



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΔΗΜΗΤΡΑ Γ. ΒΟΓΙΑΤΖΗ

ΕΚΠΛΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΤΕΦΡΕΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ
ΑΤΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2019





ΔΗΜΗΤΡΑ Γ. ΒΟΓΙΑΤΖΗ

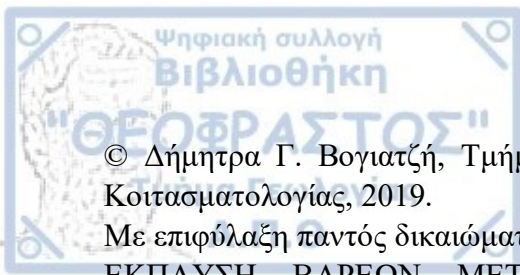
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ : 4872

ΕΚΠΛΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΤΕΦΡΕΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ
ΑΤΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

*Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας,
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας*

Επιβλέπων

Καντηράνης Νικόλαος



© Δήμητρα Γ. Βογιατζή, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2019.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΕΚΠΛΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΤΕΦΡΕΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΤΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ – *Διπλωματική Εργασία*

© Dimitra G. Vogiatzi, School of Geology, Dept. of Minerology-Petrology-Economic Geology, 2019.

All rights reserved.

LEACHING OF HEAVY METALS FROM THE FLY ASHES PRODUCED BY THE POWER PLANTS OF GRECE – *Bachelor Thesis*

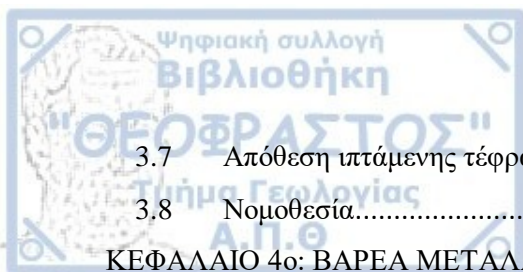
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



Περιεχόμενα

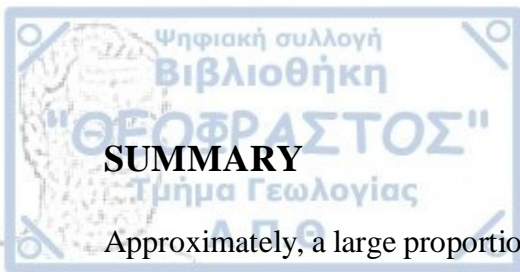
| | |
|---|----|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 3 |
| SUMMARY | 4 |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 5 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ – ΛΙΓΝΙΤΕΣ | 7 |
| 1.1 Γενικά χαρακτηριστικά γαιανθράκων | 7 |
| 1.1.1 Γένεση γαιανθράκων..... | 7 |
| 1.1.2 Ορυκτολογία..... | 8 |
| 1.2 Τυρφοποίηση - Ενανθράκωση | 9 |
| 1.3 Κατηγορίες και ταξινόμηση γαιανθράκων..... | 10 |
| 1.4 Εμφάνιση κοιτασμάτων γαιάνθρακα | 11 |
| 1.5 Χρήσεις γαιάνθρακα..... | 12 |
| 1.6 Καύση γαιάνθρακα..... | 13 |
| 1.6.1 Παραπροϊόντα καύσης..... | 14 |
| 1.6.1.1. Ιπτάμενη τέφρα..... | 14 |
| 1.6.1.2. Τέφρα βάσης | 15 |
| 1.6.1.3. Σκωρία λέβητα | 15 |
| 1.6.1.4 Παραπροϊόντα αποθείωσης..... | 15 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΛΙΓΝΙΤΕΣ | 17 |
| 2.1 Γενικά χαρακτηριστικά..... | 17 |
| 2.2 Ιστορική ανασκόπηση..... | 17 |
| 2.3 Χημική σύσταση | 18 |
| 2.4 Ραδιενέργεια..... | 19 |
| 2.5 Αποθέματα | 21 |
| 2.6 Λιγνιτικά Κέντρα | 22 |
| 2.6.1 Πτολεμαΐδα – Αμύνταιο – Φλώρινα..... | 22 |
| 2.6.2 Μεγαλόπολη..... | 24 |
| 2.6.3 Δράμα | 25 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ | 27 |
| 3.1 Γενικά χαρακτηριστικά..... | 27 |
| 3.2 Κατηγορίες..... | 27 |
| 3.3 Μορφολογία..... | 29 |
| 3.4 Ορυκτολογική σύσταση..... | 31 |
| 3.5 Χημική σύσταση | 35 |
| 3.6 Μειονεκτήματα Ελληνικής Ιπτάμενης Τέφρας..... | 46 |



| | | |
|----------------------------------|--|----|
| 3.7 | Απόθεση ιπτάμενης τέφρας σε κατάλληλους χώρους | 47 |
| 3.8 | Νομοθεσία..... | 48 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ | | 51 |
| 4.1 | Ρύπανση..... | 51 |
| 4.2 | Βαρέα μέταλλα..... | 53 |
| 4.3 | Μέταλλα και επιπτώσεις..... | 58 |
| • | Cr – Χρόμιο..... | 60 |
| • | Cu - Χαλκός..... | 60 |
| • | Pb - Μόλυβδος..... | 61 |
| • | Zn - Ψευδάργυρος..... | 62 |
| • | As - Αρσενικό..... | 63 |
| • | Cd - Κάδμιο..... | 64 |
| • | Hg – Υδράργυρος..... | 64 |
| • | Ni - Νικέλιο..... | 65 |
| • | Mn – Μαγγάνιο..... | 65 |
| • | Co – Κοβάλτιο..... | 66 |
| • | Se - Σελήνιο..... | 66 |
| • | B - Βόριο..... | 66 |
| • | F - Φθόριο..... | 67 |
| • | Mo - Μολυβδαίνιο..... | 67 |
| 4.4 | Κανονισμοί..... | 67 |
| 4.5 | Έκπλυση..... | 70 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | | 75 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | | 76 |

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Είναι γεγονός ότι στην Ελλάδα κατά κύριο λόγο η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από τη καύση του γαιάνθρακα και ειδικότερα του λιγνίτη. Συνεπώς σε αυτό οφείλεται και η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας, η οποία αποτελεί το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα στις εγκαταστάσεις των ατμοηλεκτρικών σταθμών. Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί το στερεό υπόλειμμα καύσης του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται και απορρίπτεται στους χώρους απόθεσης. Η χημική σύσταση, η ορυκτολογία και τα χαρακτηριστικά των ιπτάμενων τεφρών διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή, καθώς διαφέρει ο αρχικός λιγνίτης, αλλά και η τεχνολογία καύσης. Γενικά για την σαφή γνώση της συμπεριφοράς των ιπτάμενων τεφρών είναι απαραίτητη η ανασκόπηση των χαρακτηριστικών των γαιανθράκων και ακόμα περισσότερο των αποθεμάτων που βρίσκονται στον ελλαδικό χώρο. Οι ιπτάμενες τέφρες θα μπορούσαν να επαναχρησιμοποιηθούν και να αξιοποιηθούν σε άλλους τομείς, όμως περιέχουν συστατικά, όπως για παράδειγμα βαρέα μέταλλα, τα οποία είναι δυνατόν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην υγεία του ανθρώπου. Βασικό πρόβλημα αποτελεί η μεταφορά των στοιχείων από την στερεή στην υγρή φάση, όταν η τέφρα έρθει σε επαφή με το νερό. Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η βιβλιογραφική έρευνα για το πως συμπεριφέρεται η ιπτάμενη τέφρα στο περιβάλλον και συγκεκριμένα των συστατικών των τεφρών και ειδικότερα των βαρέων μετάλλων, τα οποία εκπλένονται στους χώρους απόθεσης. Υπήρχε κατά το παρελθόν η πίστη ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί ένα παραπροϊόν που μπορεί να αξιοποιηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί, όμως οι σύγχρονες αντιλήψεις θεωρούν ότι αποτελεί ένα μη αδρανές στερεό απόβλητο, που κάτω από κάποιες συνθήκες είναι δυνατόν να απελευθερωθούν συστατικά, τα οποία είναι επιβλαβή ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.



SUMMARY

Approximately, a large proportion of total electric power production of Greece comes from coal combustion and particularly lignite's combustion. As a result, a great amount of fly ash is being produced, which is one of the major environmental problems of the coal-fired power's plants facilities. Fly ash is a coal combustion product and originates when the non-combustible, coal's mineral components are distilled of the flue gas and captured by the electrostatic precipitator. This fine dust is being collected, pulled away and discarded at specific areas. However, the chemical composition, the mineralogical composition and the characteristics of the fly ash are being differed from different areas, as well as the initial lignite and the combustion technology. Generally, in order to understand fly ash's behavior, it is necessary to review coal's and lignite's characteristics, even more coal's reserves of Greece. Although fly ashes can be reemployed of other industries, they contain components, such as heavy metals, that are able to provoke serious environmental issues and health problems. The transportation of the continents from solid to liquid phase constitutes the leading problem, when fly ash gets in contact with water. The purpose of this bachelor thesis is a literature review of fly ash's behavior to the environment and especially heavy metal's behavior, which leach into specific deposit fields. Although in the past some researchers believed that fly ash is a byproduct that can be reused, recent data consider that fly ash is a solid waste, which can release continents under certain conditions and these continents can be toxic, even in low concentrations.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των γαιανθράκων και ειδικότερα του λιγνίτη και κατά συνέπεια και της ιπτάμενης τέφρας. Επιπρόσθετα, αναφέρονται τα βαρέα μέταλλα, τα οποία δυνητικά μπορεί να είναι τοξικά υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Ακόμα δίνεται βάση στην έκπλυση τους στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, γιατί αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στα γενικά χαρακτηριστικά των γαιανθράκων, όπως είναι η γένεση και η ορυκτολογία τους, στις διαδικασίες τυρφοποίησης και ενανθράκωσης, στις κατηγορίες που ταξινομούνται, στα κοιτάσματα και αποθέματα που υπάρχουν, στο που χρησιμοποιούνται και τέλος στη διαδικασία καύσης και στα προϊόντα αυτής.

Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στους ελληνικούς λιγνίτες. Αρχικά στα γενικά χαρακτηριστικά τους. Στη συνέχεια γίνεται μια ιστορική αναδρομή στη πρώτη προσπάθεια αξιοποίησης του λιγνίτη και μετέπειτα στο χημισμό και στα ραδιενεργά στοιχεία που περιέχει. Επιπλέον στα αποθέματα που υπάρχουν στον ελλαδικό χώρο και ειδικότερα αναλύονται τα λιγνιτικά κέντρα και οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί.

Το τρίτο κεφάλαιο σχετίζεται με τις ιπτάμενες τέφρες, όπου γίνεται ορυκτολογική και χημική ανασκόπηση, αναφορά στη μορφολογία τους, στις ιδιότητες τους, στις κατηγορίες που χωρίζονται, όπως και οι διαδικασίες παραγωγής τους εφόσον καεί ο λιγνίτης. Το κεφάλαιο κλείνει αναλύοντας τα μειονέκτημα της ιπτάμενης τέφρας, η οποία απορρίπτεται σε κατάλληλους χώρους. Για τις ιπτάμενες τέφρες επικρατεί συγκεκριμένη νομοθεσία, που παρατίθεται σε αυτό το κεφάλαιο.

Το τέταρτο κεφάλαιο ασχολείται με τα βαρέα μέταλλα, που είναι δυνατόν να είναι τοξικά και επιδρούν στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον. Γίνεται αναφορά γενικότερα στη ρύπανση, αλλά αναλύεται ο βασικότερος τρόπος ρύπανσης, που είναι η έκπλυση των βαρέων μετάλλων. Στη συνέχεια παρουσιάζεται κάθε ιχνοστοιχείο ξεχωριστά, όπως για παράδειγμα είναι το χρώμιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το αρσενικό, ο μόλυβδος και άλλα και αναλύονται ταυτόχρονα και οι αρνητικές συνέπειες του στον άνθρωπο και στο οικοσύστημα. Τέλος παρατίθενται οι κανονισμοί που ισχύουν για να θεωρηθεί ένα μέταλλο τοξικό ή μη, σε ποιες συνθήκες και ποιες συγκεντρώσεις.

Στο τελευταίο κεφάλαιο εξάγονται τα συμπεράσματα με βάση όλα αυτά που προαναφέρθηκαν. Τελικά η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί ένα παραπροϊόν ή ένα απόβλητο επειδή



η έκλυση των βαρέων μετάλλων από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς είναι τόσο μεγάλη και σημαντική και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον και τον άνθρωπο;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ – ΛΙΓΝΙΤΕΣ

1.1 Γενικά χαρακτηριστικά γαιανθράκων

1.1.1 Γένεση γαιανθράκων

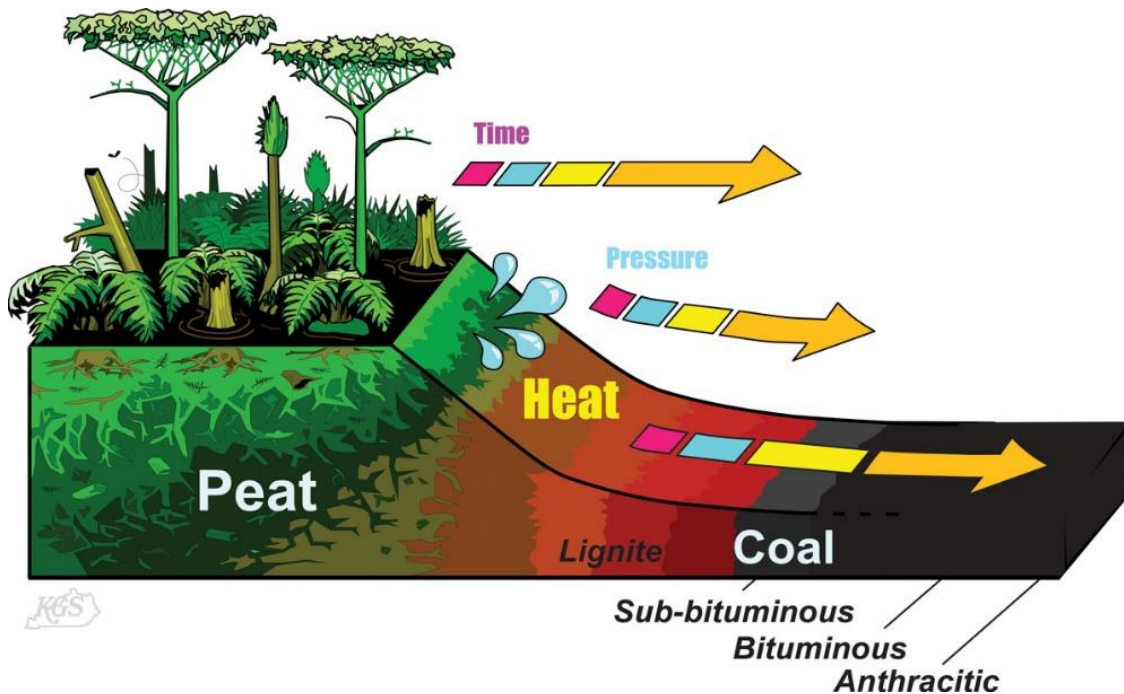
Το Γεωλογικό Λεξικό σύμφωνα με τον Coates (1987) προσδιορίζει το γαιάνθρακα ή ως «ένα μαύρο, συμπαγές γήινο οργανικό πέτρωμα με περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά επί ξηρού μικρότερη του 40%, που σχηματίζεται από τη συσσώρευση και την αποσύνθεση φυτικού υλικού» ή ως «ύλη που προήλθε με φυσικό τρόπο, σχημάτισε στρώματα, μοιάζει με πέτρωμα και είναι μαύρο έως καστανό παράγωγο δασώδους βλάστησης που συσσωρεύτηκε και σχημάτισε τη τύρφη, η οποία με δυναμοχημικές διαδικασίες βάθους συμπιέστηκε και μεταβλήθηκε σε υλικό με αυξημένο περιεχόμενο σε άνθρακα και που περιέχει άφλεκτο υλικό σε τέτοιο ποσοστό ούτως ώστε να είναι κατάλληλο για καύσιμο». Γενικά ο όρος γαιάνθρακας αναφέρεται στα προϊόντα στερεών οργανικών ορυκτών διαφορετικής σύστασης και ιδιοτήτων και είναι από τις βασικότερες πηγές άνθρακα. Ο άνθρακας αποτελεί ένα από τα άμεσα καύσιμα υλικά, που περιέχει πάνω από 50% καθαρού άνθρακα και κάτω από συνθήκες αναερόβιας φάσης έχει σχηματιστεί από την συμπίεση και την σκλήρυνση φυτικών υπολειμμάτων.

Οι γαιάνθρακες γενικά αποτελούν στερεές ορυκτές καύσιμες ύλες και προέρχονται μέσω διεργασιών ενανθράκωσης. Η πρωταρχική φυτική ύλη συσσωρεύτηκε σε ιζηματογενείς λεκάνες, όπου με τη πάροδο του χρόνου και την επιρροή βιοχημικών και γεωχημικών διεργασιών δημιούργησε τον γαιάνθρακα. Ουσιαστικά μέσω αυτών των διεργασιών εμπλουτίζονται τα φυτικά υπολείμματα σε άνθρακα.

Οι γαιάνθρακες είναι ιζήματα με ιδιαίτερη σύσταση και διαφορετικά ποσοστά σε οργανικά συστατικά και ανόργανη ύλη και αυτό οφείλεται στο περιβάλλον απόθεσης και τις φυσικοχημικές διεργασίες που εκτυλίσσονται, όπως η θερμοκρασία και η πίεση, σε συνάρτηση με το χρόνο. Οι διαφορετικές φάσεις αυτών των διεργασιών αποτελούν και τα διαφορετικά στάδια ενανθράκωσης. Η διαφοροποίηση στο βαθμό ενανθράκωσης επιδράει στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των γαιανθράκων, όπως για παράδειγμα τα ποσοστά σε άνθρακα, τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο και υδρογόνο και σε πτητικά συστατικά.

Η μετατροπή και μετεξέλιξη των φυτικών υπολειμμάτων σε ένα καστανόμαυρο υλικό, την τύρφη, αποτελεί το αρχικό στάδιο της ανθρακοποίησης. Ο επιπρόσθετος εμπλουτισμός της τύρφης σε άνθρακα μέσω των γεωλογικών παραγόντων, αποτελεί τα επόμενα στάδια ενανθράκωσης, μέχρι να καταλήξει στο σχηματισμό του γραφίτη. Με το πέρασμα του χρόνου και την ένταση των συνθηκών που επικράτησαν, δημιουργούνται οι διαφορετικοί τύποι του

γαιάνθρακα (Εικ. 1). Το ενεργειακό περιεχόμενο κάθε γαιάνθρακα αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός ενανθράκωσης με την εξής σειρά: τύρφη – λιγνίτης – υποπισσούχος άνθρακας – πισσούχος – ημιπισσούχος – ημιανθρακίτης – ανθρακίτης – μετανθρακίτης – γραφίτης.



Εικόνα 1. Τα στάδια ενανθράκωσης υπό διαφορετικές συνθήκες (Kentucky Geological Survey).

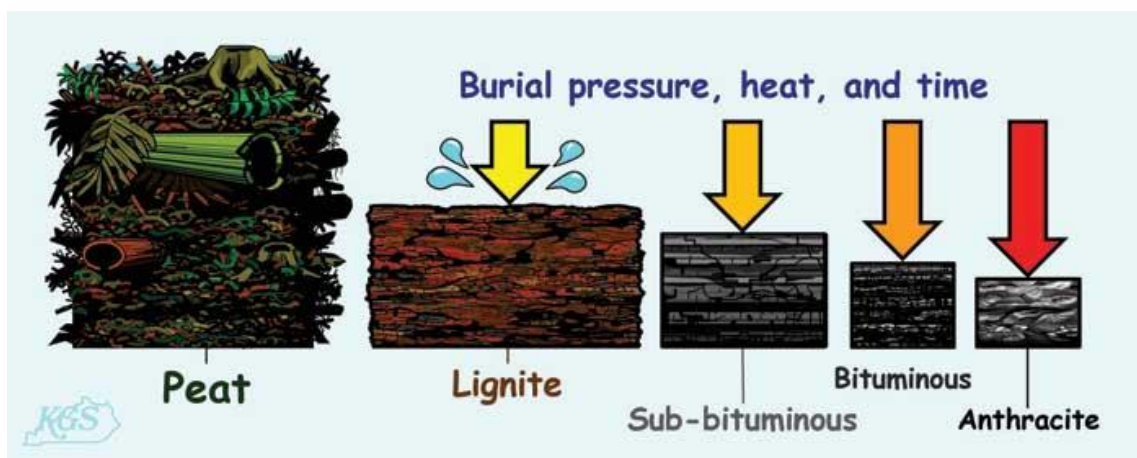
1.1.2 Ορυκτολογία

Ο γαιάνθρακας ως ετερογενές υλικό αποτελείται από βασικά συστατικά, δευτερεύοντα συστατικά και ιχνοστοιχεία. Τα πρωτεύοντα στοιχεία είναι ο άνθρακας, το οξυγόνο, το υδρογόνο, το άζωτο και το θείο, ενώ σε μικρότερες περιεκτικότητες περιέχει πυρίτιο, νάτριο, ασβέστιο, χλώριο, βαρέα μέταλλα και άλλα. Οι γαιάνθρακες γενικά έχουν δύο φάσεις, την οργανική και την ανόργανη. Κάποια από τα συστατικά τους περιέχονται τόσο στη μια φάση, όσο και στην άλλη.

Ως ανόργανα συστατικά περιγράφονται τα ανόργανα εγκλείσματα, που είναι διάσπαρτα μέσα στην οργανική κύρια μάζα. Τα ανόργανα συστατικά που έχουν, αποτίθενται μαζί με τα φυτικά υπολείμματα, με βάση το τύπο της βλάστησης και είναι κατά κύριο λόγο άκαυστα υλικά και, καθώς καίγεται ο άνθρακας, σχηματίζουν την τέφρα. Αυτή η ανόργανη ύλη αποτελείται κατά 50% από αργιλοπυριτικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα αργιλικά ορυκτά. Επιπλέον από πυρίτιο, κυρίως χαλαζία. Ακόμη από ανθρακικά άλατα, συνήθως ασβεστίτη, σιδηρίτη και δολομίτη (Σιδερίδου κ.ά. 2011). Επιπρόσθετα, από σουλφίδια όπως ο σιδηροπυρίτης και ο μαρκασίτης, από θειικά άλατα όπως ο γύψος και τέλος από οξείδια του σιδήρου όπως ο αιματίτης.

1.2 Τυρφοποίηση - Ενανθράκωση

Με τον όρο ενανθράκωση εννοούμε τις διαδικασίες που απαιτούνται ώστε να μετατραπεί η τύρφη στα διάφορα στάδια του γαιάνθρακα (Εικ. 2). Το πρώτο στάδιο είναι η διαδικασία της τυρφοποίησης, όπου δημιουργείται η τύρφη και είναι μια βιοχημική διαδικασία που ονομάζεται διαγένεση της οργανικής ύλης. Η φυτική ύλη που βρίσκεται στο έδαφος, πάνω στο οργανικό υπόστρωμα παραμένει για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα και υπόκειται σε διεργασίες και διασπάσεις μέχρι να αποσυντεθούν τα νεκρά φυτικά υπολείμματα και τα κύρια συστατικά να αντικατασταθούν από νέα, αλλά και χουμικές ενώσεις. Η διαγένεση αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο, την αερόβια αποσύνθεση που χαρακτηρίζεται από τη γρήγορη οξείδωση της επιφάνειας του υποστρώματος, που αποτελείται από τα οργανικά συστατικά, αλλά φτάνει και στο βάθος έως 50 εκατοστά με τη βοήθεια βακτηριδίων που καταναλώνουν όλο το ελεύθερο οξυγόνο. Το δεύτερο στάδιο, την αναερόβια αποσύνθεση που χαρακτηρίζεται από βραδύτερες μεταβολές σε αναγωγικές συνθήκες. Ένας άλλος τύπος βακτηριδίων εμφανίζεται που δεν χρειάζεται καθόλου οξυγόνο και συνεχίζεται η αποσύνθεση, καθώς μειώνεται και ο όγκος και έτσι η τύρφη μετατρέπεται σε ένα μαύρο κolloειδές υλικό τη Gytja.



Εικόνα 2. Στάδια ενανθράκωσης (Kentucky Geological Survey)

Οι ίδιες διεργασίες συνεχίζουν να δρουν έως ότου σχηματιστεί ο καφέ γαιάνθρακας ή αλλιώς λιγνίτης. Μετά τη τυρφοποίηση ξεκινάει η ανθρακοποίηση, της οποίας οι διαδικασίες είναι γεωχημικές. Αυτές χαρακτηρίζονται από χημικές μεταβολές, φυσικές αλλά και πετρογραφικές. Σε όλες αυτές τις διεργασίες βασικό ρόλο παίζουν και οι γεωλογικές μεταβολές, για παράδειγμα η θερμοκρασία των πετρωμάτων, η πίεση που ασκείται στην οργανική ύλη, αλλά και ο χρόνος. Καθ' όλη τη διάρκεια της ενανθράκωσης σημειώνονται κάποιες βασικές φυσικές μεταβολές. Η περιεκτικότητα του γαιάνθρακα σε υγρασία και πτητικά συστατικά ελαττώνεται. Επιπλέον αυξάνεται η πυκνότητα τους και η θερμογόνος δύναμη και

τέλος μειώνεται το πορώδες του. Οι γαιάνθρακες καθώς υφίστανται την ενανθράκωση μεταβάλλονται χημικά. Οι κυριότερες μετατροπές τους είναι το γεγονός ότι αφυδατώνονται, συμπυκνώνονται, πολυμερίζονται, αρωματοποιούνται και διασπώνται οι δραστικές ομάδες που περιέχουν O, S και N. Ως αποτέλεσμα όλων αυτών είναι ότι οι γαιάνθρακες συνεχώς εμπλουτίζονται σε C.

1.3 Κατηγορίες και ταξινόμηση γαιανθράκων

Η ταξινόμηση των γαιανθράκων παλιότερα δεν ήταν εύκολη εξ' αιτίας της σύστασή τους η οποία διαφοροποιείται και αυτή ορίζεται με βάση το περιβάλλον απόθεσης και τις φυσικοχημικές διαδικασίες. Η εφαρμογή της ταξινόμησης ανάλογα με τον λόγο των πτητικών προς το μόνιμο άνθρακα δεν υφίστανται για όλους τους γαιάνθρακες. Έτσι, και με βάση και άλλα χαρακτηριστικά όπως π.χ. η θερμογόνος δύναμη, η ανακλαστικότητα κ.ά., προέκυψε μία σύγχρονη σειρά ταξινόμησης. Η κατάταξη των γαιανθράκων κατά βαθμό ενανθράκωσης (Εικ. 3) είναι:

- Τύρφη
- Λιγνίτης
- Υπο-βιτουμενιούχοι ή υπο-πισσούχοι γαιάνθρακες
- Βιτουμενούχοι ή πισσούχοι γαιάνθρακες
- Ανθρακίτης

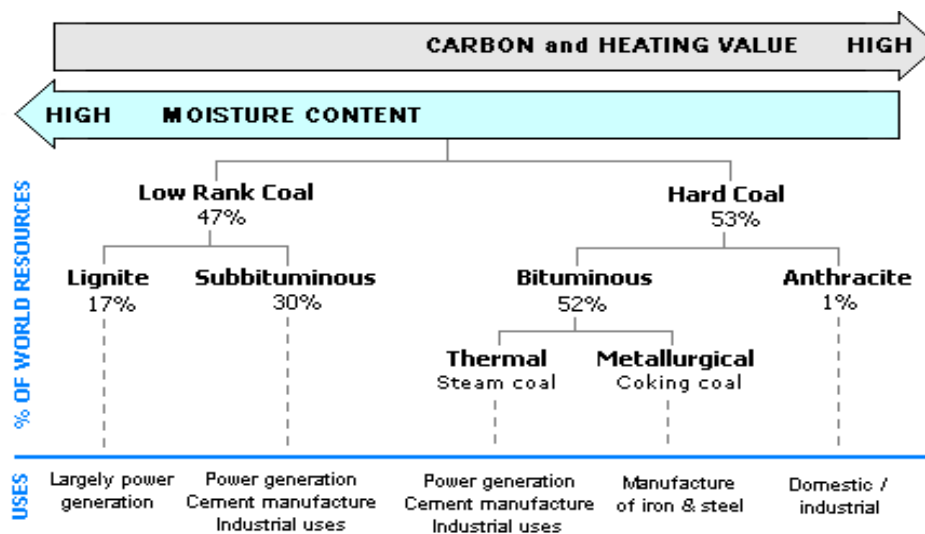
Η λέξη «βαθμός» υποδεικνύει τη διαφορετικότητα σε κάθε γαιάνθρακα που οφείλεται στη μετατροπή του λιγνίτη σε ανθρακίτη. Η αλλαγή αυτή χαρακτηρίζεται από την αύξηση σε μόνιμο άνθρακα, θείο, τέφρα και την πυκνότητα. Επιπλέον, στην ελάττωση του πορώδους και της υγρασίας. Σύμφωνα με το Κολοβό (2004) ο διαχωρισμός ανάμεσα στους λιγνίτες και στους υπο-βιτουμενούχους γαιάνθρακες γίνεται με την υγρασία και η θερμογόνος δύναμη. Από την άλλη για να ξεχωρίσουμε τους βιτουμενούχους γαιάνθρακες από τους ανθρακίτες χρησιμοποιούμε τη περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα, σε υδρογόνο και σε πτητικά.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω ο λιγνίτης σχηματίζεται αμέσως μετά τη τύρφη, στα πρώτα στάδια της ενανθράκωσης. Για να γίνει αυτή η μετατροπή περνάει μεγάλο χρονικό διάστημα και κατά τη διάρκεια αυτού μεταβάλλεται ταυτόχρονα και η σύνθεση της χλωρίδας. Σε αυτό βέβαια οφείλεται και η δημιουργία διαφορετικού τύπου στρωμάτων λιγνίτη, γεγονός που μπορεί να συμβεί και στους υπόλοιπους γαιάνθρακες.

Βασικό εργαλείο επίσης στην αναγνώριση των γαιανθράκων είναι η ανθρακοπετρογραφική μελέτη τους, η οποία χωρίζεται σε δύο στάδια, τη μακροσκοπική και τη μικροσκοπική μελέτη. Μακροσκοπικά αυτό που παρατηρούμε είναι ταινίες 5mm που

ονομάζονται λιθότυποι. Οι λιθότυποι αυτοί χωρίζονται ανάλογα με τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά (π.χ. χρώμα, εγκλείσματα, στυλνότητα), με τη γένεση (π.χ. χουμική-ηπειρωτικό περιβάλλον ή σαπροπηλική-ήρεμο περιβάλλον ρηχών υδάτων) και με τα βασικά γνωρίσματα του γαιάνθρακα (π.χ. βιομηχανικές εφαρμογές). Οι λιθοτυπικές ομάδες είναι:

- Ο ξυλιτικός λιγνίτης
- Ο θεμελιώδης λιγνίτης
- Ο φουζιτικός λιγνίτης
- Ο πλούσιος σε ανόργανα συστατικά λιγνίτης



Εικόνα 3. Ταξινόμηση ανθράκων με το βαθμό ενανθράκωσης (World Coal Association)

Μικροσκοπικά διακρίνουμε τα macerals, τα οποία είναι τα βασικά συστατικά των ανθράκων σε αντιστοιχία με τα ορυκτά των πετρωμάτων. Τα διακρίνουμε τρεις ομάδες, το βιτρινίτη, το λιπτινίτη και τον ινερτινίτη, ανάλογα με την προέλευση για το πρώτο και ανάλογα με το βαθμό διατήρησης για τα άλλα δύο. Στους χαμηλού βαθμού άνθρακες χρησιμοποιείται ο όρος χουμινίτης αντί για βιτρινίτη.

