

# ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΛΑΣΠΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΚΑΙ ΖΑΡΟΣΙΤΗ

**Κατσιώτη Μ., Λιότση Ε., Μπούρα Π., Κατσίρη Α.  
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

**KEY WORDS (ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ):** Sewage sludge, cement, jarosite / alunite, stabilisation / solidification, heavy metals, λάσπη, τσιμέντο, ζαροσίτη / αλουνίτη, σταθεροποίηση / στερεοποίηση, βαρέα μέταλλα,

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο βασικός στόχος αυτής της εργασίας είναι η διερεύνηση μιας εναλλακτικής χρήσης για τελική απόρριψη λάσπης, από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με την χρήση μίγματος λάσπης – τσιμέντου και ιζήματος ζαροσίτη / αλουνίτη (Z/A) για την δημιουργία νέων κατασκευαστικών υλικών. Το ίζημα του Z/A είναι απόρριμα υδρομεταλλουργικής κατεργασίας. Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν μίγματα λάσπης – τσιμέντου και Z/A και εφαρμόστηκε η διεργασία της σταθεροποίησης / στερεοποίησης. Ο έλεγχος της πορείας ενυδάτωσης έγινε με χημικές αναλύσεις, ορυκτολογικές αναλύσεις, μετρήσεις θερμικής ανάλυσης και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε δοκιμές αντοχής σε θλίψη στις 28 ημέρες. Επιπλέον, για να μελετηθεί η περιβαλλοντική συμβατότητα αυτών των νέων υλικών, έγιναν δοκιμές εκχύλισης βαρέων μετάλλων με την πρότυπη μέθοδο TCLP.

## ALTERNATIVE USES OF SEWAGE SLUDGE BY MEANS OF CEMENT AND JAROSITE

**Katsioti M., Liotsi E., Boura P., Katsiri A.  
National Technical University of Athens**

## ABSTRACT

The main objective of this work is to investigate a viable alternative for the final disposal of sewage sludge from urban wastewater treatment plants by its use as a mixture cement and jarosite / alunite (Z/A) precipitate in developing new construction materials. Z/A precipitate is a waste product of a new hydrometallurgical process. For this purpose, mixtures of sludge – cement – Z/A precipitate were prepared and were stabilized / solidified. X-Ray Diffraction (XRD) analysis as well as Thermogravimetry – Differential Thermal Analysis (TG-DTA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to determine the hydration products. The specimens were tested by determination of compressive strength in 28 days. Furthermore, in order to investigate the environmental

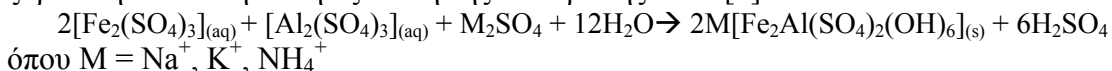
compatibility of these new materials, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) tests for heavy metals, substances with a great impact on the environment, were carried out.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση (Σ/Σ) είναι η διεργασία επεξεργασίας επικίνδυνων αποβλήτων, πριν την απόρριψή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ο κύριος λόγος που κάνει τη Σ/Σ τόσο ευρέως διαδεδομένη είναι το γεγονός ότι ακινητοποιεί και εγκλωβίζει επικίνδυνες ουσίες όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, που περιέχονται στα απόβλητα. Η διεργασία Σ/Σ περιλαμβάνει προσθήκη συνδετικών ή αδρανών τα οποία βοηθούν ώστε τα επικίνδυνα συστατικά του απόβλητου να παραμένουν στη λιγότερο κινητική ή τοξική τους μορφή, ελαττώνοντας δηλαδή την εκχυλιστικότητα των επικίνδυνων ουσιών. Τα συνδετικά υλικά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, οργανικά και ανόργανα, με το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο ανόργανο υλικό το τσιμέντο Portland [1].

Ο βασικός στόχος αυτής της εργασίας είναι η διερεύνηση μιας εναλλακτικής χρήσης για τελική απόρριψη λάσπης από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, με την χρήση μίγματος λάσπης – τσιμέντου - ζαροσίτη/αλουνίτη (Z/A) για την δημιουργία νέων κατασκευαστικών υλικών.

Ο Z/A παράγεται ως προϊόν μιας ολοκληρωμένης μεθόδου υδρομεταλλουργικής κατεργασίας ελληνικών νικελιούχων λατεριτών η οποία έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. και συνίσταται στην εκχύλιση σε σωρούς (heap leaching), με θειικό οξύ, λατεριτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο (<1%) σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και στην, εν συνέχεια, κατεργασία του προκύπτοντος μεταλλοφόρου διαλύματος. Από το μεταλλοφόρο αυτό διάλυμα εκχύλισης ανακτώνται νικέλιο και κοβάλτιο με οργανικούς διαλύτες και μετά ακολουθεί ηλεκτρόλυση των αντίστοιχων υδατικών διαλυμάτων. Πριν την ανάκτηση και το διαχωρισμό του νικελίου και κοβαλτίου με τους οργανικούς διαλύτες πρέπει από το μεταλλοφόρο διάλυμα να απομακρυνθούν ο σίδηρος και το αργίλιο. Αυτό γίνεται με την υδρολυτική καταβύθισή τους με τη μορφή ζαροσίτη το πρώτο και αλουνίτη το δεύτερο. Έτσι προκύπτει ένα μίγμα ζαροσίτη/αλουνίτη και η εξίσωση της αντίδρασης είναι [2]:



Η λάσπη αναμιγνύεται σε διάφορες αναλογίες με το Z/A το τσιμέντο και την άμμο. Οι παράμετροι κλειδιά της έρευνας αυτής είναι η εκχυλιστικότητα των βαρέων μετάλλων από τα επεξεργασμένα απόβλητα και η αντοχή σε θλίψη των επεξεργασμένων δειγμάτων λάσπης. Τα κριτήρια για την επίτευξη του στόχου είναι τα παρακάτω [3, 4]:

- Η αντοχή σε θλίψη των σταθεροποιημένων / στερεοποιημένων παραγώγων να υπερβαίνει την ελάχιστη απαιτούμενη τιμή των 350 kPa όπως αυτή καθορίζεται από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α (U.S.E.P.A.).
- Το pH του εκχυλίσματος των επεξεργασμένων σταθεροποιημένων / στερεοποιημένων παραγώγων να κυμαίνεται στην περιοχή χαμηλής διαλυτότητας των οξειδίων των μετάλλων (pH =7-9).
- Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων των σταθεροποιημένων / στερεοποιημένων παραγώγων να μην υπερβαίνει τα όρια της επικινδυνότητας για την ασφαλή απόρριψη αυτών στο περιβάλλον.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Μέθοδοι και υλικά

- Τύποι της λάσπης

Δύο τύποι λάσπης χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία: Η πρώτη λάσπη προέρχεται από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ) της Ψυττάλειας όπου περίπου 750.000 m<sup>3</sup> ανά ημέρα των δημοτικών υγρών αποβλήτων μαζί με τα βιομηχανικά απόβλητα, υποβάλλονται σε πρωτοβάθμια επεξεργασία. Στη συνέχεια, μέσω των αγωγών διάθεσης οδηγούνται σε ικανοποιητικό βάθος και διαχέονται στον αποδέκτη, το Σαρωνικό Κόλπο. Η δεύτερη λάσπη προέρχεται από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων και Βοθρολυμάτων της Μεταμόρφωσης όπου πραγματοποιείται πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία περίπου 8.000 m<sup>3</sup> βοθρολυμάτων ανά ημέρα και περίπου 13.000m<sup>3</sup> λυμάτων ανά ημέρα.

Και οι δύο λάσπες ξηράνθηκαν, μέχρι σταθερού βάρους, στους 105 °C και λειοτριβήθηκαν. Το περιεχόμενο της υγρασίας και το pH μετρήθηκαν σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους [5]. Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC) καθορίστηκε με τη μέθοδο τιτλοδότησης [6] και η συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα μετρήθηκε μέσω Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης Perkin Elmer 3300 [7]. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών φαίνονται στον Πίνακα 1.

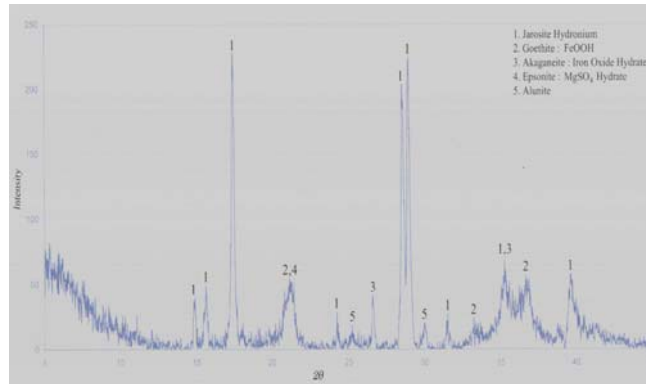
**ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Χαρακτηρισμός δείγματος λάσπης**

Παράμετροι	Ιλύς Ψυττάλειας	Ιλύς Μεταμόρφωσης
Υγρασία (%)	66.5	69.7
TOC (%)	30.0	10.0
PH	7.40	7.00
Βαρέα Μέταλλα (mg/g)*		
Cr	0.570	0.470
Cu	0.260	0.460
Fe	8.120	13.160
Ni	0.108	0.230
Pb	0.140	1.090
Zn	1.950	2.400

\*Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε mg ανά g δείγματος ξηρής λάσπης

- Τύποι τσιμέντου

Για την προετοιμασία των αναφερόμενων δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν τσιμέντα τύπου CEM I κατηγορίας αντοχών 42.5 N/mm<sup>2</sup> και CEM II B-P κατηγορίας αντοχών 42,5 N/mm<sup>2</sup>.



