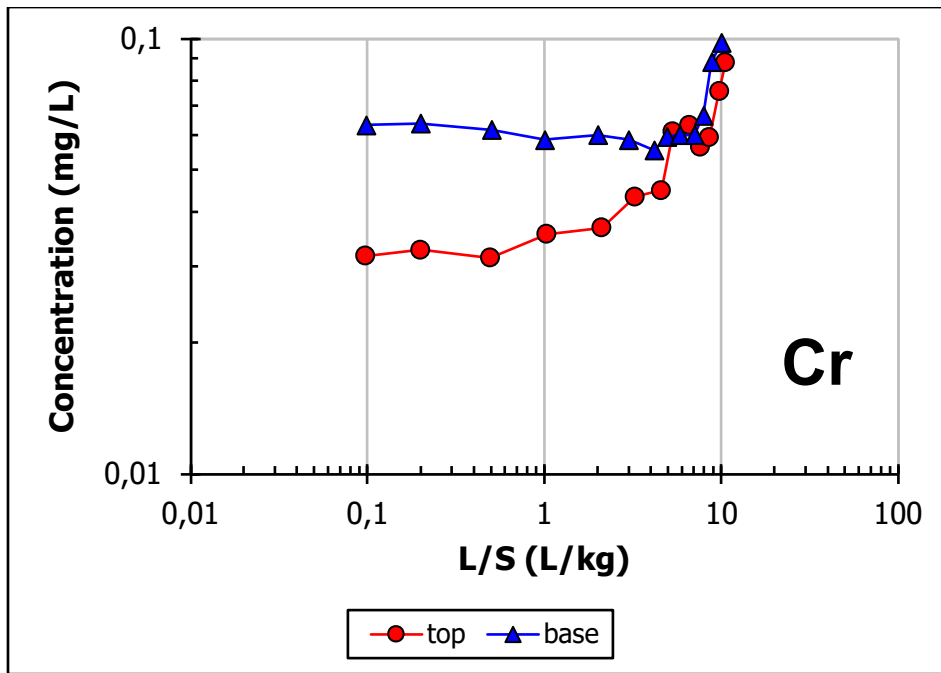
Σκοπός της δοκιμής είναι ο προσδιορισμός της έκπλυσης ως συνάρτηση του L/S (ελάχιστη περιοχή $0 \leq L/S \leq 10$ L/kg), σε στήλη συνεχούς ανοδικής ροής. Συνήθως, χρησιμοποιείται υάλινη στήλη με 5cm i.d. και 30 ± 5 cm

μήκος. Η χρησιμοποιούμενη παροχή του απιονισμένου ή απεσταγμένου νερού είναι 10-20 mL/h (μέση γραμμική ταχύτητα κενής κλίνης 12,5-25 cm/d), με στόχο 15 ± 2 cm/d. Ο χρόνος δοκιμής είναι 30 d, για πυκνότητα ξηρού υλικού 1500 kg/m^3 . Ακολουθείται το Ευρωπαϊκό πρωτόκολλο CEN/TS 14405 (2004). Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 7-6. Η επιλογή του τελικού λόγου $L/S=10 \text{ L/kg}$ γίνεται για να προσομοιώσει μακροπρόθεσμα σενάρια έκπλυσης, καθώς και για σύγκριση με την δοκιμή επίδρασης του pH σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου.



Σχήμα 7-6. Σκαρίφημα πειραματικής διάταξης δοκιμής στήλης (Πηγή: CEN/TS 14405 (2004))

Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg/L του κάθε συστατικού στο έκπλυμα ως συνάρτηση του λόγου L/S. Επίσης, εκφράζονται ως mg/kg (του κάθε συστατικού ανά kg ξηρού βάρους του αποβλήτου), ως συνάρτηση του λόγου L/S (Σχήμα 7-7).



Σχήμα 7-7. Έκπλυση βαρέων μετάλλων από ψυχρό κυβόλιθο σε δοκιμή στήλης ως συνάρτηση του L/S (Πηγή: Soultanidis et al., 2016)

