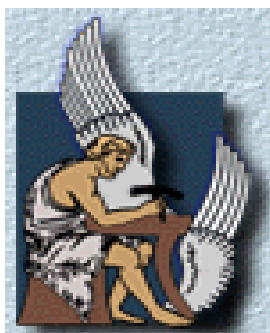


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Π.Μ.Σ. ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ:

*«Διερεύνηση μηχανισμών απομάκρυνσης Μη από υγρά
μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα»*

Γεώργιος Δ. Μπαζδάνης
Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Εξεταστική επιτροπή: Κομνίτσας Κ., Καθηγητής (Επιβλέπων)
Περδικάτσης Β., Καθηγητής
Αγιουτάντης Ζ., Καθηγητής

Χανιά,
Μάρτιος 2009

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	8
<i>ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ</i>	8
1.1 Εισαγωγή	8
1.2 Όξινη Απορροή Μεταλλείων	9
1.2.1 Μέθοδοι περιορισμού όξινης απορροής	9
1.2.2 Προληπτικές μέθοδοι	12
1.2.2.1 Διάθεση υγρών αποβλήτων σε ελεγχόμενες περιοχές	12
Τεχνική ταχείας ξήρανσης	13
Τεχνική διατήρησης υπερκειμένου υδατικού καλύμματος:	14
1.2.3 Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης	16
1.3 Διαπερατοί Ενεργοί Φραγμοί (ΔΕΦ)	17
1.3.1 Τεχνολογία ΔΕΦ	17
1.3.2 Σχεδιασμός φραγμού	20
1.3.2.1 Χαρακτηρισμός της περιοχής	21
1.3.2.2 Ρυθμός εξάντλησης των ενεργών υλικών	22
1.3.2.3 Τοποθεσία εγκατάστασης και διαστάσεις φραγμού	22
1.3.2.4 Χρονική διάρκεια ζωής	23
1.4 Αξιολόγηση ενεργών υλικών	24
1.4.1 Fe ⁰ (ZVI)	24
1.4.2 Ενεργοποιημένος Άνθρακας (activated carbon)	27
1.4.3 Ζεόλιθοι	27
1.4.4 Ασβεστόλιθος	29
1.4.5 Ερυθρά ιλύς	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	34
<i>ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ</i>	34
2.1 Γενικά	34
2.2 Απομάκρυνση του μαγγανίου	36
2.2.1 Οξειδωση του μαγγανίου	36
2.2.2 Παθητικές τεχνολογίες απομάκρυνσης μαγγανίου	38
2.3 Ρόφηση του μαγγανίου	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	46
<i>ΥΛΙΚΑ</i>	46
3.1 Δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες	46
3.1.1 Στοιχειακός σίδηρος	47
3.1.2 Φυσικός ζεόλιθος	47
3.1.3 Ενεργοποιημένος άνθρακας	47
3.2 Δοκιμές σε στήλες	47
3.2.1 Ασβεστόλιθος	47
3.2.2 Οργανικό υλικό	48
3.2.3 Ιπτάμενη τέφρα	50
3.2.4 Ερυθρά ιλύς	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	55
<i>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ</i>	55
4.1 Δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες.....	55
4.2 Δοκιμές εκχύλισης σε στήλες με καθοδική ροή διαλύματος.....	57
4.3 Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	62
<i>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ</i>	62
5.1 Αξιολόγηση ενεργών υλικών στα πειράματα σε κωνικές φιάλες.....	62
5.1.1 ZVI (Fe^0).....	62
5.1.2 Ενεργοποιημένος άνθρακας.....	70
5.1.3 Φυσικός ζεόλιθος.....	75
5.1.4 Συμπεράσματα	79
5.2 Αξιολόγηση ενεργών υλικών σε δοκιμές εκχύλισης σε στήλες με καθοδική ροή διαλύματος.....	80
5.3 Αξιολόγηση ενεργών υλικών σε ΔΕΦ	84
5.3.1 Τροφοδοσία με διάλυμα Mn συγκέντρωσης 100mg/L.....	84
5.3.2 Τροφοδοσία με διάλυμα Mn συγκέντρωσης 500mg/L.....	87
5.3.3 Τροφοδοσία με διάλυμα Mn συγκέντρωσης 100mg/L pH=3.....	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	93
<i>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</i>	93
6.1 Δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες.....	93
6.2 Δοκιμές εκχύλισης σε στήλες	93
6.3 Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί.....	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	95
<i>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ</i>	95
<i>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</i>	96
<i>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</i>	97

Στους γονείς μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και ερευνά πειραματικά την ικανότητα απορρόπησης διαλυμάτων Μη με χρήση της μεθόδου των διαπερατών ενεργών φραγμών. Ως ενεργά υλικά χρησιμοποιήθηκαν: α) ασβεστόλιθος, β) οργανικό υλικό (κατσικίσια κοπριά), γ) ερυθρά ιλύς (από την επεξεργασία βωξίτη για την παραγωγή αλούμινας με την μέθοδο Bayer), και δ) ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνίτη.

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Κ. Κομνίτσα για την επιλογή του θέματος, την συμπαράσταση και την γενικότερη καθοδήγησή του κατά τον σχεδιασμό και την εκτέλεση των πειραμάτων, την ανάλυση και αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και την συγγραφή του κειμένου. Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές κ. Ζ. Αγιουτάντη και κ. Β. Περδικάτση για την καθοδήγησή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα κα. Δ. Ζαχαράκη για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετώνται οι μηχανισμοί απομάκρυνσης Mn από προσομοιωμένα διαλύματα μεταλλουργικών διεργασιών και εκχυλισμάτων περιοχών διάθεσης αποβλήτων με χρήση της μεθόδου των διαπερατών ενεργών φραγμών (ΔΕΦ).

Στην πρώτη σειρά των πειραμάτων, που περιλαμβάνουν δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες υπό ανάδευση για τον προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων, χρησιμοποιήθηκαν στοιχειακός σίδηρος, ενεργός άνθρακας και φυσικός ζεόλιθος, υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στη μέθοδο των ΔΕΦ. Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακές στήλες τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ασβεστόλιθος, οργανικό υλικό(κατσικίσια κοπριά), ερυθρά ιλύς και ιπτάμενη τέφρα. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε 12 διαφορετικές στήλες μήκους 40 cm και εσωτερικής διαμέτρου 5 cm οι οποίες πληρώθηκαν με τα υλικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Στην δεύτερη σειρά των πειραμάτων, η τροφοδοσία των στηλών έγινε με ροή από πάνω προς τα κάτω με διαλύματα Mn συγκέντρωσης 100ppm. Η τρίτη και η τέταρτη σειρά των πειραμάτων περιελάμβαναν τροφοδοσία των στηλών με ροή από κάτω προς τα πάνω, μέσω περισταλτικών αντλιών, με διαλύματα Mn συγκέντρωσης 100 και 500ppm αντίστοιχα. Η παροχή που επιλέχθηκε στη τρίτη και τέταρτη σειρά πειραμάτων ήταν 75mL/h και αντιστοιχεί σε ταχύτητα υπογείου νερού 3ft/day. Η διάρκεια της κάθε σειράς πειραμάτων κυμάνθηκε από 45 έως και 70 ημέρες.

Κατά την διάρκεια των δοκιμών λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα δείγματα από την απορροή κάθε στήλης και πραγματοποιούνταν μετρήσεις pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής, αγωγιμότητας καθώς και συγκεντρώσεων Mn, Fe και θειικών.

Κάποια από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν παρουσίασαν αξιόλογη ικανότητα απορρόπησης των διαλυμάτων, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι με μερικές περιπτώσεις επιτεύχθηκε πλήρης απομάκρυνση του Mn.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Οι μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, παρότι παρέχουν τις πρώτες ύλες σε αναρίθμητες εφαρμογές στην σύγχρονη βιομηχανία, προκαλούν την παραγωγή χιλιάδων τόνων αποβλήτων.

Οι μεγαλύτερες ποσότητες των στερεών αποβλήτων που παράγονται από τις μεταλλευτικές, κυρίως, αλλά και τις μεταλλουργικές διεργασίες, χαρακτηρίζονται ως αδρανή. Τέτοια απόβλητα παράγονται:

- Σε διάφορα στάδια των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων και κυρίως κατά την προσπέλαση
- Με την χρήση εκρηκτικών υλών
- Κατά των διαχωρισμό των μεταλλευμάτων από τα στείρα
- Κατά τις λατομικές δραστηριότητες
- Κατά τα στάδια της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων (μεταλλουργικές σκωρίες)
- Κατά την μορφοποίηση των μετάλλων

Υπάρχουν όμως και κάποια μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα, τα οποία θεωρούνται ως επικίνδυνα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ραδιενεργά απόβλητα, απόβλητα που περιέχουν βαρέα μέταλλα, ο αμίαντος, σε αρκετές περιπτώσεις τα υπερκείμενα λιγνίτη, τα πτωχά μεταλλεύματα μικτών θειούχων, οι ιλύες και οι τέφρες καθώς και μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από διεργασίες καταβύθισης, εμπλουτισμού κ.α.

1.2 Όξινη Απορροή Μεταλλείων

Το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκαλείται από τα απόβλητα των μεταλλευτικών κυρίως διεργασιών είναι η όξινη απορροή μεταλλείων – O.A.M (Acid Mine Drainage, A.M.D). Η όξινη απορροή, δημιουργείται από την οξείδωση των θειούχων ενώσεων που περιέχονται στα στερεά απόβλητα, παραμένει ενεργή για πολλά χρόνια και προκαλεί ρύπανση σε εδάφη και υδατικά ρεύματα. Οι αντιδράσεις δημιουργίας της όξινης απορροής είναι αυτοκαταλυόμενες με αποτέλεσμα όταν αρχίζουν, είναι δύσκολο να ανασταλούν. Συνεπώς είναι εύκολο να προκληθεί σημαντική επιβάρυνση της υγείας ανθρώπων και ζώων διαμέσου διαφόρων οδών έκθεσης στα τοξικά συστατικά. Για τον λόγο αυτό, η διάθεση των αποβλήτων αυτών πρέπει να γίνεται σε περιοχές που εξασφαλίζουν τη φυσικοχημική σταθερότητα της δομής τους για μεγάλο χρονικό διάστημα (Komnitsas et al, 2007).