1.4 Εμφάνιση κοιτασμάτων γαιάνθρακα

Για τη δημιουργία των γαιανθράκων βασικό συστατικό είναι η ύπαρξη χλωρίδας. Η πρώτη εμφάνιση αγγειακών φυτών έγινε στο μέσο Ορδοβίσιο (505-438 εκ. έτη) στο Παλαιοζωικό. Όμως χρειάστηκε να περάσει ένα μεγάλο χρονικό διάστημα μέχρι το Δεβόνιο (408-360 εκ. έτη), ώστε η ανάπτυξη της υδρόβιας βλάστησης να φτάσει σε ικανοποιητικές ποσότητες. Βέβαια τα κοιτάσματα γαιάνθρακα που σχηματίστηκαν δεν είχαν καμία οικονομική αξία. Στη συνέχεια αναπτύχθηκε χερσαία βλάστηση, όπως καλαμίτες, λεπιδόφυτα,

περιδόφυλλα και ξυλόφυτα (πρωτόγονα κωνοφόρα) σε παράκτιες περιοχές της Παγγαίας σε μεγάλες ποσότητες και αυτό βοήθησε στο σχηματισμό τύρφης και κατά συνέπεια κοιτασμάτων γαιανθράκων. Η περίοδος αυτή έδωσε και τα σημαντικότερα κοιτάσματα παγκοσμίως στη Β. Αμερική, στη Μ. Βρετανία και γενικά στην Ευρώπη και ονομάστηκε Λιθανθρακοφόρος (360-280 εκ έτη). Ήταν και η πρώτη μεγάλη περίοδος σχηματισμού κοιτασμάτων γαιάνθρακα τα οποία αποτελούν περίπου το 90% των παγκοσμίων κοιτασμάτων. Σε επόμενες περιόδους, Πέρμιο και Τριαδικό, εξ' αιτίας των ακραίων κλιματικών αλλαγών, δημιουργήθηκαν έρημοι και έτσι δεν μπορούσε να σχηματιστεί η τύρφη. Κατά την Ιουρασική περίοδο η Παγγαία διαιρείται σε δύο ηπείρους, τη Γκοτβάνα και τη Λαυρασία και επικρατεί και στις δύο ένα θερμό και υγρό κλίμα, με αποτέλεσμα να κυριαρχήσει η βλάστηση και εμφανιστούν για πρώτη φορά τα ανθοφόρα. Η δεύτερη μεγάλη περίοδος σχηματισμού είναι κατά το Κρητιδικό με Τριτογενές και οι γαιάνθρακες αυτοί αναπτύχθηκαν από νέα και διαφορετική χλωρίδα, γιατί τότε εμφανίστηκαν και τα φυλλοβόλα φυτά. Σε αυτή τη περίοδο ανήκουν και σχεδόν όλα τα λιγνιτοφόρα κοιτάσματα και τα κοιτάσματα τύρφης.

Τα κοιτάσματα γαιανθράκων στον Ελληνικό χώρο είναι σχετικά νεότερα και χρονολογούνται γύρω στα τέλη του Τριτογενούς και αρχές του Τεταρτογενούς. Τα κοιτάσματα αυτά χαρακτηρίζονται από μικρή ωριμότητα και κατά κύριο λόγο ανήκουν στους λιγνίτες. Βέβαια υπάρχει και ένα κοιτάσμα από τύρφη στη περιοχή των Φιλίππων που ξεπερνά τα 4,3 δις κυβικά μέτρα.

1.5 Χρήσεις γαιάνθρακα

Οι γαιάνθρακες για πολλά χρόνια παλιότερα έπαιζαν σπουδαίο ρόλο γιατί ήταν η ατμομηχανή της βιομηχανικής ανάπτυξης, καθώς τροφοδοτούσαν με πρωτογενή ενέργεια κάθε βιομηχανία. Επίσης χρησίμευαν στη θέρμανση των κατοικιών, αλλά και ως καύσιμη ύλη για τη μετακίνηση τρένων. Σήμερα πλέον οι χρήσεις του γαιάνθρακα έχουν αλλάξει. Ως επί το πλείστον χρησιμοποιείται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και μετέπειτα για την παραγωγή κωκ, το οποίο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χάλυβα, αλλά και σε άλλες βιομηχανίες.

Για την παραγωγή ενέργειας στους Α.Η.Σ. φτάνουν μονάχα οι λιγνίτες που ικανοποιούν τις αναγκαίες προδιαγραφές, δηλαδή οι υψηλής αξίας λιγνίτες. Αντίθετα οι χαμηλής αξίας λιγνίτες χρησιμοποιούνται στις εξωηλεκτρικές χρήσεις, όπως για παράδειγμα είναι η προστασία του περιβάλλοντος μέσω φίλτρων ενεργού άνθρακα ή ο καθαρισμός υδάτων. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία ως καύσιμη ύλη ως στερεοί, υγροί ή αέριοι υδρογονάνθρακες. Ακόμα στην χημική βιομηχανία για λιπάσματα, πλαστικά, πολυμερή και

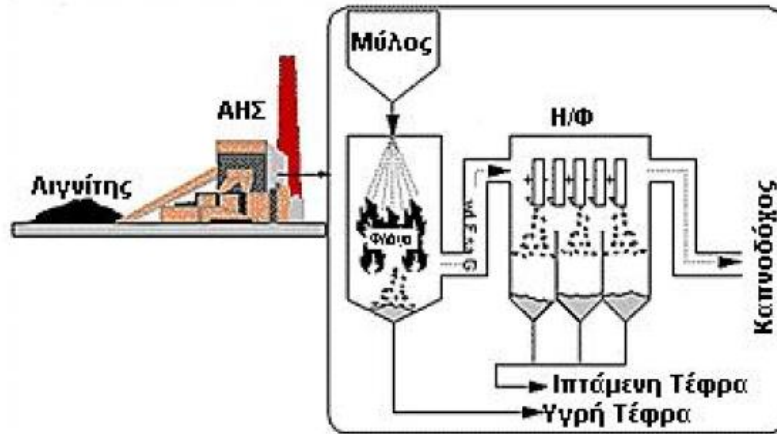
χρώματα. Σημαντικές είναι και οι χρήσεις τους στη φαρμακοβιομηχανία, στους βιολογικούς καθαρισμούς, στους πολφούς γεωτρήσεων και ως υλικά βελτίωσης των εδαφών.

1.6 Καύση γαιάνθρακα

Μια από τις σπουδαιότερες χρήσεις των γαιανθράκων είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω καύσης (Εικ. 4). Η διαδικασία αυτή γίνεται στους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς (Α.Η.Σ.). Η τεχνολογία καύσης που εφαρμόζεται στην Ελλάδα είναι τύπου εξαναγκασμένης ροής, συνεχούς ανακυκλοφορίας με εφραπτομενική καύση κονιοποιημένου καυσίμου (Σεραφεΐμ 2009). Ο άνθρακας μεταφέρεται με ταινιοδρόμους, φορτηγά ή πλοία στους Α.Η.Σ, όπου και κονιοποιείται σε σπαστήρες. Οδηγείται σε καυστήρες-λέβητες που μοιάζουν σαν σχάρα για να είναι μεγαλύτερο το ποσοστό του παραγόμενου ατμού και καίγεται στους 1.400°C. Γύρω από το καυστήρα υπάρχουν σωλήνες νερού, το οποίο από την πολύ υψηλή θερμοκρασία, εξατμίζεται και δημιουργεί ένα υπέρθερμο ατμό υψηλής πίεσης. Ο ατμός περνάει με μεγάλη ταχύτητα από τουρμπίνες και τις περιστρέφει, δημιουργώντας ένα μαγνητικό πεδίο μέσα στα πηνία των γεννητριών που είναι συνδεδεμένες. Έτσι, δημιουργείται το ηλεκτρικό ρεύμα, που διοχετεύεται στο δίκτυο. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται όταν ο ατμός επιστρέψει στο καυστήρα για να επαναθερμανθεί εφόσον έχει ψυχθεί με φυσική ψύξη.

Βέβαια οι γαιάνθρακες πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη ηλεκτροπαραγωγή και είναι οι εξής :

- Πρέπει να υπάρχουν σε μεγάλα αποθέματα έτσι ώστε να τροφοδοτούν συνεχώς τους Α.Η.Σ. Για αυτό το λόγο οι ΑΗΣ χτίζονται κοντά στα κοιτάσματα για να μειωθεί το κόστος μεταφοράς του γαιάνθρακα.
- Πρέπει να έχουν υψηλή θερμογόνο δύναμη.
- Πρέπει να μπορεί να αλέθονται εύκολα για να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας.
- Πρέπει η περιεκτικότητα της τέφρας να μη ξεπερνά το 30% και η θερμοκρασία τήξης να είναι υψηλή για να μην οξειδώνεται.
- Τέλος, πρέπει να περιέχει χαμηλά ποσοστά σε άζωτο και θείο.



Εικόνα 4. Διαδικασία καύσης λιγνίτη σε ατμοηλεκτρικό σταθμό (RMR, 2018)

1.6.1 Παραπροϊόντα καύσης

Με την καύση του γαιάνθρακα για ηλεκτροπαραγωγή προκύπτουν τα παραπροϊόντα καύσης που χαρακτηρίζονται ως τα στερεά ανόργανα υπολείμματα που διατηρούνται σε θερμοκρασίες άνω των 500°C, αλλά και τα παραγόμενα αέρια παραπροϊόντα. Βέβαια η σύστασή τους είναι σε συνάρτηση με χαρακτηριστικά του γαιάνθρακα, όπως και με τη διαδικασία καύσης. Τα υπολείμματα αυτά αποτελούν περίπου το 30% του καιγόμενου στερεού καυσίμου και περιέχουν σε διαφορετικές αναλογίες τα εξής οξείδια: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , P_2O_3 και SO_3 . Τα ποιοτικά και ποσοτικά γνωρίσματα των στοιχείων και των ιχνοστοιχείων που εμπεριέχονται στα προϊόντα καύσης είναι δυνατόν να διαφέρουν και σε γαιάνθρακες του ίδιου κοιτάσματος (Ιτσκος 2000). Αυτά τα παραπροϊόντα ή απόβλητα καύσης του γαιάνθρακα είναι (Εικ. 5): η ιπτάμενη τέφρα, που αποτελεί την μεγαλύτερη ποσότητα, η τέφρα βάσης ή εσχάρας ή υγρή ή καταπίπτουσα τέφρα, η σκωρία του κλίβανου των λεβήτων και τα παραπροϊόντα αποθείωσης των καυσαερίων.

1.6.1.1. Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί τη μεγαλύτερη ποσότητα των αποβλήτων καύσης του άνθρακα αλλά ακόμα περισσότερο του λιγνίτη, σε ποσοστά γύρω στο 60% και 90% αντιστοίχως. Αυτή περιλαμβάνει μικρούς κόκκους ανόργανων συστατικών, όπως SiO_2 , Al_2O_3 και οξείδια του ασβεστίου, με τη μορφή σφαιριδίων και είναι πολύ ελαφριά. Αυτό συμβαίνει διότι τα πτητικά συστατικά εγκλωβίζονται στο εσωτερικό των σφαιριδίων και μετά διογκώνονται, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια κενή σφαίρα. Έτσι, απομακρύνονται με ευκολία από τους λέβητες μαζί με τα αέρια καύσης και συλλέγονται μετά τη καύση από φίλτρα

υπό μορφή σακούλας ή από ηλεκτροστατικά φίλτρα ή από άλλες συσκευές ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

1.6.1.2. Τέφρα βάσης

Η τέφρα βάσης συντίθεται από το χονδρόκοκκο στερεό υπόλειμμα των ανόργανων συστατικών, το οποίο κατακάθεται λόγω βαρύτητας στο πάτο του καυστήρα. Ενώ έχει παρόμοια χημική σύσταση με την ιπτάμενη τέφρα, διαφέρουν στο μέγεθος των κόκκων και σε αυτό οφείλονται οι διαφορετικές ιδιότητες. Επιπλέον, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η τέφρα βάσης των Ελληνικών Α.Η.Σ. περιέχει ένα μεγάλο ποσοστό άκαυστου λιγνίτη, περίπου 40%.

1.6.1.3. Σκωρία λέβητα

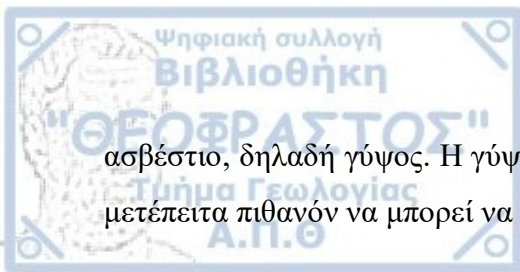
Τα ανόργανα υλικά που κατά τη καύση τήκονται και αφού τηχθούν σχηματίζουν συσσωματώματα στα τοιχώματα του καυστήρα αλλά και στο πυθμένα αυτού, αποτελούν τη σκωρία λέβητα. Τις περισσότερες φορές είναι άμορφα και υψηλή σκληρότητα και αυτό οφείλεται στην ταχύτητα ψύξης τους. Επίσης και αυτά χρησιμοποιούνται σε γεωτεχνικές εφαρμογές αλλά και σε προϊόντα τοιχοποιίας.



Εικόνα 5. Παραπροϊόντα καύσης γαιανθράκων (EPA)

1.6.1.4 Παραπροϊόντα αποθείωσης

Οι γαιάνθρακες εμπεριέχουν υψηλές ποσότητες θείου, τα οποία στη διάρκεια της καύσης απομακρύνονται σαν αέριο διοξείδιο του θείου και ως συνέπεια αυτού διαφεύγει στην ατμόσφαιρα και βλάπτει το οικοσύστημα, αφού συμβάλλει στη δημιουργία της όξινης βροχής. Έτσι, τα καυσαέρια διοχετεύονται διαμέσου συστημάτων ελέγχου των αέριων εκπομπών, όπου εξουδετερώνεται το θείο και τα οξειδιά του με τη βοήθεια ασβεστόλιθου ή ασβέστου. Το θείο αντιδρά με τα ανθρακικά υλικά (ασβεστίτης ή ενεργή άσβεστος/ υδράσβεστος) στις μονάδες αποθείωσης και προκύπτει το τελικό προϊόν της διαδικασίας που είναι διένυδρο θειικό



ασβέστιο, δηλαδή γύψος. Η γύψος είναι ένα στερεό παραπροϊόν που μπορεί να συλλεχθεί και μετέπειτα πιθανόν να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οικοδομικές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΛΙΓΝΙΤΕΣ

2.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται στις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, οι οποίες διακρίνονται στις υδροηλεκτρικές και στις θερμοηλεκτρικές. Οι πρώτες εκμεταλλεύονται τη δυναμική ενέργεια του νερού, ενώ οι δεύτερες τη χημική ενέργεια των καύσιμων που μετατρέπεται σε θερμική. Οι θερμοηλεκτρικοί σταθμοί της Ελλάδας κατά κύριο λόγο βασίζονται στη καύση του λιγνίτη λόγω των υπαρχόντων αποθεμάτων.

Οι λιγνίτες είναι ένας γαιάνθρακας που προέρχεται από τα φυτικά υπολείμματα μέσω της διαδικασίας της ενανθράκωσης και σχηματίζονται στα πρώτα στάδια αυτής αμέσως μετά την τύρφη. Η μετατροπή είναι σε συνάρτηση με το χρόνο, τη θερμοκρασία και την πίεση. Γενικά, για να σχηματιστεί ένα κυβικό μέτρο λιγνίτη χρειάζονται περίπου 1.000 με 4.000 έτη.

Η καύση του λιγνίτη στους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς προϋποθέτει ότι ο λιγνίτης είναι «καλής ποιότητας», δηλαδή έχει μια ικανοποιητική θερμογόνο δύναμη και μικρή ποσότητα σε ανόργανα ορυκτά, άρα θα παράγει σχετικά μικρή ποσότητα τέφρας. Οι «χαμηλής ποιότητας» λιγνίτες, οι οποίοι δεν είναι κατάλληλοι για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, χρησιμοποιούνται σε εξωηλεκτρικές χρήσεις όπως ειπώθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο.

2.2 Ιστορική ανασκόπηση

Η πρώτη προσπάθεια για να εκμεταλλευτούμε τα λιγνιτικά κοιτάσματα στην Ελλάδα έγινε το 1873 στην Εύβοια (Γεωργακόπουλος κ.ά. 1992). Όμως μια εκτεταμένη πλημμύρα το ίδιο έτος κατέστρεψε όλες τις επιφανειακές, αλλά και υπόγειες εγκαταστάσεις που είχαν δημιουργηθεί για την εξόρυξη. Τελικά, η εξόρυξη σταμάτησε, ακολούθησε ο Α΄ Παγκόσμιος Πόλεμος και ξεκίνησε πάλι το 1918 μέχρι το 1928 οπότε και διακόπηκε λόγω οικονομικών προβλημάτων. Όμως, μετά το δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο η Ελλάδα χρειαζόταν την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας και έτσι κατασκευάστηκε ο Ατμοηλεκτρικός Σταθμός του Αλιβερίου, ο οποίος έκαψε λιγνίτη. Το 1951 η ΔΕΗ ανέλαβε το ορυχείο του Αλιβερίου μέχρι το 1980 που έκλεισε οριστικά. Το 1938 ξεκίνησαν οι μελέτες στην ευρύτερη περιοχή της Πτολεμαΐδας μέχρι που το 1955 δημιουργήθηκε η εταιρεία ΛΙΠΤΟΛ και ξεκίνησε η εκμετάλλευση των λιγνιτικών κοιτασμάτων αυτής. Το 1975 η ΛΙΠΤΟΛ και η ΔΕΗ συγχωνεύτηκαν και αυτό βοήθησε την αύξηση της παραγωγής του λιγνίτη. Το κοιτάσμα της Μεγαλόπολης μελετήθηκε από το 1957 και το 1969 η ΔΕΗ ξεκίνησε την εκμετάλλευσή του παρόλο που ήταν ένα σχετικά «φτωχό» κοιτάσμα. Και τα δύο αυτά ορυχεία εξακολουθούν να λειτουργούν μέχρι σήμερα, ενώ

παράλληλα κατασκευάστηκαν κι άλλα λιγνιτωρυχεία. Η Ελλάδα βρίσκεται στη δεύτερη θέση στη παραγωγή λιγνίτη στην Ε.Ε. και την πέμπτη σε ολόκληρο το κόσμο.

2.3 Χημική σύσταση

Ο λιγνίτης έχει καφέ-μαύρο χρώμα και για αυτό το λόγο αναφέρεται και ως brown coal, ο οποίος περιέχει περίπου 25-30% άνθρακα, έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία έως και 66% και από 6% μέχρι 19% περιεκτικότητα σε τέφρα. Επιπλέον έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πτητικές ενώσεις και περιέχει υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο. Βέβαια εξαιτίας της πιθανότητας αυτό-ανάφλεξης, που συμβαίνει στους άνθρακες εφόσον χάνουν την υγρασία τους, είναι σημαντικό ο λιγνίτης να μην μεταφέρεται μακριά από τα σημεία εξόρυξης, για να καταναλωθεί. Γενικά δεν αποτελεί εξαγόμενο καύσιμο, αλλά χρησιμοποιείται τοπικά από την εκάστοτε χώρα και για αυτό το λόγο κατασκευάστηκαν οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κοντά στα ορυχεία. Ο λιγνίτης θεωρείται το χειρότερης ποιότητας καύσιμο γαιάνθρακα αμέσως μετά την τύρφη.

Οι λιγνίτες χωρίζονται ακόμα ανάλογα με τη θερμογόνο δύναμη τους. Αυτοί με θερμογόνο δύναμη 3500-4600 kcal/kg ονομάζονται λιγνίτες τύπου Α, ενώ αυτοί που έχουν μικρότερη από τα 3500 kcal/kg θερμογόνο δύναμη λέγονται λιγνίτες τύπου Β. Ο λιθάνθρακας έχει 3 με 7 φορές μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο από του λιγνίτη και το πετρέλαιο επίσης 5 με 10 φορές μεγαλύτερο (Στρατάκης 2014). Γενικά, ο ελληνικός λιγνίτης είναι χαμηλής ποιότητας. Η θερμογόνο δύναμη των κοιτασμάτων Μεγαλόπολης, Αμυνταίου και Δράμας είναι περίπου 975-1380 και της Ελασσόνας 1261-1615 kcal/kg (Γεωργακόπουλος κ.ά. 1992). Επιπλέον, τα λιγνιτικά κοιτάσματα της Ελλάδος περιέχουν υψηλά ποσοστά θείου (Πίν. 1).

Το οργανικό αλλά και το ανόργανο μέρος του λιγνίτη αποτελείται από ένα αρκετά υψηλό ποσοστό σε ιχνοστοιχεία, που συγκεντρώθηκαν σε αυτόν μέσω γεωχημικών και βιοχημικών διεργασιών κατά την ενανθράκωση (Zubovic, 1996a,b). Η περιεκτικότητα αλλά και κατανομή τους μέσα στα κοιτάσματα εξαρτάται από διάφορους παραμέτρους. Για παράδειγμα είναι η πρόσληψη ιχνοστοιχείων από το πρωταρχικό υλικό, η διαδικασία αποσύνθεσης και ενανθράκωσης, η γεωχημική σύσταση και η ικανότητα έκπλυσης των πετρωμάτων (Σαχανίδης κ.ά 2001).

Τα ιχνοστοιχεία που περιέχονται κατά κύριο λόγο στα λιγνιτικά κοιτάσματα της Ελλάδος είναι τα εξής: Sb, U, Se, Mo, W, Cr, Ni, As, Br, Ag, B, Be, V, Co, Cu, Sr, Ba, Pb, Ni και REE. Οι συγκεντρώσεις αυτών των ιχνοστοιχείων έχουν σπουδαία οικολογική και βιολογική σημασία και η προέλευση τους διαφέρει. Τα λιθογενή και τα εδαφογενή στοιχεία προέρχονται άμεσα από τη λιθόσφαιρα, και η συγκέντρωση των τελευταίων στα στρώματα του εδάφους

ελέγχεται από τις εδαφογενετικές διεργασίες. Τέλος τα ανθρωπογενή στοιχεία επιβαρύνουν τα εδάφη σαν αποτελέσματα είτε άμεσο είτε έμμεσο από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

Για παράδειγμα στα επιφανειακά εδάφη της λεκάνης Αμυνταίου – Πτολεμαΐδας – Κοζάνης διαπιστώθηκε ότι τα στοιχεία, Co και W έχουν λιθογενή χαρακτήρα, τα Ge και Se έχουν ανθρωπογενή χαρακτήρα, αντίθετα τα Ag, Ni, Cr και Zn έχουν και λιθογενή, αλλά και ανθρωπογενή χαρακτήρα (Γεωργακόπουλος κ.ά. 2002).

Επιπρόσθετα, ο λιγνίτης ως ορυκτό υλικό περιέχει και ιχνοστοιχεία από τα οποία κάποια είναι ραδιενεργά. Αυτά τα ιχνοστοιχεία είναι το ^{238}U , το ^{226}Ra , ο ^{210}Pb , το ^{232}Th και το ^{40}K (Παπαδόπουλος 2010).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικοί παράμετροι 87 δειγμάτων ανακτήσιμου λιγνίτη από το Νότιο Πεδίο (Kolovos et al., 2002).

| Parameter | Average value | Range |
|--|---------------|------------|
| Moisture content (%) | 53.7 | 44.0–59.1 |
| Ash (%) | 12.7 | 5.7–31.8 |
| Ash (db) (%) | 27.1 | 13.2–56.7 |
| CO ₂ (db) (%) | 5.0 | 0.7–22.0 |
| Net calorific value (kcal kg ⁻¹) | 1498 | 696.0–1894 |
| Index $\Sigma = [\text{CO}_2/\text{Ash}_{(\text{db})}] \times 100$ | 18.5 | 1.3–53.0 |
| CaO _(free) of the ash (%) | 12.5 | 0.0–53.0 |

2.4 Ραδιενέργεια

Ένα μεγάλο πρόβλημα από την καύση γαιανθράκων είναι η επιβάρυνση του περιβάλλοντος γύρω από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς από τη ραδιενέργεια που υπήρχε μέσα στα στερεά καύσιμα. Οι γαιάνθρακες γενικά εμπεριέχουν ως ιχνοστοιχεία μεγάλο ποσοστό από ραδιονουκλίδια, που απελευθερώνονται κατά τη καύση και συμμετέχουν στα απόβλητα ή απομακρύνονται διαμέσου των καυσαερίων στην ατμόσφαιρα. Τα βασικότερα είναι το ^{238}U , το ^{226}Ra , ο ^{210}Pb , το ^{232}Th και το ^{40}K . Η διαδικασία της κατανομής των στοιχείων στα στερεά απόβλητα και στα καυσαέρια σχετίζεται με την πτητικότητα τους και τη συγγένεια τους με τα συστατικά του στερεού καυσίμου. Η ανόργανη άκαυστη μάζα του άνθρακα αποτελείται από ραδιονουκλίδια, τα οποία καταμερίζονται στην ιπτάμενη τέφρα και την τέφρα βάση, εκτός από τα πτητικά, που απελευθερώνονται στα αέρια καύσης. Για παράδειγμα, το ραδόνιο που περιέχεται στον άνθρακα κατά τη καύση είναι σε αέρια μορφή και διαφεύγει στην ατμόσφαιρα μαζί με τα καπναέρια. Τα λιγότερο πτητικά ραδιενεργά συστατικά, όπως για

παράδειγμα το ουράνιο και το θόριο, αλλά και τα περισσότερα των θυγατρικών των ραδιονουκλιδίων, συνεχίζουν να βρίσκονται στα στερεά απόβλητα. (Τσιρίδης, 2011)

Στους πίνακες 2 και 3 παρουσιάζονται μετρήσεις που έχουν γίνει στα κοιτάσματα του ελληνικού χώρου και κυρίως στα κοιτάσματα λιγνίτη της Πτολεμαΐδας και της Μεγαλόπολης, αλλά και στα κοιτάσματα γαιάνθρακα παγκοσμίως. Αν συγκρίνουμε τις τιμές των δυο αυτών πινάκων, φαίνεται ότι όλες οι συγκεντρώσεις των ραδιενεργών στοιχείων βρίσκονται πολύ πιο πάνω από τις τιμές των γαιανθράκων διεθνώς. Επιπλέον, οι τιμές στον ελληνικό λιγνίτη είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους πιο πάνω από τις τιμές που δίνει η UNSCEAR (1988), ενώ οι τιμές των γαιανθράκων διεθνώς είναι παραπλήσιες (Παπαδόπουλος, 2010) Παρατηρούμε συνεπώς ότι στην Ελλάδα οι λιγνίτες παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε αυτά τα ισότοπα.

Πίνακας 2. Μετρήσεις ειδικής ραδιενέργειας στον λιγνίτη του ελληνικού χώρου (Παπαδόπουλος, 2010).

| Ερευνητής | Τοποθεσία | Ημ/νια | Ειδική Ραδιενέργεια ($Bqkg^{-1}$) | | | | |
|---------------------------|----------------|--------|-------------------------------------|------------|------------|------------|----------|
| | | | ^{238}U | ^{226}Ra | ^{210}Pb | ^{232}Th | ^{40}K |
| Papastefanou et al. [143] | Καρδιά | 1980 | 422 | 241 | - | 1 | - |
| ... | Αλιθέρι | ... | 296 | 133 | - | 1 | - |
| ... | Μεγαλόπολη | ... | 433 | 118 | - | 1 | - |
| ... | Σέρρες | ... | 1306 | 414 | - | 1 | - |
| ... | Βεύη | ... | - | 311 | - | 1 | - |
| Δανάλη-Κωτσάκη [218] | Πτολεμαΐδα | 1979 | - | 12.21 | - | - | - |
| ... | Μεγαλόπολη | 1980 | - | 146.52 | - | - | - |
| ... | Αλιθέρι | 1980 | - | 140.71 | - | - | - |
| ... | Μεγαλόπολη | 1980 | - | 405.15 | - | - | - |
| ... | Πτολεμαΐδα | 1982 | - | 76.96 | - | - | - |
| ... | Καρδιά | 1982 | - | 176.12 | - | - | - |
| Simopoulos et al. [173] | Πτολεμαΐδα IV | 1986 | - | 83 | - | 15 | 78 |
| ... | Καρδιά I | ... | - | 175 | - | 16 | 68 |
| ... | Μεγαλόπολη I | 1987 | - | 314 | - | 21 | 181 |
| ... | Μεγαλόπολη III | 1987 | - | 321 | - | 21 | 191 |
| Manolopoulou et al. [119] | Καρδιά | 1992 | 281 | 175 | 162 | 13 | 79 |
| ... | Πτολεμαΐδα | ... | 173 | 105 | 110 | 18 | 113 |
| ... | Αγ. Δημήτριος | ... | 345 | 160 | 160 | 13 | 71 |
| ... | Αμύνταιο | ... | 171 | 92 | 102 | 29 | 41.6 |
| Karangelos et al. [97] | Μεγαλόπολη IV | 2004 | 306 | 346 | 361 | 19 | 173 |

Πίνακας 3. Μετρήσεις ειδικής ραδιενέργειας στους γαιάνθρακες διεθνώς (Παπαδόπουλος, 2010).

| Ερευνητής | Χώρα | Ημ/νια | Ειδική Ραδιενέργεια (Bqkg ⁻¹) | | | | |
|---------------------|-------------|--------|---|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| | | | ²³⁸ U | ²²⁶ Ra | ²¹⁰ Pb | ²³² Th | ⁴⁰ K |
| Coles et al. [34] | ΗΠΑ | 1978 | 8.88 | 7.77 | 9.62 | 6.29 | 27.01 |
| Chang et al. [26] | Ταϊβάν | 1982 | 18.5 | - | - | 33.3 | 303.4 |
| Salmon et al. [161] | Αγγλία | 1984 | 14.1 | 14.5 | - | 11.75 | 150 |
| Tracy et al. [190] | Καναδάς | 1985 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 7.5 | 26.4 |
| Roeck et al. [155] | ΗΠΑ | 1987 | 355.2 | 355.2 | 355.2 | 40.7 | - |
| Alvarez et al. [3] | Ισπανία | 1989 | 26 | - | - | 22 | 300 |
| Weng et al. [207] | Ταϊβαν | 1992 | 29 | 25 | 24 | 21 | 233 |
| Tso et al. [191] | Χονγκ-Κονγκ | 1996 | - | 17 | - | - | 24 |
| Aycik et al. [10] | Τουρκία | 1997 | - | 350 | - | - | 11 |
| Bem et al. [17] | Πολωνία | 2002 | 19.8 | 16.2 | 19.8 | 13.1 | 133.7 |
| Mandal et al. [118] | Ινδία | 2003 | 37.2 | - | - | 47.8 | - |
| Mishra [125] | Ινδία | 2004 | - | 24.1 | - | - | 82.5 |

2.5 Αποθέματα

Ο λιγνίτης αποτελεί για την Ελλάδα μία σημαντική αλλά και φθηνή ορυκτή πρώτη ύλη, καθώς υπάρχουν σημαντικά αποθέματα και το κόστος εξόρυξης είναι χαμηλότερο σε σύγκριση με τα εισαγόμενα καύσιμα. Γενικά, η κύρια φάση σχηματισμού του λιγνίτη είναι περίπου κατά τη Νεοτριτογενή και Τεταρτογενή περίοδο και η λιγνιτογένεση έγινε σε αβαθείς λίμνες και έλη σε κλειστές ενδοηπειρωτικές λεκάνες. Βέβαια βασικό χαρακτηριστικό των ελληνικών κοιτασμάτων είναι ο έντονος τεκτονισμός.

Σύμφωνα με τη Πατσιούρα (2004), τα συνολικά βεβαιωμένα αποθέματα λιγνίτη στη χώρα μας φτάνουν περίπου στα 6,7 δις τόνους (Πίν 4). Με τα μέχρι τότε τεχνικό-οικονομικά δεδομένα τα απολήψιμα αποθέματα ανέρχονται σε 3,800 εκ. τόνους, τα οποία αντιστοιχούν περίπου σε 450 εκ. τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.

Τα κυριότερα κοιτάσματα λιγνίτη που μπορούμε να εκμεταλλευτούμε είναι στη περιοχή Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου – Φλώρινας με απόθεμα γύρω στα 1,8 δις τόνους. Στη περιοχή της Μεγαλόπολης το απόθεμα τους υπολογίζεται περίπου στα 223 εκ. τόνους, στη περιοχή της Δράμας το απόθεμα είναι γύρω στα 900 εκ. τόνους και στη περιοχή της Ελασσόνας έχουμε απόθεμα 169 εκ. τόνους. Γνωρίζοντας τα συνολικά αποθέματα της Ελλάδος που είναι δυνατόν να εκμεταλλευτούμε, αλλά και με βάση το ρυθμό που πρέπει να καταναλωθούν αυτά έτσι όπως έχει προγραμματιστεί, υπολογίζεται ότι είναι αρκετά για τουλάχιστον 45 χρόνια. Μέχρι σήμερα έχει εξορυχτεί περίπου το 29% των αποθεμάτων.

Επιπρόσθετα στην Ελλάδα υπάρχει και ένα μεγάλο κοιτάσμα σε τύρφη στην περιοχή των Φιλίπων, στην Ανατολική Μακεδονία, του οποίου το απόθεμα υπολογίζεται περίπου στα 4 δις κυβικά μέτρα, που αντιστοιχεί σε 125 εκ. τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.