1.7.7 Δοκιμή έκπλυσης από μονόλιθο

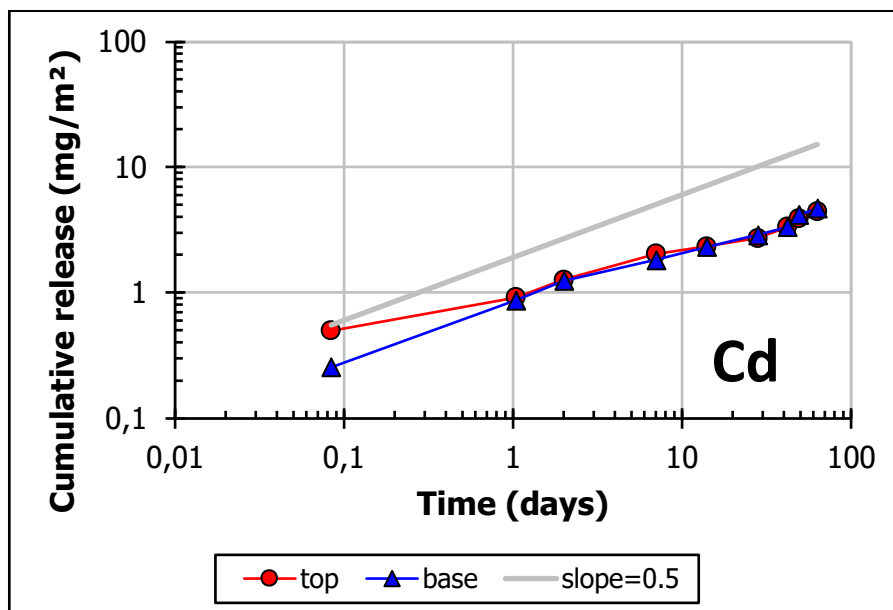
Σκοπός της δοκιμής είναι ο προσδιορισμός του ρυθμού μεταφοράς μάζας λόγω διαχύσεως, ως συνάρτηση του χρόνου εκπλύσεως. Είναι κατάλληλη για ακέραια στερεά υλικά (μονόλιθους), όπως τούβλα, σκυρόδεμα, κυβόλιθους και συμπυκνωμένα κοκκώδη υλικά. Η δοκιμή επιτρέπει τον προσδιορισμό του φαινομενικού (observed) συντελεστή διαχύσεως ρύπων από μονόλιθους, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (Kosson et al., 2002):

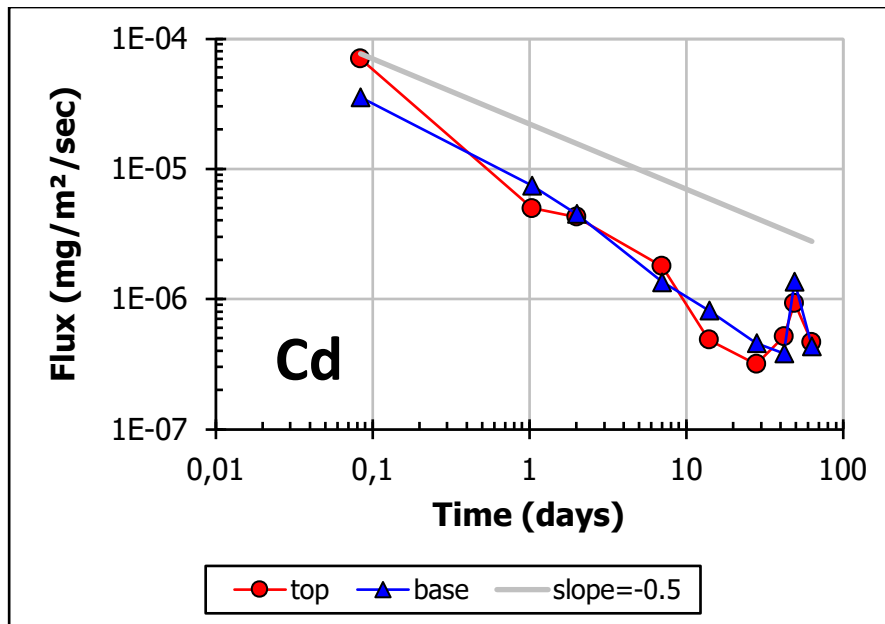
$$\log M_t = \log \left[2\rho\bar{C}_o \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \right] + \frac{1}{2} \log t$$

Όπου: M_t = αθροιστική απελευθέρωση μάζας από τον μονόλιθο σε χρόνο t (mg/m^2), ρ = φαινομενική (bulk) πυκνότητα μονολίθου (kg/m^3), \bar{C}_o = αρχική ολική εκπλυόμενη συγκέντρωση του μετάλλου στον μονόλιθο (mg/kg), D = φαινομενικός συντελεστής διαχύσεως (m^2/d) and t = αθροιστικός χρόνος έκπλυσης (d).