Οι μέθοδοι ελέγχου της OAM μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- Προληπτικές μέθοδοι, που στοχεύουν στην πρόληψη της δημιουργίας OAM.
- Μέθοδοι περιορισμού, που στοχεύουν στον περιορισμό της μετανάστευσης της OAM προς το περιβάλλον.
- Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης, που στοχεύουν στη συλλογή και επεξεργασία της OAM.

1.2.1 Μέθοδοι περιορισμού όξινης απορροής

Η εφαρμογή μεθόδων περιορισμού έχει ως πρωταρχικό στόχο τον περιορισμό της μετανάστευσης της OAM προς το περιβάλλον. Εάν αυτό δεν είναι πλήρως εφικτό, τότε επικεντρώνεται στην απομάκρυνση μέρους του φορτίου των βαρέων μετάλλων και των υπόλοιπων τοξικών συστατικών από τα όξινα διαλύματα. Σύμφωνα με αυτή τη λογική, ο «περιορισμός» αναφέρεται κυρίως στη μείωση του

τοξικού φορτίου των βαρέων μετάλλων των υγρών αποβλήτων και όχι στη μείωση του όγκου τους. Η δημιουργία στερεών καλυμμάτων εμποδίζει σε σημαντικό βαθμό τη διείσδυση νερού προς τα απόβλητα και, συνεπώς, προκαλεί μείωση του όγκου της όξινης απορροής που μπορεί να δημιουργηθεί και τελικά να μεταναστεύσει προς το περιβάλλον. Συμπερασματικά, η μέθοδος αυτή αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο περιορισμού της μετανάστευσης των παραγομένων υγρών αποβλήτων. Άλλες σημαντικές μέθοδοι περιορισμού είναι:

(α) Η ανάσχεση της ροής επιφανειακού και υπόγειου νερού προς τις περιοχές διάθεσης στερεών ενεργών αποβλήτων, με στόχο την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας οξείδωσής τους και δημιουργίας ΟΑΜ

Η ανάσχεση της ροής επιφανειακών νερών προς τις περιοχές που έχουν διατεθεί ενεργά στερεά απόβλητα συνήθως πραγματοποιείται με τεχνικές εκτροπής, οι οποίες περιλαμβάνουν κατασκευή τάφρων ή αναχωμάτων.

Επειδή οι διαδικασίες αυτές δεν είναι πάντοτε αποτελεσματικές, σε αρκετές περιπτώσεις προτιμάται η κάλυψη των αποβλήτων με υλικό εξαιρετικά χαμηλής διαπερατότητας (π.χ. γεωμεμβράνη). Εάν ο όγκος των αποβλήτων δεν είναι πολύ μεγάλος, τότε συνιστάται η μεταφορά και διάθεσή τους σε ελεγχόμενη περιοχή, η οποία περιλαμβάνει αδιαπέραστο πυθμένα και τοιχώματα με παράλληλη εφαρμογή ενός επιφανειακού καλύμματος.

Η ανάσχεση της ροής επιφανειακών και υπογείων νερών προς τα υπόγεια μεταλλευτικά έργα, τα οποία είτε είναι εγκαταλειμμένα είτε περιλαμβάνουν δραστηριότητες εξόρυξης μικτών θειούχων μεταλλευμάτων, πραγματοποιείται με κλείσιμο όλων των πιθανών διόδων. Οι κυριότερες δίοδοι είναι αυτές που δημιουργούνται κατά τις μεταλλευτικές εργασίες και περιλαμβάνουν στοές και πηγάδια αερισμού και μεταφοράς μεταλλευμάτων. Άλλη πιθανή δίοδος θεωρείται το δάπεδο των υπόγειων μεταλλευτικών έργων, στην περίπτωση κατά την οποία

αποτελείται από κατακερματισμένα πετρώματα. Το κλείσιμο των διόδων αυτών πραγματοποιείται είτε με σφράγισμά τους, είτε με πλήρωσή τους με κατάλληλα πληρωτικά υλικά (αδρανή υλικά, μίγμα τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας κλπ.).

Ανάσχεση της ροής των υπογείων υδάτων προς τα στερεά ενεργά απόβλητα, τα οποία έχουν αποτεθεί σε υπόγεια μεταλλευτικά έργα, μπορεί να πραγματοποιηθεί με την συνολική κάλυψη των αποβλήτων με άλλα αδρανή υλικά ή εδάφη μεγαλύτερης διαπερατότητας. Στην περίπτωση αυτή έχει αποδειχθεί ότι τα υπόγεια νερά θα κινηθούν επιλεκτικά περιμετρικά των αποβλήτων και δεν θα διεισδύσουν στη μάζα τους, με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα δημιουργίας ΟΑΜ.

(β) Η ανάσχεση της ροής υπόγειων ρυπασμένων υδάτων προς τον υδροφόρο ορίζοντα, με στόχο την αποφυγή της ρύπανσής του

Στην περίπτωση που η δημιουργία ΟΑΜ είναι αναπόφευκτη, η κίνηση των όξινων διαλυμάτων με υψηλά φορτία βαρέων μετάλλων προς τον υδροφόρο ορίζοντα είναι δυνατόν να αναχαιτισθεί, με την εκσκαφή υλικού υπερκείμενου του υδροφόρου ορίζοντα και την αντικατάστασή του με πορώδες υλικό. Το υλικό αυτό δρα ως στρώμα φραγμού και εμποδίζει τη μεταφορά τοξικών συστατικών προς τα υπόγεια νερά. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται αφενός μείωση της στάθμης των υπογείων νερών εντός της μάζας των αποβλήτων και αφετέρου βελτίωση της παραγόμενης όξινης απορροής. Η χρήση οργανικού υλικού ως στρώματος φραγμού αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματική, λόγω των αντιδράσεων αναγωγής των θειϊκών και της καταβύθισης θειούχων ενώσεων των μετάλλων εντός του οργανικού υλικού. Ως εναλλακτικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν βιομηχανικά ορυκτά με μεγάλη ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα, όπως π.χ. οι ζεόλιθοι, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να προσροφούν ιόντα βαρέων μετάλλων από διαλύματα με υψηλά φορτία ρύπων. Πορώδη ενεργά τοιχεία μπορούν να

κατασκευαστούν και για την προστασία επιφανειακών υδατικών πόρων από επικίνδυνα υγρά απόβλητα (Κορνίτσας, 2008).

1.2.2 Προληπτικές μέθοδοι

Η ΟΑΜ δημιουργείται ως αποτέλεσμα της συνδυασμένης αντίδρασης του νερού και του οξυγόνου με τα θειούχα μεταλλεύματα και απόβλητα και επιταχύνεται από τη βακτηριακή δράση. Σκοπός των μεθόδων πρόληψης είναι η εξάλειψη ή η δραστική μείωση του ρυθμού δημιουργίας όξινων εκχυλισμάτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την κατ' αρχήν ελεγχόμενη διάθεση των αποβλήτων σε κατάλληλες περιοχές και στη συνέχεια την απομόνωσή τους, ώστε να αποκλεισθεί η επαφή τους με το οξυγόνο ή/ και το νερό, παράγοντες οι οποίοι συντελούν στη διαλυτοποίηση των τοξικών συστατικών και στη μεταφορά τους στο περιβάλλον.

1.2.2.1 Διάθεση υγρών αποβλήτων σε ελεγχόμενες περιοχές

Η διάθεση των υγρών αποβλήτων υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας, σε ελεγχόμενες περιοχές οι οποίες περιλαμβάνουν αδιαπέραστα πλευρικά τοιχώματα και πυθμένα, όπως είναι τα φράγματα απόθεσης, θεωρείται ως μια από τις καταλληλότερες μεθόδους περιορισμού της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι ελεγχόμενες αυτές περιοχές, εκτός του ότι ελαχιστοποιούν την πιθανότητα δημιουργίας όξινης απορροής, εγκλωβίζουν και το νερό των πόρων, το οποίο συνήθως περιέχει υψηλά φορτία βαρέων μετάλλων.

Για τον περιορισμό της διαφυγής των παραγομένων εκχυλισμάτων, τα δάπεδα των ελεγχόμενων περιοχών πρέπει να κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτυγχάνονται βέλτιστες συνθήκες υγρασίας, συμπίεσης και ισοκατανομής των πιθανών διαρροών. Τα δάπεδα αυτά κατασκευάζονται συνήθως από εδαφικά ή συνθετικά υλικά, των οποίων η διαπερατότητα μειώνεται με την αύξηση του

επιβαλλόμενου φορτίου. Έτσι, επιτυγχάνεται αφενός μεν μείωση της ποσότητας των παραγόμενων εκχυλισμάτων, αφετέρου δε μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών στα εκχυλίσματα λόγω αραίωσης.