ΣΧΗΜΑ 1: Ανάλυση XRD του ιζήματος ζαροσίτη/αλουνίτη

- Ζαροσίτης/αλουνίτης

Πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση του ιζήματος Z/A και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2, ενώ στο Σχήμα 1 δίδονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του ιζήματος Z/A.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Χημική ανάλυση ιζήματος ζαροσίτη/αλουνίτη

ΟΞΕΙΔΙΑ	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	LOI	SO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (%)	1.20	18.55	39.66	0.46	0.04	20.00	17.34	1.36	0.05

- Κοκκομετρική ανάλυση

Ακολούθως έγινε κοκκομετρική ανάλυση για τις δύο λάσπες και το ιζήμα του Z/A. Στον Πίνακα 3 δίδονται τα αποτελέσματα της μέτρησης του % διερχόμενου ποσού για κάθε υλικό που εξετάζεται από πρότυπη σειρά κοσκίνων κατά DIN με συγκεκριμένες διαμέτρους οπών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Κοκκομετρική διαβάθμιση Z/A, λάσπη Μεταμόρφωσης & λάσπη Ψυττάλειας

Οπή κοσκίνου (μm)	Ζαροσίτης / Αλουνίτης (% διερχόμενο)	Λάσπη Μεταμόρφωσης (% διερχόμενο)	Λάσπη Ψυττάλειας (% διερχόμενο)
1	5,4	3,2	1,8
1,5	6,8	4,3	2,6
2	9,8	7,8	4,9
3	16,4	11,7	7,8
4	22,4	15,6	10,2
6	36,1	19,8	12,9
8	52,1	26,7	16,4
12	74,8	34,0	20,7
16	86,1	43,3	26,1
24	95,7	52,4	32,9
32	100	64,7	40,4
48	100	82,0	54,8
64	100	89,3	60,8
96	100	100	74,2
128	100	100	93,5
192	100	100	100

Από αυτόν τον πίνακα φαίνεται ότι η λάσπη της Μεταμόρφωσης είναι πιο λεπτόκοκκη σε σχέση με την λάσπη από την Ψυτάλεια με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται καλύτερη ομοιογένεια κατά την ανάμειξη υλικού που περιέχει λάσπη Μεταμόρφωσης με τσιμέντο και Ζ/Α.

## 2.2 Προετοιμασία των δειγμάτων

Κάθε παρτίδα τριών δοκιμών αποτελείται από 450g μίγματος τσιμέντου - λάσπης - Ζ/Α, 1350g άμμου και νερού. Η ποσότητα του νερού που προστέθηκε ποικίλει και αυτό εξαρτάται από τα στερεά του αποβλήτου. Τα δοκίμια ελέγχονται για τον καθορισμό της αντοχής σε θλίψη σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 196-1 [8]. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι με βάση τα αποτελέσματα προηγούμενης έρευνας [9], ο βέλτιστος συνδυασμός Ζ/Α, τσιμέντου, λάσπης είναι: 20% Ζ/Α με 30% τσιμέντο και 50% ξηρή λάσπη. Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια να εφαρμοσθεί η ίδια αναλογία και με υγρή λάσπη [10, 11]. Χρησιμοποιήθηκαν λογοί στερεών λάσπης/συνδετικού από 0,30/1 έως 1/1 [12]. Ο λόγος 1/1 παριστά το χαμηλότερο ποσοστό που θα ικανοποιούσε τις απαιτήσεις της ΕΡΑ, που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Ο λόγος 0.30/1 αντιπροσωπεύει ένα υψηλότερο επίπεδο της χρήσης του τσιμέντου και χρησιμοποιήθηκε για συγκριτικούς σκοπούς. Η σύσταση του κονιάματος τσιμέντου-Ζ/Α-λάσπης σε κάθε ένα από τα δείγματα που τελικά χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στους Πίνακες 4α για το τσιμέντο CEM-I & 4β για το τσιμέντο CEM-II.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4α: Σύσταση κονιαμάτων και αναλογίες συστατικών

Δείγματα	Τσιμέντο (g)	Άμμος (g)	Ζαροσίτης/αλουμίτης (g)	Νερό (ml)	Λάσπη (g)	Ξηρή λάσπη (g)	Στερεά λάσπης/Συνδετικό	Στερεά λάσπης/Τσιμέντο
ΨΞΤ <sub>I</sub>	225	1350	0	330	225	225	1/1	1/1
ΨΞΖΤ <sub>I</sub>	135	1350	90	400	225	225	1/1	1.70/1
ΜΞΤ <sub>I</sub>	225	1350	0	320	225	225	1/1	1/1
ΜΞΖΤ <sub>I</sub>	135	1350	90	350	225	225	1/1	1.70/1
ΨΥΤ <sub>I</sub>	225	1350	0	310	225	75.4	0.34/1	0.34/1
ΨΥΖΤ <sub>I</sub>	135	1350	90	345	225	75.4	0.34/1	0.56/1
ΜΥΤ <sub>I</sub>	225	1350	0	307	225	68.2	0.30/1	0.30/1
ΜΥΖΤ <sub>I</sub>	135	1350	90	345	225	68.2	0.30/1	0.51/1