2.6 Λιγνιτικά Κέντρα

Ο χώρος στον οποίο γίνεται η εξόρυξη του λιγνίτη ονομάζεται λιγνιτωρυχείο. Στον Ελληνικό χώρο υπάρχουν αρκετά λιγνιτωρυχεία με πολυστρωματικά κοιτάσματα λιγνίτη. Αυτά είναι τα κοιτάσματα στη λεκάνη της Πτολεμαΐδας και συγκεκριμένα στην Εορδαία, στο Αμύνταιο και στη Φλώρινα, στη Μεγαλόπολη, αλλά και μικρότερου μεγέθους κοιτάσματα στη Δράμα και στην Ελασσόνα.

Πίνακας 4. Λιγνιτικά αποθέματα της Ελλάδας (Πατσιούρα, 2004).

| Κοιτάσμα | ΚΘΔ Kcal/kg | Βεβαιωμένα Αποθέματα | | Απολήψιμα Αποθέματα | |
|---------------|----------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | | 10 ⁶ tonnes | 10 ⁶ toe | 10 ⁶ tonnes | 10 ⁶ toe |
| Πτολεμαΐδα | 1400 | 2201,3 | 308,2 | 1524,0 | 213,4 |
| Αμύνταιο | 1400 | 460,8 | 64,5 | 273,0 | 38,2 |
| Μεγαλόπολη | 950 | 424,9 | 40,4 | 364,8 | 34,7 |
| Κόμνηνα | 2000 | 264,0 | 52,8 | 153,4 | 30,7 |
| Φλώρινα | 2200 | 286,0 | 63,0 | 156,2 | 34,4 |
| Δράμα | 1000 | 1550,0 | 155,0 | 962,4 | 96,2 |
| Προάστειο | 2000 | 337,0 | 67,4 | 236,0 | 47,2 |
| Κοζάνη | 1100 | 508,0 | 55,9 | 180 | 19,8 |
| Ανατολικό | 2300 | 205,0 | 47,1 | 0 | 0 |
| Διάφορα | 1000-4500 | 310,1 | 77,5 | 62,4 | 15,5 |
| Σύνολο | | 6547,1 | 931,8 | 3912,2 | 530,1 |

2.6.1 Πτολεμαΐδα – Αμύνταιο – Φλώρινα

Ο λιγνίτης της Πτολεμαΐδας είναι Πλειοκαινικής ηλικίας και επεκτείνεται στην ευρύτερη περιοχή. Η λιγνιτοφόρος λεκάνη της Πτολεμαΐδας-Φλώρινας-Αμυνταίου-Κοζάνης-Σερβίων-Ελασσόνας είναι κομμάτι μιας μεγαλύτερης τεκτονικής τάφρου. Το μήκος αυτής είναι τουλάχιστον 120 χλμ. και ο άξονας της έχει διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ, ουσιαστικά παράλληλη με τις Ελληνίδες ζώνες. Γεωγραφικά η τάφρος τοποθετείται από τη περιοχή Μοναστήρι, που βρίσκεται Β-ΒΔ των Ελληνό-Σκοπιανών συνόρων έως την περιοχή της Ελασσόνας, Ν-ΝΑ του Αλιάκμονα ποταμού. Η δημιουργία αυτής της τάφρου οφείλεται στη ρηξιγενής τεκτονική που

επικράτησε κατά το Νεογενές. Στο Ανώτερο Μειόκαινο δημιουργήθηκε το κύριο βύθισμα, με ρήγματα ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης, εξ' αιτίας εφελκυστικών τάσεων με διεύθυνση ΒΒΑ-ΝΝΔ. Κατά το Τεταρτογενές, η δράση εφελκυστικών τάσεων αντίθετης φοράς από αυτές του Μειοκαίνου, δημιούργησαν ρήγματα ΒΑ-ΝΔ διεύθυνσης. Αυτά τα ρήγματα χώρισαν το κύριο βύθισμα σε επιμέρους λεκάνες. Λόγω αυτού δημιουργήθηκαν οι έως τώρα λεκάνες των περιοχών Φλώρινας, Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας, Κοζάνης-Σερβίων και Ελασσόνας. Σε αυτές τις λεκάνες κατανέμονται τα λιγνιτικά κοιτάσματα, τα οποία συντελούν την ευρύτερη λιγνιτοφόρο λεκάνη της Πτολεμαΐδας.

Σε αυτές τις λεκάνες αποτέθηκαν Νεογενή ιζήματα που διαχωρίζονται σε τρεις σειρές:

- Την κατώτερη σειρά ή σχηματισμός Κομνηνών
- Τη μεσαία σειρά ή σχηματισμός Πτολεμαΐδας
- Την ανώτερη σειρά

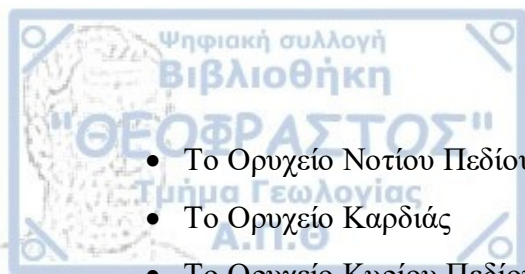
Ο σχηματισμός Κομνηνών αποτελείται κυρίως από μάργες, άμμους, ιλύες, αργίλους και λιγνίτες, με βάση ένα γνευσιακό κροκαλοπαγές. Η στρωματογραφία δείχνει ότι ήταν ένα ποτάμιο ή ποταμολιμναίο περιβάλλον απόθεσης και η ηλικία αυτού χρονολογείται γύρω στο Άνω Μειόκαινο-Κάτω Πλειόκαινο.

Ο σχηματισμός Πτολεμαΐδας αποτελείται από τριτογενή κυρίως λιμναία ή ποτάμια ιζήματα, που στο μεγαλύτερο ποσοστό τους είναι μάργες και άργιλοι. Η ηλικία του σχηματισμού είναι Πλειοκαινική.

Η ανώτερη σειρά χαρακτηρίζεται από ποτάμια ιζήματα κυρίως άμμους και κροκάλες, καθώς και αργίλους και μάργες και μερικά στρώματα λιγνίτη και τύρφης. Η ηλικία των αποθέσεων είναι Τεταρτογενές, τα οποία επικάθονται ασύμφωνα πάνω στη μεσαία σειρά.

Γενικά, η ευρύτερη περιοχή πριν καλυφθεί με τα Νεογενή ιζήματα καλυπτόταν από αβαθείς λίμνες και έλη. Λόγω των κλιματικών συνθηκών αναπτύχθηκε βλάστηση, η οποία με το καιρό συγκεντρώθηκε στο πυθμένα και ακολούθως καλύφθηκαν με γαιώδη υλικά. Εξαιτίας της πίεσης και την επίδραση μικροοργανισμών οι οργανικές ύλες μετατράπηκαν σε λιγνίτη. Αυτό το μοτίβο επαναλήφθηκε αρκετές φορές, μέχρις ότου επικάθισαν τα Νεογενή ιζήματα. Αυτή η εναλλαγή των φάσεων, δημιούργησε διάφορα λιγνιτικά στρώματα και έτσι προέκυψαν κοιτάσματα τύπου Zebra.

Στη λεκάνη αυτή είναι συγκεντρωμένο το μεγαλύτερο λιγνιτικό δυναμικό της Ελλάδας, στις περιοχές κατά μήκος του άξονα Φλώρινα-Αμύνταιο-Πτολεμαΐδα-Κοζάνη-Σέρβια με τον κύριο όγκο των λιγνιτικών κοιτασμάτων να βρίσκεται στη περιοχή Πτολεμαΐδας-Κοζάνης. Στην περιοχή Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου είναι σε λειτουργία τώρα τέσσερα λιγνιτωρυχεία:



- Το Ορυχείο Νοτίου Πεδίου
- Το Ορυχείο Καρδιάς
- Το Ορυχείο Κυρίου Πεδίου
- Το Ορυχείο Αμυνταίου

Σε αυτό το Λιγνιτικό Κέντρο ανήκουν ακόμα και το Εργοστάσιο Λιγνιτοπλίνθων και ο ατμοηλεκτρικός σταθμός ΛΙΠΤΟΛ. Οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί που λειτουργούν στο Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας είναι: ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ, ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ, ΑΗΣ ΑΓ.ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ, ΑΗΣ ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ και ΑΗΣ ΜΕΛΙΤΗΣ-ΑΧΛΑΔΑΣ.

Όσον αφορά τους Ελληνικούς λιγνίτες, η μέση τιμή της τέφρας επί ξηρού κυμαίνεται στις αρχές του '90 από 20,1% έως 30,8% στα ορυχεία (Ανάργυροι, Κομανός, Καρδιά, Νότιο Πεδίο) του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου (Σεραφειμ,2009).

Τέλος, ο λιγνίτης της Πτολεμαΐδας κατατάσσεται στη κατηγορία των φτωχών στερεών καυσίμων. Σύμφωνα με τον Άτλαντα των γαιανθράκων του ΙΓΜΕ (2001) ανήκει στους «μαλακούς λιγνίτες». Ο δείκτης ανακλαστικότητας του κυμαίνεται από 0,25 έως 0,34 και υποδεικνύει και τον βαθμό ενανθράκωσης. Η μέση ποιότητα του λιγνίτη, καθώς και η θερμική απόδοση του δεν είναι σταθερή (Πίν.) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απαιτείται ιδιαίτερη στο κύκλωμα παραγωγής λιγνίτη-ενέργειας (Τσικριτζη, 2002).

Πίνακας 5. Ποιότητα λιγνίτη του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Καβουρίδης, 1997)

| Παράμετρος | Πτολεμαΐδα | Αμύνταιο | Φλώρινα |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|
| Υγρασία (%) | 56 | 55 | 38 |
| Τέφρα επί ξηρού (%) | 30 (25-44) | 40 (28-50) | 42 (39-47) |
| Κατώτερη Θερμογόνος | 1300 | 1250 | 1800 |
| Δύναμη ΚΘΔ (kcal/kg) | (1050-2030) | (960-1450) | (1650-2050) |

2.6.2 Μεγαλόπολη

Στην Πελοπόννησο και συγκεκριμένα στο νομό Αρκαδίας υπάρχει το Λιγνιτικό Κέντρο Μεγαλόπολης. Οι λιγνίτες της Μεγαλόπολης είναι Πλειστοκαινικής ηλικίας και βρίσκονται στην ενδοηπειρωτική λεκάνη. Η λεκάνη αυτή έχει έκταση περίπου στα 250 τετραγωνικά χιλιόμετρα, σε άξονα κατεύθυνσης ΒΒΔ και αποστραγγίζεται από τον Αλφειό ποταμό.

Η λεκάνη της Μεγαλόπολης αποτελεί μια τεκτονική τάφρο, ηλικίας Ολιγόκαινου-Άνω Πλειόκαινου. Στρωματογραφικά αποτελείται από Άνω Τριαδικούς έως Κάτω Τριτογενούς ασβεστόλιθους, αλλά και από Ολιγόκαινικό φλύσχη. Κατά το Παλαιογενές ανυψώθηκαν οι οροσειρές της Πελοποννήσου και έτσι σχηματίστηκε η λεκάνη, στην οποία αποτέθηκαν ανά περιόδους διάφορα ιζήματα. Η κύρια λιγνιτογένεση έγινε λόγω της ανάπτυξης πλούσιας βλάστησης σε αβαθείς λίμνες κατά τις θερμές περιόδους του Πλειστοκαίνου. Έτσι σχηματίστηκαν τα λιγνιτικά στρώματα με ασυνέχειες, τα οποία συνολικά είναι τρία και ανάμεσα τους παρεμβάλλονται ορίζοντες με ιζήματα.

Στην ευρύτερη λεκάνη αναπτύσσονται τρία διαφορετικά κοιτάσματα λιγνιτών και αυτό οφείλεται στην ύπαρξη τριών ανεξάρτητων υπολεκανών, με διαφοροποιημένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Αυτά τα κοιτάσματα, που τροφοδοτούν με λιγνίτη τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης, είναι τα εξής:

- Χωρέμι -Μαραθούσα
- Θωκνία - Κυπαρίσσια
- Καρύταινας

2.6.3 Δράμα

Στη περιοχή της Δράμας υπάρχει το δεύτερο μεγαλύτερο κοιτάσμα λιγνίτη της χώρας. Σχηματίστηκε κατά το Πλειστόκαινο, στις θερμές περιόδους και είναι χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης. Η έκταση του είναι μεγαλύτερη των 100 τετραγωνικών χιλιομέτρων και τα αποθέματα είναι αρκετά για να καλυφθούν οι ανάγκες για τη λειτουργία Λιγνιτικών Μονάδων, όμως οι τοπικές αντιδράσεις, αλλά και οι ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει το κοιτάσμα ως προς τη χημική του σύσταση, δεν επέτρεψαν την εκμετάλλευση του λιγνίτη.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

3.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Οι λιγνιτικές τέφρες αποτελούν τα στερεά κατάλοιπα, που προέρχονται από την καύση των λιγνιτών στους λιγνιτικούς ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (Α.Η.Σ.). Αυτά διακρίνονται στην ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) και στην υγρή τέφρα ή τέφρα δαπέδου (Τ.Δ.).

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα πολύ λεπτόκοκκο, χαλαρό υλικό και είναι το στερεό κατάλοιπο που δημιουργείται όταν το κονιοποιημένο καύσιμο καεί στις εστίες καύσης. Συγκρατείται στους αποκονιωτές των απαερίων των ατμοηλεκτρικών σταθμών παραγωγής ενέργειας. Συγκεντρώνεται από ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα, τα οποία δεσμεύουν την Ι.Τ. από τους ειδικούς καπνοδόχους των λεβήτων καύσης του κονιοποιημένου γαιάνθρακα.

Τα ανόργανα συστατικά και οι οργανικές ενώσεις του λιγνιτικού καυσίμου αποτελούν την ιπτάμενη τέφρα. Με λίγα λόγια τα ορυκτά του λιγνίτη, τα οποία είναι είτε πρωτογενείς είτε αναλλοιώτες κρυσταλλικές φάσεις, από νεοσχηματισθείσες κρυσταλλικές φάσεις, από υαλώδεις φάσεις και άκαυστο λιγνίτη.

Από την άλλη το άκαυστο μέρος του λιγνίτη, το οποίο δε συλλέγεται και δεν συμπαρασύρεται από τα αέρια σωληνώσεων ως ιπτάμενη τέφρα, συγκεντρώνεται στη σχάρα της εστίας καύσης του καυστήρα και αποτελεί τη τέφρα δαπέδου. Γενικά η υγρή τέφρα ή τέφρα δαπέδου ή τέφρα εσχάρας αποτελείται από χονδρόκοκκα υλικά που υπάρχουν στο λιγνίτη, από τετηγμένες φάσεις που δημιουργούνται κατά τη καύση (σκωρία) και από κόκκους λιγνίτη που δεν κήκαν (Κωστάκης, 1996).

Το χρώμα της ιπτάμενης τέφρας ποικίλλει από καφέ μέχρι μαύρο και αυτό σχετίζεται με τα υπολείμματα άκαυστου άνθρακα στην τέφρα. Όσο πιο ανοιχτό είναι το χρώμα, τόσο πιο χαμηλό είναι το ποσοστό του άκαυστου άνθρακα που έχει απομείνει και αντίστροφα τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του ασβεστιτικού μέρους (Βασιλόπουλος, 2008).

3.2 Κατηγορίες

Στα πλαίσια της προσπάθειας να διερευνηθούν και να χαρακτηριστούν οι τέφρες ανάλογα με τις ιδιότητες τους, τη χημική τους σύσταση, την προέλευση τους και την παρουσία των κύριων οξειδίων, οι τέφρες διαχωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες και έτσι έχουν δημιουργηθεί διάφορα διεθνή πρότυπα κατάταξης των τεφρών.

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1 οι ιπτάμενες τέφρες χωρίζονται σε πυριτικές (τύπου V) και σε ασβεστούχες (τύπου W). Οι πρώτες περιέχουν μικρότερο ποσοστό

από 10% CaO και έχουν ποζολανικές ιδιότητες, ενώ οι δευτερες έχουν 10-35% CaO και ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες.

Αντίστοιχα, σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C618 (Πίν. 6) οι τέφρες διαχωρίζονται στις τέφρες τύπου F, που παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή βιτουμενιούχου γαιάνθρακα και στις τέφρες τύπου C, οι οποίες παράγονται από την καύση λιγνίτη και υποβιτουμενιούχου γαιάνθρακα. Οι τέφρες τύπου F περιέχουν έστω 70% σε SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ και εμφανίζουν ποζολανικές ιδιότητες, ενώ οι τέφρες τύπου C περιέχουν τουλάχιστον 50% με 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ και εκτός από ποζολανικές ιδιότητες έχουν και υδραυλικές, οι οποίες οφείλονται στα ανόργανα υλικά που όταν αναμειχθούν με νερό δημιουργούν μη αντιστρέψιμες αντοχές. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο υδραυλικής σκλήρυνσης. Επιπλέον, οι τέφρες F αποτελούνται από μικρότερο ποσοστό του 5% σε CaO, αντίθετα με τις τέφρες C που περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό CaO, περίπου στο 10-35%. Άλλη μια διαφοροποίηση ανάμεσα στους δύο τύπους είναι ότι οι πρώτες έχουν μικρότερη περιεκτικότητα σε αλκάλια και θειικά. Τέλος, υπάρχει και μια ακόμα κατηγορία, οι τέφρες τύπου N και αυτές περιέχουν ακατέργαστες ποζολάνες και πάνω από 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃.

Πίνακας 6. Κατηγορίες Ι.Τ. με βάση το πρότυπο ASTM-C618 (Καραστεργίου, 2009)

| | Τύπος C | Τύπος F |
|---|---------|---------|
| (SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) wt% ≥ | 50.0 | 70.0 |
| SO ₃ wt% ≤ | 5.0 | 5.0 |
| Υγρασία wt% ≥ | 3.0 | 3.0 |
| LOI wt% ≥ | 6.0 | 6.0 |

[LOI: loss on ignition, απώλεια πύρωσης]

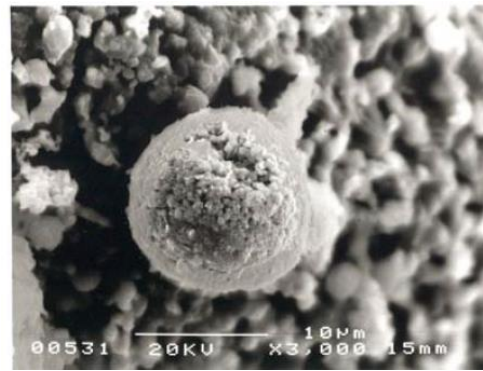
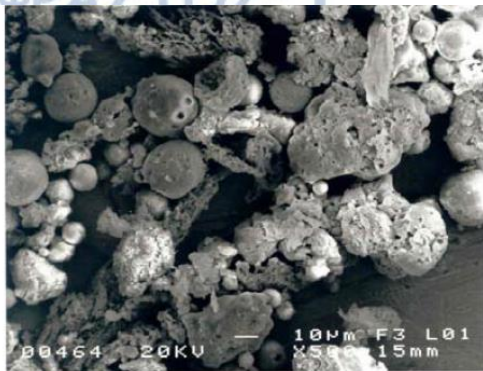
Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες έχουν χαρακτηριστεί ως ασβεστό-πυριτικής σύστασης με ποζολανικές ή/και υδραυλικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα οι ιπτάμενες τέφρες από την περιοχή Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, υπάγονται στην κατηγορία των ασβεστούχων τεφρών (τύπου W) σύμφωνα με το EN197-1 και στην κατηγορία C σύμφωνα με το ASTM C168, εξαιτίας των μεγάλων ποσοστών CaO που περιέχουν, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 15-35% έχοντας αλκαλικά χαρακτηριστικά.

Από την άλλη, η ιπτάμενη τέφρα στη περιοχή της Μεγαλόπολης υπάγεται στη κλάση F και το ποσοστό του CaO είναι λιγότερο από 10% και είναι πιο πλούσια σε πυρίτιο με όξινα χαρακτηριστικά. Δηλαδή αυτές οι τέφρες στις οποίες το SiO₂ είναι περισσότερο, εμφανίζουν μεγαλύτερη ποζολανική δράση. Με λίγα λόγια αντιδρούν πιο έντονα με Ca(OH)₂, που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου (Φαλέγκας, 2014).

3.3 Μορφολογία

Ένα από τα σπουδαιότερα φυσικοχημικά γνωρίσματα της ιπτάμενης τέφρας είναι η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων (Εικ. 6). Είναι αρκετά δύσκολο να προσδιοριστούν αυτά τα χαρακτηριστικά διότι οι ιπτάμενες τέφρες έχουν πολύπλοκη σύνθεση, καθώς το μέγεθος τους, η υφή τους και η μορφολογία των σωματιδίων δεν είναι σταθερή.

Κατά κύριο λόγο τα περισσότερα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας έχουν μικρό μέγεθος και αυτό είναι κάτω από τα 100 μm (Vassilev & Vassileva, 1996) και ειδικότερα το μέγεθος των κόκκων των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών κυμαίνεται από 1 έως 50 μm (Αλεξόπουλος, 2013). Τα σωματίδια μορφολογικά διαφέρουν και κάθε κοκκομετρικό μέγεθος Ι.Τ. μπορεί να περιέχει παραπάνω από ένα τύπο. Τα σωματίδια διαχωρίζονται σύμφωνα με το σχήμα τους σε άμορφα ή αλλιώς υαλώδη, σε περιβαλλόμενα από υάλωμα και σε σφαιρικά, αλλά και βάσει τη διαφάνεια σε ημιδιαφανή, αδιαφανή και ανάμεικτα. Η διαφοροποίηση του σχήματος εξαρτάται από την έκθεση τους στο χώρο καύσης, δηλαδή το χρόνο και τη θερμοκρασία, για παράδειγμα τα άμορφα σωματίδια έχουν εκτεθεί για μικρό χρονικό διάστημα σε υψηλή θερμοκρασία. Επίσης, τα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων επηρεάζονται από τις φυσικοχημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες του στερεού καυσίμου, αλλά και από τη κοκκομετρία του τροφοδοτούμενου καυσίμου (Τσιρίδης, 20110). Γενικά, τα μικρότερα σωματίδια μορφολογικά είναι κατά βάση σφαιρικά και με μεγάλη ομοιομορφία, αντίθετα με τα μεγάλοι μεγέθους σωματίδια που είναι μη σφαιρικά άκαυστα σωματίδια και ορυκτά συστατικά (Vassilev & Vassileva, 1996).



Εικόνα 6. Μορφή και σχήμα σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. [Αριστερή φωτογραφία: Σωματίδια Ι.Τ. και Δεξιά φωτογραφία: Σφαιροειδή συσσωματώματα σωματιδίων] (Kostakis, 2009)

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κατά βάση από σφαιρικά σωματίδια και είναι υαλώδεις και ημιδιαφανείς σφαίρες, γεγονός που φανερώνει ότι τα πυριτικά συστατικά υπέστησαν πλήρη τήξη. Επιπλέον, αυτές οι σφαίρες μπορεί στο εσωτερικό τους να είναι κενές (κενοσφαιρίδια). Γενικά, τα κενοσφαιρίδια είναι μικρές σφαίρες με σκληρό περίβλημα που αποτελείται από αργιλοπυριτικά άλατα και η τυπική (% κ.β.) χημική τους σύσταση είναι 55-65% SiO_2 , 25-35% Al_2O_3 και 1-5% Fe_2O_3 . Επίσης, στο εσωτερικό τους υπάρχει ένα μίγμα αερίων CO_2 και N_2 με αναλογία όγκων περίπου 70/30 (Βασιλόπουλος, 2008). Το ποσοστό των κενοσφαιριδίων είναι μεγαλύτερο στα μεγαλύτερου μεγέθους κόκκων κλάσματα, ενώ στα μικρότερα κλάσματα συναντάμε τα πλεροσφαιρίδια (Ιτσκος, 2000). Τα εγκλωβισμένα συστατικά στο στερεό καύσιμο όπως είναι τα αέρια από τη διάσπαση ένυδρων ορυκτών, ανθρακικών ή άλλων, μπορούν να προκαλέσουν να διογκωθεί η τηγμένη ύλη και έτσι να σχηματιστούν σωματίδια Ι.Τ., τα οποία στο εσωτερικό τους να είναι κενά (κενοσφαιρίδια) ή να περιέχουν άλλα μικρότερα σωματίδια (πλεροσφαιρίδια). Αυτός ο τρόπος θεωρείται και η πιθανότερη εξήγηση για τη δημιουργία τους.

Τα σφαιρικά και σφαιροειδή σωματίδια είναι προϊόντα αποσκλήρυνσης, μερικού ή πλήρους λιωσίματος και υαλοποίησης διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων του στερεού καυσίμου, που περιλαμβάνουν αργιλικά ορυκτά, χλωρίτη, μαρμαρυγία, αστρίους, χαλαζία και άλλες φάσεις με χαμηλό σημείο τήξης (Vassilev & Vassileva, 1996). Με βάση την έρευνα των ιδίων, οι ποσότητες των σφαιρικών και σφαιροειδών σωματιδίων στην ιπτάμενη τέφρα κυμαίνεται μεταξύ 10 με 80 % κ.ο., ενώ το ποσοστό είναι μεγαλύτερο σε μικρότερου μεγέθους σωματίδια (<63 μm). Κατά βάση το μέγεθος των σφαιριδίων κυμαίνεται από 1-50 μm .

Επιπρόσθετα, τα οξείδια του σιδήρου μέσα στο εσωτερικό της υαλώδους φάσης ή στην επιφάνεια των σωματιδίων ποικίλλει και έτσι επηρεάζεται το χρώμα τους και κυμαίνεται από λευκό, γκρι, κίτρινο, βαθύ κόκκινο, καφέ μέχρι διαφανές (Ιτσκος, 2000, Vassilev & Vassileva, 1996).

Τέλος, η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας καθορίζεται από το μέγεθος και το σχήμα αυτών. Η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των σωματιδίων είναι αντιστρόφως ανάλογα, όσο μεγαλύτερο είναι το ένα το μικρότερο είναι το άλλο. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας είναι ανάμεσα στα 1,5 και 3 m²/g. Η περιεκτικότητα σε άκαυστο άνθρακα επηρεάζει την τιμή της ειδικής επιφάνειας, επειδή η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του άκαυστου άνθρακα έχει ως συνέπεια την παρουσία σωματιδίων με μεγάλο πορώδες, άρα μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (Τσιρίδης, 2011).

3.4 Ορυκτολογική σύσταση

Η γνώση της ορυκτολογικής σύστασης για το ανόργανο μέρος του λιγνίτη και των στείων υλικών αποτελεί βασικό εργαλείο για να εκτιμηθούν και να αντιμετωπιστούν τυχόν προβλήματα που μπορεί να προκύψουν. Για παράδειγμα είναι η μηχανική διάβρωση, οι επισκωριώσεις-επικαθήσεις και η συμπεριφορά της τέφρας (Καβουρίδης και Γαλετάκης, 1996). Η γνώση της ορυκτολογίας της τέφρας, κατά βάση η ποσοτική, είναι απαραίτητη για να βελτιστοποιηθεί η διάθεσή της και για να βρεθούν τρόποι για την αποφυγή επισκωριώσεων και επικαθήσεων. Γενικά, με τη βοήθεια τριγωνικών διαγραμμάτων, και με βάση ορυκτολογικών αναλύσεων, οι ιπτάμενες τέφρες χαρακτηρίζονται ανάλογα με τις υδραυλικές και ποζολανικές τους ιδιότητες (Kostakis, 2009).

Η ορυκτολογία των Ι.Τ. εξαρτάται από τη σύσταση του ανόργανου μέρους του λιγνίτη, η οποία επηρεάζεται από τη σύσταση των περιβαλλόντων πετρωμάτων των λιγνιτοφόρων λεκανών. Τα ανόργανα συστατικά του λιγνίτη είναι δυνατόν να είναι αργιλικές φάσεις (καολινίτης, ιλίτης, σμεκίτης, μοσχοβίτης, γλωρίτης), ανθρακικές φάσεις (ασβεστίτης, δολομίτης, σιδηρίτης), σουλφίδια (σιδηροπυρίτης, μαρκασίτης, σφαλερίτης, γαληνίτης), οξειδία (χαλαζίας, αιματίτης, μαγνητίτης), καθώς και γύψος, άστριοι (καλιούχοι και πλαγιόκλαστα) αλλά και υδροξείδια (λειμωνίτης, γκαιτίτης) ή φωσφορικές ενώσεις (φωσφορίτης, απατίτης) (Στρατάκης, 2014). Κατά τη διαδικασία της καύσης, οι διάφορες μεταλλικές φάσεις του λιγνίτη τήκονται και αντιδρούν ή μετασχηματίζονται, καθώς γίνεται και ανακατανομή των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων (Τσιρίδης, 2011). Έτσι, η ορυκτολογική σύσταση του λιγνίτη δεν συμπίπτει με αυτή της τέφρας και ως γνωστόν η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί παράγωγο του λιγνίτη. Η διαφορετική ορυκτολογική σύσταση προέρχεται από τις υψηλές θερμοκρασίες καύσης στο λέβητα, γύρω στους 1100 °C και προκαλείται η διάσπαση των ορυκτών του λιγνίτη και αλλοιώνεται η αρχική ορυκτολογική σύσταση. Οι ορυκτολογικές φάσεις της τέφρας: ασβεστίτης, χαλαζίας, άστριοι και μαρμαρυγίες είναι συστατικά του αρχικού λιγνίτη που κληρονομούνται στην τέφρα, αντίθετα με τον ανυδρίτη που μπορεί να

προέλθει από το λιγνίτη αλλά και από την ένωση του SO_3 με το ελεύθερο CaO (Κοντομηνά, 2017).

Οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις των ιπτάμενων τεφρών είναι ο χαλαζίας, αργιλο-πυριτικά όπως οι άστριοι και ο μουλίτης ($Al_6Si_{12}O_{13}$) και οξείδια του σιδήρου. Επίσης, ασβεστούχες αργιλο-πυριτικές φάσεις και οξείδια του ασβεστίου/μαγνησίου, όπως η άσβεστος και ο γκελενίτης που υπάρχουν στις τέφρες, οι οποίες δημιουργούνται από την καύση του άνθρακα με υψηλή περιεκτικότητας σε ασβέστιο (Φαλέγκας, 2014), αλλά και άλλες φάσεις που δημιουργούνται με την διαβροχή της ιπτάμενης τέφρας με νερό, καθώς μεταφέρεται στη περιοχή απόθεσης.

Από διάφορες αναλύσεις που έγιναν διαπιστώθηκε ότι οι ιπτάμενες τέφρες των ατμοηλεκτρικών σταθμών της Δυτικής Μακεδονίας (Αγίου Δημητρίου, Πτολεμαΐδας, Καρδιάς και ΛΠΤΟΛ) έχουν ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις (Πίν. 7), ανυδρίτη, ασβεστίτη, άσβεστο, χαλαζία, αστρίους, γκελενίτη και ύελο. Επιπλέον σε μικρότερες ποσότητες περιέχουν πορτλανδίτη, μελίλιθο, ετρινγγίτη, μπραουνμυλλερίτη, περίκλαστο, αιματίτη, μοσχοβίτη, ιλλίτη, μερβινίτη, μαγιενίτη.

Πίνακας 7. Ορυκτολογική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών (Φιλιππίδης κ.ά., 1997).

| ΑΗΣ | Αμυνταίου- Φιλώτα | Πτολεμαΐδας | Καρδιάς | Αγίου Δημητρίου |
|-------------------------|----------------------|-------------|---------|--------------------|
| №. | AF9401 | P9001 | K9401 | AD9401 |
| Ανυδρίτης | δ | δ | Κ | δ |
| Χαλαζίας | Κ | Κ | Κ | Κ |
| Ασβεστίτης | Κ | Κ | Κ | Κ |
| Ελεύθερο CaO (Lime) | Κ | Κ | Κ | Κ |
| Άστριοι | Κ | Κ | Κ | Κ |
| Μαρμαρυγίες+αργ. ορυκτά | δ | δ | δ | δ |
| Αιματίτης | δ | δ | δ | δ |
| Γκελενίτης | δ | δ | ε | ε |
| Πορτλανδίτης | ε | ε | Κ | ε |
| Μπραουνμυλλερίτης | ε | ε | ε | ε |

Κ =Κύρια φάση(10-30%), δ =Δευτερεύουσα φάση(3-9%), ε =Επουσιώδης φάση(<3%).

Βέβαια παρόμοια ορυκτολογία έχει και η Ι.Τ. της Μεγαλόπολης, απλά έχει πολύ λιγότερα ασβεστούχα ορυκτά, (Πίν. 8) και είναι πυριτικής σύστασης. Σημαντική διαφορά όμως έχει η ιπτάμενη τέφρα του ατμοηλεκτρικού σταθμού Αχλάδας-Μελίτης, γιατί περιέχει μουλίτη, χαλαζία, αστρίους, αιματίτη, μαγνητίτη, hercynite και αρκετές άμορφες φάσεις (Αλεξόπουλος,

2013).