Τα συνθετικά δάπεδα, τα οποία κατασκευάζονται από πολυαιθυλένιο χαμηλής ή υψηλής πυκνότητας, χρησιμοποιούνται ευρύτερα, κυρίως επειδή χαρακτηρίζονται από χαμηλή διαπερατότητα, θεωρείται πάντως, ότι και αυτά τα δάπεδα έχουν πεπερασμένη διαπερατότητα, η οποία οφείλεται κυρίως σε δημιουργούμενες μικροσκοπικές οπές και σε ατέλειες εξαιτίας της συρραφής των επιμέρους τμημάτων τους κατά τη διάρκεια της τοποθέτησης. Βέλτιστη συμπεριφορά επιτυγχάνεται όταν ένα συνθετικό δάπεδο τοποθετηθεί επί ενός αργιλικού στρώματος. Στην περίπτωση αυτή, οι συνέπειες πιθανών διαρροών ελαχιστοποιούνται σε μεγάλο βαθμό. Η διάθεση των υγρών αποβλήτων σε ελεγχόμενες περιοχές πραγματοποιείται με τις παρακάτω τεχνικές:

Τεχνική ταχείας ξήρανσης

Η τεχνική της ταχείας ξήρανσης των αποβλήτων περιλαμβάνει συστηματική περιμετρική διάθεσή τους, υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας σε στερεά, σε λεπτά στρώματα εντός μιας περιοχής διάθεσης, η οποία παρουσιάζει κλίση προς το κέντρο της. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται γρήγορη απομάκρυνση του επιφανειακού νερού, λόγω αποστράγγισης και εξάτμισης και, συνεπώς, ταχεία ξήρανση των προκυπτόντων στρωμάτων των στερεών αποβλήτων. Αυτός ο τρόπος διάθεσης εξασφαλίζει άριστο διαχωρισμό μεταξύ των στερεών και υγρών φάσεων του αποτιθέμενου πολφού. Το σύστημα διάθεσης του πολφού περιστρέφεται περιμετρικά σε τακτά χρονικά διαστήματα, έτσι ώστε τα στερεά να μπορούν να καθιζάνουν και να συμπυκνωθούν και επιπλέον, εάν οι κλιματικές συνθήκες το επιτρέπουν, να ξηραθούν με τη βοήθεια του αέρα.

Η τεχνική αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φράγματος ξηρών και συμπυκνωμένων αποβλήτων, τα οποία με την πάροδο του χρόνου πακτώνονται με συνέπεια να μειώνεται σημαντικά η διαπερατότητά τους. Συνεπώς, μειώνεται δραστικά η πιθανότητα παραγωγής εκχυλισμάτων και ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής διάθεσης προϋποθέτει τη δημιουργία ενός αδιαπέραστου δαπέδου στην ελεγχόμενη περιοχή και συστημάτων συλλογής της περίσσειας του νερού και των τυχόν παραγομένων εκχυλισμάτων. Η απομάκρυνση της περίσσειας του νερού ελαχιστοποιεί το μελλοντικό κίνδυνο διαρροών και αστοχίας των πλευρικών τοιχωμάτων της ελεγχόμενης περιοχής, ενώ η απομάκρυνση των εκχυλισμάτων ελαχιστοποιεί την πιθανότητα ρύπανσης των υπογείων υδάτων. Τέλος, η συμπύκνωση και ξήρανση των στερεών αποβλήτων που επιτυγχάνεται επιτρέπει, μετά το τέλος της λειτουργίας της ελεγχόμενης περιοχής διάθεσης την αποκατάστασή της, συνήθως με την δημιουργία εδαφικού φυτοκαλύμματος (Κομνίτσας, 2008).

Τεχνική διατήρησης υπερκείμενου υδατικού καλύμματος:

Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει διάθεση των υγρών αποβλήτων υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας σε κατάλληλες περιοχές, οι οποίες ονομάζονται λίμνες τελμάτων. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται η καθίζηση των στερεών με τη βαρύτητα, ενώ παράλληλα διατηρείται πάντοτε ένα στρώμα νερού υπεράνω του στρώματος των στερεών αποβλήτων. Αυτός ο τρόπος διάθεσης εμποδίζει την μεταφορά οξυγόνου στα στερεά απόβλητα, υπό την προϋπόθεση ότι το στρώμα του νερού έχει επαρκές ύψος και, συνεπώς, επιβραδύνει σημαντικά τις διαδικασίες οξείδωσής τους.

Κατά την εφαρμογή της τεχνικής αυτής πρέπει όμως να λαμβάνονται όλα τα κατάλληλα προληπτικά μέτρα, όπως στεγανοποίηση των τοιχωμάτων και του

πυθμένα των περιοχών διάθεσης, ώστε το υπερκείμενο νερό, το οποίο στις περισσότερες περιπτώσεις χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα τοξικών συστατικών, να μην διαφεύγει προς το περιβάλλον.

Κατά την κατασκευή αυτών των περιοχών διάθεσης πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη ένας κατάλληλος συντελεστής ασφαλείας, ώστε να αποφεύγονται υπερχειλίσσεις οι οποίες μπορεί να προκληθούν μετά από εκτεταμένες πλημμύρες και αστοχίες των τοιχωμάτων λόγω της επιβολής μεγάλων φορτίων ή άλλων αστάθμητων παραγόντων (π.χ σεισμοί). Ο κακός σχεδιασμός τέτοιων περιοχών διάθεσης μπορεί να προκαλέσει ανεπανόρθωτες περιβαλλοντικές καταστροφές. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι, εξαιτίας μη ορθού σχεδιασμού στις 25 Απριλίου 1988 προκλήθηκε κατάρρευση των πλευρικών τοιχωμάτων ενός φράγματος απόθεσης στερεών αποβλήτων στη Νότια Ισπανία. Το συμβάν αυτό είχε ως αποτέλεσμα την βίαιη διαρροή 2 εκατ. κυβικών μέτρων αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών συστατικών (Pb, Zn, As, Cu και Co) προς την κοιλάδα του ποταμού Guadiamar. Ολόκληρη η κοιλάδα, σε μήκος 40 km, καλύφθηκε από ένα στρώμα ιλύος πάχους 3 έως 30cm, με αποτέλεσμα να προκληθεί τεράστια περιβαλλοντική καταστροφή (Κομνίτσας, 2008).

Στην περίπτωση κατά την οποία τα απόβλητα περιέχουν εξαιρετικά υψηλό ποσοστό ενεργών θειούχων ενώσεων, μπορεί εναλλακτικά να χρησιμοποιηθεί η παρακάτω τεχνική, η οποία περιλαμβάνει απομάκρυνση των ενεργών θειούχων ενώσεων με δευτερογενή επίπλευση και δημιουργία:

(α) Ενός συμπυκνώματος με μικρό όγκο και υψηλή συγκέντρωση σε S, το οποίο μπορεί είτε να διατεθεί υπό ελεγχόμενες συνθήκες, είτε να ανακυκλωθεί σε κάμινο τήξης,

(β) Δευτερογενών υγρών αποβλήτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε S και θειούχες ενώσεις, τα οποία διαχειρίζονται εύκολα.

Εάν η εφαρμογή της τεχνικής αυτής είναι δύσκολη ή πολύ ακριβή, τότε συνιστάται η απομόνωση των στερεών αποβλήτων με ένα αδιαπέραστο κάλυμμα, το οποίο εμποδίζει την οξείδωσή τους και την παραγωγή όξινων εκχυλισμάτων.

1.2.3 Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης

Η εφαρμογή διορθωτικών μεθόδων επέμβασης αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αντιμετώπισης των επιπτώσεων της ΟΑΜ και στοχεύει στη συλλογή και επεξεργασία των παραγομένων υγρών αποβλήτων. Η επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με χρήση ενεργών συστημάτων, τα οποία περιλαμβάνουν συνεχή χημική επεξεργασία, είτε με χρήση παθητικών συστημάτων (π.χ. τεχνητοί υγρότοποι), τα οποία, εάν σχεδιαστούν σωστά, λειτουργούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς να απαιτείται ουσιαστικός έλεγχος.

Η χημική επεξεργασία θεωρείται ως μια ασφαλής βραχυπρόθεσμη, αλλά όχι μακροπρόθεσμη, μέθοδος περιβαλλοντικής προστασίας, ειδικά όταν εφαρμόζεται σε εγκαταλελειμμένα μεταλλεία, τα οποία εξακολουθούν να παράγουν όξινη απορροή για μεγάλες χρονικές περιόδους μετά το πέρας των εργασιών. Σε τέτοιες περιπτώσεις εκτιμάται, ότι η εφαρμογή παθητικών συστημάτων αποδίδει ικανοποιητικότερα αποτελέσματα.

Στην περίπτωση κατά την οποία η απορροή είναι επιφανειακή, η συλλογή της γίνεται συνήθως με κατασκευή αναχωμάτων και τάφρων. Η συλλογή των ρυπασμένων υπογείων νερών απαιτεί την εγκατάσταση ενός προσεκτικά σχεδιασμένου συστήματος, το οποίο θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη την κατεύθυνση ροής των υπογείων νερών, την τοπογραφία και υδρογεωλογία της περιοχής και τα χαρακτηριστικά των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Ένα τέτοιο σύστημα συνήθως προϋποθέτει την εγκατάσταση αντλιών για την άντληση των ρυπασμένων υδάτων, με παράλληλη εφαρμογή μέτρων προστασίας του

υδροφόρου ορίζοντα (π.χ. με απομόνωσή του, η οποία επιτυγχάνεται με διοχέτευση στα υπερκείμενα υδατοδιαπερατά στρώματα πολφού τσιμέντου, ιπτάμενης τέφρας ή άλλων υλικών με ποζολανικές ιδιότητες).