Για την υλοποίηση, χρησιμοποιείται όγκος ύδατος προς εξωτερική επιφάνεια δείγματος = $9 \pm 1 \text{ mL}/\text{cm}^2$ και διάρκεια δοκιμής: 63 – 77 d. Ακολουθείται η μέθοδος 1315 της EPA (USEPA, 2013).

Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως αθροιστική έκπλυση σε mg/m^2 του κάθε συστατικού στο έκπλυμα ως συνάρτηση του χρόνου. Επίσης, εκφράζονται ως μαζική ροή ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) ως συνάρτηση του χρόνου (Σχήμα 7-8).

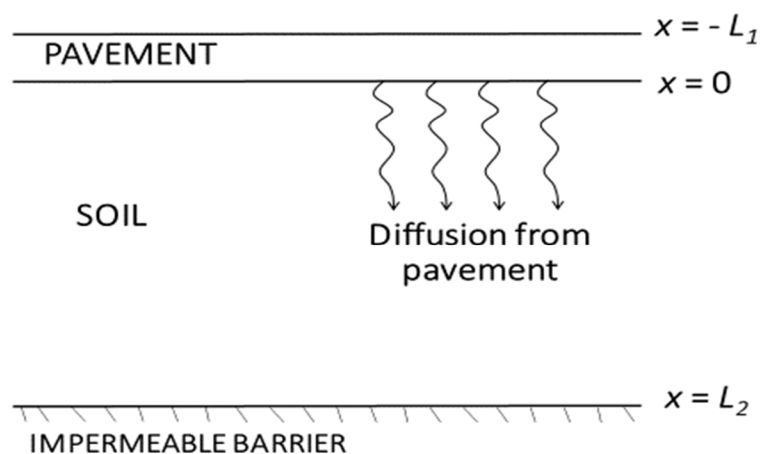




Σχήμα 7-8. Έκπλυση βαρέων μετάλλων από μονόλιθο ψυχρού κυβόλιθου ως συνάρτηση του χρόνου (Πηγή: Soultanidis et al., 2016)

1.7.8 Μία εφαρμογή της δοκιμής μονολίθου

Ο υπολογισμός της διαχύσεως μετάλλων από πεζοδρόμια, κατασκευασμένα από διάφορα είδη σκυροδέματος, στα υποκείμενα εδάφη είναι απαραίτητος για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Σχήμα 7-9). Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την σύγκριση διαφόρων ειδών σκυροδέματος που περιέχουν διάφορα πρόσθετα, μεταξύ των οποίων και (επικίνδυνα) απόβλητα.



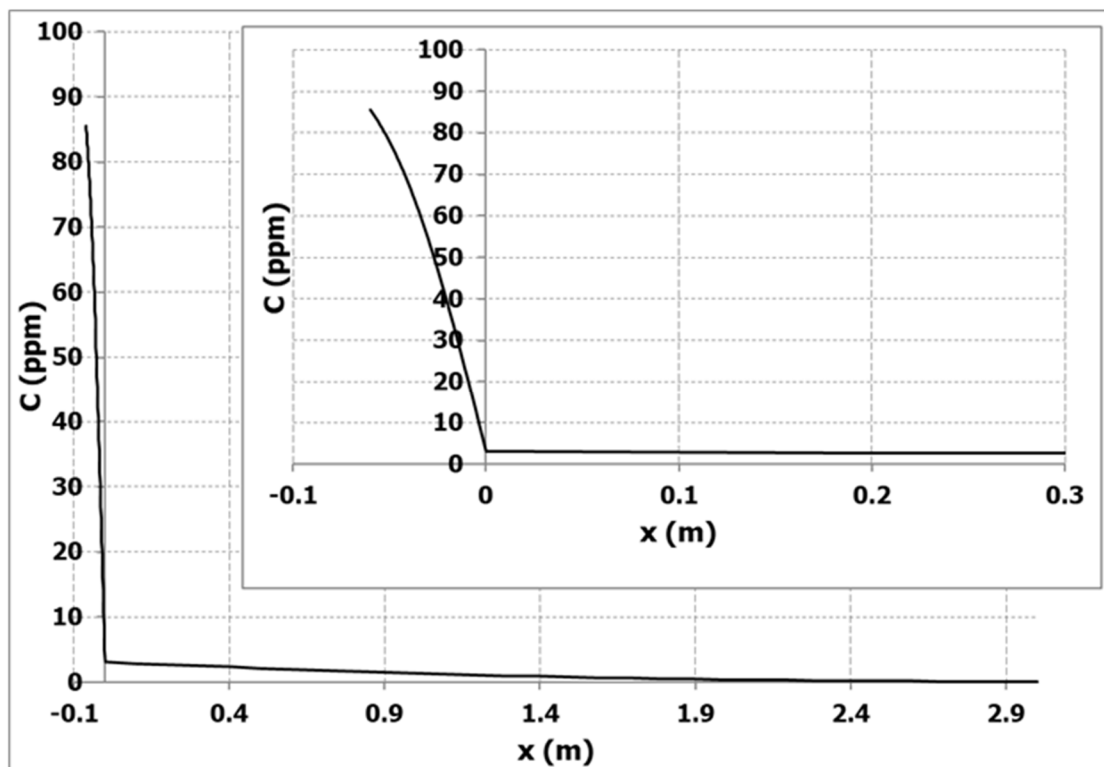
Σχήμα 7-9. Διάχυση μετάλλων από πεζοδρόμιο στο υποκείμενο έδαφος (Πηγή: Soultanidis et al., 2022)