Πίνακας 4β: Σύσταση κονιαμάτων και αναλογίες συστατικών

Δείγματα	Τσιμέντο (g)	Άμμος (g)	Ζαροσίτης/αλουμίτης (g)	Νερό (ml)	Λάσπη (g)	Ξηρή λάσπη (g)	Στερεά λάσπης/Συνδετικό	Στερεά λάσπης/Τσιμέντο
ΨΞΤ <sub>II</sub>	225	1350	0	325	225	225	1/1	1/1
ΨΞΖΤ <sub>II</sub>	135	1350	90	325	225	225	1/1	1.67/1
ΜΞΤ <sub>II</sub>	225	1350	0	325	225	225	1/1	1/1
ΜΞΖΤ <sub>II</sub>	135	1350	90	325	225	225	1/1	1.67/1
ΨΥΤ <sub>II</sub>	225	1350	0	150	225	75.4	0.34/1	0.34/1
ΨΥΖΤ <sub>II</sub>	135	1350	90	170	225	75.4	0.34/1	0.56/1
ΜΥΤ <sub>II</sub>	225	1350	0	120	225	75.4	0.34/1	0.34/1
ΜΥΖΤ <sub>II</sub>	135	1350	90	170	225	75.4	0.34/1	0.56/1

όπου: Ψ:Ψυττάλεια, Μ:Μεταμόρφωση, Ξ:Ξηρή, Υ:Υγρή, Ζ:Ζαροσίτης, Τ<sub>I</sub>:τσιμέντο CEM I κατηγορίας αντοχών 42.5 N/mm<sup>2</sup> και Τ<sub>II</sub>:τσιμέντο CEM II B-P, κατηγορίας αντοχών 42.5 N/mm<sup>2</sup>.

### 3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 3.1 Αντοχή σε θλίψη

Τα αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής σε θλίψη στις 28 ημέρες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής σε θλίψη (kPa)

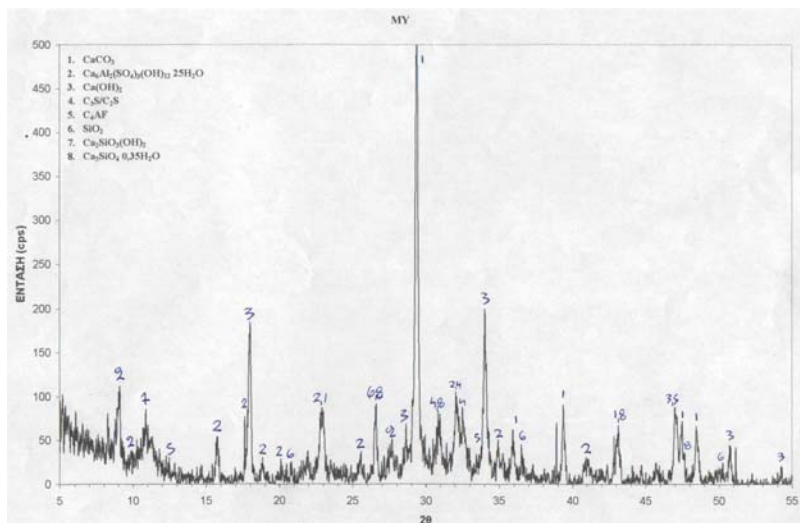
Δείγματα	Αντοχή σε θλίψη 28 ημέρες	Δείγματα	Αντοχή σε θλίψη 28 ημέρες
ΨΞΤ <sub>I</sub>	85.8	ΨΞΤ <sub>II</sub>	59.05
ΨΞΖΤ <sub>I</sub>	385.2	ΨΞΖΤ <sub>II</sub>	297.34
ΜΞΤ <sub>I</sub>	101.2	ΜΞΤ <sub>II</sub>	119.47
ΜΞΖΤ <sub>I</sub>	847.1	ΜΞΖΤ <sub>II</sub>	383.28
ΨΥΤ <sub>I</sub>	1421.4	ΨΥΤ <sub>II</sub>	920.32
ΨΥΖΤ <sub>I</sub>	916.0	ΨΥΖΤ <sub>II</sub>	770.49
ΜΥΤ <sub>I</sub>	2996.9	ΜΥΤ <sub>II</sub>	1425.67
ΜΥΖΤ <sub>I</sub>	2174.6	ΜΥΖΤ <sub>II</sub>	1198.52