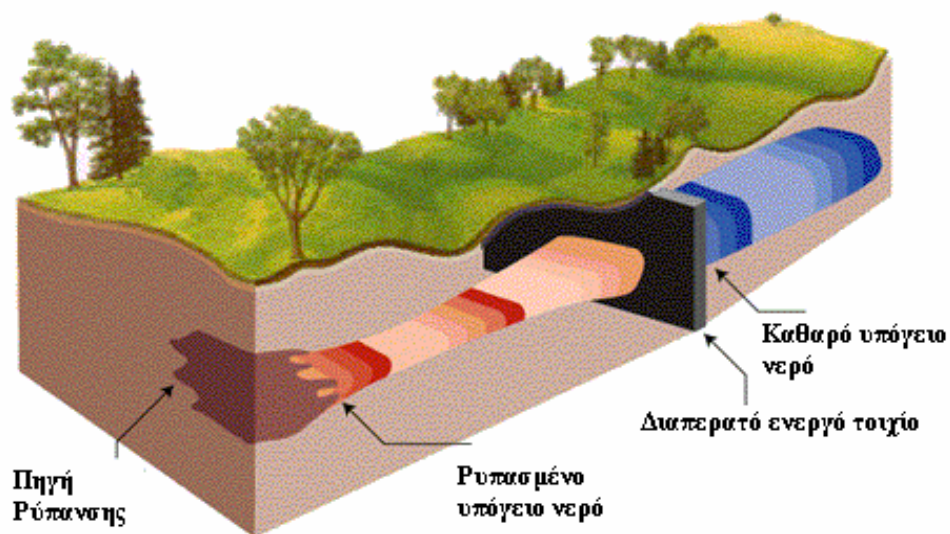
1.3 Διαπερατοί Ενεργοί Φραγμοί (ΔΕΦ)

1.3.1 Τεχνολογία ΔΕΦ

Μια εναλλακτική τεχνική χαμηλού κόστους επεξεργασίας όξινων διαλυμάτων τα οποία παράγονται σε περιοχές διάθεσης μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων περιλαμβάνει την εγκατάσταση μόνιμων, ημι-μόνιμων ή αντικαταστάσιμων διαπερατών ενεργών φραγμών.

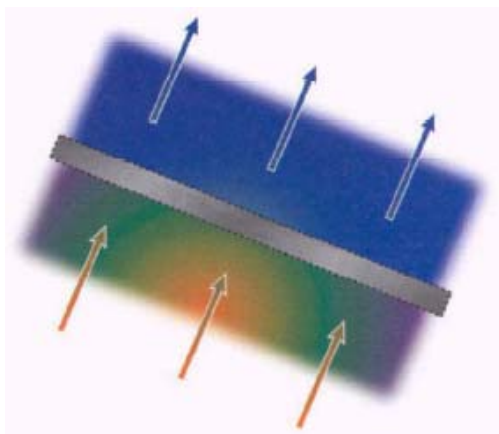
Ένας διαπερατός ενεργός φραγμός περιλαμβάνει μια ζώνη επεξεργασίας, η οποία κατασκευάζεται και τοποθετείται στο υπέδαφος, με στόχο τον καθαρισμό εκχυλισμάτων και ρυπασμένων υδάτων όταν διέρχονται ή ωθούνται να διέλθουν μέσα από αυτή (Komnitsas et al, 2006).

Οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί πρέπει να έχουν ελάχιστη επίδραση στον ρυθμό ροής του ρυπασμένου ύδατος και αυτό επιτυγχάνεται με την κατασκευή μιας διαπερατής ενεργής ζώνης ή ενός διαπερατού ενεργού “κελιού” το οποίο περιβάλλεται από χαμηλής διαπερατότητας φραγμούς με στόχο την ώθηση των ρυπαντών προς την ενεργή ζώνη επεξεργασίας. Είναι παθητικά συστήματα επεξεργασίας τα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την διαχείριση της επικινδυνότητας ακόμη και σε ακραίες καταστάσεις ρύπανσης. Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται σχηματικά η λειτουργία ενός διαπερατού ενεργού φραγμού (Bartzas et al, 2006; Komnitsas et al, 2007).

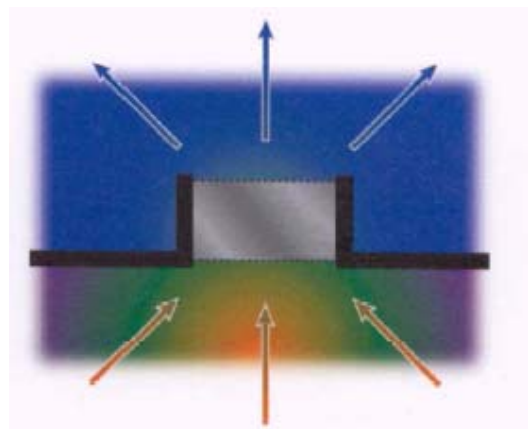


Σχήμα 1.1 : Σχηματική παράσταση λειτουργίας διαπερατού ενεργού φραγμού

Υπάρχουν διάφορα συστήματα διαπερατών ενεργών φραγμών ανάλογα με τον τρόπο λειτουργία τους, τα κυριότερα όμως είναι τα συστήματα συνεχούς διαπερατού φραγμού (Σχήμα 1.2) και χοάνης – πύλης, που μπορεί να περιλαμβάνουν και περισσότερες από μια πύλες (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.2: Σύστημα συνεχούς διαπερατού φραγμού



Σχήμα 1.3: Σύστημα χοάνης – πύλης

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των ΔΕΦ έναντι των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας όξινων εκχυλισμάτων είναι (Thiruvengkatachari et al, 2007):

- 1) Μηχανικά απλή, οικονομική και αποδοτική εφαρμογή

- 2) Ελάχιστο κόστος συντήρησης (χωρίς κατανάλωση ενέργειας ή άλλες λειτουργικές δαπάνες)
- 3) Μακροχρόνια επεξεργασία
- 4) Δεν παράγονται τοξικά τελικά προϊόντα ή προϊόντα που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία
- 5) Μπορεί να συνδυαστεί με άλλες μεθόδους και τεχνολογίες απορρύπανσης
- 6) Δεν προκαλούνται απώλειες νερού κατά την εφαρμογή της

Ανάλογα με τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται ενεργοποιούνται διάφοροι γεωχημικοί μηχανισμοί οι οποίοι συμβάλλουν στον καθαρισμό των εκχυλισμάτων και των ρυπασμένων υδάτων. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι η διάβρωση του σιδήρου, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, η ρόφηση (όταν τα πληρωτικά υλικά είναι ενεργός άνθρακας, ζεόλιθοι ή τροποποιημένες άργιλοι) και η καταβύθιση. Οι φάσεις που καταβυθίζονται πληρώνουν σταδιακά τους πόρους του συστήματος μειώνοντας έτσι την αντιδραστικότητα των ενεργών υλικών, την διαπερατότητα του μέσου και τελικά την ενεργή διάρκεια ζωής των συστημάτων αυτών.

Το πρώτο σύστημα επιτρέπει σε αρκετές περιπτώσεις αποτελεσματικότερο εγκλωβισμό των ρυπαντών. Στην περίπτωση κατά την οποία η ροή του υπογείου ύδατος είναι ετερογενής, το σύστημα χοάνης – πύλης μπορεί να εγκατασταθεί σε περισσότερο διαπερατές περιοχές.

Οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο όταν θεωρούνται ως η βέλτιστη τεχνολογία ως προς τους συγκεκριμένους ρυπαντές. Ο σχεδιασμός, η λειτουργία, η παρακολούθηση και η αντικατάστασή τους θα πρέπει να γίνονται με βάση συγκεκριμένες προδιαγραφές. Ο προσδιορισμός των διαστάσεων προκύπτει με βάση εργαστηριακές δοκιμές λαμβάνοντας υπόψη διάφορα τοπικά χαρακτηριστικά και περιορισμούς. Το βέλτιστο πάχος

υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής για την απομάκρυνση όλων των περιεχομένων ρυπαντών. Η γνώση της διεύθυνσης ροής του υπογείου ύδατος όπως επίσης και των γεωτεχνικών χαρακτηριστικών στην περιοχή εγκατάστασης θεωρείται απαραίτητη. Η ιδανική διεύθυνση είναι η κάθετη, ενώ θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη αβεβαιότητες λόγω διαφορετικών τοπικών ροών και εποχικών αλλαγών της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα.

Το κόστος κατασκευής εκτιμάται με βάση το απαιτούμενο πάχος του διαπερατού ενεργού φραγμού (ως συνάρτηση της ταχύτητας του υπογείου ύδατος και του απαιτούμενου χρόνου παραμονής), τις διαστάσεις του ρυπασμένου υδροφόρου ορίζοντα, τα γεωτεχνικά χαρακτηριστικά της περιοχής, το κόστος των αντιδρώντων υλικών και την μέθοδο κατασκευής.