Για τον υπολογισμόν αυτόν απαιτείται ο συντελεστής μοριακής διαχύσεως του μετάλλου στο πεζοδρόμιο, που μπορεί να προσδιορισθεί με βάση την δοκιμή έκπλυσης από μονόλιθο. Εφαρμόζοντας τον δεύτερο νόμο του Fick με τις αντίστοιχες αρχικές και οριακές συνθήκες στο πεζοδρόμιο και στο έδαφος και λύνοντας τις παραγόμενες διαφορικές εξισώσεις προκύπτουν οι κάτωθι αναλυτικές λύσεις, οι οποίες ισχύουν για σχετικά μικρούς χρόνους (δηλαδή, πριν την άφιξη του ρύπου στα όρια του εξεταζομένου πεδίου, L_2 και $-L_1$) (Soultanidis et al., 2022):

$$\text{Στο πεζοδρόμιο, για } -\infty < x < 0, c_1 = \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{D_1}}} \left(1 + \frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{D_1}} \operatorname{erf} \left[\frac{|x|}{2\sqrt{D_1 t}} \right] \right) \bar{C}_0$$

$$\text{Στο έδαφος, για } 0 < x < \infty, c_2 = \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{D_1}}} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right] \bar{C}_0$$

Όπου: c_1, c_2 = συγκεντρώσεις του μετάλλου στο πεζοδρόμιο και στο έδαφος, αντιστοίχως (ppm), D_1, D_2 = φαινομενικοί συντελεστές διαχύσεως του μετάλλου στο πεζοδρόμιο και στο έδαφος, αντιστοίχως (m^2/s), x = απόσταση από την επιφάνεια του εδάφους (m), t = χρόνος διαχύσεως (s).



Σχήμα 7-10. Καμπύλες συγκεντρώσεων ενδεικτικού βαρέος μετάλλου λόγω διαχύσεως από το πεζοδρόμιο στο έδαφος. Το ένθετο μεγενθύνει κοντά στην διεπιφάνεια πεζοδρομίου – εδάφους.

Χρησιμοποιώντας ενδεικτικές τιμές των παραμέτρων, ήτοι $L_1=0,06$ m, $L_2=3$ m, $D_1=1E-13$ m²/s, $D_2=1E-10$ m²/s και $C_o=100$ ppm, υπολογίσθηκαν οι καμπύλες των συγκεντρώσεων ενός ενδεικτικού μετάλλου στο έδαφος και στο πεζοδρόμιο σε χρόνο 100.000 d (274 y) (Σχήμα 7-10). Ακόμη και μετά από πάροδο τόσο μεγάλου χρόνου διαχύσεως, η συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος είναι πολύ χαμηλή και κυμαίνεται από 3 ppm σε βάθος 0 σε <1 ppm σε βάθος 1,4 m, γεγονός που υποδεικνύει ότι η διάχυση από το πεζοδρόμιο στο έδαφος είναι εξαιρετικά βραδεία.

1.7.9 Δοκιμές έκπλυσης και κριτήρια αποδοχής σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων

Η απόφαση 2003/33/EK του Συμβουλίου της 19ης Δεκεμβρίου 2002 «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/EK» καθορίζει τα κριτήρια έκπλυσης για την αποδοχή αποβλήτων σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ).