Όπως φαίνεται, τα δείγματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε λάσπη από το ΚΕΛ Μεταμόρφωσης παρουσίασαν καλύτερες τιμές αντοχής σε θλίψη σε σχέση με τα αντίστοιχα στα οποία χρησιμοποιήθηκε λάσπη από το ΚΕΛ Ψυττάλειας. Η λάσπη του ΚΕΛ Μεταμόρφωσης είναι δευτεροβάθμια και έχει μικρότερο οργανικό φορτίο από την πρωτοβάθμια του ΚΕΛ Ψυττάλειας. Επιπλέον είναι πιο λεπτόκοκκη, γεγονός που βοηθάει την ανάπτυξη των αντοχών. Αξίζει να σημειωθεί ότι η υγρή λάσπη (χωρίς να έχει υποστεί ξήρανση) παρουσιάζει καλύτερες αντοχές από την ξηρή λάσπη και για αυτό το λόγο παρουσιάζονται κατωτέρω τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις θερμικής, ορυκτολογικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης μόνον για την υγρή λάσπη.

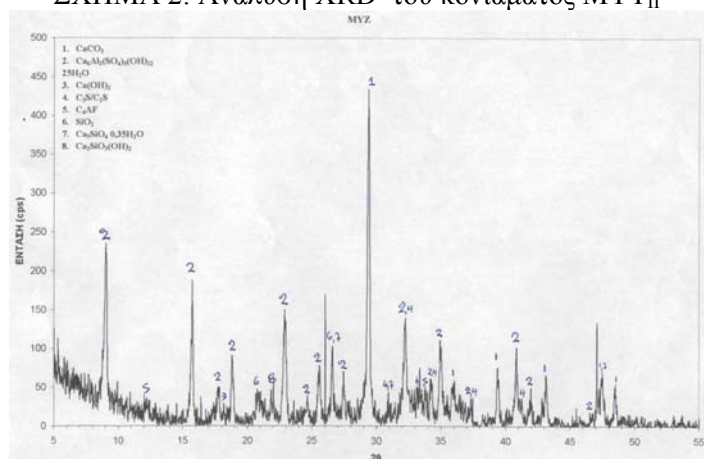
#### 3.2 Αποτελέσματα με ορυκτολογική ανάλυση (XRD)

Από τα δείγματα που πέρασαν την οριακή τιμή των 350 kPa παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με XRD των μιγμάτων υγρής λάσπης Μεταμόρφωσης - τσιμέντου (ΜΥΤ<sub>II</sub>) και υγρής λάσπης Μεταμόρφωσης - Ζ/Α - τσιμέντου (ΜΥΖΤ<sub>II</sub>). Αυτό έγινε διότι τα δείγματα αυτά λόγω του CEM II B-P που περιέχουν, είναι περισσότερο οικονομικά από τα αντίστοιχα δείγματα με CEM I, με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολα αξιοποιήσιμα ως δομικά υλικά.

Οι αναλύσεις με XRD δίδονται στα Σχήματα 2 και 3, έδειξαν ότι τα κονιάματα χωρίς την προσθήκη Ζ/Α περιείχαν «περισσότερο» Ca(OH)<sub>2</sub> και «λιγότερο» ετρινγκίτη απ' ό,τι τα κονιάματα με Ζ/Α. Η παρουσία του Ζ/Α ενισχύει τον σχηματισμό του ετρινγκίτη λόγω των επιπλέον θειικών του Ζ/Α. Ο ετρινγκίτης είναι το κύριο προϊόν ενυδάτωσης όταν χρησιμοποιείται το ίζημα Ζ/Α και δίδει τις υψηλές αντοχές σε θλίψη.