Σχήμα 1.4: Βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου ΔΕΦ (EnviroMetal Technologies Inc, <http://www.eti.ca/>)

1.3.2 Σχεδιασμός φραγμού

Για τον σωστό σχεδιασμό ενός συστήματος διαπερατού ενεργού φραγμού θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη συγκεκριμένες παράμετροι και να ακολουθούνται συγκεκριμένα βήματα που αφορούν στον προσδιορισμό (Gavaskar, 1999):

- της καταλληλότητας της περιοχής
- του ρυθμού εξάντλησης των ενεργών υλικών ή του χρόνου ημιζωής των ρυπαντών

- της μεθόδου κατασκευής, της τοποθεσίας και των διαστάσεων του ΔΕΦ
- της στρατηγικής παρακολούθησης του ΔΕΦ μετά την εγκατάστασή του
- του συνολικού κόστους

1.3.2.1 Χαρακτηρισμός της περιοχής

Η καταλληλότητα της περιοχής και εάν σε αυτή είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί η παθητική μέθοδος επεξεργασίας του υπόγειου νερού με χρήση ΔΕΦ εξαρτάται κυρίως από :

- το είδος των ρυπαντών. Το ερώτημα που τίθεται είναι εάν τα ενεργά υλικά που θα χρησιμοποιηθούν είναι κατάλληλα για την απομάκρυνση των ρυπαντών.
- την διασπορά και την κατανομή των ρυπαντών. Ο ακριβής καθορισμός της κατανομής των ρυπαντών είναι σημαντικός διότι επηρεάζει τις διαστάσεις του φραγμού και συνεπώς το συνολικό κόστος της εγκατάστασης.
- την ταχύτητα του υπόγειου νερού. Μεγάλες ταχύτητες υπόγειου νερού απαιτούν την εγκατάσταση φραγμού μεγαλύτερου πάχους (μεγαλύτερο κόστος) ώστε να διασφαλιστεί ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής του ρυπασμένου νερού στο φραγμό για να αντιδράσει με το ενεργό υλικό. Από την άλλη, μικρές ταχύτητες του νερού ή και μηδενικές ταχύτητες (στάσιμα νερά), μπορούν να έχουν ως αποτέλεσμα να μην έρθουν σε επαφή οι ρυπαντές με τον φραγμό και συνεπώς με το ενεργό υλικό.
- τη γνώση της διεύθυνσης ροής του υπόγειου νερού, όπως επίσης και των γεωτεχνικών χαρακτηριστικών της περιοχής. Η ιδανική περίπτωση όσον αφορά στη γωνία που σχηματίζει η ροή του νερού με το φραγμό είναι 90° . Σε αυτή την περίπτωση όλο το ρυπασμένο νερό διέρχεται από το φραγμό και επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη δέσμευση των ρυπαντών. Επομένως είναι σημαντικός ο καθορισμός της διεύθυνσης της ροής λαμβάνοντας υπόψη αβεβαιότητες λόγω διαφορετικών τοπικών ροών και εποχικών αλλαγών της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα.

1.3.2.2 Ρυθμός εξάντλησης των ενεργών υλικών

Ο ρυθμός εξάντλησης των ενεργών υλικών ή αντίστοιχα ο χρόνος ημιζωής των ρυπαντών, είναι παράγοντες που καθορίζουν το πάχος του ενεργού φραγμού και τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής των ρυπαντών στο φραγμό. Εξάγονται επίσης στοιχεία για τον χρόνο ζωής της συνολικής κατασκευής και συνεπώς για τον χρόνο αντικατάστασης του εξαντληθέντος ενεργού υλικού.

1.3.2.3 Τοποθεσία εγκατάστασης και διαστάσεις φραγμού

Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές ενεργητικές μεθόδους άντλησης και επεξεργασίας του ρυπασμένου υπόγειου νερού, οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί είναι περισσότερο μόνιμες κατασκευές. Από τη στιγμή που θα τοποθετηθούν στο έδαφος, είναι πολύ δύσκολη η μετακίνηση και η επανατοποθέτησή τους σε άλλο σημείο. Η ακριβής γνώση των γεωλογικών χαρακτηριστικών της περιοχής, του υδροφόρου ορίζοντα και των ρυπαντών θα εξασφαλίσει την σωστή τοποθέτηση και εγκατάστασή τους (βάθος, διαστάσεις, τύπος φραγμού, ενεργό υλικό), ώστε να διασφαλιστεί η αποτελεσματικότητά τους. Γεωλογικοί χάρτες, υδρογεωλογικά μοντέλα, μοντέλα διασποράς και κατανομής των ρυπαντών καθώς και άλλα στοιχεία εξασφαλίζουν τα παραπάνω (Gupta, 1999).

Η επιλογή της μεθόδου για την κατασκευή ενός διαπερατού ενεργού φραγμού εξαρτάται κυρίως από το βάθος και το πάχος της ρυπασμένης ζώνης, τον γεωλογικό σχηματισμό, την ασφάλεια και το κόστος κατασκευής. Οι διαστάσεις της ρυπασμένης ζώνης καθώς και το βάθος του αδιαπέραστου υποβάθρου είναι παράγοντες που θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη. Η παρουσία κροκαλών ή ισχυρά στερεοποιημένων ιζημάτων καθώς και η υπόγεια δραστηριότητα γενικότερα θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την κατασκευή του φραγμού. Τέλος επιφανειακές κατασκευές, όπως κτίρια, δρόμοι και μονάδες ηλεκτροδότησης μπορούν να καθορίσουν τον τύπο της τεχνικής που επιλέγεται.

Ο καθορισμός των τριών διαστάσεων του φραγμού (πάχος, βάθος, πλάτος) λαμβάνει υπόψη τον τύπο της κατασκευής, την ταχύτητα του υπόγειου νερού, τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής και το ενεργό υλικό (Steven et al, 1999).

- το πάχος του φραγμού καθορίζεται ως $b = u \cdot t$ όπου b : το πάχος, u : η ταχύτητα του υπόγειου νερού, t : ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής των ρυπαντών μέσα στο φραγμό. Η ταχύτητα του υπόγειου νερού είναι η ταχύτητα μέσα στο φραγμό και μπορεί να είναι δύο έως πέντε φορές μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή στον υδροφόρο ορίζοντα. Εξαρτάται από το σχετικό πορώδες και την υδραυλική αγωγιμότητα του ενεργού υλικού. Ο χρόνος παραμονής υπολογίζεται με εργαστηριακές δοκιμές από το ρυθμό αντίδρασης του ενεργού υλικού με τον ρυπαντή.
- το βάθος του φραγμού εξαρτάται από το βάθος του υποκείμενου αδιαπέραστου πετρώματος και την στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα σε όλη τη διάρκεια του έτους.
- το πλάτος του φραγμού εξαρτάται από την υδραυλική αγωγιμότητα του ενεργού υλικού και του περιβάλλοντα χώρου. Όσο μεγαλύτερη είναι η υδραυλική αγωγιμότητα του ενεργού "κελιού", τόσο μικρότερο μπορεί να είναι το πλάτος, διότι ένα μικρότερο φράγμα θα μπορεί να δεχτεί τον ίδιο όγκο νερού σε σχέση με ένα μεγαλύτερο φράγμα μικρότερης υδραυλικής αγωγιμότητας.

1.3.2.4 Χρονική διάρκεια ζωής

Η διάρκεια ζωής ενός διαπερατού ενεργού φραγμού και πιο συγκεκριμένα η ικανότητα του ενεργού υλικού να απορρυσπώνει το υπόγειο νερό, είναι πεπερασμένη και εξαρτάται από την ποσότητα του ενεργού υλικού, από τον ρυθμό αντίδρασής του με τους ρυπαντές και το ρυπαντικό φορτίο. Με την πάροδο του χρόνου, μέσω των φυσικοχημικών ή / και βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του ενεργού υλικού και των ρυπαντών, μειώνεται η απόδοση του συστήματος, λόγω της μείωσης της ποσότητας και της ειδικής

επιφάνειας του ενεργού υλικού. Στην περίπτωση που ο μηχανισμός απορρόπησης περιλαμβάνει καταβύθιση των ρυπαντών υπό μορφή ιζημάτων, παρατηρείται πλήρωση των πόρων του συστήματος ή ακόμα και επαναδιαλυτοποίηση των ιζημάτων υπό ορισμένες συνθήκες με αποτέλεσμα την μείωση της διάρκειας ζωής των διαπερατών ενεργών φραγμών. Η προσομοίωση του συστήματος των φραγμών με εργαστηριακές δοκιμές, παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τον χρόνο ζωής αυτών των συστημάτων.

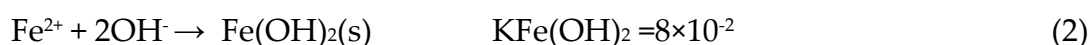
1.4 Αξιολόγηση ενεργών υλικών

Μέχρι σήμερα αρκετά ενεργά υλικά, μεταξύ των οποίων και κάποια παραπροϊόντα / απόβλητα μεταλλευτικών, χημικών και μεταλλουργικών διεργασιών έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση ρυπαντών και τον καθαρισμό εκχυλισμάτων και ρυπασμένων υπογείων υδάτων. Μεταξύ αυτών έχουν χρησιμοποιηθεί ασβεστόλιθος, ιπτάμενη τέφρα και ερυθρά ιλύς.

1.4.1 Fe⁰ (ZVI)

Ως ένα από τα πλέον κατάλληλα ενεργά υλικά για την κατασκευή διαπερατών ενεργών φραγμών θεωρείται ο Fe⁰. Τόσο εργαστηριακές, όσο και δοκιμές σε πιλοτική και πλήρη κλίμακα έχουν πιστοποιήσει την ικανότητα του Fe⁰ να απομακρύνει οργανικούς ρυπαντές, ιχνοστοιχεία, ραδιονουκλίδια και ανόργανους ρυπαντές όπως βαρέα μέταλλα, νιτρικά και θειϊκά ιόντα (Bartzas et al, 2006).

Σε αναερόβιες συνθήκες εντός της μάζας του ενεργού υλικού, ο στοιχειακός σίδηρος αντιδρά με το νερό και οξειδώνεται με αποτέλεσμα να προκαλείται καταβύθιση υδροξειδίων του (αντιδράσεις 1 και 2)



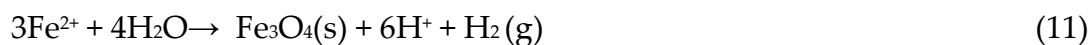
Παρουσία οξυγόνου ο Fe^{2+} οξειδώνεται σε Fe^{3+} και καταβυθίζεται υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (αντιδράσεις 3-5)



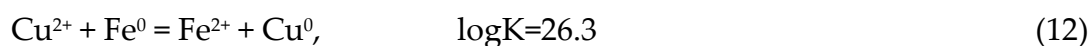
Η αυξημένη τιμή του pH λόγω διάβρωσης του σιδήρου μεταβάλλει την ισορροπία των ανθρακικών ιόντων και προκαλεί καταβύθιση ανθρακικού σιδήρου και ανθρακικού ασβεστίου (αντιδράσεις 6-10):



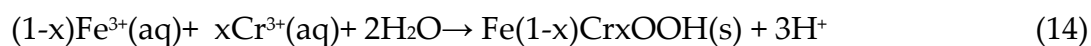
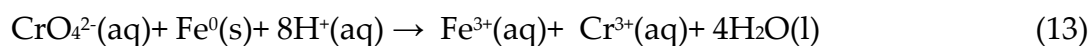
Συνεπώς εντός της μάζας του σιδήρου αποτίθενται τρία κύρια ιζήματα: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeCO_3 και CaCO_3 με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθέσιμη επιφάνεια του ενεργού μέσου. Το υδροξείδιο του σιδήρου είναι θερμοδυναμικά ασταθές και μπορεί στη συνέχεια να οξειδωθεί προς μαγνητίτη σύμφωνα με την αντίδραση 11 σε pH μεγαλύτερο από 6-7.