Οι ακόλουθες οριακές τιμές έκπλυσης ισχύουν για **κοκκώδη** απόβλητα που γίνονται δεκτά σε ΧΥΤΕΑ, υπολογιζόμενες σε L/S=2 και L/S=10 L/kg για την συνολική διαρροή και εκφραζόμενες άμεσα σε mg/L για την δοκιμή C_o (πρώτο έκπλυμα της δοκιμής διήθησης σε L/S=0,1 L/kg). Τα κοκκώδη απόβλητα περιλαμβάνουν όλα τα απόβλητα που δεν θεωρούνται συμπαγή. Τα κράτη μέλη πρέπει να καθορίζουν τις μεθόδους και τις αντίστοιχες οριακές τιμές που θα πρέπει να χρησιμοποιούνται από τον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 7-3. Οριακές τιμές έκπλυσης στο φυσικό pH για τα κοκκώδη επικίνδυνα απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής επικινδύνων αποβλήτων (Πηγή: Απόφαση 2003/33/EK)

Συστατικό	L/S=2 L/kg	L/S=10 L/kg	C_o (δοκιμή διήθησης)
	mg/kg ξηρά ουσία	mg/kg ξηρά ουσία	mg/L
As	6	25	3
Ba	100	300	60
Cd	3	5	1,7

Cr σύνολον	25	70	15
Cu	50	100	60
Hg	0,5	2	0,3
Mo	20	30	10
Ni	20	40	12
Pb	25	50	15
Sb	2	5	1
Se	4	7	3
Zn	90	200	60
Ανιόντα χλωρίου	17000	25000	15000
Ανιόντα φθορίου	200	500	120
Θειικά ανιόντα	25000	50000	17000
DOC(*)	480	1000	320
TDS(**)	70000	100000	-

(*) Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις τιμές αυτές για την παράμετρο DOC στην δική τους τιμή pH, είναι δυνατόν να αποτελούν αντικείμενο δοκιμών σε L/S = 10 L/kg και σε pH 7,5-8,0. Τα απόβλητα θεωρείται ότι ανταποκρίνονται προς τα κριτήρια αποδοχής για την παράμετρο DOC, εάν τα αποτελέσματα του ως άνω ποσοτικού προσδιορισμού δεν υπερβαίνουν τα 1000 mg/kg.

(**) Οι τιμές για την παράμετρο TDS μπορούν να χρησιμοποιούνται εναλλακτικά για τις τιμές των θεικών και χλωριούχων.

Τα κράτη μέλη πρέπει να καθορίζουν κριτήρια ώστε τα **συμπαγή** απόβλητα να εξασφαλίζουν επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος, που να ανταποκρίνεται στις ως άνω οριακές τιμές. Για περισσότερες πληροφορίες, ο αναγνώστης παραπέμπεται στο πλήρες κείμενο της απόφασης.

1.8 Βιβλιογραφία

CEN/TS 14405 (2004), Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Up-flow percolation test.

CEN/TS 14429 (2005), Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition.

Couper, J.R., Roy Penney, W., Fair, J.R., Walas, S.M. Extraction and Leaching, Chapter 14, pages 487-528, in “Chemical Process Equipment”, Elsevier (2012).

Davis, D.J., Christianson, G.T. Firefighter’s Hazardous Materials Reference Book. Van Nostrand Reinhold, New York (1991).

Drysdale, D. An Introduction to Fire Dynamics, 2nd edition. Wiley (1999).

- Kosson D.S., van der Sloot H.A., Sanchez F., Garrabrants A.C. An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials. *Environ. Eng. Sci.* 19, 159–204 (2002).
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. Hazardous Waste Management, 2nd Edition. McGraw-Hill (2001).
- National Fire Protection Association. Fire Protection Guide on Hazardous Materials, 6th Edition, Boston (1975).
- Pogaridou, S., Voudrias, E.A. and Papaspyros, I. Heavy metal leaching from wood demolition waste. Proceedings of *6th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, Chania-Crete, Greece, 27 – 30 September (2016).
- Soultanidis, V., Voudrias, E.A. and Papaspyros, I. Heavy metal leaching from cool materials. Proceedings of *6th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, Chania-Crete, Greece, 27 – 30 September (2016).
- Soultanidis, V., Voudrias, E.A., Papaspyros, I., Moutsopoulos, K. Release of heavy metals from conventional and reflective cool cement pavements. *Journal of Cleaner Production*, 336, 130434 (2022).
- USEPA – Environmental Protection Agency (2013), Mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure, Method 1315.
- van der Sloot, H.A., Dijkstra, J.J. Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: A materials based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials. Report submitted to Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM), Soil, Water and Rural Environment Directorate (project nr. 2003.06.089), June 2004.
- Watts, R.J. Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors. Wiley (1997).