Γενικά τα δείγματα των ιπτάμενων τεφρών από διάφορους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς είναι διαφοροποιημένα ως προς την περιεκτικότητά κάποιων ορυκτολογικών φάσεων. Σχεδόν σε όλες τις τέφρες ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης, η άσβεστος και οι άστριοι ανιχνεύονται ως κύριες φάσεις. Από την άλλη ο αιματίτης, οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά ως δευτερεύουσες φάσεις, ενώ ο μπραουνμιλλερίτης ως επουσιώδης φάση. Τα ορυκτά όπως ο ανυδρίτης και ο πορτλανδίτης ανιχνεύθηκαν ως κύριες φάσεις στον ΑΗΣ Καρδίας, αλλά ως δευτερεύουσες και επουσιώδης φάσεις αντίστοιχα στους άλλους ΑΗΣ, και αυτό αποδεικνύει τις διαφοροποιήσεις που αναφέραμε παραπάνω. Ακόμα ο χαρτουρίτης, ο ακερμανίτης, η γύψος, ο μπασσανίτης, ο ετρινγκίτης και ο τομπερμορίτης ανιχνεύθηκαν ως επουσιώδης φάσεις στις ιπτάμενες τέφρες αυτών των σταθμών (Φιλιππίδης κ.ά. 1997).

Πίνακας 8. Ορυκτολογικές φάσεις από δείγματα ιπτάμενης τέφρας.

| ΟΡΥΚΤΟ | ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ | I.T.M. | I.T.K |
|-----------------|---|--------|-------|
| Χαλαζίας | SiO ₂ | + | + |
| Άσβεστος (Lime) | CaO | - | + |
| Ασβεστίτης | Ca ₂ O ₃ | - | + |
| Γκισμονδίτης | CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ·4H ₂ O | + | + |
| Μαγνητίτης | Fe ₃ O ₄ | + | - |
| Μοσχοβίτης | KAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂ | - | + |
| Πορτλανδίτης | Ca(OH) ₂ | + | + |
| Πλαγιόκλαστα | NaAlSi ₃ O ₈ – CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | + | + |
| Ανυδρίτης | CaSO ₄ | + | + |
| Χριστοβαλίτης | SiO ₂ | + | + |
| Αιματίτης | Fe ₂ O ₃ | + | + |
| Γύψος | CaSO ₄ ·2H ₂ O | + | - |
| Αυγίτης | (Ca,Na)(Mg,Fe ²⁺ ,Al,Fe ³⁺ ,Ti)[(Si,Al) ₂ O ₆] | - | + |
| Γκελενίτης | Ca ₂ Al(AlSiO ₇) | - | + |
| Ανδαλουσίτης | Al ₂ (SiO ₄)O | - | + |

(+ παρουσία ορυκτού, - απουσία ορυκτού)

(I.T.M.: Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης, I.T.K.: Ιπτάμενη Τέφρα Καρδίας, Αλεξόπουλος,2013)

Από την καύση του άνθρακα με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο δημιουργούνται τέφρες, οι οποίες έχουν ασβεστούχες αργιλο-πυριτικές φάσεις και οξειδία του ασβεστίου/μαγνησίου. Επιπλέον, ο σίδηρος που περιέχει ο άνθρακας ως σιδηροπυρίτης, περνάει ως ένα μεγάλο ποσοστό στη τέφρα υπό τη μορφή οξειδίων του σιδήρου (Τσιρίδης, 2011). Στην ιπτάμενη τέφρα περίπου το 20 με 60 % αποτελεί το ποσοστό της μάζας των συστατικών σε κρυσταλλική μορφή, αντίθετα με το υπόλοιπο που είναι άμορφο σε υαλώδη φάση (Kostakis 2009, Moreno et al. 2005, Vassilev et al. 2003), όμως υπάρχουν περιπτώσεις

που γίνεται να ανέλθει στο 90% (Moreno et al. 2005). Βέβαια, ένα 3-4% αποτελεί και ο άκαυστος άνθρακας στην ιπτάμενη τέφρα, που εμφανίζεται ως πορώδη σωματίδια με σκελετική δομή (Τσιρίδης, 2011).

Η προέλευση των ορυκτολογικών συστατικών της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να είναι:

- Πρωτογενής, που είναι ορυκτά και φάσεις, οι οποίες εμπεριέχονται στον άνθρακα, αλλά δεν έχουν δεχθεί καμία μεταβολή στην καύση, δηλαδή πυριτικά, οξειδία, ηφαιστειογενές γυαλί και σωματίδια άνθρακα.
- Δευτερογενής, που είναι φάσεις που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης, όπως μαγνητίτης, αιματίτης, μετακαολίνη, μουλίτης, ανυδρίτης, άσβεστος, πυριτικά Ca-Mg, γυαλί και οπτάνθρακας και
- Τριτογενής, που είναι ορυκτά και φάσεις, οι οποίες γίνονται κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση των στερεών αποβλήτων, όπως θευικά, ανθρακικά και οξυ-υδροξείδια (Τσιρίδης, 2011).

Πίνακας 9. Περιεκτικότητα ορυκτολογικών φάσεων σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας (Moreno et al. 2005)

| Ορυκτολογική φάση | Αριθμός δειγμάτων* | Περιεκτικότητα στα δείγματα που ανιχνεύτηκαν, % | | |
|---------------------|--------------------|---|-----------|-----------|
| | | Μέση | Ελάχιστη | Μέγιστη |
| Μουλίτης | 22 | 14.9 | 3.2 | 40.4 |
| Χαλαζία | 23 | 6.3 | 0.4 | 12.5 |
| Ανυδρίτης | 11 | 2.4 | 0.2 | 15 |
| Άσβεστος | 12 | 1.6 | 0.5 | 5.8 |
| Αιματίτης | 5 | 4.5 | 2.5 | 5 |
| Μαγνητίτης | 20 | 1.5 | 0.1 | 3.5 |
| Άστριοι | 10 | 0.8 | 0.1 | 3.1 |
| Υαλώδης φάση | 23 | 72.9 | 48 | 89 |

*Ο αριθμός των δειγμάτων που ανιχνεύτηκε η κάθε ορυκτολογική φάση, σε συνολικά 23 δείγματα που

Οι πυριτικές φάσεις είναι κατά βάση πρωτογενή ορυκτά και δευτερογενή προϊόντα και σπανιότερα τριτογενείς φάσεις, από διάφορα κλαστικά, συγγενετικά και επιγενετικά ορυκτά του άνθρακα. Αυτές οι φάσεις περιλαμβάνουν χαλαζία, χριστοβαλίτη, καολινίτη, ιλλίτη, μοσχοβίτη, πλαγιόκλαστα, αστρίους και μουλίτη. Από την άλλη οι ορυκτολογικές φάσεις οξειδίων περιέχουν μαγνητίτη, αιματίτη και άσβεστο, αντίθετα οι φάσεις που εμπεριέχουν θευικά περιλαμβάνουν γύψο και ανυδρίτη (Vassilev & Vassileva, 1996).

Τέλος ο χαλαζίας είναι το ορυκτό που συναντάται κατά κύριο λόγο στην ιπτάμενη τέφρα και που ανιχνεύεται σε μεγαλύτερο ποσοστό. Ο χαλαζίας μπορεί να έχει είτε πρωτογενή είτε

δευτερογενή προέλευση, και ο δεύτερος έχει σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της καύσης από το διοξείδιο του πυριτίου, που απελευθερώνεται από τη μεταβολή των αργιλικών ορυκτών, του μαρμαρυγία και των αστρίων σε θερμοκρασία πάνω από 900 °C.

3.5 Χημική σύσταση

Σύμφωνα με τα προηγούμενα είναι απαραίτητη η γνώση της ορυκτολογικής σύστασης των τεφρών, αλλά παράλληλα είναι καθοριστική και η γνώση της χημικής τους σύστασης για το προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους. Η ορυκτολογική σύσταση είναι σε συνάρτηση με τη σύσταση και τη ποιότητα του λιγνίτη, αλλά και από την τεχνολογία καύσης, όμως η χημική σύσταση εξαρτάται μόνο από τη σύσταση του λιγνιτικού κοιτάσματος. Εφόσον είναι γνωστή η χημική σύσταση του λιγνίτη, αυτό βοηθάει στην αντιμετώπιση των προβλημάτων των επικαθήσεων, επισκωρώσεων, της διάβρωσης των τοιχωμάτων και των μεταλλικών τμημάτων του καυστήρα κατά τη διαδικασία της καύσης και της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Πίνακας 10. Πιθανοί τρόποι σχηματισμού των ορυκτών που ανιχνεύτηκαν σε διάφορα δείγματα τεφρών (Filippidis et al. 1992).

| Minerals | Formed from |
|-----------------|---|
| Calcite | Initially Contained in the Starting Lignite (ICSL) |
| Dolomite | ICSL |
| Quartz | ICSL |
| Hematite | ICSL |
| Anhydrite | calcite-pyrite reaction dehydration of bassanite |
| Meta-kaolinite | calcite-pyrite reaction |
| Spinel | dehydration of kaolinite |
| Wollastonite | decomposition of illite |
| Spurrite | calcite-quartz reaction calcite-wollastonite reaction |
| Periclase | tilleyite |
| Lime | decomposition of dolomite through magnesite decomposition of calcite |
| Åkermanite | decomposition of dolomite through calcite |
| Gehlenite | carbonate-silicate reactions |
| Merwinite | carbonate-silicate-spinel reactions carbonate-silicate reactions |
| Calcium Ferrite | Åkermanite-calcite (from dolomite) reaction lime-hematite reaction |
| Magnesioferrite | magnesioferrite-calcite (from dolomite) reaction periclase-hematite reaction |

Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και έτσι προσκολλώνται σε αυτά διάφορα τοξικά συστατικά, τα οποία συμπυκνώνονται καθώς ψύχονται τα αέρια καύσης. Η ιπτάμενη τέφρα, έχει παρατηρηθεί, ότι μπορεί να περιέχει πολλά και διαφορετικά ιχνοστοιχεία και αυτό συμβαίνει διότι ο άνθρακας είναι δυνατόν να εμπεριέχει σχεδόν όλα τα στοιχεία από τον περιοδικό πίνακα (Vassilev & Vassileva, 2007). Τα συστατικά

της ιπτάμενης τέφρας κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: στα κύρια συστατικά, τα οποία θεωρούνται αυτά με συγκέντρωση στην ιπτάμενη τέφρα πάνω από 1 %, στα δευτερεύοντα, που είναι αυτά με συγκέντρωση 1-0,1 % και στα ιχνοστοιχεία, τα συστατικά της τέφρας σε συγκέντρωση μικρότερη από 0,1% (Τσιρίδης, 2011).

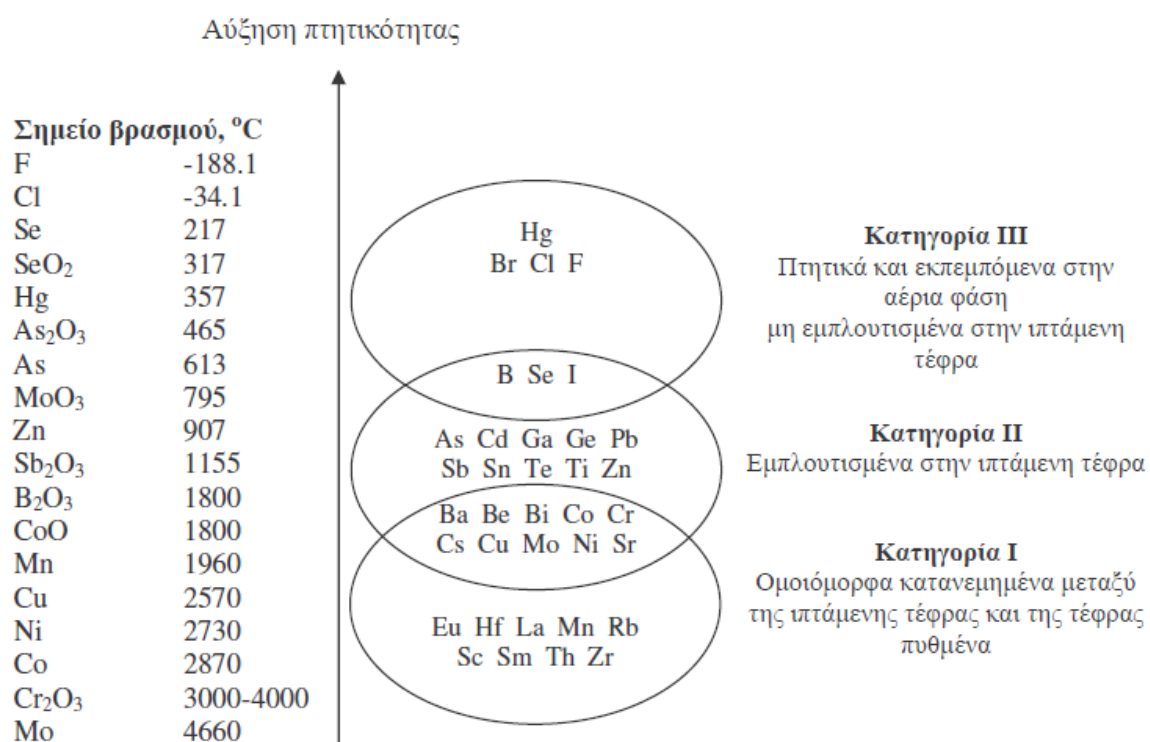
Με βάση τη τάση εξαέρωσής τους κατά τη καύση (Demir et al. 2001, Xu et al. 2003) τα στοιχεία κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες που είναι οι εξής (Τσιρίδης 2011, Παπαδόπουλος 2010):

- Στα συστατικά που δεν εξαερίωνονται στη ζώνη καύσης, αλλά τήκονται και δημιουργούν μαζί με τα αργιλοπυριτικά μία μάζα. Κατανέμονται στην ιπτάμενη τέφρα και στη τέφρα πυθμένα. Τα στοιχεία αυτά έχουν σταθερές συγκεντρώσεις που είναι ανεξάρτητες από τη διάμετρο των σωματιδίων της τέφρας και είναι τα: Al, Ba, Ca, Co, Cs, Fe, Hf, K, Na, Mg, Mn, Rb, Sc, Si, Th, Ti και οι σπάνιες γαίες Ce, Eu, Sm. Αυτά χαρακτηρίζονται ως λιθόφιλα στοιχεία και συνδέονται με αργιλοπυριτικές ενώσεις.
- Στα συστατικά που ατμοποιούνται κατά τη καύση και συμπιέζονται ή προσροφώνται στην ιπτάμενη τέφρα, καθώς ψύχονται τα καυσαέρια. Η συγκέντρωση αυτών των στοιχείων μεγαλώνει όσο ελαχιστοποιείται η διάμετρος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, δηλαδή οι μικρότεροι κόκκοι είναι περισσότερο εμπλουτισμένοι. Τα στοιχεία αυτά είναι χαλκόφιλα και σχηματίζουν ενώσεις του θείου, είναι ιδιαίτερα πτητικά και είναι τα: As, Cd, Ga, Mo, Pb, Se, Sb, W και Zn.
- Στα συστατικά που παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά και τοποθετούνται μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης κατηγορίας. Επιπλέον, έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις στα μικρότερα σωματίδια αλλά όχι όπως τα στοιχεία της δεύτερης κατηγορίας. Τα στοιχεία αυτά είναι τα: Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V και U και συμπεριφέρονται είτε ως λιθόφιλα είτε ως χαλκόφιλα.

Σύμφωνα με τους Davison et al. (1974) η συγκέντρωση κάποιων στοιχείων όπως Pb, Sb, Cd, Se, As, Ni, Cr και S είναι μεγαλύτερη στα μικρότερα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στο μηχανισμό ατμοποίησης των πτητικών φάσεων του άνθρακα με αυτά τα συστατικά και εν συνεχεία στη συμπύκνωση ή προσρόφησή τους στα μικρού μεγέθους σωματίδια της τέφρας. Επίσης, η θερμοκρασία καύσης του άνθρακα επηρεάζει το βαθμό εμπλουτισμού των συστατικών την ιπτάμενη τέφρα και αυξάνει τα ποσοστά του διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα ως αέρια συστατικά ή προσκολλημένα στα μικρού μεγέθους σωματίδια (Demir et al. 2001). Με αύξηση της θερμοκρασίας καύσης αυξάνεται και το ποσοστό εκπομπής των στοιχείων As, Co, Mn, Pb, Sb και U. Σύμφωνα με τους Xu et al.

(2003) τα ιχνοστοιχεία στην ιπτάμενη τέφρα ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες βάσει την πτητικότητα τους και το βαθμό εμπλουτισμού τους (Εικ. 7).

Η συγκέντρωση των συστατικών στα στερεά απόβλητα και η συσχέτισή τους με τα κοκκομετρικά κλάσματα δεν προσδιορίζεται μονάχα από τη πτητικότητά τους, αλλά επηρεάζεται και από την οργανική και ανόργανη συγγένειά τους (Ιτσκος 2000, Querol 1995). Με τον προσδιορισμό της οργανικής ή ανόργανης συγγένειας των στοιχείων, μπορεί να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των επικίνδυνων ιχνοστοιχείων, κατά τον καθαρισμό και την καύση του άνθρακα, όσο οξειδώνεται αλλά και όσο εκπλένεται στα ορυχεία και τους χώρους απόθεσης (Finkelman 1995).

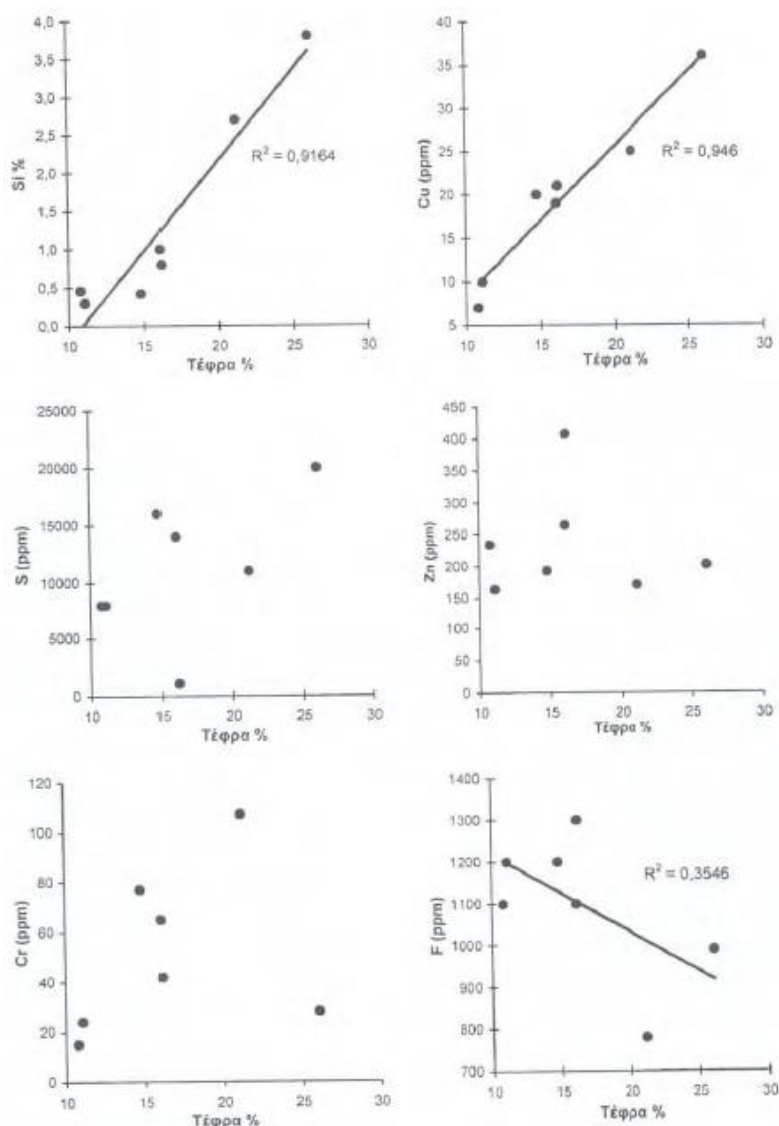


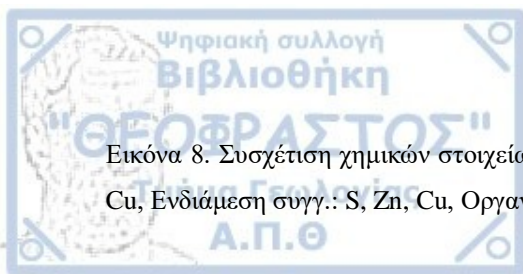
Εικόνα 7. Ταξινόμηση ιχνοστοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα με βάση τη πτητικότητά τους (Xu et al., 2003).

Έτσι, για παράδειγμα τα ιχνοστοιχεία των οργανικών συστατικών του άνθρακα εξαεριώνονται και συμμετέχουν στα καυσαέρια αντίθετα με τις ενώσεις που συνδέονται με την ανόργανη ύλη. Τα συστατικά As, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Hg, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Tl, U, V, W και Zn εμφανίζουν συγγένεια με θεικές και αργιλοπυριτικές φάσεις, που είναι περισσότερο εμπλουτισμένες στα μικρά σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, και η πτητικότητά τους οφείλεται στη συγγένεια που παρουσιάζουν με τα σουλφίδια και την οργανική φάση του άνθρακα (Querol et al., 1995).

Με βάση τους Georgakopoulos et al. (1994) το W είναι ένα στοιχείο που έχει οργανική συγγένεια και είναι πτητικό, τα στοιχεία Mo, Pb, U, Cu, Ni, V και Cr έχουν ανόργανη συγγένεια και τα στοιχεία Sc, Co, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, La και Yb είναι στοιχεία με ενδιάμεση συγγένεια.

Ο προσδιορισμός της οργανικής ή ανόργανης συγγένειας γίνεται έμμεσα με τη βοήθεια στατιστικών συσχετισμών της περιεκτικότητας των στοιχείων με την τέφρα ή με την κλασματοποίηση των ανθράκων και τη χημική ανάλυση των διαφορετικών κλασμάτων που προκύπτουν ή από τη μελέτη της συμπεριφοράς των στοιχείων κατά τις δοκιμές καύσης ή έκπλυσης δειγμάτων άνθρακα. Για παράδειγμα, στα διαγράμματα συσχέτισης της συγκέντρωσης των στοιχείων με το ποσοστό της τέφρας (Εικ. 8), η καταγραφή θετικών κλίσεων δείχνει τη συγκέντρωση του στοιχείου στην τέφρα κατά τη καύση, άρα αποδίδεται στην ανόργανη συγγένεια. Αρνητική κλίση φανερώνει ότι τα στοιχεία είναι πτητικά κατά τη καύση και άρα συνδέονται με το οργανικό μέρος του λιγνίτη (Ιορδανίδης et al. 2000).





Εικόνα 8. Συσχέτιση χημικών στοιχείων σε λιγνιτικά δείγματα με την παραγόμενη τέφρα (Ανόργανη συγγ.: Si, Cu, Ενδιάμεση συγγ.: S, Zn, Cu, Οργανική συγγ.: F, Ιορδανίδης et al. 2000).

Ωστόσο, όσο απαραίτητος είναι ο έμμεσος προσδιορισμός της οργανικής και ανόργανης συγγένειας των στοιχείων μέσω των στατιστικών συσχετισμών, τόσο σημαντικό είναι να συνδυαστεί και με κάποιους άλλους άμεσους τρόπους προσδιορισμού, όπως είναι η χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με μικροαναλυτή διασποράς ενέργειας (SEM-EDS).

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων από την ιπτάμενη τέφρα του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (ΛΚΔΜ) είναι χαμηλότερες, εκτός από το Se, από τις συγκεντρώσεις της ιπτάμενης τέφρας παγκοσμίως (Filippidis et al. 1997). Συγκρινόμενες επίσης με τις μέσες συγκεντρώσεις του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού της γης, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων είναι παρόμοιες ή χαμηλότερες, εκτός από W, Ni, Cr, As, U, Se, Mo, Hg, Cd, Pb και Cu, που είναι υψηλότερες (ΙΓΜΕ, 2001). Στο ΛΚΔΜ σχεδόν όλα τα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν ανόργανη συγγένεια, τα S, As, Sb, Br ενδιάμεση συγγένεια και το Mo και ο Hg οργανική (Georgakopoulos et al. 1995, Sachanidis et al. 2000). Ιδιαίτερα όμως στο ορυχείο του Αμυνταίου είναι διαφορετικές οι συγκεντρώσεις και τα ιχνοστοιχεία Ba, B, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Pb, P, Sb και Zn έχουν και αυτά ενδιάμεση συγγένεια (Iordanidis et al. 2001).

Με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, οι τέφρες που παράγονται από τη καύση των λιθανθράκων αποτελούνται κυρίως από πυρίτιο και αργίλιο. Η σύνθεσή τους είναι περίπου 50% SiO₂, 30% Al₂O₃, 2% CaO, 5% αλκάλια και 7% Fe₂O₃. Ακόμα, το ποσοστό από το υλικό που παραμένει άκαυστο βρίσκεται μεταξύ 1-6%. Συμπερασματικά, οι τέφρες αποτελούν αργιλοπυριτικά υλικά με υψηλό βαθμό υαλώδους φάσεως και με λίγα κρυσταλλικά στοιχεία (Κοντομηνά, 2017).

Γενικά, οι λιγνιτικές τέφρες ή υδραυλικές περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά σε ασβέστιο και η σύνθεσή τους είναι κάπως διαφοροποιημένη και είναι η εξής: 23-50% SiO₂, 8-14% Al₂O₃, 8-20% Fe₂O₃ και 18-50% CaO. Η υδραυλική τους ικανότητα αυξάνεται καθώς αυξάνεται και το ποσοστό του CaO. Τέτοιες τέφρες είναι οι ιπτάμενες τέφρες των περιοχών Πτολεμαΐδας, Καρδιάς και Αλιβερίου. Οι τέφρες της Μεγαλόπολης είναι πλούσιες σε αργιλοπυριτικά συστατικά και εμφανίζουν μόνο ποζολανικές ιδιότητες (Κοντομηνά 2017).

Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας του Αγίου Δημητρίου, της Καρδιάς και της Πτολεμαΐδας φανερώνει υψηλά έως πολύ υψηλά ποσοστά σε CaO (Φιλιππίδης κ.ά. 1997). Η συγκέντρωση του Ca στη τέφρα σε ΛΙΠΤΟΛ και Αμύνταιο είναι σε κανονικά επίπεδα, ενώ στις τέφρες της Μελίτης-Αχλάδας είναι πολύ χαμηλή. Επιπλέον, οι τέφρες Αγίου Δημητρίου, Καρδιάς, Πτολεμαΐδας και ΛΙΠΤΟΛ εμπεριέχουν μικρές συγκεντρώσεις σε Si, αντίθετα με

αυτές του Αμυνταίου και Μελίτης-Αχλάδας που έχουν μεγάλες ποσότητες Si και μεγάλες συγκεντρώσεις Al (Kostakis, 2009).

Στους Πίν. 11-15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία τα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων σε ιπτάμενες τεφρών για διάφορους ΑΗΣ της Ελλάδας.

Πίνακας 11. Χημική σύσταση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από τη περιοχή Καρδίας (Ι.Τ.Κ.) και Μεγαλόπολης (Ι.Τ.Μ.) (Moutsatsou et al. 2010).

| Ένωση | Ι.Τ.Κ | Ι.Τ.Μ |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 30.16 | 49.54 |
| Al ₂ O ₃ | 14.93 | 19.25 |
| Fe ₂ O ₃ | 5.10 | 8.44 |
| CaO | 34.49 | 11.82 |
| Na ₂ O | 1.01 | 0.53 |
| K ₂ O | 0.40 | 1.81 |
| MgO | 2.69 | 2.27 |
| P ₂ O ₅ | 0.34 | 0.37 |
| TiO ₂ | 0.60 | 1.35 |
| SO ₃ | 6.28 | 2.91 |
| MnO | 0.07 | 0.14 |

Πίνακας 12. Χημική σύσταση Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών (Κοντομηνά 2017)

| Σύνθεση | Πτολεμαΐδας | Μεγαλούπολης | Αλιβερίου |
|--------------------------------|-------------|--------------|-----------|
| SiO ₂ | 13-35 | 40-45 | 35 |
| Al ₂ O ₃ | 9-20 | 15-25 | 15 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,5-7,0 | 6,5-10 | 8 |
| CaO | 30-50 | 12-18 | 25 |
| MgO | 1,5-4,5 | 1,8-2,8 | 2 |
| SO ₃ | 4-11 | 1,5-3,5 | 2,5 |
| K ₂ O | 0,5-1,1 | 1,5-2 | 2 |
| Na ₂ O | 0,6-0,8 | 0,5 | 0,5 |
| Ελεύθερο CaO | 9-15 | - | 3 |
| Απώλεια | 1-7,5 | 0,-2,8 | |
| Αδιάλυτο | 12-32 | 30-45 | 25-30 |

Οι Georgakopoulos et al. (2002 a,b) μελετώντας τις παραγόμενες ιπτάμενες τέφρες στους βασικούς ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Ελλάδας (Μεγαλόπολη, Αμύνταιο, Άγιος Δημήτριος, Πτολεμαΐδα και Καρδιά) διαπίστωσαν ότι τα χημικά στοιχεία ανάλογα με το ποσοστό των

συγκεντρώσεων τους χωρίζονται στα κύρια στοιχεία και στα ιχνοστοιχεία. Τα κύρια στοιχεία είναι τα: Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K, S και τα ιχνοστοιχεία είναι τα: Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, I, La, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn και Zr.