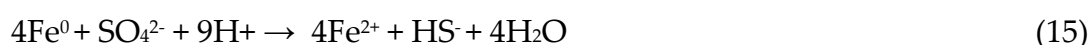
Τα περισσότερα από τα εν διαλύσει ιόντα των βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε όξινα εκχυλίσματα ή ρυπασμένα υπόγεια ύδατα όταν διέλθουν από διαπερατό ενεργό φραγμό που περιέχει Fe^0 ανάγονται σχεδόν άμεσα και αποτίθενται στην επιφάνειά του. Έτσι, για παράδειγμα, η απομάκρυνση του Cu λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Komnitsas et al, 2007):



Αντίστοιχα, η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και η επακόλουθη καταβύθιση υδροξειδίων του τρισθενούς χρωμίου λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (13 και 14).

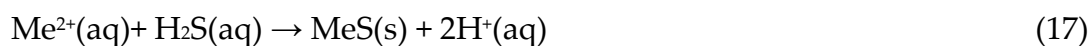
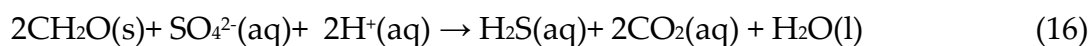


Η αναγωγή των θειϊκών ιόντων από τον Fe^0 μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω αντίδραση (Bartzas et al, 2006).



Αξίζει να αναφερθεί ότι η αντίδραση αυτή καταναλώνει 50 φορές περισσότερο Fe^0 σε σχέση με την αναγωγή και καταβύθιση του Cr(VI).

Η βιολογική αναγωγή των θειϊκών ιόντων προς θειούχες ενώσεις παρουσία οργανικού υλικού μπορεί να εκφραστεί με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αύξηση της συγκέντρωσης H_2S και η χαμηλή διαλυτότητα των θειϊκών προκαλεί την απομάκρυνση ιόντων μετάλλων υπό μορφή θειούχων ενώσεων (όπου Me: Cd, Fe, Ni, Cu, Co, Zn κ.λ.π.). Το MeS αντιπροσωπεύει άμορφη ή μερικώς κρυσταλλική θειούχο ένωση (αντίδραση 17).

Προσδιορίζοντας τον ρυθμό εξάντλησης των ενεργών υλικών και λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα των καταβυθιζομένων φάσεων και τον όγκο των παραγομένων αερίων μπορεί να γίνει εκτίμηση της διάρκειας ζωής των διαπερατών ενεργών φραγμών (Komnitsas et al, 2006 & 2007).

1.4.2 Ενεργοποιημένος Άνθρακας (activated carbon)

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας είναι ένα πολύ σταθερό χημικά υλικό και από πολλούς θεωρείται ως ιδανικό προσροφητικό υλικό για επί τόπου επεξεργασία υγρών αποβλήτων και ρυπασμένων υδάτων (Mohan et al, 2007). Το υλικό αυτό παρουσιάζει υψηλή προσροφητική ικανότητα για οργανικούς αλλά και ανόργανους ρύπους λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του (περίπου 1000m²/g).

Στους ΔΕΦ ο ενεργοποιημένος άνθρακας χρησιμοποιείται σε κοκκώδη μορφή. Σημαντική θεωρείται η συμβολή του στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα υπόγεια νερά (Quintelas et al, 2008). Η επαναχρησιμοποίηση του υλικού μπορεί να επιτευχθεί μετά από εξαγωγή του προσροφηθέντος ρυπαντή με όξινη έκπλυση (Guang et al, 2008).

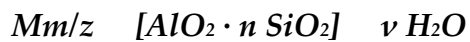
Πρόσφατες μελέτες με ΔΕΦ που χρησιμοποιούν ενεργοποιημένο άνθρακα με ταυτόχρονη βακτηριακή δράση για την απομάκρυνση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, έδειξαν ότι η αποδοτικότητα του συστήματος είναι σημαντική (Ahmaruzzaman, 2008 & Valderrama et al, 2008).

1.4.3 Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά, ένυδρα αργιλοπυριτικά τεκτοπυριτικά ορυκτά που περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Έχουν την ικανότητα να χάνουν και να επανακτούν πλήρως το νερό τους με θέρμανση και απλή έκθεση στην υγρασία του αέρα αντίστοιχα, όπως επίσης και να ανταλλάσσουν ορισμένα ιόντα (κυρίως Ca, Na, Mg και K), χωρίς η δομή τους να υφίσταται σημαντικές αλλαγές. Η διάταξη των πυριτικών τετραέδρων στη δομή τους γίνεται έτσι ώστε δημιουργούνται κενοί χώροι, γνωστοί και ως διάυλοι.

Το μέγεθος των διαύλων είναι συνήθως της τάξης των 2,5-3Å και σε μερικές περιπτώσεις φτάνει τα 8Å. Επιπρόσθετα, σε αυτούς τους διαύλους οφείλεται το μικρό ειδικό βάρος των ζεολίθων (κυμαίνεται μεταξύ 2,0-2,2 g/cm³) που δημιουργούν το λεγόμενο μικροπορώδες των ζεολίθων.

Ο γενικός τύπος των ζεολίθων είναι (Meier, 1986):



όπου: Mm/z \Rightarrow Εναλλασσόμενα ιόντα

$[AlO_2 \cdot n SiO_2] \Rightarrow$ Αρνητικά φορτισμένο πλέγμα

$n H_2O \Rightarrow$ Ροφημένο νερό

Οι ζεόλιθοι (φυσικοί και συνθετικοί) αποτελούν υλικά με πολυπληθείς δυνατότητες και εφαρμογές. Το τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον στρέφεται όλο και περισσότερο στην διερεύνηση των δυνατοτήτων τους σχετικά με την περιβαλλοντική προστασία. Νεότερες μελέτες εστιάζονται:

- Στην απομάκρυνση υδραργύρου από υγρά απόβλητα (Melamed and da Luz, 2006) καθώς επίσης χρήση φυσικών ζεολίθων (της ομάδας του κλινοπτιλόλιθου) για την απομάκρυνση υδραργύρου σε βιομηχανική κλίμακα από υγρά απόβλητα που προέρχονται από χυτήρια χαλκού (Chojnacki et al., 2004).
- Στην χρήση κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση ιόντων νικελίου (Ni²⁺) από υδατικά διαλύματα (Argun, 2008).
- Την πιθανή χρήση συνθετικών ζεολίθων για την απομάκρυνση αρσενικού από ρυπασμένο νερό (Shenade and Ford, 2004).

1.4.4 Ασβεστόλιθος

Ο ασβεστόλιθος αλλά και η υδράσβεστος ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) είναι φθηνά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους ΔΕΦ. Αρχικά τα δύο αυτά υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την εξουδετέρωση όξινης απορροής μεταλλείων (Komnitsas et al., 2004)

Η προσθήκη ασβεστόλιθου σε υγρά απόβλητα προσφέρει αλκαλικότητα στο σύστημα και προκαλεί εξουδετέρωση όξινων διαλυμάτων και απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων κυρίως λόγω καταβύθισης. Απομακρύνει αποτελεσματικά τα SO_4^{2-} και ανόργανους ρυπαντές όπως Pb, Mn, Cd, As, Zn και Cu ως σταθερές φάσεις.

Σύμφωνα με κινητικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για τον καθαρισμό όξινων εκχυλισμάτων διαπιστώθηκε ότι με την προσθήκη επαρκούς ποσότητας ασβεστόλιθου αρχικά το pH αυξάνεται σε αλκαλικές τιμές ενώ με το πέρας του χρόνου ελαττώνεται σταδιακά και παραμένει σε ουδέτερες τιμές. Οι τιμές Eh των εκχυλισμάτων κυμαίνονται από 150-350 mV, υποδεικνύοντας φτωχές οξειδωτικές συνθήκες μέσα στη μάζα του ενεργού μέσου. Ο σίδηρος και το αργίλιο καταβυθίζονται ως φερριδρίτης ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), γκαιτίτης (FeOOH), αιματίτης (Fe_2O_3), άμορφο $\text{Al}(\text{OH})_3$ και αδιάλυτο (AlOHSO_4). Το Mn καταβυθίζεται με τη μορφή του ροδοχρωσίτη MnCO_3 ή του $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (am) ως αδιάλυτη φάση σε αλκαλικό pH. Ο ψευδάργυρος καταβυθίζεται ως σμιςθονίτης ZnCO_3 ενώ ο χαλκός ως $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ή χαλκούχος φερρίτης CuFe_2O_4 σε pH 6-7 (Komnitsas et al., 2004).