ΣΧΗΜΑ 2: Ανάλυση XRD του κονιάματος ΜΥΤ<sub>II</sub>

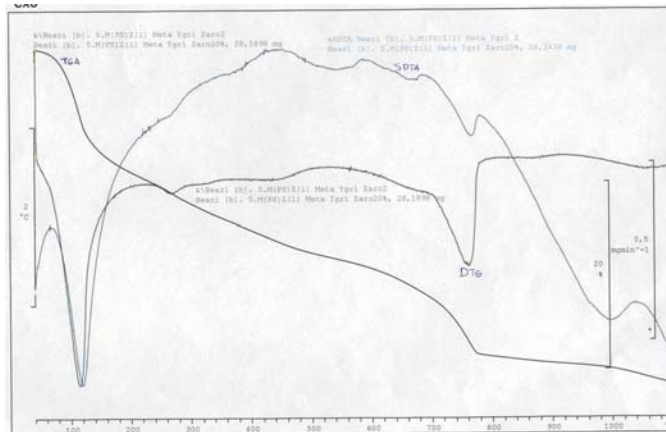


ΣΧΗΜΑ 3: Ανάλυση XRD του κονιάματος ΜΥΖΤ<sub>II</sub>

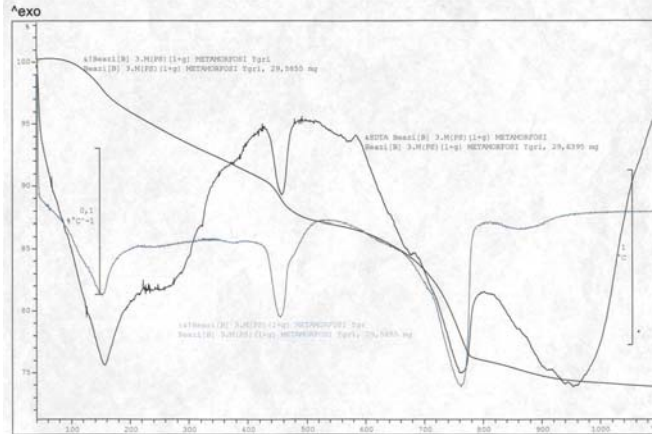
### 3.3 Μελέτη με θερμικές μεθόδους ανάλυσης

Χρησιμοποιήθηκε το TGA/SDTA 851 της METTLER TOLEDO του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Τα διαγράμματα εμφανίζονται στα Σχήματα 4 και 5 όπου δίνονται οι καμπύλες που αναφέρονται στην θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA), στην διαφορική θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (DTG) και στην ταυτόχρονη διαφορική θερμική ανάλυση (SDTA).



ΣΧΗΜΑ 4: Καμπύλες TG-DTG-SDTA για το κονίαμα ΜΥΖΤ<sub>II</sub>



ΣΧΗΜΑ 5: καμπύλες TG-DTG-SDTA για το κονίαμα ΜΥΖΤ<sub>II</sub>

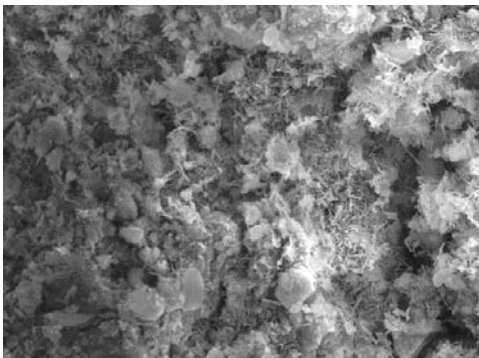
Από τη μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα:  
 Η πρώτη κορυφή είναι ενδόθερμης αντίδρασης οφείλεται στην απώλεια του απορροφούμενου νερού και παρουσιάζεται μετά τους 100°C.

• Μετά τους 450°C παρουσιάζεται η κορυφή που οφείλεται στην ενδόθερμη αντίδραση:  $\text{Ca(OH)}_2 \Rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$

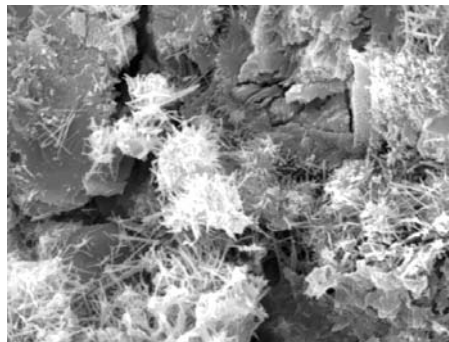
με την οποία υποδηλώνεται η παρουσία του  $\text{Ca(OH)}_2$ . Η κορυφή δεν παρατηρείται στο κονίαμα που περιέχει Ζ/Α παρά μόνο στο κονίαμα που έχει τσιμέντο, λόγω του ότι παρουσία Ζ/Α είναι ευκολότερος με την βοήθεια του  $\text{Ca(OH)}_2$  ο σχηματισμός του ετρινγκίτη.

♦ Στους 750°C έχουμε την ενδόθερμη αντίδραση του  $\text{CaCO}_3$ :  $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$  εξαιτίας της ενανθράκωσης, όπου παρατηρείται επίσης και μεταβολή βάρους.

### 3.4 Μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)



ΕΙΚΟΝΑ 1: Φωτογραφία SEM του κονιάματος ΜΥΖΤ<sub>II</sub>



ΕΙΚΟΝΑ 2: Φωτογραφία SEM του κονιάματος ΜΥΖΤ<sub>II</sub>



Η μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε λεπτομέρειες της δομής των παραγόμενων δοκιμίων σε τρισδιάστατη μορφή και οδήγησε σε επιβεβαίωση των παρατηρήσεων που προέκυψαν από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ. Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται οι πιο χαρακτηριστικές φωτογραφίες, που λήφθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-5600, εφοδιασμένο με τον OXFORD LINK ISIS 300 στοιχειακό μικροαναλυτή-φασματοφωτόμετρο ακτίνων Χ του εργαστηρίου Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου και Μικροανάλυσης του τμήματος Γεωλογίας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Αφορούν στα δείγματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε λάσπη από την Μεταμόρφωση σε υγρή μορφή με συνδετική ύλη τσιμέντο και μίγμα τσιμέντου και ζαροσίτη/αλουνίτη, δηλαδή τα MYT<sub>II</sub> και MYZT<sub>II</sub>. Στις παραπάνω Εικόνες 1 και 2, είναι πολύ χαρακτηριστική η εικόνα του θυσάνου του ετρινγκίτη. Διακρίνονται έντονα τα αναπτυσσόμενα φυλλίδια ετρινγκίτη γύρω από τον κρύσταλλο του Ca(OH)<sub>2</sub>. Ο ετρινγκίτης όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι το κύριο προϊόν της ενυδάτωσης του τσιμέντου στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν συνδετικό υλικό μίγμα τσιμέντου και Z/A.