Πίνακας 13. Χημική ανάλυση από δείγματα ιπτάμενης τέφρας (% κ.β.) από διάφορους Α.Η.Σ. (Kostakis 2009)

| | Αγ. Δημήτριος | Καρδιά | Πτολεμαΐδα | Λίππολ | Αμύνταιο | Αχλάδα - Μελίτη |
|--------------------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|
| Αριθμός Δειγμάτων | 5 | 4 | 7 | 7 | 2 | 7 |
| SiO ₂ | 27.06-29.72 | 25.35-30.59 | 27.38-35.30 | 22.98-38.27 | 42.50-41.85 | 47.27-47.86 |
| Al ₂ O ₃ | 10.00-12.05 | 9.22-11.72 | 11.09-13.51 | 10.22-14.45 | 13.53-14.30 | 30.29-30.76 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.98-5.42 | 6.00-6.35 | 5.15-5.88 | 5.68-6.82 | 7.15-7.33 | 7.33-7.55 |
| CaO | 37.78-40.30 | 35.54-41.00 | 29.10-36.66 | 24.07-41.84 | 21.97-22.67 | 3.93-4.17 |
| MgO | 4.05-4.74 | 4.24-4.76 | 2.85-3.37 | 4.51-6.00 | 3.58-3.63 | 2.42-2.49 |
| Na ₂ O | 0.42-0.53 | 0.35-0.46 | 0.42-0.62 | 0.26-0.50 | 1.11-1.20 | 0.98-1.43 |
| K ₂ O | 0.96-1.17 | 0.92-1.04 | 1.04-1.49 | 0.98-1.42 | 1.67-1.72 | 1.57-1.66 |
| TiO ₂ | 0.47-0.52 | 0.47-0.57 | 0.62-0.77 | 0.48-0.68 | 0.73-0.77 | 1.05-1.16 |
| MnO | - | - | - | - | - | 0.13 |
| SO ₃ | 3.55-5.04 | 3.72-4.63 | 4.52-6.92 | 4.92-7.82 | 4.22-4.89 | 1.83-1.86 |
| P ₂ O ₅ | 0.23-0.27 | 0.25 | 0.19-0.20 | 0.27-0.32 | 0.20 | 0.10 |
| C | 0.90-1.58 | 1.19-1.58 | 1.52-2.09 | 1.05-1.28 | 0.92-0.93 | n.a. |

Πίνακας 14. Χημικές συστάσεις ιπτάμενης τέφρας (%) από διαφορετικούς σταθμούς (Καραστεργίου 2009)

| | Άγιος Δημήτριος | Καρδιά | Πτολεμαΐδα | Αμύνταιο | Μεγαλόπολη |
|--------------------------------|-----------------|---------|------------|----------|------------|
| SiO ₂ | 33-42 | 26-34 | 28-41 | 31-38 | 47-52 |
| Al ₂ O ₃ | 9-12 | 12-17 | 13-19 | 17-21 | 12-22 |
| CaO | 29-38 | 33-41 | 23-39 | 27-35 | 5.0-15 |
| Fe ₂ O ₃ | 5.0-6.0 | 4.5-5.5 | 4.0-7.0 | 2.5-4.0 | 5.0-10 |
| TiO ₂ | 0.7-0.9 | 0.2-0.5 | 0.2-0.5 | 0.7-1.2 | - |
| MgO | 4.0-6.0 | 2.0-6.0 | 2.0-4.0 | 3.0-5.0 | 1.5-3.0 |
| K ₂ O | 0.8-1.0 | 0.5-1.0 | 1.2-1.5 | 0.6-1.2 | 1.5-3.0 |
| Na ₂ O | 0.5-1.5 | 0.3-0.6 | 0.3-0.8 | 0.5-0.7 | 0.3-0.7 |
| SO ₃ | 4.0-9.0 | 6.0-8.0 | 4.0-8.0 | 4.0-9.0 | 3.0-5.0 |

Πίνακας 15. Σύσταση κύριων στοιχείων (% ,w/w) των ιπτάμενων τεφρών από τους Ελληνικούς ΑΗΣ (Georgakopoulos et al. 2002)

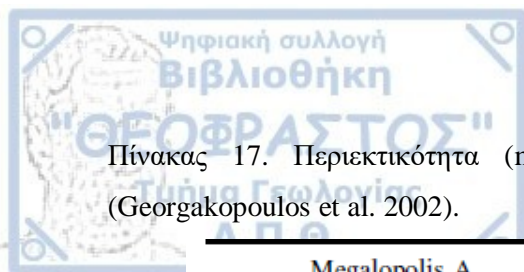
| | Megalopolis A | Amynteon | Ag.Dimitrios | Ptolemais | Kardia |
|-----|---------------|----------|--------------|-----------|--------|
| Si | 23.20 | 14.08 | 17.16 | 23.46 | 17.19 |
| Al | 9.07 | 6.94 | 4.36 | 10.02 | 3.97 |
| Fe | 6.44 | 4.44 | 5.91 | 5.06 | 5.25 |
| Ti | 0.44 | 0.41 | 0.23 | 0.49 | 0.23 |
| Ca | 7.05 | 24.78 | 22.23 | 6.08 | 23.60 |
| Mg | 1.99 | 3.21 | 3.40 | 2.75 | 3.33 |
| Na | 0.30 | 0.50 | 0.25 | 0.49 | 0.15 |
| K | 1.44 | 0.81 | 0.88 | 0.93 | 0.81 |
| S | 0.97 | 1.33 | 1.27 | 1.04 | 1.30 |
| LOI | 3.40 | 2.87 | 2.65 | 2.73 | 3.10 |

Σύμφωνα με τον Πιν. 16 υψηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στα στοιχεία Cr, Cu, Mn και Ni που οφείλεται στην παρουσία υπερβασικών περιβαλλόντων πετρωμάτων, κυρίως περιδοτιτών και σερπεντινιτών, τα οποία συναποτεθήκαν με τη μορφή κλαστικών υλικών εντός των λεκανών με τους λιγνίτες. Ακόμα, υψηλές συγκεντρώσεις σε As, Mo, Pb, U, V και Y εμφανίζονται στις τέφρες του λιγνίτη της Δράμας, που αποδίδεται λόγω των σουλφιδίων, όπως για παράδειγμα αρσеноπυρίτης, μολυβδενίτης και σφαλερίτης στο δυτικό ορεινό όγκο της Ροδόπης (Σεραφείμ 2009).

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθούν τα στοιχεία με την υψηλή κινητικότητα που είναι τα S, Ca, Br, I, Mo και Sr. Τα στοιχεία K, Na, Ti, B, Ba, Cd, Cr, Cs, Li, Rb, Sb, Se, Sn, W και Zn παρουσιάζουν μέτρια κινητικότητα, ενώ τα στοιχεία Si, Al, Fe, Mg, Ag, As, Be, Bi, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Yb και Zr εμφανίζουν χαμηλή κινητικότητα. Τα στοιχεία που παρουσιάζουν υψηλή και μέτρια κινητικότητα στις ιπτάμενες τέφρες αυτών των ΑΗΣ, είναι αυτά που μπορεί να εμφανίσουν έκλυση προκαλώντας περιβαλλοντική ανησυχία, κυρίως εξ αίτιας των μεγάλων ποσοτήτων τέφρας που παράγονται στους ΑΗΣ. Επομένως, τόσο τα στοιχεία με υψηλή κινητικότητα, όσο και αυτά με τη μέτρια κινητικότητα μπορούν να προκαλέσουν μια πιθανή κίνδυνο για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου και έτσι είναι απαραίτητο να ληφθούν σοβαρά υπόψη κατά τη διαχείριση και απόθεση των ιπτάμενων τεφρών. Η μεταφορά χημικών στοιχείων των ιπτάμενων τεφρών με χαμηλή κινητικότητα στο νερό είναι περιορισμένη (Georgakopoulos et al. 2002).

Πίνακας 16. Εύρος συγκεντρώσεων (ppm) των ιχνοστοιχείων των ληνιτικών τεφρών από διαφορετικές τοποθεσίες (Foscolos et al. 1989, Gentzis et al. 1996, 1997, Sakorafa et al. 1996, Πεντάρη 2002).

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



Πίνακας 17. Περιεκτικότητα (mg/kg) ιχνοστοιχείων των Ι.Τ. από τους Ελληνικούς ΑΗΣ (Georgakopoulos et al. 2002).

| | Megalopolis A | Amynteon | Ag.Dimitrios | Ptolemais | Kardia |
|----|---------------|----------|--------------|-----------|--------|
| Ag | 0.41 | 0.34 | 0.26 | 0.29 | 0.32 |
| As | 26.5 | 20.5 | 38.8 | 20.8 | 27.2 |
| B | 0.57 | 0.44 | 0.34 | 0.30 | 0.28 |
| Ba | 258.0 | 310.6 | 183.6 | 229.4 | 124.2 |
| Be | 0.19 | 0.17 | 0.12 | 0.22 | 0.14 |
| Bi | 0.48 | 0.50 | 0.25 | 0.56 | 0.17 |
| Br | 11.3 | 77.4 | 81.1 | 41.5 | 109.3 |
| Cd | 1.27 | 0.42 | 0.65 | 1.49 | 1.07 |
| Ce | 50.6 | 42.6 | 33.3 | 55.9 | 32.2 |
| Co | 23.1 | 20.3 | 20.7 | 18.7 | 14.9 |
| Cr | 145.0 | 107.6 | 201.1 | 148.9 | 169.8 |
| Cs | 6.06 | 4.12 | 4.18 | 5.51 | 3.67 |
| Cu | 67.7 | 56.7 | 30.6 | 74.9 | 30.3 |
| Dy | 6.56 | 4.83 | 3.41 | 6.28 | 3.82 |
| Er | 3.25 | 2.53 | 1.71 | 3.28 | 1.92 |
| Eu | 1.89 | 1.37 | 1.09 | 1.64 | 1.06 |
| Ga | 38.9 | 26.1 | 21.4 | 34.3 | 21.5 |
| Gd | 8.20 | 6.06 | 4.32 | 7.62 | 4.82 |
| Ge | 3.32 | 1.52 | 1.47 | 2.12 | 1.39 |
| Hf | 2.80 | 1.87 | 1.79 | 1.61 | 2.15 |
| Ho | 1.10 | 0.86 | 0.58 | 1.11 | 0.64 |
| I | 0.21 | 0.47 | 0.52 | 1.18 | 0.51 |
| La | 23.9 | 16.9 | 14.9 | 22.1 | 14.7 |
| Li | 7.00 | 3.29 | 3.94 | 4.24 | 4.23 |
| Lu | 0.44 | 0.38 | 0.23 | 0.44 | 0.26 |
| Mn | 223.8 | 239.2 | 246.8 | 218.3 | 102.3 |
| Mo | 115.6 | 5.3 | 6.6 | 7.3 | 5.0 |
| Nb | 13.3 | 6.6 | 8.4 | 5.9 | 8.6 |
| Nd | 41.2 | 29.6 | 24.7 | 38.8 | 24.4 |
| Ni | 171.2 | 134.7 | 265.5 | 217.4 | 259.7 |
| Pb | 29.9 | 21.0 | 20.4 | 27.2 | 22.9 |
| Pr | 12.5 | 9.1 | 7.4 | 11.9 | 7.5 |
| Rb | 56.8 | 49.5 | 37.6 | 62.4 | 38.3 |
| Sb | 1.76 | 0.63 | 1.33 | 0.82 | 1.21 |
| Sc | 15.6 | 12.0 | 10.7 | 14.3 | 9.9 |
| Se | 6.4 | 20.3 | 25.7 | 10.0 | 12.4 |
| Sm | 7.85 | 5.50 | 4.11 | 6.90 | 4.69 |
| Sn | 3.79 | 2.41 | 2.47 | 2.97 | 2.16 |
| Sr | 513.6 | 291.2 | 356.2 | 385.5 | 318.9 |
| Ta | 0.82 | 0.38 | 0.50 | 0.24 | 0.56 |
| Tb | 1.10 | 0.78 | 0.61 | 1.06 | 0.66 |
| Th | 27.2 | 28.3 | 23.1 | 34.0 | 20.1 |
| Tl | 1.06 | 0.57 | 0.49 | 0.66 | 0.47 |
| Tm | 0.47 | 0.39 | 0.25 | 0.49 | 0.28 |
| U | 102.8 | 28.7 | 39.8 | 40.6 | 55.9 |
| V | 159.3 | 85.3 | 89.4 | 116.2 | 108.5 |
| W | 1.29 | 0.69 | 2.79 | 1.52 | 2.08 |
| Y | 25.6 | 26.4 | 17.8 | 33.2 | 20.1 |
| Yb | 3.43 | 2.78 | 1.85 | 3.52 | 2.04 |
| Zn | 144.6 | 85.4 | 65.6 | 130.0 | 63.0 |
| Zr | 67.8 | 44.4 | 43.6 | 57.5 | 52.3 |

3.6 Μειονεκτήματα Ελληνικής Ιπτάμενης Τέφρας

Η ποιότητα των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών μεταβάλλεται πολύ και αυτό συμβαίνει εξαιτίας διαφόρων παραγόντων, οι οποίοι είναι οι εξής:

- Το ορυχείο τροφοδοσίας
- Το μέτωπο εξόρυξης
- Ο ΑΗΣ
- Η μονάδα του ΑΗΣ

Οι διαφοροποιήσεις αυτές παρατηρούνται τόσο στην ορυκτολογική, όσο και χημική σύσταση, στην κοκκομετρική διαβάθμιση, στην ενεργότητα και στην απώλεια πύρωσης.

Οι μεταβολές των ιπτάμενων τεφρών, ακόμα και αυτών από ίδιους σταθμούς, είναι μεγάλες και η οποιαδήποτε χρήση τους απαιτεί συνεχή έλεγχο που θα αποσκοπεί στον περιορισμό της διαφοροποίησης των συστατικών τους (Πίν. 18).

Πίνακας 18. Μειονεκτήματα ελληνικής τέφρας (Κοντομηνά 2017)

| | |
|---|---|
| 1 | Μεγάλη διακύμανση στην χημική και ορυκτολογική σύσταση των τεφρών |
| 2 | Υψηλό ποσοστό SO ₃ |
| 3 | Υψηλό ποσοστό CaO |
| 4 | Υψηλό ποσοστό C _a O _f |
| 5 | Υψηλό ποσοστό χονδρόκοκκου υλικού R ₄₅ |

Η αξιοποίηση της ελληνικής τέφρας ως πρόσθετο υλικό στο σκυρόδεμα ελαχιστοποιήθηκε κατά πολύ, αλλά και η χρήση τους στις τσιμεντοβιομηχανίες, για την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων μειώθηκε, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της.

Συγκεκριμένα, η ορυκτολογική, αλλά και η χημική σύσταση των τεφρών, όπως αναφέρθηκε, δεν είναι σταθερές, οπότε αλλάζουν και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της. Επίσης, το υψηλό ποσοστό σε θείο (S) μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διογκωτικών ενώσεων – άλατα μέσα στο σκυρόδεμα, όπως για παράδειγμα ετρινγκίτη, και κατά συνέπεια να φθείρει τον ιστό και τις αντοχές του σκυροδέματος. Επιπλέον, το υψηλό ποσοστό ελεύθερου ασβεστίου, αν ενυδατωθεί μπορεί να προκαλέσει διογκώσεις, αλλά και έκλυση θερμότητας, η οποία είναι ανεπιθύμητη, προκαλώντας για παράδειγμα γρήγορη σκλήρυνση και ανάπτυξη θερμικών τάσεων στη μάζα του σκυροδέματος. Όσο πιο υψηλό είναι το ποσοστό του ασβεστίου

(CaO), τόσο υψηλότερο θα είναι και το ποσοστό του ελεύθερου ασβεστίου και θα δημιουργούνται πιο εύκολα θειοαργιλικές ενώσεις, π.χ. ετρινγκίτης. Τέλος, όσο περισσότερο χονδρόκοκκο υλικό περιέχει η τέφρα, τόσο λιγότερο απελευθερώνονται οι ποζολανικές και υδραυλικές της ικανότητες. Συνεπώς, οι Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες διαφοροποιούνται αρκετά από τις υπόλοιπες ιπτάμενες τέφρες (Κοντομηνά, 2017).

3.7 Απόθεση ιπτάμενης τέφρας σε κατάλληλους χώρους

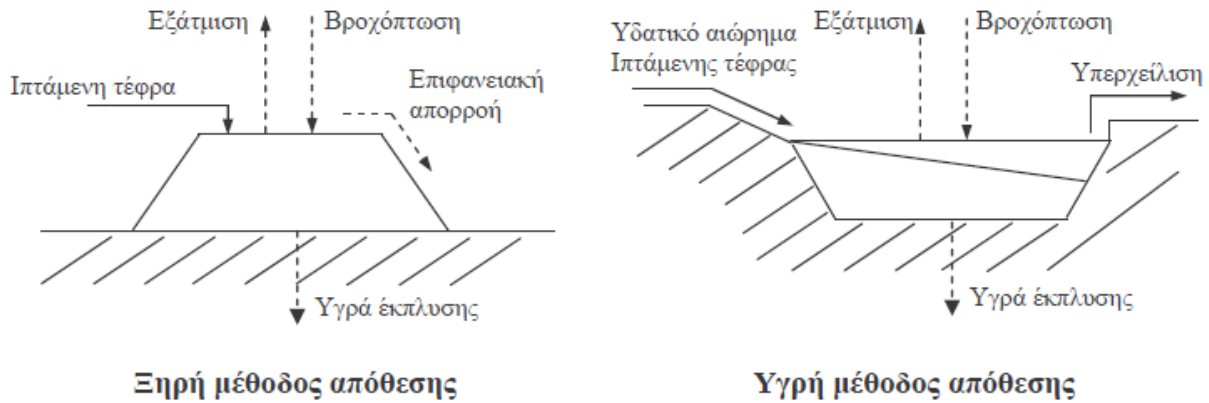
Γενικά, στις μεγάλες μονάδες καύσης παράγονται κάθε χρόνο περίπου 106 t στερεών αποβλήτων (Πίν. 19), και το αξιοποιήσιμο ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας κυμαίνεται γύρω στο 20 με 40% της ποσότητας που παράγεται (Iyer & Scott 2001). Στις Ελληνικές μονάδες καύσης η ποσότητα παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας ήταν συνήθως 10-13 εκατ. τόνοι το χρόνο και μόνο το 7-15% αξιοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία (Skodras et al. 2007). Άρα φαίνεται ότι παράγεται μία πολύ μεγάλη ποσότητα που δεν διατίθεται για επαναχρησιμοποίηση αλλά τοποθετείται σε διάφορους χώρους απόθεσης.

Πίνακας 19. Παραγόμενη και αξιοποιούμενη ποσότητα τέφρας διαφόρων χωρών (Στιβανάκης 2003).

| <i>Χώρα</i> | <i>Έτος</i> | <i>Ποσότητα σε εκατ. τόννους</i> | <i>Αξιοποίηση (%)</i> |
|----------------------|-------------|--------------------------------------|---------------------------|
| <i>Βουλγαρία</i> | <i>1998</i> | <i>6,5</i> | <i>8,0</i> |
| <i>Γερμανία</i> | <i>1999</i> | <i>34,0</i> | <i>35,0</i> |
| <i>Αυστραλία</i> | <i>2000</i> | <i>8,4</i> | <i>14,0</i> |
| <i>Μεγ. Βρετανία</i> | <i>2000</i> | <i>11,0</i> | <i>25,0</i> |
| <i>Γαλλία</i> | <i>1998</i> | <i>6,2</i> | <i>44,5</i> |
| <i>Πολωνία</i> | <i>1997</i> | <i>17,0</i> | <i>35,0</i> |
| <i>(Κ. Α. Κ.)</i> | <i>1998</i> | <i>85,0</i> | <i>8,0</i> |
| <i>Τσεχοσλοβακία</i> | <i>1997</i> | <i>19,0</i> | <i>17,0</i> |
| <i>Ελλάς</i> | <i>2001</i> | <i>13,0</i> | <i>15,0</i> |
| <i>Η. Π. Α.</i> | <i>1999</i> | <i>65,2</i> | <i>20,0</i> |

Οι χώροι απόθεσης της τέφρας βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή των εγκαταστάσεων καύσης. Κατά κύριο λόγο η απόθεση της τέφρας γίνεται είτε επιφανειακά σε σωρούς, είτε σε λίμνες (ξηρή και υγρή μέθοδος). Η διάθεση της τέφρας από τη μονάδα καύσης στο χώρο απόθεσης των λιμνών, πραγματοποιείται μέσα από σωληνώσεις, δηλαδή η ιπτάμενη τέφρα μεταφέρεται υπό τη μορφή αιωρήματος μέσα σε νερό, σε ποσοστό συνήθως 15-30%. Βέβαια, είτε με ξηρή απόθεση, είτε με υγρή, υπάρχει ο κίνδυνος μεταφοράς υδατοδιαλυτών συστατικών στο έδαφος και στη συνέχεια στον υδροφόρο ορίζοντα.

Η τέφρα όπως αναφέρθηκε παραπάνω περιέχει συστατικά ευδιάλυτα στο νερό, τα οποία μεταφέρονται στην υγρή φάση και συμπαρασύρονται μαζί με τα νερά αποστράγγισης της λίμνης ή τις επιφανειακές απορροές όταν πρόκειται για ξηρή απόθεση (Εικ. 9).



Εικόνα 9. Ροές εισόδου και εξόδου νερού ξηρής και υγρής μεθόδου απόθεσης της τέφρας (Hansen et al. 2002).

Με τη μέθοδο της ξηρής και υγρής απόθεσης απομακρύνονται τα περισσότερα υδατοδιαλυτά συστατικά, εκτός από αυτά που έχουν μικρή διαλυτότητα ή είναι εγκλωβισμένα στην αργιλο-πυριτική μάζα της ιπτάμενης τέφρας. Η υπερχειλίση των λιμνών απορρίπτεται σε υδατίνο αποδέκτη και όταν δεν πραγματοποιείται πλήρης καθίζηση της τέφρας, αυτός ρυπαίνεται (Τσιρίδης 2002). Γενικά, διάφορες έρευνες σε περιοχές που αποτίθενται οι υπερχειλίσεις λιμνών τέφρας, έδειξαν ότι παρουσιάζεται σημαντική αύξηση βαρέων μετάλλων, όπως για παράδειγμα Cu, Be, Li, Sr, Ni, Pb, ενώ και οι συγκεντρώσεις των θεικών ιόντων ήταν αυξημένες. Ακόμα και οι τιμές της ποιότητας των παρακείμενων ποταμών, όπως η αγωγιμότητα και η σκληρότητα, είναι αυξημένες (Walia & Mehra 1998). Σύμφωνα με τους Wang & Sweigard (1996) ο έλεγχος ποιότητας στο υπόγειο νερό περιμετρικά του χώρου υγρής απόθεσης ιπτάμενης τέφρας έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις As, Cd, Se, Fe και Mn ήταν πιο υψηλές από τις οριακές τιμές για το πόσιμο νερό.

3.8 Νομοθεσία

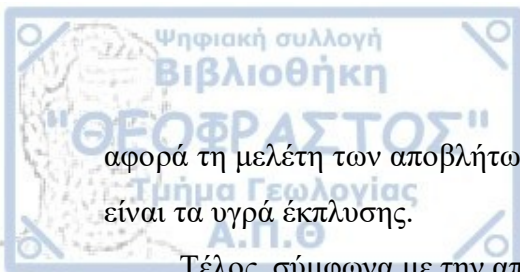
Το νομοθετικό πλαίσιο που αφορά τις ιπτάμενες τέφρες, επικεντρώνεται κατά κύριο λόγο στα κριτήρια απόθεσης παρά στα κριτήρια αξιοποίησης της τέφρας. Από τις βιομηχανίες γενικά παράγονται αρκετά υλικά, που μπορεί να θεωρούνται είτε παραπροϊόντα, είτε απόβλητα και μετά από κάποια επεξεργασία να επαναχρησιμοποιούνται. Βέβαια, η ανεξέλεγκτη επαναχρησιμοποίηση των στερεών αποβλήτων από τη καύση του γαιάνθρακα, μπορεί να οδηγήσει σε δυσάρεστα επακόλουθα και στην υγεία του ανθρώπου και στην ποιότητα του περιβάλλοντος.

Οι περιβαλλοντικές διατάξεις των νόμων για να χρησιμοποιούνται ξανά τα απόβλητα, θέτουν κριτήρια, τα οποία ελαττώνουν τις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης (Twardowska & Szczepanska 2004) με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η απόθεση σε ειδικούς χώρους. Για τους χώρους αυτούς έχουν θεσπιστεί νόμοι που εξειδικεύουν τον τρόπο απόθεσης για τα στερεά απόβλητα, αποσκοπώντας στην προστασία της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Με βάση τη νομοθεσία τα στερεά απόβλητα κατατάσσονται σε επικίνδυνα και μη επικίνδυνα υλικά και η κατηγοροποίηση αυτή ορίζει το τρόπο απόθεσης και επαναχρησιμοποίησης τους σε διάφορες εφαρμογές (Φαλέγκας 2014).

Το νομοθετικό πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα στερεά απόβλητα έως τον Ιανουάριο του 2002 στηρίζονταν στην Οδηγία για τα στερεά απόβλητα 1975/422/EK, που αναθεωρήθηκε με την Οδηγία 1991/156/EK, στον κατάλογο των στερεών αποβλήτων 1994/3/EK, που έχει ανακληθεί, για τα επικίνδυνα υλικά στην Οδηγία 1991/689/EK και τέλος στο κατάλογο για τα επικίνδυνα απόβλητα, σύμφωνα με το άρθρο 1 της Οδηγίας 1991/989/EK, που επίσης έχει ανακληθεί.

Η Οδηγία 1991/689/EK θέτει 14 ιδιότητες, κωδικοποιημένες H1-H14, οι οποίες καθορίζουν το βαθμό επικινδυνότητας των στερεών αποβλήτων. Η ιδιότητα H14 της Οδηγίας αφορά τα οικοτοξικολογικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων, χωρίς όμως να περιγράφεται ο τρόπος που προσδιορίζονται. Το υπουργείο περιβάλλοντος της Γαλλίας έχει θεσπίσει μια μεθοδολογία για το προσδιορισμό των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων των αποβλήτων, η οποία βασίζεται στο προσδιορισμό της τοξικότητας των υγρών έκπλυσης, που υπεισέρχονται αφού εφαρμοστεί η πρότυπη Ευρωπαϊκή δοκιμή έκπλυση EN 12457-2 (Φαλέγκας 2014). Σύμφωνα με τη νομοθεσία της Ισπανίας, η ιδιότητα H14 των στερεών αποβλήτων προσδιορίζεται με βάση τη μέτρηση της τοξικότητας των υγρών έκπλυσης, που επέρχονται εφαρμόζοντας την πρότυπη Αμερικάνικη δοκιμή έκπλυση TCLP (Vaajasaari 2005).

Η Ε.Ε. τον Μάιο του 2000 επικυρώνει έναν αναθεωρημένο κατάλογο για τα επικίνδυνα στερεά απόβλητα, ενώ τον Ιανουάριο του 2002 εντάσσει σε αυτόν τον κατάλογο και ένα νέο κατάλογο με τα μη επικίνδυνα στερεά απόβλητα. Συνεπώς με την απόφαση 2000/532/EK συντίθεται ο πρώτος ενιαίος κατάλογος στερεών αποβλήτων, ο οποίος περιέχει τους καταλόγους των αποφάσεων 1994/3/EK και 1994/904/EK, ενώ παράλληλα τους τροποποιεί. Βέβαια τα κριτήρια και οι διαδικασίες διαχείρισης επαναξιολογήθηκαν με την Οδηγία 2008/98/EK. Ο σκοπός της νέας οδηγίας είναι να ελαττωθεί το ποσοστό των παραγόμενων στερεών αποβλήτων, εφόσον βελτιωθεί η παραγωγική διαδικασία και αρχίσουν να εφαρμόζονται μέθοδοι ανακύκλωσης. Επιπλέον, προστίθεται μια νέα ιδιότητα, η H15, η οποία



αφορά τη μελέτη των αποβλήτων για την παραγωγή προϊόντων κατά την απόθεση τους, όπως είναι τα υγρά έκπλυσης.

Τέλος, σύμφωνα με την απόφαση της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2000/532/ΕΚ, έχει ορισθεί ο κατάλογος των στερεών αποβλήτων και με βάση την απόφαση 2003/33/ΕΚ, έχουν θεσπιστεί τα όρια χαρακτηρισμού τους. Τα όρια αυτά καθορίζονται από χημικές αναλύσεις στα υγρά έκπλυσης, τα οποία δημιουργούνται από τα στερεά απόβλητα, μέσα από συγκεκριμένες δοκιμές έκπλυσης (Φαλέγκας 2014). Η νομοθεσία, που είναι υποχρεωτική για όλα τα μέλη της Ε.Ε., που έχει θεσπιστεί για τις οριακές τιμές έκπλυσης των στοιχείων, καθώς και τα όρια των επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων των μετάλλων στα υγρά επεξεργασμένα απόβλητα, αναφέρεται στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

4.1 Ρύπανση

Γενικά, οι ανθρώπινες επεμβάσεις επιδρούν στη βίοςφαιρα και υποβαθμίζουν το οικοσύστημα, περιορίζουν την ικανότητα αντίδρασης του και αποδυναμώνουν τους ρυθμιστικούς μηχανισμούς, καταστρέφοντας έτσι τη φυσική ισορροπία. Μία από τις βασικότερες ανθρώπινες επεμβάσεις είναι η ρύπανση. Ως ρύπανση ορίζεται *"η εισαγωγή στο περιβάλλον ποσότητας ουσιών ή/και ενέργειας που είναι επικίνδυνα για την υγεία και μπορούν να βλάψουν τους ζωντανούς οργανισμούς και τα οικοσυστήματα και γενικά είναι ικανές να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για αυτά"* (Alloway 1995). Οι βασικότερες κατηγορίες πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος που οφείλονται στον άνθρωπο είναι (Φυτιανός & Σαμαρά 2009):

- Οι βιομηχανίες μέσω των υγρών, στερεών και αέριων αποβλήτων
- Οι αστικές δραστηριότητες (αστικά λύματα και στερεά απορρίμματα)
- Η συγκοινωνία και η κεντρική θέρμανση
- Οι γεωργικές δραστηριότητες
- Τα τυχαία περιστατικά (ατυχήματα σε βιομηχανίες, πυρηνικά εργοστάσια κ.ά.)

Ωστόσο, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία ως ρύπανση ορίζεται *"η άμεση ή έμμεση εισαγωγή στο έδαφος, το νερό ή την ατμόσφαιρα, μέσω ανθρώπινης δραστηριότητας, ουσιών, κραδασμών, θερμότητας ή θορύβου, που μπορούν να επιδράσουν στην ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον, να υποβαθμίσουν υλικά αγαθά, να εμποδίσουν τη ψυχαγωγική λειτουργία, καθώς και άλλες νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος"* (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2006). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 2004/35/EK ως ζημία του εδάφους ορίζεται *"οποιαδήποτε ρύπανση, που δημιουργεί σοβαρό κίνδυνο δυσχερών συνεπειών για την υγεία του ανθρώπου, μέσω άμεσης ή έμμεσης εισαγωγής ουσιών, οργανισμών, μετάλλων και παρασκευασμάτων εντός του εδάφους"*. Βέβαια μετέπειτα είναι βασικό να αποκατασταθεί το περιβάλλον, και ως *"μέτρα αποκατάστασης, νοούνται οι δράσεις για την εξυγίανση, την επανόρθωση και την αντικατάσταση των φυσικών πόρων που υπέστησαν τη ζημία ή την εξασφάλιση εναλλακτικών δυνατοτήτων ισοδύναμων προς τους εν λόγω πόρους"* (Βελιάνος 2010).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση ορίζει ότι η αποκατάσταση του περιβάλλοντος για τα νερά, τους φυσικούς οικοτόπους και το έδαφος, γίνεται επαναφέροντας το περιβάλλον στην αρχική του κατάσταση με πρωτογενείς δράσεις (επαναφορά στην πρωταρχική τους φάση των λειτουργιών των φυσικών πόρων), συμπληρωματικής (όταν η πρωτογενής αποκατάσταση δεν είναι δυνατή)

ή και αντισταθμιστικής (μέτρα για να αντισταθμιστούν οι προσωρινές απώλειες, μέχρι να γίνει η πρωτογενής αποκατάσταση) μορφής. Οι προσωρινές απώλειες είναι αυτές που οφείλονται στην αδυναμία των φυσικών πόρων να εκτελέσουν προσωρινά τις οικολογικές τους ενέργειες ή να διαθέτουν υπηρεσίες σε άλλους φυσικούς πόρους και στο κοινό, μέχρι να δράσουν τα πρωτογενή ή συμπληρωματικά μέτρα (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2006). Βέβαια, αναφορικά με τη ρύπανση του εδάφους και την αποκατάστασή του η ευρωπαϊκή οδηγία ορίζει ότι οι ρύποι πρέπει να ελέγχονται, να απομακρύνονται και να περιορίζονται, ώστε το έδαφος να μην αποτελεί απειλή επιπτώσεων για την ανθρώπινη υγεία.

Ωστόσο, είναι πολύ σημαντική και η ρύπανση της βιόσφαιρας από μέταλλα σε μεγάλες συγκεντρώσεις, αποτελώντας βασικό ζήτημα, τόσο για την ισορροπία του περιβάλλοντος, όσο και της ανθρώπινης υγείας (Kabata-Pendias & Pendias 1992). Κάποιες από τις πηγές ρύπανσης σε μέταλλα είναι είτε φυσικές, παραδείγματος χάριν οι ηφαιστειακές εκρήξεις και οι δασικές πυρκαγιές, είτε ανθρωπογενείς όπως για παράδειγμα η παραγωγή ενέργειας από την καύση ορυκτών καυσίμων, η εξόρυξη και μεταλλευτική επεξεργασία ορυκτών κ.ά. (Εικ. 10). Ένα στοιχείο θα θεωρηθεί πιθανός ρυπαντής όταν ο ρυθμός που εξορύσσετε αυτό το στοιχείο είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό που ανακυκλώνεται φυσικά κατά ένα συντελεστή μεγαλύτερο ή ίσο από το δέκα. Τα στοιχεία As, Ag, Au, Cd, Cr, Hg, Mn, Pb, Sb, Te, Sn, W και Zn είναι από τα πιο επικίνδυνα χημικά στοιχεία και πιθανοί ρυπαντές. Τα πλέον επικίνδυνα για το περιβάλλον χημικά στοιχεία είναι τα Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V και Zn (Kabata-Pendias & Pendias 1992).





Εικόνα 10. Πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος (Ματζάρη 2013).

Τοξική ουσία θεωρείται η ουσία, η οποία είναι ικανή να δημιουργήσει δυσάρεστες επιπτώσεις σε κάποιο βιολογικό σύστημα. Η δράση ενός ή περισσότερων χημικών στοιχείων στο βιολογικό υλικό προκαλεί τοξικότητα και ουσιαστικά είναι το αποτέλεσμα να σχηματίζονται δεσμοί, αντιστρεπτών ή μη, ανάμεσα στη χημική ένωση και στο βιολογικό υλικό. Τα μέταλλα σε τοξικές συγκεντρώσεις είναι οι πιο επικίνδυνοι ρυπαντές του περιβάλλοντος, γιατί δεν μπορούν να αποικοδομηθούν όπως οι οργανικές ουσίες, αλλά συσσωρεύονται και συμμετέχουν σε κάποιο βίο-γεωχημικό κύκλο, όπου τελικός αποδέκτης είναι ο άνθρωπος (Βελιάνος 2010).