Οι μετρήσεις pH και Eh χρησιμοποιούνται για να προβλεφθεί η αποτελεσματικότητα του ενεργού μέσου ως προς την απορρόπηση των εκχυλισμάτων που παράγονται από επικίνδυνα απόβλητα. Όταν ένα όξινο διάλυμα με χαμηλό pH (~2,2) έρχεται σ' επαφή με ασβεστόλιθο, τότε

απελευθερώνονται ιόντα Ca^{2+} , προστίθεται αλκαλικότητα στο σύστημα και αυξάνεται το pH. Όταν το pH του διαλύματος υπερβεί περίπου την τιμή 3,75 σχηματίζεται γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) η οποία καταβυθίζεται. Η δημιουργία της γύψου επιβεβαιώθηκε στο παραπάνω πείραμα από την χαμηλή συγκέντρωση θειϊκών στο διάλυμα. Επιπλέον η δημιουργία $\text{Fe}(\text{OH})_3$ στα αρχικά στάδια, λόγω υψηλών συγκεντρώσεων Fe^{3+} στο διάλυμα, είχε ως συνέπεια την απομάκρυνση του σιδήρου και την πτώση του pH. Το ίζημα που δημιουργήθηκε λόγω καταβύθισης περιείχε οξυυδροξειδία και ένυδρα θειϊκά άλατα του σιδήρου (Komnitsas et al., 2004).

Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα όμως, μειώθηκε η δραστικότητα του ασβεστόλιθου εξ' αιτίας της και μερικής επικάλυψής του από τις καταβυθιζόμενες φάσεις. Επιπρόσθετα, λόγω της συνεχούς τροφοδοσίας όξινης απορροής έλαβε χώρα μερική αναδιάλυση και μεταφορά των καταβυθιζόμενων φάσεων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε από τις αυξημένες συγκεντρώσεις Fe, Al και θειϊκών στο διάλυμα μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα. Για τον λόγο αυτό η ικανότητα εξουδετέρωσης του ενεργού αυτού μέσου καθορίζεται από φαινόμενα όπως η διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου, η υδρόλυση Fe και Al και η επακόλουθη καταβύθισή τους (Komnitsas et al., 2004).

1.4.5 Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς παράγεται ως στερεό απόβλητο κατά την διαδικασία παραγωγής αλουμίνας από βωξίτες με τη μέθοδο Bayer. Μέχρι σήμερα η ερυθρά ιλύς έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα για την απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών με την μέθοδο των ΔΕΦ (Komnitsas et al., 2004). Πρόσφατα από τους ίδιους ερευνητές πραγματοποιήθηκαν κινητικές δοκιμές με σκοπό τη μελέτη:

- του δυναμικού της ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιείται ως ενεργό υλικό για την απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών από συνθετικά διαλύματα που προσομοιώνουν όξινα εκχυλίσματα κάτω από συνθήκες δυναμικής ροής

- του όγκου του υλικού που απαιτείται για αποτελεσματική λειτουργία για μεγάλες χρονικές περιόδους

Συγκεκριμένα ο Fe και το Al καταβυθίζονται, λόγω αύξησης του pH, ως υδροξείδια και θειϊκά άλατα. Τα στοιχεία Cu, Mn, Zn, Co, Ni καταβυθίζονται ως υδροξείδια μετάλλων. Συχνά τα στοιχεία Mn, Zn και Cd έχουν την τάση να προσροφούνται στην επιφάνεια των υδροξειδίων του σιδήρου και του αργιλίου. Τα θειϊκά ανιόντα απομακρύνονται με τη μορφή γύψου. Η τοξικότητα όλων των βαρέων μετάλλων περιορίστηκε σημαντικά, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Διαπιστώθηκε ότι οι τιμές του pH στα εκχυλίσματα κατά τη διάρκεια των κινητικών δοκιμών ήταν περίπου ίδιες με τις αντίστοιχες που μετρήθηκαν με χρήση ασβεστολιθικού διαπερατού φραγμού. Όταν οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 7-12 τότε τα εκχυλίσματα είναι ακόρεστα σε Ca, το οποίο απελευθερώνεται συνήθως από το CaO που περιέχεται στην ερυθρά ιλύ. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι σε αυτό το εύρος pH και σε υψηλές συγκεντρώσεις θειϊκών ιόντων τα εκχυλίσματα είναι υπέρκορα σε γύψο, με συνέπεια την καταβύθιση της φάσης αυτής ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Η απότομη μεταβολή του δείκτη κορεσμού του CaO σε pH 7-8 δείχνει την μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Ca εξ αιτίας της εξάντλησης του CaO της ερυθράς ιλύος ή της επικάλυψης του ενεργού μέσου, η οποία μειώνει τον ρυθμό εξουδετέρωσης. Σε pH~7 το εκχύλισμα είναι ακόρεστο σε αιματίτη και βαιμίτη, αλλά υπέρκορο σε γκαιτίτη, υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου και γιββσίτη, φάσεις οι οποίες έχουν την τάση να καταβυθίζονται. Όταν το pH μειωθεί στο 6 το διάλυμα γίνεται ακόρεστο ως προς γιββσίτη αλλά παραμένει υπέρκορο ως προς γκαιτίτη και υδροξείδια σιδήρου (Komnitsas et al., 2004).

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα αλλά και οι περιορισμοί που προκύπτουν από την χρήση διαφόρων ενεργών υλικών στους ΔΕΦ.

Πίνακας 1: Συνοπτικά πλεονεκτήματα και περιορισμοί διαφόρων ενεργών υλικών που χρησιμοποιούνται στους ΔΕΦ (Thiruvengkatachari R. et al, 2007)

Υλικό	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα/ Περιορισμοί
<i>Fe⁰ (ZVI)</i>	<p>Το πιο σύνθετες υλικό στους ΔΕΦ.</p> <p>Υπάρχουν πολλές αναφορές και εργασίες ως θεωρητικό υπόβαθρο.</p> <p>Υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικές μορφές όπως: Σωρός, λεπτόκοκκη σκόνη, νανοσωματίδια, γαλάκτωμα που μπορεί να εγχυθεί.</p> <p>Έχει μεγάλη ικανότητα άμεσης αντίδρασης με οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές.</p> <p>Υπάρχει η δυνατότητα να συνδυαστεί με άλλα υλικά/μεθόδους.</p> <p>Δεν υπάρχουν κίνδυνοι (υγείας) που αφορούν τον χειρισμό του υλικού.</p>	<p>Δεν είναι εξίσου αποτελεσματικό για όλους τους οργανικούς ρυπαντές, όπως διχλωροαιθάνιο και διχλωρομεθάνιο.</p> <p>Η αύξηση του pH κατά τη διάρκεια της αντίδρασης προκαλεί διάβρωση και καταβύθιση ορυκτών η οποία προκαλεί μείωση της διαπερατότητας του ενεργού υλικού.</p> <p>Το παραγόμενο αέριο H₂ και η παρουσία μικροοργανισμών, μπορούν να μεταβάλλουν το πορώδες του ενεργού υλικού.</p> <p>Περιορισμένος αριθμός εργασιών για μακροχρόνια απόδοση του υλικού.</p> <p>Κάποια στοιχεία όπως το πυρίτιο αλλά και μερικές φυσικές οργανικές ενώσεις επιδρούν αρνητικά στην αντιδραστικότητα του υλικού.</p>
<i>Ενεργός άνθρακας</i>	<p>Υπάρχουν διάφοροι τύποι με διαφορετικά χαρακτηριστικά που μπορούν να παραχθούν από χαμηλού κόστους υλικά.</p> <p>Εξαιρετικό υλικό για συνδυασμό της μεθόδου με βιοεπεξεργασία.</p> <p>Χημικά σταθερό υλικό.</p>	<p>Πληθώρα εργασιών και πληροφοριών για ex-situ επεξεργασία αποβλήτων, αλλά πολύ περιορισμένος αριθμός εργασιών για in-situ επεξεργασία.</p> <p>Η απόδοση του υλικού εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία και από άλλους εξωγενείς παράγοντες.</p>
<i>Άσβεστος ή ασβεστόλιθος</i>	<p>Πολύ χαμηλό κόστος ως ενεργό υλικό.</p>	<p>Αργός χρόνος αντίδρασης.</p> <p>Μειωμένη ικανότητα επεξεργασίας</p>

	<p>Αποτελεσματικό υλικό για την εξουδετέρωση όξινων υγρών αποβλήτων.</p> <p>Μειώνει την διαλυτότητα ορισμένων ρυπαντών.</p> <p>Μπορεί να συνδυαστεί με τεχνικές όπως η βιοαποκατάσταση.</p>	<p>αποβλήτων που έχουν μεγάλο λόγο τρισθενή : δισθενή σιδήρου.</p> <p>Δυσκολία στην απομάκρυνση του μαγγανίου.</p> <p>Παράγονται μεγάλες ποσότητες ιλύος.</p>
<i>Bio-επεξεργασία</i>	<p>Σχετικά φθηνή και εύκολη στην εφαρμογή της για επεξεργασία ρυπασμένων διαλυμάτων.</p> <p>Μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωση των ρυπαντών στα διαλύματα.</p>	<p>Ελλιπής γνώση για τους μηχανισμούς βιοδιάσπασης.</p> <p>Συγκεκριμένοι ρυπαντές μπορεί να μην υπόκεινται σε βιοδιάσπαση.</p> <p>Στην περίπτωση 'μικτών' αποβλήτων, κάποια μπορεί να υπόκεινται σε βιοδιάσπαση σε αερόβιες συνθήκες, ενώ κάποια άλλα σε αναερόβιες.</p>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΥΓΡΑ

ΑΠΟΒΛΗΤΑ

2.1 Γενικά

Το μαγγάνιο (Mn) βρίσκεται σε αφθονία στο στερεό φλοιό της γης ακολουθώντας, σε σειρά εμφάνισης το οξυγόνο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το σίδηρο κ.ά. Με κριτήριο τη μέση σύστασή του στον μανδύα και στο στερεό φλοιό της γης (0,1%), κατατάσσεται στα ολιγοστοιχεία. Στη φύση απαντάται με τη μορφή οξειδίων και ανθρακικών ενώσεων με τρία σθένη (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}). Το γεγονός αυτό αποτελεί το μεγαλύτερο πρόβλημα για την απομάκρυνσή του από υδατικά διαλύματα και εκχυλίσματα.