### 3.5 Δοκιμές εκχύλισης

Έλεγχοι εκχύλισης εφαρμόστηκαν στις υγρές λάσπες Μεταμόρφωσης και Ψυττάλειας προκειμένου να εκτιμηθεί το ποσοστό των μετάλλων που συγκρατήθηκε από τα κονιάματα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 6α και 6β, με τιμές συγκέντρωσης των μετάλλων στο εκχύλισμα και τα ποσοστά συγκράτησης επί % στα κονιάματα.

Πίνακας 6.α: Αποτελέσματα από την εφαρμογή ελέγχου TCLP σε λάσπη Ψυττάλειας και σε κονιάματα με τσιμέντο, ζαροσίτη/αλουνίτη, λάσπη Ψυττάλειας

Δείγματα	Στερεά λάσπης %	Cu ppm	%	Fe ppm	%	Zn ppm	%	Ni ppm	%	Cr ppm	%	Pb ppm	%	pH
Ψ	100	1.20	0	8.30	0	3.60	0	1.13	0	1.05	0	0.40	0	7.40
ΨYT <sub>II</sub>	16.75	0.30	71	0.20	98	1.01	72	1.02	10	0.05	97	0.05	88	8.10
ΨYZT <sub>II</sub>	16.75	0.06	95	2.59	69	1.08	70	1.04	8	0.55	48	0.29	28	7.00

Πίνακας 6.β : Αποτελέσματα από την εφαρμογή ελέγχου TCLP σε λάσπη Μεταμόρφωσης και σε κονιάματα με τσιμέντο, ζαροσίτη/αλουνίτη, λάσπη Μεταμόρφωσης

Δείγματα	Στερεά λάσπης %	Cu ppm	%	Fe ppm	%	Zn ppm	%	Ni ppm	%	Cr ppm	%	Pb ppm	%	pH
M	100	2.43	0	9.40	0	4.20	0	2.22	0	0.73	0	0.30	0	7.40
MYT <sub>II</sub>	15.15	0.21	92	0.29	97	1.25	70	0.69	69	0.57	22	0.04	87	7.00
MYZT <sub>II</sub>	15.15	0.08	97	0.23	98	0.25	94	1.09	51	0.15	79	0.11	63	8.45

- Η δοκιμή εκχύλισης TCLP έδειξε υψηλά ποσοστά συγκράτησης των βαρέων μετάλλων στις φάσεις του τσιμέντου. Η συγκράτηση αυτή των μορίων των βαρέων μετάλλων στην πάστα του ενυδατωμένου τσιμέντου Πόρτλαντ είναι συνδυασμός περισσότερων της μίας χημικών διεργασιών.

Οι πιθανοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν ιοντική προσρόφηση στο C-S-H προϊόν ενυδάτωσης, ιοντική ενσωμάτωση στο κρυσταλλικό πλέγμα ορισμένων σωματιδίων του ενυδατωμένου τσιμέντου, όπως του ετρινγκίτη, και τέλος φυσική ρόφηση στους πόρους.

• Στα δείγματα MYT<sub>II</sub> και MYZT<sub>II</sub>, το διαφορετικό μέσο Σ/Σ φαίνεται ότι δίνει διαφορετικά ποσοστά μείωσης των μεταλλοκατιόντων στο εκχύλισμα. Η χρήση του συνδετικού Z/A - τσιμέντου προκαλεί μεγαλύτερη μείωση στη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων σε σχέση με τα αποτελέσματα που δίνει το δείγμα με χρήση τσιμέντου μόνο ως συνδετικό.

Τα καλύτερα αποτελέσματα με τη δοκιμή TCLP παρουσίασε το μίγμα με υγρή λάσπη Μεταμόρφωσης MYZT<sub>II</sub> που έδειξε ότι επήλθε αύξηση στη συγκράτηση των βαρέων μετάλλων κατά: 97% για το Cu, 98% για το Fe, 94% για το Zn, 51% για το Ni, 79% για το Cr και 63% για το Pb.