Γενικά, το έδαφος αποτελεί έναν αποδέκτη για όλες τις τοξικές και επικίνδυνες χημικές ουσίες, παρασκευάσματα ή και απόβλητα, που με βάση τη μορφολογία που έχει το έδαφος και των άλλων εξωγενών συνθηκών το ρυπαίνουν, είτε τοπικά, είτε εισχωρούν στα υπόγεια νερά και διασκορπίζονται, είτε εκπλύνονται στα υδάτινα συστήματα και ρυπαίνουν μεγαλύτερες εκτάσεις.

4.2 Βαρέα μέταλλα

Βαρέα μέταλλα θεωρούνται τα φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης, τα οποία έχουν ως χαρακτηριστικό, πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm^3 (Forstner & Wittmann 1983). Ακόμα βαρέα μέταλλα είναι αυτά που έχουν ατομικό βάρος υψηλότερο από αυτό του σιδήρου, δηλαδή μεγαλύτερο από 55,85. Επίσης, ο όρος βαρέα μέταλλα αφορά κατά κανόνα και τα μέταλλα που έχουν ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολώνιο). Μερικά από αυτά είναι ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn), το νικέλιο (Ni) και ο υδράργυρος (Hg). Επιπλέον, και ο σίδηρος συμπεριλαμβάνεται στα βαρέα μέταλλα, ο οποίος εμφανίζεται με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στη λιθόσφαιρα, μαζί με το αργίλιο. Τα σπουδαιότερα βαρέα μέταλλα που παίρνουν μέρος για έναν τυπικό έλεγχο περιβαλλοντικής μελέτης είναι τα (Σακελλαριάδου 2007): αντιμόνιο (Sb), αργίλιο (Al), άργυρος (Ag), αρσενικό (As), βανάδιο (V), βάριο (Ba), βηρύλλιο (Be), θάλλιο (Tl), κάδμιο (Cd), κασσίτερος (Sn), κοβάλτιο (Co), λίθιο (Li), μαγγάνιο (Mn), μαγνήσιο (Mg), μολυβδαίνιο (Mo), μόλυβδος (Pb), νικέλιο (Ni), σίδηρος (Fe), σελήνιο (Se), στρόντιο (Sr), τιτάνιο (Ti), υδράργυρος (Hg), χαλκός (Cu), χρώμιο (Cr) και ψευδάργυρος (Zn). Το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων έχει χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και έτσι μερικά από αυτά χαρακτηρίζονται ως ιχνοστοιχεία, αν και θεωρούνται τοξικά. Συγκεκριμένα, ιχνοστοιχεία χαρακτηρίζονται τα στοιχεία που έχουν συγκέντρωση

μικρότερη από 0,1% κ.β. στη λιθόσφαιρα (Forstner & Wittmann 1983), ή συγκέντρωση <1 ppm ή μεταξύ 0,05-50 nM στο θαλασσινό νερό (Bruland 1983).

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους, αντίθετα με τις οργανικές ενώσεις, δεν μπορούν να αποικοδομηθούν, αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα και συγκεντρώνονται, όπως για παράδειγμα στα υγρά απόβλητα και στις λάσπες, και έτσι δημιουργούνται προβλήματα στο έδαφος και στους υγρούς αποδέκτες, που χρήζουν ύψιστη σημασία και παρατήρηση (Πατσιούρα 2004).

Γενικά, η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα ετερογενές μίγμα από άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις και αποτελείται από ορυκτά του σιδήρου, του αργιλίου και του πυριτίου. Η χημικής της σύσταση αποτελείται κυρίως από Al, Si, Fe, Ca, K, Mg και Na, στοιχεία που δεν είναι σχετικά ακίνδυνα για το περιβάλλον. Όμως, κάποια από τα ιχνοστοιχεία, τα οποία είναι πιο πτητικά, όπως για παράδειγμα τα As, B, Cd, Cr, Co και Se, συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της Ι.Τ. και εκπλένονται με το νερό, αποτελώντας έτσι επικίνδυνα στοιχεία του περιβάλλοντος και του ανθρώπου και είναι τοξικά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Τύπου 1999).

Οι Meij et al. (1983, 1984) υπολόγισαν τον βαθμό εμπλουτισμού (ΣΕ) των ιχνοστοιχείων μέσω μιας μαθηματικής σχέσης, με βάση τη συγκέντρωση του στοιχείου στην τέφρα, στο λιγνίτη, αλλά και την περιεκτικότητας της τέφρας στο λιγνίτη, και έτσι εκτίμησαν την πτητικότητα των στοιχείων κατά τη καύση και το πόσο διαφεύγουν στο περιβάλλον. Με βάση αυτές τις τιμές τα ιχνοστοιχεία ταξινομήθηκαν σε τρεις κατηγορίες: πολύ πτητικό ιχνοστοιχείο όταν ο ΣΕ $\ll 1$, μέτρια πτητικό ιχνοστοιχείο όταν ο ΣΕ < 1 είναι μη πτητικό ιχνοστοιχείο όταν ο ΣΕ > 1 . Η εκτίμηση της πτητικότητας των ιχνοστοιχείων έγινε σύμφωνα με τους συντελεστές εμπλουτισμού (Πίν. 20) δείχνει ότι πολύ πτητικά είναι τα B, Ba, Li, Rb, Sn, λιγότερο πτητικά είναι τα As, Cd, Ga, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sr, Ta, W, Zn και μη πτητικά είναι τα Be, Co, Cr, Cu, Ge, Hf, Mn, Nb, Th, Ti, U, Y, Yb και Zr (Ζηλάκου 2006).

Πίνακας 20. Συγκέντρωση αποτελεσμάτων της πτητικότητας ιχνοστοιχείων (Ζηλάκου 2006).

| | |
|----|-----|
| As | ++ |
| B | +++ |
| Ba | +++ |
| Be | + |
| Cd | ++ |
| Co | + |
| Cr | + |
| Cu | + |
| Ga | ++ |
| Li | +++ |
| Mn | + |
| Mo | ++ |
| Ni | ++ |
| Pb | ++ |
| Rb | +++ |
| Sr | ++ |
| U | + |
| V | + |
| Zn | ++ |
| Hf | + |
| Sb | ++ |
| Sn | +++ |
| Ge | + |
| Nb | + |
| P | ++ |
| Ta | ++ |
| Ti | + |
| W | ++ |
| Zr | + |
| Sc | ++ |
| Th | + |
| Y | + |
| Yb | + |

(πολύ πτητικό : +++, μέτρια πτητικό : ++, μη πτητικό : +).

Τα βαρέα μέταλλα, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις τους, έχουν καθοριστικό ρόλο στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα, αφού επιδρούν είτε αρνητικά είτε θετικά. Οι δυσάρεστες επιδράσεις που μπορεί να προκαλέσει η μεταλλευτική δραστηριότητα στο περιβάλλον και στον άνθρωπο είναι τεράστιες και ένα βασικό πρόβλημα είναι η μη ελεγχόμενη απόθεση των στείων υλικών σε σωρούς εξωτερικά των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων. Είναι βασικό να γνωρίζουμε ότι πολλά από τα χημικά στοιχεία είναι τοξικά και μπορούν να

επιδράσουν αρνητικά στην υγεία του ανθρώπου (Πίν. 21). Κάποια μπορεί να είναι περισσότερο τοξικά από άλλα, παρουσιάζοντας συσχέτιση μεταξύ της τοξικότητας και της συγκέντρωσης των στοιχείων, αλλά και της συγκέντρωσης των στοιχείων με την επίδραση στη υγεία.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τοξικά είναι εκείνα τα χημικά στοιχεία που μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας. Ως μη απαραίτητα ορίζονται τα στοιχεία που δεν έχει αναγνωριστεί έως τώρα κάποια θετική επιρροή στη ζωή. Απαραίτητα όμως είναι αυτά, τα οποία σε περίπτωση ελλείματός τους δημιουργούνται διάφορες διαταραχές στον οργανισμό του ανθρώπου, για παράδειγμα η αναιμία από την έλλειψη σιδήρου. Πολλά στοιχεία όταν λαμβάνονται σε περίσσεια είναι πιθανόν να γίνουν τοξικά. Από τα 30 απαραίτητα στον άνθρωπο, στοιχεία, όπως π.χ. τα H, O, N, C, S, Ca, P, Cl, K, Na, Mg, Fe και I, τα 17 είναι μέταλλα και τα 4 μεταλλοειδή.

Πίνακας 21. Ασθένειες λόγω υψηλών συγκεντρώσεων των στοιχείων (Τύπου 1999).

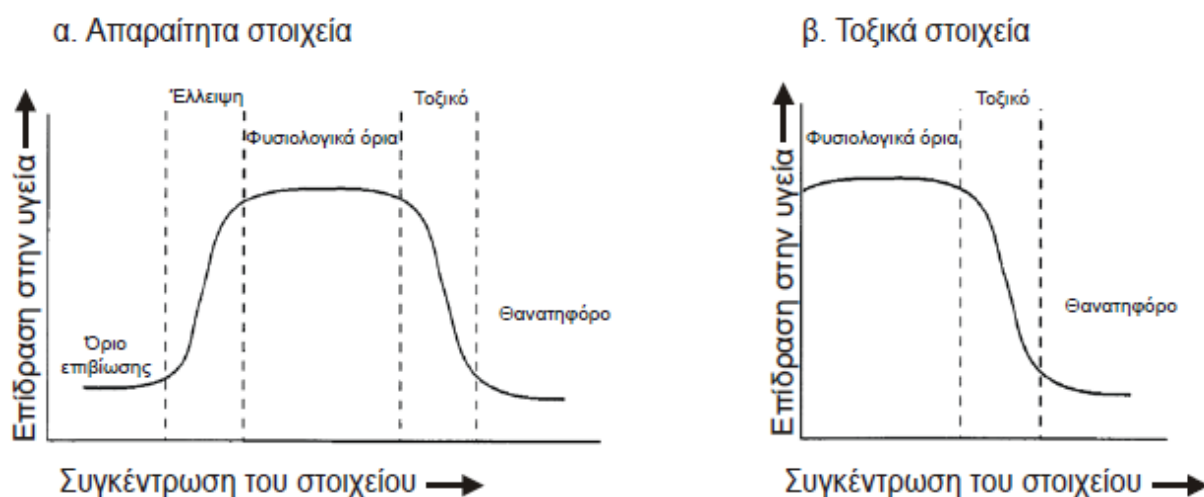
| Στοιχεία | Μέση ποσότητα στον άνθρωπο (70kg) (mg) | Ασθένεια από πλεόνασμα |
|------------------|--|---|
| As | 18 | Καρκίνος του δέρματος, Arsenosis |
| Cd | 50 | Καρκίνος του προστάτη υπέρταση, itai-itai |
| Cr ⁶⁺ | 1.5 | Καρκίνος |
| Hg | 13 | Δηλητηρίαση νεφρού και εγκεφάλου |
| Pb | 121 | Δηλητηρίαση Pb, αναιμία, πονοκέφαλος, ζαλάδες, δηλητηρίαση νεφρού και εγκεφάλου |
| Se | 13 | Καρκίνος, χάσιμο μαλλιών και νυχιών, εξασθένηση δοντιών, στένωση |
| U | 0.09 | Ασθένεια νεφρών |
| Mo | 9 | Αρθρίτιδα, molybdenosis στα ζώα |

Η τοξικότητα των μετάλλων δεν εξαρτάται από το αν είναι απαραίτητα ή όχι για τους οργανισμούς, διότι όλα τα μέταλλα μπορούν δυνητικά να θεωρηθούν τοξικά όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Βέβαια, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων έχουν οριοθετηθεί για το που θεωρούνται απαραίτητα για τη φυσιολογική λειτουργία των οργανισμών, αλλά και η περίσσεια, όσο και η έλλειψη μπορούν να προκαλέσουν χρόνιες παθήσεις, ασθένειες ή και θάνατο (Εικ. 11). Στοιχεία τα οποία θεωρούνται απαραίτητα, όπως το κοβάλτιο που περιέχεται

στη βιταμίνη B₁₂, ο σίδηρος που είναι σημαντικός για την αιμοσφαιρίνη, ο χαλκός που είναι σημαντικός για την αιμοκυανίνη (ουσία των ασπόνδυλων) και ο ψευδάργυρος που είναι βασικός για διάφορα ένζυμα, γίνονται τοξικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Αντίθετα, άλλα στοιχεία όπως το νικέλιο, το βανάδιο και το σελήνιο, είναι και αυτά απαραίτητα, αλλά τοξικά σε αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις. Ωστόσο υπάρχουν και κάποια μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το κάδμιο, που είναι μη απαραίτητα, αλλά ταυτόχρονα είναι τοξικά (Πατσιούρα 2004).

Γενικά, όσον αφορά το περιβάλλον, υπάρχουν δυο παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για να ταξινομηθούν τα στοιχεία, που είναι η τοξικότητα και η διαθεσιμότητα. Η διαθεσιμότητα ορίζει κατά πόσο εύκολα ένας οργανισμός προσλαμβάνει το κάθε στοιχείο. Έτσι, με βάση αυτά τα κριτήρια, γίνεται η ταξινόμηση των στοιχείων στα μη επικίνδυνα, στα τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα και στα πολύ τοξικά και ευδιάλυτα (Wood 1974). Σύμφωνα με τους Nieboer & Richardson (1980), η τοξικότητα των στοιχείων είναι η εξής:

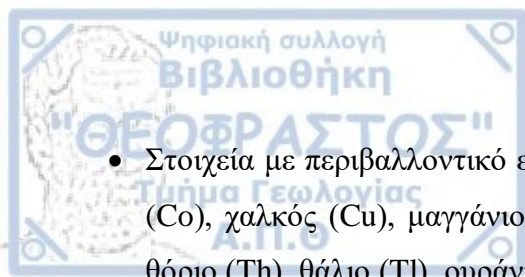
- Πολύ τοξικά: Au⁺, Ag⁺, Tl⁺, Cu⁺, Pd⁺², Pt⁺², Hg⁺², Pb⁺⁴, Bi⁺³
- Ενδιάμεσης τοξικότητας: Cd⁺², Pb⁺², Sn⁺², Cu⁺², Co⁺², Fe⁺², Ni⁺², Cr⁺⁶, Ti⁺², Zn⁺², V⁺², Sb⁺², As⁺³, Sn⁺⁴, Fe⁺³, Mn⁺², Ga⁺³
- Χαμηλής τοξικότητας: Ba⁺², Sr⁺², Mg⁺², Sc⁺³, σπάνιες γαίες



Εικόνα 11. Συσχέτιση της συγκέντρωσης των στοιχείων με την επίδραση τους στην ανθρώπινη υγεία (Σεραφεΐμ 2009). (α) απαραίτητα στοιχεία, (β) τοξικά στοιχεία.

Επιπρόσθετα ο Swaine (1982) κατέταξε τα βαρέα μέταλλα σε δυο κατηγορίες με βάση το βαθμό επίδρασής τους στο περιβάλλον:

- Στοιχεία με μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), φθόριο (F), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni) και μόλυβδος (Pb).



- Στοιχεία με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον: βόριο (B), βηρύλλιο (Be), χλώριο (Cl), κοβάλτιο (Co), χαλκός (Cu), μαγγάνιο (Mn), μολυβδαίνιο (Mo), αντιμόνιο (Sb), κασσίτερος (Sn), θόριο (Th), θάλλιο (Tl), ουράνιο (U), βανάδιο (V) και ψευδάργυρος (Zn).

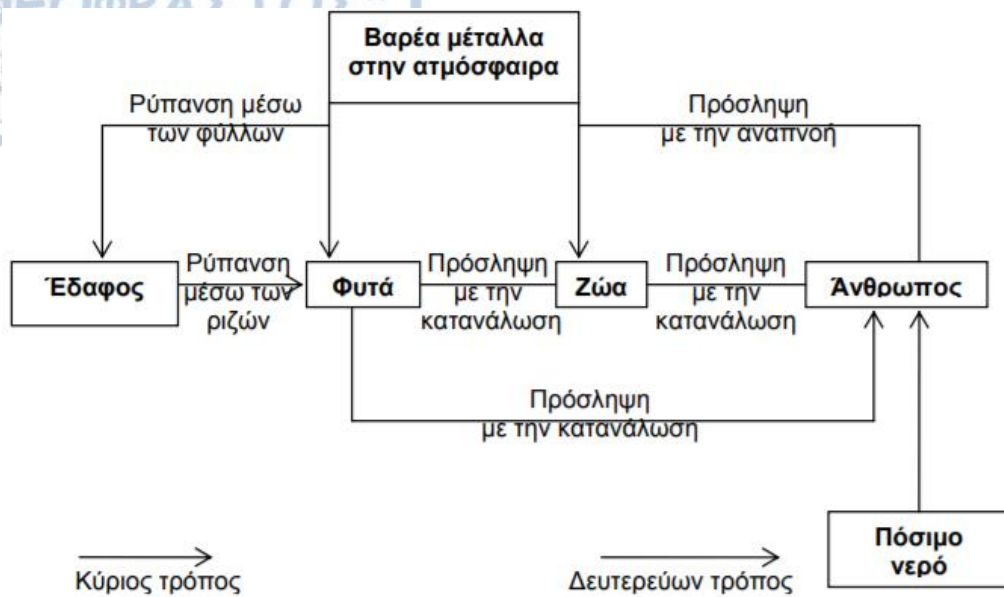
Επιπρόσθετα, οι Swaine and Goodarzi (1995), κατηγοριοποίησαν τα βαρέα μέταλλα με βάση την επίδρασή τους στο περιβάλλον, η οποία ελαττώνεται από την πρώτη κατηγορία προς την τελευταία:

- As, Cd, Cr, Hg και Se
- B, Cl, F, Mn, Mo, Ni και Pb
- Be, Cu, Th, U, V και Zn
- Ba, Co, Sb, Sn και T

4.3 Μέταλλα και επιπτώσεις

Τα βαρέα μέταλλα, τα οποία είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της γης, μαζί με τα συνθετικά οργανικά αποτελούν τις δυο βασικότερες ομάδες ρύπων, για την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον. Γενικά, οι εκπομπές από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς παρουσιάζουν αρκετά σπουδαίο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον επειδή απελευθερώνονται τα βαρέα μέταλλα από την καύση του γαιάνθρακα και προκαλούν σοβαρές επιπτώσεις, όπως χρόνιες και οξείες βλάβες, διότι κάποιο ποσοστό καταλήγει στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας (Κουϊμτζής κ.ά. 1998).

Είναι απαραίτητο να τονισθεί ότι τα βαρέα μέταλλα ρυπαίνουν τα εδάφη και τα φυτά (Εικ. 12). Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων και των βαρέων μετάλλων στα φυτά, απλά αντικατοπτρίζουν την περίσσεια αυτών στις πηγές τροφοδοσίας και στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα φυτά μπορούν να απορροφούν τα ιχνοστοιχεία από το έδαφος και τον αέρα μέσω των ριζών και των υπέργειων τμημάτων τους και το ποσοστό πρόσληψης είναι διαφορετικό για κάθε φυτό (Kabata-Pendias & Sadurski 2004). Τα φυτά απορροφούν με ευκολία όλα τα στοιχεία του εδάφους, ακόμα και αυτά με χαμηλή κινητικότητα.



Εικόνα 12. Τρόποι μεταφοράς βαρέων μετάλλων (Κουϊμτζής κ.ά. 1998).

Η σχέση των οργανισμών με το οικοσύστημα και το περιβάλλον και κατά συνέπεια με τις ασθένειες που προκαλούνται είναι απαραίτητο να διερευνηθεί. Η πρόσληψη κάποιων ιχνοστοιχείων, αλλά και βαρέων μετάλλων μέχρι ένα ποσοστό είναι απαραίτητη και αν αυτό ξεπεραστεί είναι πλέον τοξικό και τα πρώτα συμπτώματα τοξικότητας είναι η δυσλειτουργία κάποιου οργάνου και ύστερα εμφάνιση της ασθένειας.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι επιπτώσεις των στοιχείων τόσο στο περιβάλλον, όσο και στον άνθρωπο και τα ζώα πρώτα περιληπτικά (Πίν. 22, 23) και κατόπιν αναλυτικά για κάθε μέταλλο.

Πίνακας 22. Επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου από τη πρόσληψη υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007)

| Στοιχείο | Σύμπτωμα τοξικότητας |
|----------|---|
| Cd | Μυοκαρδιοπάθεια, βλάβες στο συκώτι και στα νεφρά, γαστρεντερίτιδα και καρκίνο |
| Pb | Δυσλειτουργίες στο νευρικό σύστημα, επιδράσεις στο αίμα, στα νεφρά, εντερικές δυσλειτουργίες και υπέρταση |
| Ni | Δυσλειτουργίες στα νεφρά, στο συκώτι και στο γαστρικό σύστημα, επιδράσεις στο νευρικό σύστημα, εμφύσημα και καρκίνος του πνεύμονα |
| Co | Μυοκαρδιοπάθεια, υπερβολική παραγωγή ερυθρών κυττάρων |
| Zn | Αναιμία και βλάβες στους ιστούς |

Πίνακας 23. Σημαντικότητα και τοξικότητα των βαρέων μετάλλων (Μετενζόγλου 2009).

| Βαρέα μέταλλα | Απαραίτητο | | | Τοξικό | | | Σχόλια |
|---------------|------------|-----|----------|--------|-----|----------|---|
| | Φυτά | Ζώα | Άνθρωπος | Φυτά | Ζώα | Άνθρωπος | |
| Cr | Όχι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Προκαλεί καρκίνο και γενετικές βλάβες στον άνθρωπο. Το Cr ⁶⁺ είναι πολύ τοξικό και καρκινογόνες, το Cr ³⁺ είναι σχετικά μη τοξικό |
| Cu | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Σχετικά μη τοξικό |
| Pb | Όχι | Όχι | Όχι | Ναι | Ναι | Ναι | Σχετικά μη τοξικός για τα φυτά. Επηρεάζει όλα τα συστήματα του ανθρώπινου οργανισμού. Πιο επικίνδυνος για τα παιδιά |
| Mn | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Μόνιμες νευρολογικές διαταραχές, Τοξικό σε πολύ μεγάλες και πολύ μικρές συγκεντρώσεις |
| Ni | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Καρκινογόνες |
| Zn | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Ναι | Λιγότερο τοξικό των βαρέων μετάλλων |

• Cr – Χρώμιο

Το χρώμιο ως μέταλλο είναι σκληρό, άσπρο και γκρι χρώματος. Βρίσκεται σε πολλά ορυκτά και η προέλευσή του στους γαιάνθρακες μπορεί να οργανική ή ανόργανη (Finkelman 1981). Χρησιμοποιείται αρκετά στη βιομηχανία, όπως για παράδειγμα σε κράματα μετάλλων, στο τσιμέντο, στο χαρτί και σε άλλα. Βρίσκεται σε αφθονία στη γη και αποτελεί ένα βιολογικά ουσιώδες και απαραίτητο στοιχείο στη τρισθενή του, αλλά ταυτόχρονα τοξικό στην εξασθενημένη του μορφή. Το χρώμιο ως Cr³⁺ είναι απαραίτητο γιατί είναι συνδεδεμένο με τη δράση ενός συγκεκριμένου ενζύμου που ρυθμίζει τα επίπεδα ινσουλίνης, γλυκόζης και χοληστερόλης στο αίμα, όμως σε μεγάλες συγκεντρώσεις ή ως Cr⁶⁺ είναι ισχυρά τοξικό και καρκινογόνο (Zayed et al. 1998). Εκτός από καρκίνο, μπορεί να προκαλέσει και γενετικές βλάβες. Η εκτεταμένη έκθεση σε χρώμιο προκαλεί προβλήματα στα νεφρά, στο συκώτι και στο κυκλοφορικό σύστημα, αλλά και αλλαγές στο δέρμα και επηρεάζει τους πνεύμονες (World Health Organization 1998).

• Cu - Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο με κόκκινο χρώμα, το οποίο είναι εύπλαστο και έχει υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Εμφανίζεται στη φύση ως αυτοφύες μέταλλο, αλλά και σε ορυκτά και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την παρασκευή κραμάτων. Η πιο τοξική μορφή του είναι ο δισθενής χαλκός (Cu²⁺). Ο χαλκός βρίσκεται στον αέρα μέσω φυσικών φαινομένων, μεταδίδεται στην ατμόσφαιρα από αέριες εκπομπές, αλλά και στο περιβάλλον μέσα από τα απόβλητα των στερεών εγκαταστάσεων που επεξεργάζονται τα λύματα των

μεταλλείων. Επιπλέον, ο χαλκός απορροφάτε από τα φυτά και τα ζώα καθώς παίρνει μέρος στη διαδικασία μεταβολισμού του οξυγόνου. Μπορεί να θεωρηθεί τοξικός στα φυτά, ανάλογα με τη θρεπτική κατάσταση των φυτών. Όσον αφορά την ανθρώπινη υγεία, ορισμένη ποσότητα χαλκού, περίπου 100-150 mg, είναι απαραίτητη και θεωρείται δομικό συστατικό, καθώς ενώνεται με τις πρωτεΐνες του οργανισμού (Μετεντζόγλου 2009) και εντοπίζεται σε διάφορους ιστούς, συμμετέχοντας ενεργά στις λειτουργίες του οργανισμού, για παράδειγμα το ανοσοποιητικό, το καρδιαγγειακό και το νευρικό σύστημα. Τόσο η έλλειψη χαλκού προκαλεί προβλήματα, όπως για παράδειγμα αναιμία, όσο και η περίσσεια, που μπορεί να προκαλέσει την ασθένεια Wilson, δηλαδή συγκέντρωση υψηλών ποσοστών χαλκού στον εγκέφαλο, το δέρμα, το συκώτι, το πάγκρεας και το μυοκάρδιο (Volesky 1990), η οποία μπορεί να αποδειχθεί μοιραία αν δεν αντιμετωπιστεί έγκαιρα. Ακόμα, ο χαλκός μπορεί να προκαλέσει διάφορες χρόνιες νευρολογικές παθήσεις, όπως είναι και η νόσος του Menkes, επηρεάζοντας τη βιοχημεία του νευρικού συστήματος. Τα πιο ήπια προβλήματα που εμφανίζει η τοξικότητα του χαλκού είναι η ταχυκαρδία, η διάρροια, ο εμετός, οι κοιλιακοί πόνοι και μια μεταλλική γεύση στο στόμα, ενώ η πολυετής έκθεση προκαλεί διαταραχές στη συμπεριφορά (encephalos.gr).

- **Pb - Μόλυβδος**

Ο μόλυβδος είναι ένα μέταλλο, που είναι αρκετά μαλακό, ελατό και όλκιμο, με μικρή αγωγιμότητα και βρίσκεται σε αφθονία στο περιβάλλον (Μετεντζόγλου 2009). Ενώσεις του μολύβδου χρησιμοποιούνταν πιο παλιά για την αύξηση των οκτανίων της βενζίνης, όμως από τότε που ξεκίνησε η χρήση της αμόλυβδης βενζίνης, οι εκπομπές μολύβδου στην ατμόσφαιρα έχουν ελαττωθεί σημαντικά (Κουϊμτζής 1998). Ο μόλυβδος είναι από τα μέταλλα που δημιουργεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, διότι χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, και είναι πολύ τοξικός, ειδικά όταν διαλυθεί στο νερό (Κουϊμτζής 1998) προκαλώντας σοβαρά προβλήματα στον άνθρωπο, τα ζώα και το οικοσύστημα. Από τις κυριότερες πηγές έκθεσης του ανθρώπου στο μόλυβδο είναι το νερό και οι βαφές που περιέχουν μόλυβδο, δηλαδή από κατάποση ή εισπνοή (encephalos.gr). Γενικά, η τοξικότητα του μολύβδου για τα φυτά είναι σχετικά μικρή και αν προκύψει προκαλεί μείωση της φωτοσυνθετικής ικανότητας και της εξατμισοδιαπνοής και επηρεάζει τις βιοχημικές διαδικασίες (Μετεντζόγλου 2009). Όσον αφορά τον ανθρώπινο οργανισμό, ο μόλυβδος αποτελεί ένα μέταλλο αρκετά τοξικό για αυτόν, γιατί επηρεάζει όλα τα συστήματά του. Ο μόλυβδος απορροφάτε από τον οργανισμό ανάλογα με τη μορφή του αλλά και το είδος της διατροφής του ανθρώπου (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007). Γενικά ο ρυθμός απορρόφησης του επηρεάζεται τόσο από τη χημική και φυσική του μορφή, όσο και από τα χαρακτηριστικά του εκτεθειμένου ατόμου, όπως για παράδειγμα η

ηλικία και η διατροφική κατάσταση (Μεγαδούκα 2011). Έχει υπολογισθεί ότι ένας ενήλικας προσλαμβάνει 200 mg μολύβδου ημερησίως από τα προϊόντα που καταναλώνει και περίπου 30 mg μέσω της αναπνοής από την ατμόσφαιρα. Η μεγαλύτερη τοξικότητα έρχεται μέσω μακροχρόνιας έκθεσης σε μικρές ποσότητες μολύβδου, καθώς συσσωρεύεται στο σώμα και προκαλεί μείωση της νοητικής ικανότητας των παιδιών, αύξηση της αρτηριακής πίεσης και επιδρά αρνητικά τόσο τη συμπεριφορά, όσο και την ανάπτυξη. Κατά κύριο λόγο περισσότερο επιρρεπή στη τοξικότητα του μολύβδου είναι τα παιδιά, επηρεάζοντας βασικές λειτουργίες και το νευρικό σύστημα, όπως για παράδειγμα παρεμπόδιση της φυσιολογικής ανάπτυξης του εγκεφάλου, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, που είναι αποδεκτές για τους ενήλικες (Μετεντζόγλου 2009). Στα πλαίσια της οξείας τοξικότητας από μόλυβδο τα συμπτώματα είναι γαστρεντερικά προβλήματα, αναστολή του σχηματισμού του αίματος, αναιμία, καρκινογένεση και γονιδιατοξικότητα, νευρολογικές βλάβες, μειωμένη αναπαραγωγικότητα και νεφρική ανεπάρκεια (Ivanov et al. 2004, Kabata-Pendias & Mukherjee 2007).

• Zn - Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι ένα σκληρό μέταλλο, τεφρόλευκου χρώματος, που όταν θερμανθεί στους 110-150 °C γίνεται ελατό και όλκιμο. Συναντάται στη φύση σε πολλά ορυκτά και χρησιμοποιείται για τη παρασκευή κραμάτων και για τη κατασκευή γαλβανικών στοιχείων, αλλά και ως προστατευτική επικάλυψη για το σίδηρο και το χάλυβα (Μετεντζόγλου 2009). Ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο, ο οποίος χρειάζεται περίπου 20 mg ημερησίως (Μανουσάκης 1999). Γενικά, είναι από τα λιγότερο τοξικά βαρέα μέταλλα και μαζί με το χαλκό αποτελούν βασικά συστατικά στα ανώτερα φυτικά είδη και συμμετέχει στις μεταβολικές διεργασίες, στη σύνθεση πρωτεϊνών και στο μεταβολισμό των υδατανθράκων, του νουκλεϊκού οξέος και των λιπιδίων. Αν στα φυτά μειωθεί η συγκέντρωση του Zn, είναι δυνατόν να προκληθούν αλλαγές στο μεταβολισμό των φυτών, όπως για παράδειγμα καθυστέρηση στην ανάπτυξη, παύση αυτής, αλλά και χλώρωση. Βέβαια γίνεται να είναι και τοξικός σε διάφορα είδη ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Όσο για τα ζώα, είναι ένα πολύ ουσιαστικό στοιχείο και πρέπει να λαμβάνεται συνεχόμενα μέσω της διατροφής τους γιατί δεν αποθηκεύεται στον οργανισμό τους (Μεγαδούκα 2011). Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητος και στον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς αποτελεί δομικό συστατικό των περισσότερων ιστών και έχει βασική σημασία στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. Η έλλειψή του είναι δυνατόν να προκαλέσει μειωμένη όρεξη, μειωμένο αίσθημα γεύσης και όσφρησης, συχνές λοιμώξεις, ψυχικές διαταραχές και καθυστέρηση στην επούλωση πληγών (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007). Σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι δυνατόν να

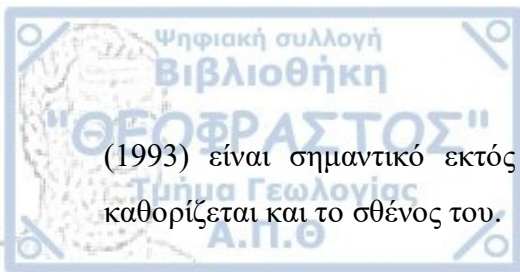
προκαλέσει σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως παραδείγματος χάριν στομαχικές και δερματικές παθήσεις, ναυτία, αλλά και αναιμία. Ακόμα, υπερβολικές συγκεντρώσεις Zn καταστρέφουν το πάγκρεας και μπορεί να επηρεάσουν το μεταβολισμό των πρωτεϊνών (Μεταντζόγλου 2009). Είναι απαραίτητο να τονισθεί ότι μέσα από έρευνες αποδείχθηκε ότι υψηλά επίπεδα ψευδαργύρου στον εγκέφαλο είναι ένα χαρακτηριστικό στοιχείο της νόσου Alzheimer (encephalos.gr). Επιπλέον ο ψευδάργυρος μπορεί να είναι υψηλής επικινδυνότητας για τα αγέννητα παιδιά ή τα νεογνά, μέσω του αίματος ή του θηλασμού, εφόσον η μητέρα έχει εκτεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις (www.lenntech.com/periodic/elements/zn).

- **As - Αρσενικό**

Το αρσενικό είναι ένα ιδιαίτερα τοξικό μέταλλο γκριζόλευκου χρώματος. Βρίσκεται είτε σε τρισθενή μορφή (As^{+3}) είτε σε πεντασθενή (As^{+5}), αλλά και ως μέρος οργανικών και ανόργανων χημικών ειδών και ειδικότερα όταν υπάρχει άνθρακας στην ένωση, θεωρείται ότι έχει οργανομεταλλική σχέση. Επιπλέον, το As στο λιγνίτη βρίσκεται κατά βάση στο σιδηροπυρίτη και σε θειούχα ορυκτά, ενώ είναι πιθανό να υπάρχει σύνδεση και με το οργανικό μέρος, ιδίως στους γαιάνθρακες όπου η περιεκτικότητά τους σε σιδηροπυρίτη είναι αρκετά μικρή (Finkelman 1995). Το As στοιχείο είναι ιδιαίτερος κινητικό σε μεγάλο εύρος τιμών pH και αυτό επηρεάζει την εκπλυσιμότητα του. Εμφανίζει μεγάλες τιμές έκπλυσης σε pH 7-11 (Βούτα 2018) όμως γενικά το αρσενικό δεν απελευθερώνεται εύκολα από την ιπτάμενη τέφρα λόγω της χαμηλής κινητικότητάς του (Gamaletsos et al. 2013).

Χρησιμοποιείται κυρίως στις εγκαταστάσεις γαλβανισμού και σε εγκαταστάσεις που παράγεται ενέργεια, εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα, συντηρητικά ζωικών τροφών, χημικά απόβλητα και αντιβιοτικά (encephalos.gr). Το αρσενικό αποτελεί καρκινογόνο στοιχείο και σύμφωνα με μελέτες ο συντελεστής επικινδυνότητας σχετικά με αυτά που εκπέμπει είναι πολύ μικρός. Βέβαια έχουμε μείωση της τοξικότητας, καθώς το σθένος αυξάνεται από +3 σε +5 και σε οργανικές μορφές του As (Fergusson 1990). Επιπλέον, η χημική και η φυσική μορφή του αρσενικού, αλλά και ο χρόνος έκθεσης και η δόση επηρεάζουν την τοξικότητά του (Ματζάρη 2013).

Το As εισβάλλει μέσα στον οργανισμό του ανθρώπου μέσω της αναπνοής, μέσω των τροφών και από την απορρόφηση από το δέρμα. Διαμέσου της κατάποσης, προκαλείται καρκίνος του δέρματος, του ήπατος, της ουροδόχου κύστης, του πνεύμονα και των νεφρών (Ματζάρη 2013). Ακόμα, η οξεία έκθεση στις ενώσεις As προκαλεί ανορεξία, ναυτία, εμετούς, μυϊκούς πόνους και κάψιμο του στόματος (encephalos.gr). Σύμφωνα με τους Huggins et al.



(1993) είναι σημαντικό εκτός από την ποσότητα του αρσενικού στον γαιάνθρακα, να καθορίζεται και το σθένος του.

- **Cd - Κάδμιο**

Το κάδμιο είναι ένα λαμπερό, ανοιχτόχρωμο μέταλλο, όλκιμο και πολύ ελατό. Συνήθως συνδέεται με τον ψευδάργυρο και σχεδόν πάντα εμφανίζεται δισθενές. Είναι ευρέως διασπαρμένο στο περιβάλλον και κατά βάση προέρχεται από φωσφορικά λιπάσματα ή από μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα. Το κάδμιο αποτελεί ένα εξαιρετικά τοξικό στοιχείο, το οποίο όταν προσλαμβάνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα προκαλεί χρόνιες δηλητηριάσεις σε θηλαστικά και ψάρια, γιατί έχει τη τάση να συγκεντρώνεται στους ιστούς των ζώων και των φυτών. Η φυτοτοξικότητα προκαλείται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις από άλλα μέταλλα όπως ο Zn, ο Pb και ο Cu. Επιπλέον, το Cd μπορεί να είναι τοξικό ακόμα και για τον ανθρώπινο οργανισμό και οι κύριες επιδράσεις των υψηλών συγκεντρώσεων είναι η νεφρική βλάβη, η υπέρταση, η βλάβη στο συκώτι, ο καρκίνος κυρίως στα νεφρά και στον προστάτη και οι σκελετικές παραμορφώσεις λόγω απώλειας ασβεστίου. Από χρόνια έκθεση σε μικρές συγκεντρώσεις καδμίου μπορεί να προκληθεί οξεία δηλητηρίαση, η οποία επιφέρει οστεοπόρωση χρόνιες πνευμονικές διαταραχές, καρκίνο και προβλήματα στο DNA (Υψηλάντη 2012).

- **Hg – Υδράργυρος**

Ο υδράργυρος είναι ένα βαρύ, ανοιχτόχρωμο μέταλλο και καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Ο υδράργυρος αποτελεί ένα τοξικό στοιχείο που επηρεάζει το νευρικό σύστημα και τη φυσιολογία του ανθρώπου (Fergusson 1990). Γενικά η απορρόφηση και διάχυση των ενώσεων του υδραργύρου εξαρτώνται από τη χημική του κατάσταση. Για παράδειγμα οι οργανικές ενώσεις απορροφούνται από το γαστρεντερικό τμήμα άμεσα, αντίθετα με τις ανόργανες που απορροφούνται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις (encephalos.gr). Ένα μεγάλο ποσοστό διαπερνά του πνεύμονες και εισέρχεται στο αίμα και μετέπειτα συγκεντρώνεται στον εγκέφαλο και προσβάλλει το νευρικό σύστημα. Ακόμα, κύριες επιπτώσεις από τη δηλητηρίαση από υδράργυρο είναι η εγκεφαλική βλάβη, η καταστροφή του DNA και των χρωμοσωμάτων, αλλεργικές αντιδράσεις που επιφέρουν δερματικά εξανθήματα και πονοκεφάλους και προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα (<https://www.lenntech.com/periodic/elements/hg>).

- **Ni - Νικέλιο**

Το νικέλιο είναι ένα ανοικτόχρωμο σκληρό μέταλλο το οποίο είναι ελατό και όλκιμο. Συναντάται στη φύση μαζί με το As, το Sb και το S. Κατά κύριο λόγο το νικέλιο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μέσω των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής. Γενικά, δεν είναι επικίνδυνο για τα φυτά και τα ζώα γιατί δεν συσσωρεύεται και έτσι δεν επηρεάζει τη τροφική αλυσίδα, αλλά σπάνια μπορεί να καταστρέψει τα φυτά ή να προκαλέσει καρκίνο στα ζώα όταν υπερβεί τις επιτρεπτές ποσότητες (<https://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm>). Όταν τα φυτά εκτεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις εκδηλώνουν συμπτώματα φυτοτοξικότητας που ονομάζεται χλώρωση (Μεγαδούκα 2011). Η οξεία δηλητηρίαση των ζώων από νικέλιο προκαλεί υπεργλυκαιμία, νεφροτοξικότητα, υποθερμία, ηπατική τοξικότητα και άλλα (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007). Μικρές ποσότητες νικελίου υπάρχουν στον ανθρώπινο οργανισμό για την παραγωγή ερυθρών κυττάρων. Όμως η χρόνια έκθεση γίνεται να επιφέρει ελάττωση του σωματικού βάρους, καρδιακά προβλήματα και δερματοπάθειες (Μεταντζόγλου 2009). Η πρόσληψη υπερβολικών συγκεντρώσεων νικελίου είναι τοξική και μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στους πνεύμονες, στο ρινικό σύστημα, στο λάρυγγα και στον προστάτη, αναπνευστικά προβλήματα, όπως άσθμα και βρογχίτιδα, προβλήματα στη καρδιά, γενετικές ανωμαλίες και αλλεργικές αντιδράσεις (<https://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm>).

- **Mn – Μαγγάνιο**

Το μαγγάνιο είναι ένα μέταλλο με χρώμα τεφρό, που είναι εύθραυστο και πολύ σκληρό σαν το σίδηρο. Υπάρχει στο περιβάλλον, στο έδαφος και στο νερό, αλλά και στην ατμόσφαιρα εξαιτίας από βιομηχανικές διεργασίες και από την καύση ορυκτών καυσίμων. Το Mn υπάρχει κυρίως στα ανθρακικά ορυκτά και σύμφωνα με τον Finkelman (1995) συνδέεται με το οργανικό μέρος. Το στοιχείο αυτό είναι αδιάλυτο σε ουδέτερες έως αλκαλικές συνθήκες και τα επίπεδα εκκλυσιμότητας φτάνουν τα 0,1mg/kg. Όσο το pH μειώνεται η διαλυτότητα του μαγγανίου αυξάνεται έως τα 25 mg/kg (Kim et al. 2003). Η ανεπάρκεια μαγγανίου στα φυτά μπορεί να προκαλέσει διαταραχές σε διάφορους μηχανισμούς, αλλά και η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να είναι τοξική. Η φυτοτοξικότητα έχει ως συμπτώματα να μαραίνονται τα φύλλα και εμφανίζονται καφέ κηλίδες πάνω στα φύλλα (Μεταντζόγλου 2009). Για τα ζώα το Mn είναι απαραίτητο σε συγκεκριμένες ποσότητες γιατί είναι συστατικό πολλών ενζύμων. Η έλλειψη του προκαλεί δυσλειτουργίες στην ανάπτυξη και στην αναπαραγωγή τους, αλλά η υπερβολική πρόσληψη προκαλεί καρκίνο, κυκλοφορικές και εγκεφαλικές διαταραχές (<https://www.lenntech.com/periodic/elements/mn.htm>). Το μαγγάνιο δεν αποτελεί τοξικό

στοιχείο για την ανθρώπινη υγεία, αλλά απαραίτητο ιχνοστοιχείο για το ήπαρ, τα νεφρά και το πάγκρεας (Μανουσάκης 1999). Η τοξικότητα του Μn μπορεί να προέλθει από την κατάποση, ενώ η πολυετής εισπνοή ΜnO₂ είναι δυνατόν να έχει τοξικές επιπτώσεις (Beliles 1975). Τα συμπτώματα λόγω της τοξικότητας του Μn εμφανίζονται αργά και η χειρίστη μορφή είναι η μόνιμη νευρολογική διαταραχή παρόμοια με την ασθένεια Πάρκινσον. Σε κάποιες περιπτώσεις πριν από αυτό εμφανίζονται άλλα ψυχιατρικά συμπτώματα όπως οξυθυμία, επιθετικότητα και παραισθήσεις (Li et al. 2007).

• Co – Κοβάλτιο

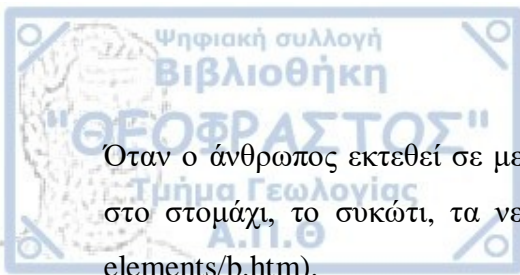
Το κοβάλτιο είναι ένα ανοικτόχρωμο μέταλλο και αρκετά ανθεκτικό στη διάβρωση. Επίσης περιέχεται κυρίως σε θειούχα ορυκτά και ιδιαίτερα στον σιδηροπυρίτη, αλλά είναι πιθανό να συνδέεται και με αργιλικά ορυκτά και με την οργανική ύλη (Finkelman 1995). Γενικά, είναι σχετικά τοξικό και για τα ζώα και για τον άνθρωπο, αλλά η πλήρης απουσία του είναι αρκετά σοβαρότερη γιατί είναι βασικό συστατικό της βιταμίνης B₁₂ (Μεγαδούκα 2011). Υψηλές ποσότητες κοβαλτίου μπορούν να προκαλέσουν μυοκαρδιοπάθεια, αυξημένη παραγωγή ερυθρών αιμοσφαιρίων, υποθυρεοειδισμό, βλάβες στο πάγκρεας και ίσως καρκίνο (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007).

• Se - Σελήνιο

Το σελήνιο είναι ένα ουσιώδες στοιχείο για την ανάπτυξη της χλωρίδας και της πανίδας και τα περιθώρια από τα ωφέλιμα στα επιβλαβή επίπεδα είναι αρκετά στενά. Εμφανίζεται περισσότερο εμπλουτισμένο στο γαιάνθρακα συγκριτικά με το φλοιό της γης (Goodarzi, 1987 a,b). Οι Α.Η.Σ. είναι η μεγαλύτερη πηγή Se με ανθρωπογενή προέλευση στο περιβάλλον και η έκθεση για αρκετά μεγάλα χρονικά διαστήματα προκαλεί σεληνίωση η οποία παρατηρείται σε περιοχές με υψηλά ποσοστά σεληνίου και σιδήρου (Nriagu 1990). Όταν η πρόσληψη σεληνίου είναι υψηλή είναι δυνατόν να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα από εύθραυστα μαλλιά, εξανθήματα, οίδημα του δέρματος έως συσσώρευση υγρού στους πνεύμονες, αναπνευστικά προβλήματα, δύσπνοια, μεγεθυμένο ήπαρ και άλλα (<https://www.lenntech.com/periodic/elements/se.htm>).

• B - Βόριο

Το βόριο υπάρχει στην τέφρα των γαιανθράκων είτε ως βοροπυριτικά ορυκτά είτε ως οξείδια του Β, τα οποία είναι ευδιάλυτα στο νερό. Το Β σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητο για τα φυτά, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικό (Holiday et al. 1958).



Όταν ο άνθρωπος εκτεθεί σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκληθούν προβλήματα υγείας στο στομάχι, το συκώτι, τα νεφρά και τον εγκέφαλο (<https://www.lenntech.com/periodic/elements/b.htm>).

- **F - Φθόριο**

Το φθόριο αποτελεί ένα στοιχείο το οποίο δεν έχει μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, αλλά όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις τότε είναι δυνατόν να είναι τοξικό. Συγκριτικά όμως με τα άλλα βαρέα μέταλλα επιφέρει λιγότερα επιβλαβή αποτελέσματα και πολλές φορές είναι αναστρέψιμα.

- **Μο - Μολυβδαίνιο**

Το μολυβδαίνιο σε αλληλεπίδραση με το χαλκό και τα θειικά άλατα μπορεί να προκαλέσει μολυβδένωση (ανικανότητα μεταβολισμού του χαλκού) στα μηρυκαστικά ζώα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις το Μο μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργία του ήπατος, ουρική αρθρίτιδα, πόνοι στους γοφούς, τα χέρια και τα πόδια και αρθρικές παραμορφώσεις (<https://www.lenntech.com/periodic/elements/mo.htm>).

4.4 Κανονισμοί

Πολλοί Οργανισμοί έχουν μελετήσει τον προσδιορισμό των μέγιστων τιμών ρύπανσης των τοξικών μετάλλων, αλλά και των ανόργανων και οργανικών συστατικών τόσο στις τροφές, όσο και στο νερό. Κάποιοι από αυτούς τους οργανισμούς είναι ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (USA Environmental Protection Agency), ο Παναμερικάνικος Οργανισμός Υγείας (Pan American Health Organization) και η Ευρωπαϊκή Ένωση Υγείας (European Health Union). Μέσω μελετών και ερευνών έχουν προσδιοριστεί τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης (Maximum Contaminant Levels, MCLs) για τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα για τον οργανισμό του ανθρώπου. Βέβαια αυτά τα νούμερα γίνεται να διαφοροποιούνται σε διάφορους οργανισμούς και να αναθεωρούνται λόγω νέων δεδομένων (Σεραφείμ 2009).

Με βάση την τροποποίηση και τη συμπλήρωση της Πράξης του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 "Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του συμβουλίου της 4^{ης} Μαΐου 1976 (Α' 15)", ορίζονται οι οριακές τιμές ποιότητας του υδατικού περιβάλλοντος για τα βαρέα μέταλλα (Πίν. 24), οι οποίες είναι οι ανώτατες

συγκεντρώσεις των επικίνδυνων στοιχείων που απορρίπτονται στις υδατικές περιοχές και τις επηρεάζουν (Πατσιούρα 2004).

Πίνακας 24. Ποιοτικοί στόχοι για τα βαρέα μέταλλα (Πατσιούρα 2004).

| Ουσία | Οριακή τιμή - Στόχος ποιότητας υδατικού περιβάλλοντος* μg/l |
|--------------------------|---|
| Αρσενικό | 30 |
| Βάριο | 500 |
| Χρόμιο | 50 |
| Κοβάλτιο | 20 |
| Χαλκός | 50 |
| Μόλυβδος | 20 |
| Νικέλιο | 100 |
| Αργίλιο | 400 |
| Σίδηρος (διαλυτό κλάσμα) | 200 |
| Μαγγάνιο | 100 |
| Ψευδάργυρος | 1000 |

*Οι συγκεντρώσεις που αναφέρονται αντιστοιχούν στο μέσο όρο των αποτελεσμάτων, που προσδιορίστηκαν σε ένα έτος.

Με βάση την απόφαση 2003/33/ΕΚ, η οποία εκδόθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση, ορίζεται μία καινούργια διαδικασία για την ταξινόμηση και την απόθεση των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής, ανάλογα με την ποιότητα των υγρών έκπλυσης τους. Στην απόφαση αυτή τίθενται οριακές τιμές για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων ως επικίνδυνα, ως μη επικίνδυνα και ως αδρανή. Εάν οι δοκιμές έκπλυσης σε ένα απόβλητο δώσουν μεγαλύτερες τιμές από τις οριακές για τα επικίνδυνα απόβλητα, τότε πραγματοποιείται επεξεργασία, για να περιοριστεί η αποδέσμευση των συστατικών του και τέλος με νέες δοκιμές έκπλυσης εξετάζονται οι νέες τιμές του. Τα υγρά έκπλυσης από τα στερεά απόβλητα λαμβάνονται με την εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου EN 12457 (Πίν. 25, 26) και για τους λόγους υγρής προς στερεή φάση L/S=2 και L/S=10 (Tsiridis et al. 2005). Γενικά, ένα στερεό απόβλητο για να γίνει αποδεκτό για απόθεση σε ένα χώρο υγειονομικής ταφής, χρειάζεται σύμφωνα με τους Ευρωπαϊκούς κανονισμούς να οριστούν πρώτον ο βασικός χαρακτηρισμός, δεύτερον ο έλεγχος συμμόρφωσης και τρίτον η επιτόπια επαλήθευση (Τσιρίδης 2011).

Πίνακας 25. Οριακές τιμές έκπλυσης της απόφασης 2003/33/ΕΚ για αναλογία υγρού/στερεού L/S = 2 L/kg (εκφραζόμενες ως mg/kg ξηράς ουσίας) (Τσιρίδης, 2011).

| Συστατικό | Αδρανή απόβλητα | Μη επικίνδυνα απόβλητα | Επικίνδυνα απόβλητα |
|------------------|-----------------|------------------------|---------------------|
| As | 0.1 | 0.4 | 6 |
| Ba | 7 | 30 | 100 |
| Cd | 0.03 | 0.6 | 3.0 |
| Cr (ολικό) | 0.2 | 4 | 25 |
| Cu | 0.9 | 25 | 50 |
| Hg | 0.003 | 0.05 | 0.5 |
| Mo | 0.3 | 5 | 20 |
| Ni | 0.2 | 5 | 20 |
| Pb | 0.2 | 5 | 25 |
| Sb | 0.02 | 0.2 | 2.0 |
| Se | 0.06 | 0.3 | 4.0 |
| Zn | 2.0 | 25 | 90 |
| Ιόντα χλωρίου | 550 | 10000 | 17000 |
| Ιόντα φθορίου | 4 | 60 | 200 |
| Θεϊκά ανιόντα | 560 | 10000 | 25000 |
| Δείκτης φαινόλης | 0.5 | - | - |
| DOC | 240 | 380 | 480 |
| TDS | 2500 | 40000 | 70000 |

DOC: Διαλυμένος οργανικός άνθρακας.

TDS: Ολικά διαλυμένα στερεά.

Πίνακας 26. Οριακές τιμές έκπλυσης της απόφασης 2003/33/ΕΚ για αναλογία υγρού/στερεού L/S = 10 L/kg (εκφραζόμενες ως mg/kg) (Τσιρίδης 2011).

| Συστατικό | Αδρανή απόβλητα | Μη επικίνδυνα απόβλητα | Επικίνδυνα απόβλητα |
|------------------|-----------------|------------------------|---------------------|
| As | 0.5 | 2 | 25 |
| Ba | 20 | 100 | 300 |
| Cd | 0.04 | 1 | 5 |
| Cr (ολικό) | 0.5 | 10 | 70 |
| Cu | 2 | 50 | 100 |
| Hg | 0.01 | 0.2 | 2 |
| Mo | 0.5 | 10 | 30 |
| Ni | 0.4 | 10 | 40 |
| Pb | 0.5 | 10 | 50 |
| Sb | 0.06 | 0.7 | 5 |
| Se | 0.1 | 0.5 | 7 |
| Zn | 4 | 50 | 200 |
| Ιόντα χλωρίου | 800 | 15000 | 25000 |
| Ιόντα φθορίου | 10 | 150 | 500 |
| Θεϊκά ανιόντα | 1000 | 20000 | 50000 |
| Δείκτης φαινόλης | 1 | - | - |
| DOC | 500 | 800 | 1000 |
| TDS | 4000 | 60000 | 100000 |

DOC: Διαλυμένος οργανικός άνθρακας.

TDS: Ολικά διαλυμένα στερεά.

Παγκοσμίως έχει επικυρωθεί νομοθεσία που αφορά τη σωστή λειτουργία των μεταλλευτικών μονάδων και τη σωστή διαχείριση των αποβλήτων τους, για να προστατεύεται το περιβάλλοντος και οι πολίτες. Στους νόμους αυτούς περιλαμβάνονται πίνακες με τα όρια (Πίν. 27), επικινδυνότητας ή ποιοτικά, για τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο νερό και στο έδαφος (Αλεξόπουλος 2013).

Πίνακας 27. Εδαφικός χαρακτηρισμός με βάση την περιεκτικότητα των τοξικών στοιχείων (ICRCL 2001)

| Παράμετρος | Μη ρυπασμένο έδαφος | Ελαφρώς ρυπασμένο έδαφος | Ρυπασμένο έδαφος | Έντονα ρυπασμένο έδαφος | Ασυνήθιστα ρυπασμένο έδαφος |
|---------------|---------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|-----------------------------|
| pH (όξινο) | 6 - 7 | 5 - 6 | 4 - 5 | 2 - 4 | < 2 |
| pH (αλκαλικό) | 7 - 8 | 8 - 9 | 9 - 10 | 10 - 11 | 11 - 12 |
| Pb (ppm) | 0 - 500 | 500 - 1000 | 1000 - 2000 | 2000 - 1% | 1% |
| Zn (ppm) | 0 - 250 | 250 - 500 | 500 - 1000 | 1000 - 5000 | 5000 |
| Cd (ppm) | 0 - 1 | 1 - 3 | 3 - 10 | 10 - 50 | 50 |
| Cu (ppm) | 0 - 100 | 100 - 200 | 200 - 500 | 500 - 2500 | 2500 |
| As (ppm) | 0 - 30 | 30 - 50 | 50 - 100 | 100 - 500 | 500 |

4.5 Έκπλυση

Ο τρόπος που συνδέονται τα ιχνοστοιχεία με τους γαιάνθρακες και με τα σωματίδια της Ι.Τ., αλλά και πως συμπεριφέρονται κατά τη καύση είναι αρκετά σύνθετος (Finkelman 1994). Τα περισσότερα ιχνοστοιχεία είναι ευκίνητα μετά την απόθεση της τέφρας και υφίστανται φυσική έκπλυση από τα νερά της βροχής ή του χιονιού (Ζηλάκου 2006). Τα υδατοδιαλυτά υλικά καθώς εισχωρεί το μέσο έκπλυσης, όπως για παράδειγμα είναι το νερό, μέσα από το προϊόν, απομακρύνονται και έτσι παραμένει μόνο το μη υδατοδιαλυτό κατάλοιπο. Η έκπλυση των υλικών και η δημιουργία του εκπλύματος μπορεί να γίνει στο περιβάλλον από συνθήκες φυσικής διήθησης και κατείσδυσης λόγω της έκθεσης στα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα ή εργαστηριακά. Γενικά, έκπλυση είναι η διαδικασία όπου τα στερεά υλικά έρχονται σε επαφή με κάποιο υγρό και κάποια από τα συστατικά του διαλύονται είτε σε μικρό είτε σε μεγάλο βαθμό. Κατά την επαφή της ιπτάμενης τέφρας με το νερό, διάφορα συστατικά της μεταφέρονται από αυτή στην υγρή φάση μέσω κάποιων μηχανισμών (Τσιρίδης 2011, Kazakis et al. 2017, 2018). Ουσιαστικά αυτές οι χημικές διαδικασίες που ελέγχουν την έκπλυση των στοιχείων εξαρτώνται από την συγκέντρωση και από το τύπο του στοιχείου, την φύση του χημικού δεσμού των κύριων φάσεων στην τέφρα, το pH, τη διαλυτότητα και το δυναμικό

οξειδοαναγωγής του περιβάλλοντος και την παρουσία οργανικής ύλης (Van der Sloot 1991, Dusing et al. 1992, Τσιρίδης 2011). Τα ιχνοστοιχεία που εκπλένονται συμπεριφέρονται διαφορετικά υπό συνθήκες διαφορετικού pH, και η ερμηνεία τους βασίζεται στα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων (Ζηλάκου, 2006). Χαμηλές τιμές pH προκαλούν εντονότερες αντιδράσεις διαλυτοποίησης και μεταφοράς των συστατικών από το στερεό στο διαλύτη, ενώ σε υψηλές τιμές pH μειώνεται η διαλυτότητα των συστατικών (Van der Sloot 1996).

Σύμφωνα με τον Τύπου (1999) τα περισσότερα πτητικά ιχνοστοιχεία (B, Cd, Cr, Co, Se, As) που συμπυκνώνονται στην επιφάνεια των σωματιδίων δεν εκπλένονται από το νερό και είναι τοξικά σε μικρές συγκεντρώσεις. Έτσι, είναι απαραίτητο να έχουμε επίγνωση της σύστασης του παραγόμενου εκπλύματος, για να σχεδιαστεί ένα σύστημα απόθεσης της τέφρας με όσο το δυνατόν πιο μικρό κόστος και τη πιο μικρή επίδραση στο περιβάλλον. Οι δοκιμές έκπλυσης διακρίνονται σε κατηγορίες, που περιλαμβάνουν στατικές και δυναμικές δοκιμές έκπλυσης, αλλά και δοκιμές έκπλυσης σε όξινες συνθήκες (Kosson et al. 2002, Van der Sloot 1996). Οι δοκιμές έκπλυσης εφαρμόζονται έτσι ώστε με κάποιο τρόπο να εκτιμηθεί το ποσοστό ρύπανσης από τη διάθεση των χημικών στοιχείων των στερεών αποβλήτων και ανταποκρίνονται στις φυσικές συνθήκες έκθεσης του στερεού στο περιβάλλον (Τσιρίδης 2011). Σύμφωνα με τους Fällman & Aurell (1996) οι βασικότεροι τύποι έκπλυσης ανόργανων συστατικών από τα υλικά που θεωρούνται απόβλητα και η έκπλυση ελέγχεται από την ισορροπία είναι:

- Δοκιμασία διαθεσιμότητας (Availability test)
- Δοκιμασία στήλης (Column test)
- Δοκιμασία έκπλυσης σε παρτίδες (Batch test)
- Δοκιμασία στατικού pH (pH static test)
- Δοκιμασία διάχυσης (Diffusion test, ULP)

Σύμφωνα με τους Van der Sloot et al. (1997) οι δοκιμές έκπλυσης ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους ταξινομούνται ως εξής:

1. Δοκιμές έκπλυσης σε ισορροπία ή μερική ισορροπία
 - Στατικές δοκιμές έκπλυσης ενός σταδίου με ή χωρίς ρύθμιση του pH
 - Στατικές δοκιμές έκπλυσης με μερικό σχηματισμό συμπλόκων μέσω οργανικών συστατικών
 - Στατικές δοκιμές έκπλυσης με χαμηλή αναλογία υγρού/στερεού
2. Δυναμικές δοκιμές έκπλυσης
 - Δοκιμές διείδυσης ή δοκιμές πολλαπλών σταδίων

- Δοκιμές περιφερειακής ροής
3. Ειδικές δοκιμές που εστιάζουν σε θέματα χημικής φάσης των συστατικών που περιέχονται στα στερεά απόβλητα

- Δοκιμές σταθερού pH
- Δοκιμές διαδοχικής – εκλεκτικής έκπλυσης

Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές έκπλυσης εκφράζονται με δύο τρόπους. Πρώτον ως η συγκέντρωση ενός συστατικού στο υγρό έκπλυσης (mg/L) και δεύτερον ως η μάζα του συστατικού που απελευθερώνεται από το στερεό ανά μονάδα μάζας στερεού (mg/kg στερεού υλικού). Ο τρόπος έκφρασης εξαρτάται από το που αποσκοπεί η δοκιμή έκπλυσης αλλά και από την επιθυμητή διαχείριση των δεδομένων. Για παράδειγμα, τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε mg/L χρησιμοποιούνται για τη σύγκριση της διαλυτότητας των συστατικών, ενώ τα αποτελέσματα σε mg/kg για τη σύγκριση των δεδομένων έκπλυσης που προκύπτουν για διαφορετικές αναλογίες υγρού/στερεού και για τον προσδιορισμό της διαθεσιμότητας.

Οι βασικότερες στατικές δοκιμές έκπλυσης με βάση τον Τσιρίδη (2011) που εφαρμόζονται για τη διερεύνηση των συστατικών που μπορούν να μεταφερθούν από τη στερεή στην υγρή φάση είναι οι εξής:

- Δοκιμή συμμόρφωσης για κοκκώδη στερεά απόβλητα και λάσπες (EN 12457/1-4), χρησιμοποιείται κυρίως για το «βασικό χαρακτηρισμό» της ιπτάμενης τέφρας στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής απόφασης 2003/33/EK για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων.
- Χαρακτηριστική μέθοδος προσδιορισμού της τοξικότητας (TCLP).
- Δοκιμή διαθεσιμότητας (NEN 7341), χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση της διαθεσιμότητας για την έκπλυση των συστατικών της ιπτάμενης τέφρας.
- Δοκιμή επίδρασης του pH στη έκπλυση (EN 14927 και EN 14997).
- Δυναμική δοκιμή (NEN 7343 και EN 14405).

Γενικά, είναι απαραίτητο να εκτελούνται διαφορετικές δοκιμές έκπλυσης, έτσι ώστε να συγκρίνονται μεταξύ τους, για να γίνεται εις βάθος διερεύνηση του βαθμού των παραγόντων επηρεασμού, όπως για παράδειγμα το pH, η αναλογία υγρού στερεού L/S και τα στάδια έκπλυσης, που επηρεάζουν την αποδέσμευση των συστατικών από τα στερεά δείγματα (Τσιρίδης 2011).

Ειδικότερα, στις περισσότερες περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των θεϊκών ανιόντων και του χρωμίου στα υγρά έκπλυσης τέφρας ήταν υψηλότερες από τις οριακές τιμές για τα απόβλητα που είναι αποδεκτά στους χώρους υγειονομικής ταφής για τα αδρανή απόβλητα (Tsiridis et al. 2005). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τους Georgakopoulos et al. (2002) και

Ζηλάκου (2006) τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία που εκπλένονται από την Ι.Τ. της Μεγαλόπολης και της Πτολεμαΐδας είναι το Mo και το Sr, ενώ σε χαμηλές περιεκτικότητες τα: Be, Ge, Hf, Nb, Pb, Sn, Ta, Th και Zr.