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κύρια συμπεράσματα είναι τα εξής:

1. Υπάρχει η δυνατότητα Στερεοποίησης/Σταθεροποίησης λάσπης από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων με τη χρήση τσιμέντου CEMII, καθώς και μίγματος τσιμέντου CEMII με ίζημα ζαροσίτη/αλουνίτη.
2. Η διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε μόνο τσιμέντο σε σχέση με αυτά στα οποία χρησιμοποιήθηκε μίγμα τσιμέντου ζαροσίτη/αλουνίτη, είναι στα προϊόντα ενυδάτωσης των φάσεων του τσιμέντου. Τα επιπλέον θειικά που προσφέρει ο ζαροσίτης/αλουνίτης οδηγούν στο σχηματισμό ετρινγκίτη που συμβάλλει στην ανάπτυξη αντοχών. Αντίθετα, στα δείγματα που περιείχαν μόνο τσιμέντο το κύριο προϊόν των αντιδράσεων ενυδάτωσης ήταν το υδροξείδιο του ασβεστίου. Το υδροξείδιο του ασβεστίου και ο ετρινγκίτης, που εμφανίζονται σαν τα κύρια προϊόντα της ενυδάτωσης του τσιμέντου, είναι χαρακτηριστικά των πρώιμων ηλικιών. Αυτό, σημαίνει ότι το οργανικό φορτίο της ίλυος δεν παρεμποδίζει την ενυδάτωση, την πήξη και την ανάπτυξη των αντοχών του τσιμέντου.
3. Επιτεύχθηκε η Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων της λάσπης με την κάτωθι σύνθεση κονιάματος: 50% υγρή λάσπη, 20% Z/A, 30% τσιμέντο CEMII. Για την σύνθεση αυτή οι δοκιμές εκχύλισης TCLP έδειξαν ότι επήλθε μείωση στην διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων για το κονίαμα MYZT<sub>II</sub> κατά 97% για τον Cu, 98% για τον Fe, 94% για τον Zn, 51% για το Ni, 79% για το Cr, και 63% για το Pb.
4. Η προτεινόμενη μέθοδος της Σταθεροποίησης/Στερεοποίησης οδηγεί σε πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά την εφαρμογή της για την παραγωγή φτηνών και περιβαλλοντικά φιλικών υλικών. Αυτή η ανάμειξη με τη λάσπη στην υγρή μορφή με το τσιμέντο μπορεί να δώσει ένα υλικό με σχετικά υψηλή αντοχή και χημική σταθερότητα, που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν βάσεις και υποστρώματα για δρόμους, αεροδρόμια, περιοχές στάθμευσης κ.λ.π.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Valls S., Vazquez E., (2002). «**Leaching properties of stabilized/solidified cement admixtures - sewage sludges systems**», Waste Management 22, pp. 37-45.
2. ΠΕΝΕΔ (1999) «**Βιομηχανική αξιοποίηση στερεών απορριμμάτων υδρομεταλλουργικής κατεργασίας ελληνικών λατεριτών**» Υπεύθυνη έργου: Σ. Αγατζίνη- Λεονάρδου.
3. U.S. Environmental Protection Agency, (1989) “**Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes: Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening and Field Activities.**” EPA/625/6-89/022, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.
4. Σαββίδης Χ.(1999) «**Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση Βαρέων Μετάλλων σε Στερεά Βιομηχανικά Απόβλητα**» Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π.
5. APHA – AWWA – WPCF. (1985) “**Standard methods for the examination of water and wastewater.**” American Public Health Association, Washington.
6. Kim H. Tan (1996) «**Soil sampling, preparation and analysis**» Marcel Dekker, inc. U.S.A.
7. Adams V.D. (1990). «**Water and wastewater examination manual**». Lewis Publishers, Michigan.
8. ΕΛΟΤ EN 196-1 (2000) «**Μέθοδοι δοκιμής τσιμέντου - προσδιορισμός των αντοχών**».
9. Κατσιώτη Μ., Δικαιάκος Α., Αγατζίνη – Λεονάρδου Σ. (2003). «Σταθεροποίηση / Στερεοποίηση βαρέων μετάλλων με χρήση τσιμέντου και ζαροσίτη / αλουμίτη». 4<sup>ο</sup> Διεθνές Συνέδριο Heleco '03. Τόμος Β, σελίδες 264-268
10. Λιότση Ε. (2004) «**Αξιοποίηση μίγματος τσιμέντου/ ζαροσίτη/ λάσπης βιολογικού καθαρισμού με διεργασία σταθεροποίησης/ στερεοποίησης.**» Διπλωματική εργασία Ε.Μ.Π.
11. Μπούρα.Π (2003) «**Σταθεροποίηση/στερεοποίηση ιλύος με χρήση τσιμέντου**» Μεταπτυχιακή εργασία Ε.Μ.Π.
12. P. Boura, M. Katsioti, P. Tsakiridis, A. Katsiri (2003). “Stabilization / Solidification of sewage sludge”, Pros. Int. Conf. **BIOSOLIDS 2003, Wastewater Sludge as a Resource** (eds Hallvard Ødegaard), Trondheim, Norway.

## 6. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν θερμά τον κ. Ν. Χειμώνα, μηχανικό της Ε.Υ.Δ.Α.Π., για την συνεργασία του στην λήψη των δειγμάτων λάσπης.