Ανάλογα με το ποσοστό έκπλυσης της συνολικής περιεκτικότητας ενός στοιχείου στο στερεό απόβλητο, τα στοιχεία ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες (Baba et al. 2004) :

- Στοιχεία με μεγάλη κινητικότητα, με ποσοστό έκπλυσης $>5\%$ της συνολικής περιεκτικότητας στο στερεό απόβλητο,
- Στοιχεία με μέτρια κινητικότητα, με ποσοστό έκπλυσης $0,5-5\%$ της συνολικής περιεκτικότητας στο στερεό απόβλητο
- Στοιχεία με χαμηλή κινητικότητα, με ποσοστό έκπλυσης $<0,5\%$ της συνολικής περιεκτικότητας στο στερεό απόβλητο

Όσον αφορά για τον Ελληνικό χώρο πρέπει να αναφερθεί ότι ο μεγάλος όγκος ιπτάμενης τέφρας που παράγεται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα, καθώς ένα μεγάλο μέρος των στοιχείων εκπλύνεται και μεταφέρεται από το βρόχινο νερό στο έδαφος και στον υδροφόρο ορίζοντα (Βούτα 2018). Για αυτό το λόγο οι Georgakopoulos et al. (2002 a,b) μελέτησαν τη σχετική μάζα τόσο των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων, τα οποία εκπλύνονται από την Ι.Τ. στους χώρους απόθεσης των ατμοηλεκτρικών σταθμών του Ελλαδικού χώρου. Το pH των εκπλυόμενων υγρών του ΑΗΣ Αμυνταίου ήταν 12,4, του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου 12,5, του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας 11,9, του ΑΗΣ Καρδίας 12,5 και του ΑΗΣ Μεγαλόπολης 11,5. Ειδικότερα για τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου τα στοιχεία, είτε κύρια είτε ιχνοστοιχεία της ιπτάμενης τέφρας ταξινομήθηκαν στις τρεις κατηγορίες ως εξής: στα υψηλής κινητικότητας που είναι τα S, Ca, Br, I, Mo, Sr, στα μέτριας κινητικότητας που είναι τα K, Na, Ti, B, Ba, Cd, Cr, Cs, Li, Rb, Sb, Se, Sn, W, Zn, και στα χαμηλής κινητικότητας που είναι τα Si, Al, Fe, Mg, Ag, As, Be, Bi, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Yb και Zr.

Σύμφωνα με τη Ζηλάκου (2006) τα ιχνοστοιχεία με τα πιο υψηλά ποσοστά έκπλυσης σε όλες τις τιμές pH είναι τα Cd, Mo, Rb, Sb και Sr. Τα στοιχεία As, B, Ba, Cr, Ga, Li, Mn, P, U, V, W είναι μέτρια ευκίνητα και τέλος τα Be, Co, Cr, Cu, Hf, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Th, Ti, Y, Yb, Zr είναι λιγότερο ευκίνητα. Σε τιμές pH 3 τα Ba, Mo, Rb, Sr, V, W, εκπλύνονται περισσότερο. Σε τιμές pH 5 τα υψηλότερα ποσοστά έκπλυσης εμφανίζονται για τα στοιχεία Ba, Mo, Rb, Sc, Sr, V, W. Σε τιμές pH 7 υψηλότερη κινητικότητα εμφανίζουν τα Ba, Li, Mo, Rb, Sr, V, ενώ σε pH 8,5 πολύ ευκίνητα είναι τα Ba, Mo, Rb, Sc, Sr, V και Zn.



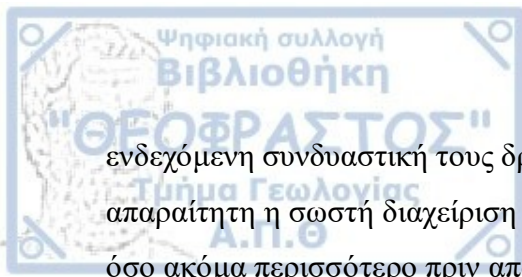
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όταν ο γαιάνθρακας υποστεί τη διαδικασία της καύσης, πάνω από το 80% της μάζας του χάνεται και λόγω αυτού είναι αναμενόμενο οι ιπτάμενες τέφρες να περιέχουν περισσότερα κύρια στοιχεία, αλλά και ιχνοστοιχεία από το μητρικό υλικό. Η εκτίμηση των επιδράσεων του περιβάλλοντος που προκαλεί η διάθεση και η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας αποτελεί ένα βασικό πρόβλημα και μια πολύπλοκη διαδικασία. Αυτό εμπίπτει στο ότι η αξιολόγηση της χημικής της σύστασης και της συμπεριφοράς της σε διάφορα περιβάλλοντα είναι ανεπαρκής και έτσι τα διάφορα συστατικά της, ανάλογα και με τις περιβάλλουσες συνθήκες, μεταφέρονται από την στερεή στην υγρή φάση μειώνοντας την ποιότητα του εδάφους και του νερού. Έτσι, είναι απαραίτητο να διενεργούνται πειράματα έκπλυσης κάτω από συνθήκες διαφορετικών pH που είναι αντιπροσωπευτικά για τη φύση, ώστε να μελετηθεί η γεωχημική συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων, να υπολογισθεί η ποσότητα που μπορεί να εκπλυθεί, καθώς και να εκτιμηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Η Ι.Τ. είναι ένα στερεό βιομηχανικό απόβλητο, που έχει ιδιαίτερα μεγάλη οικονομική και οικολογική σημασία, διότι μπορεί να αξιοποιηθεί σε διάφορες διεργασίες, όπως για παράδειγμα είναι η τσιμεντοβιομηχανία, όμως οι ποσότητες που παράγονται είναι αρκετά μεγάλες και έτσι ένα μεγάλο ποσοστό αυτής απορρίπτεται σε συγκεκριμένους χώρους.

Μερικά στοιχεία όπως τα As, B, Cr, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn χαρακτηρίζονται ως μικροθρεπτικά και είναι απαραίτητα για την ανθρώπινη υγεία. Όμως αν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν ένα καθορισμένο όριο μπορεί να είναι τοξικά και επικίνδυνα, και σε αυτό είναι αλήθεια ότι βοηθάει ότι δεν αποδομούνται, σαν τους οργανικούς ρύπους, αλλά παραμένουν για αρκετό χρονικό διάστημα στο περιβάλλον και ακολουθούν έναν συγκεκριμένο βιοχημικό κύκλο. Αρκετά ιχνοστοιχεία μπορούν να αποτελέσουν δυνητικούς επικίνδυνους ρυπαντές όπως για παράδειγμα τα As, Cr, Se, Cd και Hg, όμως οι συγκεντρώσεις τους είναι σχετικά χαμηλές και δεν επιδρούν έντονα στο περιβάλλον. Βέβαια, εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας που αποτίθενται στο περιβάλλον αποτελούν είτε έμμεσα είτε άμεσα πηγή δυνητικής ρύπανσης του οικοσυστήματος.

Συμπερασματικά για να αντιληφθούμε καλύτερα την συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας προς το περιβάλλον και για την έγκυρη πρόβλεψη των επιπτώσεων λόγω της διάθεσής της, είναι αναγκαία η εφαρμογή των δοκιμών έκπλυσης και τοξικότητας και των φυσικοχημικών αναλύσεων, και στη συνέχεια η σύγκριση των αποτελεσμάτων με την αντίστοιχη νομοθεσία. Είναι απαραίτητο να προστεθεί και η μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας των ρύπων και η



ενδεχόμενη συνδυαστική τους δράση. Ο περιβαλλοντικός κίνδυνος παραμονεύει και έτσι είναι απαραίτητη η σωστή διαχείριση των ιπτάμενων τεφρών τόσο πριν την όποια αξιοποίησή τους, όσο ακόμα περισσότερο πριν από την απόθεσή τους.

Ελληνόγλωσση βιβλιογραφία

- Αλεξόπουλος, Δ., (2013). *Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης ιπτάμενης τέφρας από Ελληνικούς Λιγνιτικούς Σταθμούς Ηλεκτροπαραγωγής, για την αντιμετώπιση της όξινης απορροής μεταλλείων θειούχων μεταλλευμάτων*. Διπλωματική Εργασία. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Βασιλόπουλος, Κ., (2008). *Ανάπτυξη μεθοδολογίας παραγωγής βελτιωμένων υαλοκεραμικών με χρήση βιομηχανικών αποβλήτων*. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Α.Π.Θ. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Βελιάνος, Κ., (2010). *Μείωση της φωτοτοξικότητας Cu, Mn, Zn και άλλων βαρέων μετάλλων σε υλικά τελμάτων προερχόμενων από την επεξεργασία μεταλλευμάτων*. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Σχολή Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος Α.Π.Θ.. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Βούτα, Ν., (2018). *Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας – ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU (κλινοπιλλόλιθος – ευαλανδίτης)*. Μεταπτυχιακή Εργασία. Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας Π.Μ.Σ.: Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία με Κατεύθυνση Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον Α.Π.Θ.. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Γεωργακόπουλος, Α., Φιλιππίδης, Α., Fernàdez – Turiel, J.L., Κασώλη – Φουρναράκη, Α., Ιορδανίδης, Α., (2002). *Λιθογενής και ανθρωπογενής προέλευση των ιχνοστοιχείων σε επιφανειακά εδάφη της λιγνιτοφόρου λεκάνης Αμυνταίου – Πτολεμαΐδας – Κοζάνης*. Πρακτικά από το 6^ο Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο. Τόμος II (03-06/10/2002). Θεσσαλονίκη.
- Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, (2006). *Θεματική Στρατηγική για την Προστασία του Εδάφους*. Βρυξέλλες, Βέλγιο.
- Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, (2006). *Πρόταση για Οδηγία Του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τον καθορισμό πλαισίου προστασίας του εδάφους και την τροποποίηση της οδηγίας 2004/35/ΕΚ*. Βρυξέλλες, Βέλγιο.
- Ζηλάκου, Σ., (2006). *Εκτίμηση της κινητικότητας ιχνοστοιχείων από δείγματα λιγνίτη, ιπτάμενης τέφρας, τέφρας εστίας και αποθέσεων σε όξινο, ουδέτερο και βασικό περιβάλλον*. Μεταπτυχιακή Εργασία. Τμήμα Γεωλογίας Ορυκτές Πρώτες Ύλες και Περιβάλλον. Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ), (2001). *Εδαφοχημική – Εδαφολογική Έρευνα Περιοχής Κοζάνης – Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου: Έρευνα του ΙΓΜΕ*

στα πλαίσια του ΠΕΠ Δυτικής Μακεδονίας. Αθήνα.

- Ιορδανίδης, Α., Γεωργακόπουλος, Α., Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., (2000). *Γεωχημική μελέτη του λιγνιτικού κοιτάσματος Αμυνταίου*. 1^ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας. (12-13/02/2000). (σελ.124-136). Κοζάνη, Ελλάδα.
- Ττσκος,, Σ.Γ., (2000). *Ιπτάμενη τέφρα – Οι δύο όψεις – Βιομηχανικό απόβλητο ή παραπροϊόν*. Εκδόσεις Γ. Τσαβδαρίδης. Πτολεμαΐδα.
- Καβουρίδης, Κ.Β., (1997). *Η αξιοποίηση του λιγνιτικού κοιτάσματος Πτολεμαΐδας. Σημερινή κατάσταση και προοπτικές των λιγνιτωρυχείων του ΑΚΠ-Α με την απελευθέρωση της αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας*. Στο Συνέδριο του ΤΕΕ με τίτλο : Λιγνίτης και στερεά καύσιμα της χώρας μας – Παρούσα κατάσταση και προοπτικές, Τεχνικά Χρονικά. Αθήνα.
- Καβουρίδης, Κ., και Γαλετάκης, Μ., (1996). *Προσδιορισμός της ποιότητας του παραγόμενου λιγνίτη στην περιοχή Πτολεμαΐδας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας*. Ορυκτός Πλούτος 98/1996.
- Καραστεργίου, Α., (2009). *Μελέτη της Συνεργατικής Υδροθερμικής Κατεργασίας Ιπτάμενης Τέφρας και Μεταλλουργικής Σκωρίας για την Παρασκευή Δομικών Υλικών*. Διπλωματική Εργασία. Τμήμα Φυσικής Α.Π.Θ.. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Κολοβός, Χ.Ι., (2004). *Τεχνολογία εκμετάλλευσης γαιανθράκων*. Εκδόσεις ΙΩΝ. Αθήνα.
- Κοντομηνά, Α., (2017). *Αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας σε Ελλάδα και στο Εξωτερικό*. Πτυχιακά Εργασία. Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Τ.Ε.. Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Πειραιά.
- Κουϊμτζής, Θ., Φυτιανός, Κ., Σαμαράς - Κωνσταντίνου, Κ., (1998). *Χημεία Περιβάλλοντος*. (σελ. 233-238, 245-252). Εκδόσεις University Studio Press. Θεσσαλονίκη.
- Κωστάκης, Γ., (1996). *Σύσταση και τεχνολογικές χρήσεις των λιγνιτικών τεφρών των Α.Η.Σ. της ΔΕΗ της περιοχής της Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου*. Τεχνική έκθεση του εργαστηρίου γενικής και τεχνικής ορυκτολογίας. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Μανουσάκης, Γ., (1999). *Γενική και Ανόργανη Χημεία*. Εκδόσεις Κυριακίδη Δέσποινα. Θεσσαλονίκη.
- Ματζάρη, Χ., (2013). *Ρύπανση υπόγειων υδροφορέων από αρσενικό – Τεχνικές αναγνώρισης, προστασίας και αποκατάστασης. Εφαρμογή στην περιοχή Άσπρου Ν. Κιλκίς*. Διπλωματική Εργασία. Πολυτεχνική Σχολή – Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Α.Π.Θ. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Μεγαδούκα, Δ., (2011). *Προσδιορισμός και στατιστική επεξεργασία βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε επιβαρυμένα εδάφη της περιοχής Βάρης – Κορωπίου. Σύγκριση αποτελεσμάτων με αντίστοιχα άλλης περιοχής της Αττικής*. Διπλωματική Εργασία. Τομέας Γεωλογικών Επιστημών και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Μετεντζόγλου, Ε., (2009). *Μελέτη της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου Κοζάνης με τη χρήση καλλιεργουμένων και αυτοφυών φυτών*. Διπλωματική Εργασία. Τμήμα Βιολογίας Α.Π.Θ.. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Παπαδόπουλος, Ν.Κ., (2010). *Μοντέλα διακίνησης και εναπόθεσης στερεών σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας στο περιβάλλον και συνακόλουθες ραδιολογικές επιπτώσεις στη λεκάνη της Μεγαλόπολης*. Διδακτορική Διατριβή. Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Αθήνα.

Πατσιούρα, Α., (2004). *Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση ελληνικών λιγνιτών*. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Πεντάρη, Δ., (2002). *Γεωχημεία των λιγνιτών των περιοχών Φλώρινας και Ελασσόνας με έμφαση στους ιχνορυπαντές*. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Σακελλαριάδου, Φ., (2007). *Ωκεανογραφία*. Εκδόσεις Σταμούλη. Αθήνα.

Σαχανίδης, Χ., Γεωργακόπουλος, Α., Φιλιππίδης, Α. και Κασώλη – Φουρναράκη, Α., (2001). *Περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία των μαργαϊκών ενστρώσεων της λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Δ. Μακεδονία*. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας για το 9ο Διεθνές Συνέδριο. (Τομ. XXXIV). Αθήνα.

Σεραφείμ, Β., (2009). *Μελέτη σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων σε τέφρες λιγνιτών με επίδραση θειικού σιδήρου και ώρας*. Διπλωματική Διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Σιδερίδου, Ε.Δ., και Αχιλιάς Δ.Σ., και Μπικιάρης Δ.Ν., (2011). *Καύσιμα Λιπαντικά*. Εκδόσεις ΖΗΤΗ. Θεσσαλονίκη.

Στιβανάκης, Β., (2003). *Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης*. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Χημικών Μηχανικών. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Στρατάκης, Α., (2014). *Εκτίμηση της συμπεριφοράς τήξης των τεφρών των λιγνιτικών ατμοηλεκτρικών σταθμών της Βόρειας Ελλάδας με βάση την ορυκτολογική τους σύσταση*. Διδακτορική Διατριβή. Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τσιρίδης, Β., (2011). *Μελέτη τοξικότητας ιπτάμενης τέφρας*. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα

Χημικών Μηχανικών Α.Π.Θ.. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Τσικρίτζης, Λ., (2002). *Μελέτη της βιοσυσσωρευσης βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων σε φυτικούς οργανισμούς στη Δυτική Μακεδονία*. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Χημικών Μηχανικών Α.Π.Θ.. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Τύπου, Γ., (1999). *Επίδραση των βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων Cr, Ni, Co, Zn, Pb, Cu και Hg που απαντώνται στην ιπτάμενη τέφρα των λιγνιτών των Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου στα καλλιεργούμενα εδάφη της περιοχής*. Διπλωματική Εργασία. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Υψηλάντη, Ο., (2012). *Βαρέα μέταλλα σε υγρά απόβλητα. Η περίπτωση του υδραργύρου, του καδμίου και του μολύβδου*. Πτυχιακή Εργασία. Σχολή Περιβάλλοντος, Τμήμα Επιστημών της Θάλασσας. Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Φαλέγκας, Σ., (2014). *Διερεύνηση παραμέτρων που επιδρούν στη σύνθεση γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας*. Διπλωματική εργασία. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Φιλίππιδης, Α., και Κασώλη-Φουρναράκη, Α., και Γεωργακόπουλος, Α., (1997). *Ορυκτολογία, Κύρια Στοιχεία και Ιχνοστοιχεία Ιπτάμενων Τεφρών των ΑΗΣ του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Διημερίδα : Χρήση της Ιπτάμενης Τέφρας στις Κατασκευές*. (3-4/10/1997). Πρακτικά. (Τόμος Β, 159-168). Κοζάνη.

Φτίκος, Χ., Τσίμας, Σ., Μαρσέλος, Ν., Κάλος, Γ., Μπατζιάς, Φ., Ιορδάνης, Π., (1985). *Μελέτη των δυνατοτήτων αξιοποίησης των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών*.

Φυτιανός, Θ., και Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ., (2009). *Χημεία Περιβάλλοντος*. Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Alloway, B.J., (1995). *Heavy Metals in Soils*. Editions Blackie Academic and Professional. London.
- Baba, A., Kaya, A., (2004). *Leaching characteristics of solid wastes from thermal power plants of western Turkey and comparison of toxicity methodologies*. Journal of environmental Management 73, (199-207).
- Beliles, R.P., (1975). *Metals In L : Toxicology – The Basic Science of Poisons*. L.J. Casarett and J. Doull (eds.), Macmillan. (p. 454-502). New York.
- Coates, D., (1987). *The facts on file Dictionary of Geology and Geophysics*. Editions Facts on File Publications. New York.
- Davison, R.L., Natusch, D.F.S., Wallace, J.R., and Evans, Jr C.A., (1974). *Trace elements in fly ash dependence of concentration on particle size*. Environmental Science and Technology 8, (1107-1113).
- Demir, I., Hughes, R.E., and DeMaris, P.J., (2001). *Formation and use of coal combustion residues from three types power plants burning Illinois coals*. Fuel 80, 1659-1673.
- Dusing, D.C., Bishop, P.L., and Keener, T.C., (1992). *Effect of redox potential on leaching from stabilized / solidified waste materials*. J. Air Waste Manage. Assoc. 42, 56-62.
- Fällman, A.M., and Aurell, B., (1996). *Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes*. The Science of the Total Environment. 178. (71-84). Sweden.
- Fergusson, J.E., (1990). *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, Oxford, England, (p.614).
- Filippidis, A., Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A., (1992). *Mineralogical components from ashing at 600°C to 1000°C of the Ptolemais lignite, Greece*. 29th International Geological Congress. (24/08-03/09/1992). Trends in Mineralogy, 1. (295-300). Kyoto. Japan.
- Filippidis, A., Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A., Blondin, J., and Fernandez-Turiel, J.L., (1997). *The sulfocalsic coal fly ashes of Ptolemais (Macedonia, Greece) and Gardanne (Provence, France)*. Coal Fly Ash, European Sem. Marseilles. Proceedings. (pp. 149-158).
- Finkelman, R.B., (1981). *Modes of occurrence of trace elements in coal*. US Geol. Surv. Open-file Rep. 81-99, 312.
- Finkelman, R.B., (1994). *Modes of occurrence of potential hazardous elements in coal : level*

- of confidence. *Fuel Processing Technology*. 32. (p.21-34).
- Finkelman, R.B., (1995). *Modes of occurrence of environmentally sensitive trace elements in coal*. In : Swaine D.J. & Goodarzi F. (Eds) *Environmental aspects of trace elements in coal*. Kluwer. Netherlands. (p.313).
- Forstner, U., and Wittman, G.T., (1983). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2nd Edition. Springer. New York.
- Foscolos, A.E., Goodarzi, F, Koukouzas, C.N., Xatziyannis, G, (1989). *Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites*.
- Gamaletsos, P., Godelitsas, A., Dotsika, E., Tzamos, E., Göttlicher, J., and Filippidis, A., (2013). *Geological sources of As in the Environment of Greece : A Review. Threats of the quality of Groundwater Resources*. (pp 77-113).
- Georgakopoulos. A., Filippidis, A., and Kassoli-Fournaraki, A., (1994). *Morphology and trace element contents of the fly ash from Main and Northern lignite fields, Ptolemais, Greece*. *Fuel* 1994. Volume 73. Number 11. (1802-1804).
- Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Fernandez-Turiel J.L., Llorens, J.F., Kassoli-Fournaraki, A., Querol, X., and Lopez-Soler, A., (1995). *Trace element contents of the Lava xylite and Ptolemais lignite deposits, Macedonia County, Greece*. *Coal Science* 24. (163-166).
- Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Iordanidis, A., Fernandez-Turiel, J.L., Llorens, J.F., and Gimeno, D., (2002a). *Environmental important elements in fly ashes and their leachates of the power stations of Greece*. *Energy Sources*, 24 : 83-91.
- Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Fernandez-Turiel, J.L., Llorens, J.F., and Mousty, F., (2002b). *Leachability of major and trace elements of fly ash from Ptolemais power station. Northern Greece*. *Energy Sources* 24, 103-113.
- Gentzis, T., Goodarzi, F., Koukouzas, C.N., Foscolos, A.E., (1996). *Petrology, mineralogy and geochemistry of lignites from Crete, Greece*, *Int. J. Coal Geol.*
- Gentzis, T., Goodarzi, F., Foscolos, A.E., (1997). *Geochemistry and mineralogy of Greek lignites from the Ioannina basin*. *Energy Sources* 23.
- Goodarzi, F., (1987a). *Concentration of elements in lacustrine coals from Zone A Hat Creek Deposit No.1, British Columbia, Canada*. *Int. J. Coal Geol.*, 8.
- Goodarzi, F., (1987b). *Element concentrations in Canadian coals, 2. Byron Creek koliers*. British Columbia. *Fuel*, 66.
- Hansen, Y., Notten. P.J., and Petrie, J.G., (2002). *The environmental impact of ash management in coal-based power generation*. *Applied Geochemistry*.
- Holiday, R., Hodgson, D.R., Townsend, W.N., and Wood, J.W., (1958). *Plant growth on 'fly*

ash' *Nature*. v. 181, p. 1079-1080.

- Huggins, F.E., Shah, N., Zhao, J., and Huffman, G.P., (1993). *Nondestructive determination of trace element speciation in coal ash by XAFS spectrometry*. *Energy and Fuels*, v. 7, p. 482-489.
- ICRCL – Interdepartmental Committee for the Redevelopment of Contaminated Land, (2001). *Guidance Note 59/83*, 2nd ed.
- Iordanidis, A., Georgakopoulos, A., Filippidis, A., and Kassoli-Fournaraki, A., (2001). *A correlation study of trace elements in lignite and fly ash generated in a power station*, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 79(2), 133-141.
- Ivanov, I.D., and Licari, L., and Bertolloni, R., (2004). *Health and the Environment in the WHO European Region : Situation and Policy at the Beginning of the 21st Century*. (WHO: World Health Organization, <http://www.euro.who.int/en/home>).
- Iyer, R.S., and Scott, J.A., (2001). *Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry*. *Resources, Conservation and Recycling*.
- Iyer, R., (2002). *The surface chemistry of leaching coal fly ash*. *Journal of Hazardous Materials*. *Journal of Hazardous Materials*. (321-329).
- Kabata-Pendias, A., and Pendias, H., (1992). *Trace Elements in Solis and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida. USA.
- Kabata-Pendias, A., and Sadurski, W., (2004). *Trace elements and compounds in soil*. In : Merian E., Anke M., Ihnat M., Stoepppler M. *Elements and their compounds in the environment*. Wiley-VCH. Weinheim, 2nd edition., pp.79-99.
- Kabata-Pendias, A., and Mukherjee, A.B., (2007). *Trace elements from soil to human*. Springer, Berlin. (pp.550).
- Kazakis N., KANTIRANIS N., Kalaitzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei R., Vargemezis G., Tsourlos P., Zouboulis A., and Filippidis A., (2017). *Origin of hexa-valent chromium in ground waters: The example of Sarigkiol Basin, Northern Greece*. *Science of the Total Environment*, 593–594: 552–566.
- Kazakis N., Kantiranis N., Kalaitzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei R., Vargemezis G., Vogiatzis D., Zouboulis A., and Filippidis A., (2018). *Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece)*. *Environmental Pollution* 235 (2018) 632-641.
- Kolovos, N., Georgakopoulos, A., Filippidis, A., and Kavouridis, C., (2002). *Environmental Effects of Lignite and Intermediate Steriles Coexcavation in the Southern Lignite Field Mine of Ptolemais, Northern Greece*. *Energy Sources*, 24 : 561-573.

- Kosson, D.S., Van der Sloot, H.A., Sanchez, F., and Garrabrants, A.C., (2002). *An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials*. *Environmental Engineering Science* 19 (3). 159-204.
- Kostakis, G., (2009). *Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition*. *Journal of Hazardous Materials* 166. 953-961.
- Li, M.S., and Luo, Y.P., and Su, Z.Y., (2007). *Heavy metal concentration in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, South China*. *Environmental Pollution*. 147:168-175.
- Meij, R., Kooij, J., van der, Sluys, J.L.G., van der, Siepman, F.G.C, and Sloot, H.A., van der, (1983). *The emission of the fly ash and trace species from pulverized coal fired utility boilers*. Proc. VI World Cong. Air. Qual., part IV, 317-324.
- Meij, R., Kooij, J., van der, Sluys, J.L.G., van der, Siepman, F.G.C, and Sloot, H.A., van der, (1984). *Characteristics of emitted fly ash and trace elements from utility boilers fired with pulverized coal*. KEMA, Sci. Tech. Rep. 2(1), 1-8.
- Moreno, N., Querol, X., Andres, J.M., Stanton, K., Towler, M., Nugteren, H., Janssen-Jurkovicova, M., and Jones, R., (2005). *Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes*. *Fuel* 84, 1351-1363.
- Moutsatsou, A., Itskos, G., Vounatsos, P., Koukouzas, N., and Vasilatos, C., (2010). *Microstructural characterization of PM-Al and PM-Al/Si composites reinforced with lignite fly ash*. *Materials Science & Engineering*. Vol. 527. p. 4788-4795.
- Nieboer and Richardson, D.H.S., (1980). *The replacement of the nondescript term heavy metals by a biologically and chemically significant classification of metal ions*. *Environ. Pollut. Ser B*, 1:3-10.
- Nriagu, J.O., (1990). *Global metal pollution : poisoning the biosphere? Environment*, vol.32.
- Querol, X., Fernhndez – Turie, J.L., and Lopez – Soler, A., (1995). *Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station*. *Fuel* 74, 331-343.
- Sachanidis, Ch., Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Iordanidis, A., Kantiranis, A., (2000). *Environmental aspects of trace elements in Ptolemais – Amynteon lignites, Northern Greece*. *Environmental Pollution, Proceedings of the 5th International Conference, Thessaloniki*, 533-540.
- Sakorafa, V., Michailidis, K., Burragato, F., (1996). *Mineralogy , geochemistry and physical properties of fly ash from the Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern Greece*. *Fuel* 25.

Skordas, G, Grammelis, P., Kakaras, E., Karangelos, D., Anagnostakis, M., and Hinis, E., (2007). *Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses*. Fuel Processing Technology.

Swaine, D.J., (1982). *The importance of trace elements in Australian coals*. Ert Energy News J., 4(3), 18-22.

Swaine, D.J., and Goodarzi, F., (1995). *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. 221-262.

UNSCEAR: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources, effects and risks of ionizing radiation. (1988). Report to the General Assembly with Annexes, New York, 1988.

Vaajasaari, K., (2005). *Leaching and ecotoxicity tests as methods for classification and assessment of environmental hazard of solid wastes*. Ph.D. thesis, Tampere University of Technology, Tampere, Finland.

Vaagasaari, K., (2005). *Leaching and ecotoxicity tests as methods for classification and assessment of environmental hazard of solid wastes*. Ph.D. thesis, Tampere University of Melbourne, Australia.

Van der Sloot, H.A., (1991). *Systematic leaching behavior of trace elements from construction materials and waste materials*. In J.J.J.R. Goumans, H.A. van der Sloot and ThG. Aalbers (eds), "Waste Materials in Construction." Elsevier, Amsterdam, pp. 19-36.

Van der Sloot, H.A., (1996). *Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification*. Waste management 16 (1-3), 65-81.

Vassilev, S.V., and Vassileva, C.G., (1996). *Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations*. Fuel Processing Technology 47, 260-280.

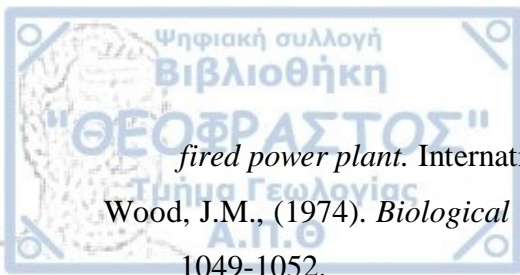
Vassilev, S.V., Menendez, R., Alvarez, D., Diaz-Somoano, M., and Martinez-Tarazona, M.R., (2003). *Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes*. Fuel 82, 1793-1811.

Vassilev, V., and Vassileva, C.G., (2007). *A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties and behavior*. Fuel 86, 1490-1512.

Volesky, B., (1990). *Biosorption of heavy metals*. CRC Press.

Walia, A., and Mehra, N.K., (1998). *A seasonal assessment of the impact of coal fly ash disposal on the river Yamuna, Delhi*. Water, Air and Soil Pollution.

Wang, D., and Sweigard, R.J., (1996). *Characterization of fly ash and bottom ash from a coal-*



fired power plant. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*. Fuel. Wood, J.M., (1974). *Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment*. *Science*, 183 : 1049-1052.

World Health Organization, (1998). *International Programme on chemical safety*. Environmental health criteria, 61.

Xu, M., Yan, R., Zheng, C., Qiao, Y., Han, J., and Sheng, C., (2003). *Status of trace element emission in a coal combustion process : a review*. *Fuel Processing Technology* 85, 215-237.

Zayed, A., Lytle, C.M., Qian, J.H., and Terry, N., (1998). *Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops*. *Planta*, 206 : 293-299.

Zubovic, P., (1996a). *Physicochemical properties of certain minor elements as controlling factors in their distribution in coal*. In *Coal Science* (ed. R. Gould), Am. Chem. Soc. Washington DC.

Zubovic P., (1996b)., *Minor element distribution in coal samples in the interior coal province*. In *Coal Science* (ed. R. Gould), Am. Chem. Soc., Washington DC.

Διαδικτυακές πηγές

Εγκέφαλος, Αρχεία Νευρολογίας και Ψυχιατρικής – Δημητριάδης, Ε.Α., Τοξικά βαρέα μέταλλα και η ειδική επίδρασή τους στα διάφορα είδη της άνοιας. (25/01/2019). Ανακτήθηκε από :

<http://www.encephalos.gr/full/45-3-03g.htm>

EPA – United States Environmental Protection Agency, TENORM : Coal Combustion Residuals. (22/09/2018). Ανακτήθηκε από :

<https://www.epa.gov/radiation/tenorm-coal-combustion-residuals>

Kentucky Geological Survey, University of Kentucky. (05/06/2018). Ανακτήθηκε από :

<http://www.uky.edu/KGS/coal/>

LENNTech – Water Treatment. (28/01/2019). Ανακτήθηκε από :

<https://www.lenntech.com/>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/hg.htm>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/se.htm>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/b.htm>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/mo.htm>

RMRC – Recycled Materials Resource Center. (20/08/2018). Ανακτήθηκε από :

<http://rmrc.wisc.edu/coal-fly-ash/>

Tsiridis, V., Samaras, P., Kungolos, A., Sakellaropoulos, G.P., 2005. Characterization of solid wastes by application of physicochemical and ecotoxicological analyses. (20/04/2019).

Ανακτήθηκε από :

http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045_tsiridis.pdf