Το μαγγάνιο περιέχεται συχνά σε υγρά απόβλητα μεταλλουργικών και χημικών βιομηχανιών, δυσκολεύοντας την επεξεργασία τους επειδή για την απομάκρυνσή του απαιτείται ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον (Ellis et al., 2000). Επιπλέον, η ταυτόχρονη απομάκρυνση μαγγανίου και άλλων μετάλλων έχει σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις στις μεταλλουργικές διεργασίες. Ειδικότερα, κατά την υδρο-μεταλλουργική παραγωγή του νικελίου η ταυτόχρονη εξαγωγή μαγγανίου, νικελίου και κοβαλτίου και η αδυναμία διαχωρισμού του από τα χρήσιμα μέταλλα επηρεάζει τόσο την καθαρότητα του τελικού προϊόντος (εάν αυτό είναι μικτό ίζημα υδροξειδίων νικελίου – κοβαλτίου) όσο και το ενεργειακό κόστος (εάν είναι ηλεκτρολυτικό κοβάλτιο και νικέλιο) (Steemson, 1999).

Το μαγγάνιο περιέχεται επίσης ως κοινός ρυπαντής σε νερά μεταλλείων και εκχυλίσματα και παρά το γεγονός ότι δεν είναι τόσο οικοτοξικό όπως άλλα μέταλλα (Fe, Al, Zn) συχνά δημιουργεί προβλήματα, όπως για παράδειγμα

καθιζάνει σε σωλήνες ύδρευσης τους οποίους τελικά φράζει, δημιουργεί δυσάρεστη «μεταλλική» γεύση στο πόσιμο νερό και κηλίδες κατά το πλύσιμο των ρούχων. Το ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες απομάκρυνσης του μαγγανίου από υδατικά διαλύματα αυξάνεται συνεχώς, λόγω της αυστηρής νομοθεσίας αναφορικά με την ποιότητα του νερού. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το Περιβαλλοντικό Όριο Ποιότητας - Environmental Quality Standard, EQS μειώθηκε πρόσφατα στο Ηνωμένο Βασίλειο από 0,05 σε 0,03 mg/L με αποτέλεσμα πολλές απορροές να μην συμφωνούν πλέον με τα νέα περιβαλλοντικά όρια.

Η απομάκρυνση μαγγανίου από διαλύματα είναι πολύ πιο δύσκολη σε σχέση με το σίδηρο διότι γενικά απαιτούνται συνθήκες υψηλού pH ενώ η κινητική της οξειδωσής του είναι πολύ πιο αργή (Morgan και Stumm, 1964). Δεν απομακρύνεται εύκολα όταν η συγκέντρωση των διαλυμένων ιόντων σιδήρου είναι μεγαλύτερη από 1 mg/L (Naim και Hedin 1993), με αποτέλεσμα ο σχεδιασμός συστημάτων παθητικής επεξεργασίας διαλυμάτων για την απομάκρυνση μαγγανίου, τα οποία είναι αρκετά αποτελεσματικά σε πολλές περιπτώσεις, να παρουσιάζει εξαιρετικές δυσκολίες.

Τα νερά των μεταλλείων, τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες μαγγανίου αποτελούν σε πολλές χώρες σημαντική πηγή ρύπανσης των καθαρών νερών (Younger et al., 2002). Τα μεταλλεία εξόρυξης άνθρακα και πολλών βασικών μετάλλων συνήθως λειτουργούν χαμηλότερα από τον υδροφόρο ορίζοντα και όπως είναι γνωστό τα νερά αντλούνται συνεχώς και απομακρύνονται ώστε να μην εισχωρούν στους χώρους εργασίας. Μετά το πέρας λειτουργίας τους στις περισσότερες περιπτώσεις σταματά η άντλησή τους με αποτέλεσμα τα νερά να επανεμφανίζονται σε τεράστιες ποσότητες. Συνεπώς, οι εργασίες εξόρυξης προκαλούν σημαντικές μεταβολές στο υπόγειο περιβάλλον, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την υδρογεωλογία και την υδρογεωχημεία και προκαλούν σημαντική ρύπανση των υδατικών πόρων. Επιπλέον, τα δευτερογενή ορυκτά που

σχηματίζονται και καταβυθίζονται κατά την διάρκεια της ενεργού ζωής των μεταλλείων λόγω της αντίδρασης των θειούχων ορυκτών με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και την υγρασία, διαλυτοποιούνται από το ανερχόμενο υπόγειο νερό.

2.2 Απομάκρυνση του μαγγανίου

2.2.1 Οξείδωση του μαγγανίου

Η οξείδωση και η καταβύθιση του μαγγανίου ευνοούνται σε υψηλό pH και Eh, όπως προκύπτει από τις αντιδράσεις (18) και (19), για τον πυρολουσίτη και τον μαγγανίτη, αντίστοιχα (Lindsay, 1979).



Η ταχύτητα οξείδωσης του μαγγανίου μπορεί να προσδιοριστεί με την ακόλουθη εξίσωση (Morgan και Stumm, 1964):

$$-d[\text{Mn}^{2+}]/dt = k_1[\text{Mn}^{2+}] + k_2[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_x] \quad (20)$$

Από την εξίσωση αυτή συμπεραίνεται ότι η ταχύτητα εξαρτάται τόσο από την συγκέντρωση των ιόντων Mn^{2+} όσο και από την συγκέντρωση του οξειδίου του μαγγανίου, δηλαδή η αντίδραση είναι αυτοκαταλυόμενη. Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι τα οξείδια και τα οξυ-υδροξείδια του μαγγανίου έχουν μεγάλη ικανότητα προσρόφησης άλλων ελεύθερων μεταλλικών κατιόντων, όπως ο ψευδάργυρος και ο χαλκός (Jenne, 1967).

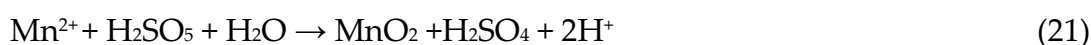
Η ταχύτητα οξείδωσης του μαγγανίου επιταχύνεται παρουσία καταλυτών (π.χ αργιλικά ορυκτά) και συγκεκριμένων βακτηρίων (Ostwald, 1984). Σε πρόσφατη εργαστηριακή μελέτη σε στήλες, χρησιμοποιήθηκε φυσικός ζεόλιθος σε συνδυασμό με στοιχειακό σίδηρο και επιτεύχθηκε απομάκρυνση Mn από ρυπασμένο νερό σε ποσοστό 90,2 έως 99.6% (για αρχική συγκέντρωση Mn 13,8 mg/L₋). Η βακτηριακή οξείδωση του μαγγανίου (Mn^{2+}) σε περίπου ουδέτερες

συνθήκες, παρά το γεγονός ότι ο μηχανισμός της δεν είναι πλήρως κατανοητός, είναι γνωστή από τις αρχές του 20ου αιώνα (Ehrlich, 1996).

Οι Zhang et al., 2002 μελέτησαν την οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου και την καταβύθισή του ως $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο αέριο μείγμα SO_2/O_2 . Συμπέραναν ότι η διεργασία αυτή μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα σε εύρος pH 1 έως 6 και θερμοκρασίας 25 έως 80 °C και συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μαγγανίου από διαλύματα εκχύλισης λατεριτών. Η ταχύτητα αντίδρασης προσδιορίστηκε ως πρώτης τάξης ως προς το SO_2 και μισής τάξης ως προς τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου $[\text{H}^+]$. Η βέλτιστη περιεκτικότητα σε SO_2 του οξειδωτικού μίγματος προσδιορίστηκε σε περίπου 5,7% σε συνθήκες pH 6 και θερμοκρασίας 80 °C. Σε $\text{pH} \geq 4$ το δισθενές μαγγάνιο οξειδώθηκε εύκολα σε Mn_2O_3 όμως σε $\text{pH} \leq 3$ η κινητική της αντίδρασης ήταν πάρα πολύ αργή με αποτέλεσμα η οξείδωση να είναι ατελής.

Η εταιρία SOLVAY INTEROX L.T.D (1994) μελέτησε την οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το οξύ Caro (H_2SO_5) που είναι ένα από τα ισχυρότερα αντιδραστήρια σε βιομηχανική κλίμακα. Το οξύ Caro έχει δυναμικό αναγωγής μεγαλύτερο από αυτό του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), ενώ παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα κατά την καταλυτική δράση των στοιχείων μετάπτωσης (Fe, Zn, Ni, Cr, κ.α).

Το Mn^{2+} οξειδώνεται από το οξύ Caro σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (21):



Διαπιστώθηκε ότι με ρύθμιση του pH του διαλύματος είναι δυνατόν να καταβυθιστεί εκλεκτικά ίζημα διοξειδίου του μαγγανίου (MnO_2) με δυνατότητα άμεσης διήθησης.

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2) ως ισχυρό οξειδωτικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση του μαγγανίου. Παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας διασπάται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων και παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν έναν πολύ ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα, ενώ η χρήση τους είναι γνωστή στον τομέα της περιβαλλοντικής διαχείρισης οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων (Legrini et al, 1993).

Το όζον (O_3) είναι ένα ακόμα πολύ ισχυρό οξειδωτικό που χρησιμοποιείται πολύ συχνά για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών, συμπεριλαμβανομένου και του Mn, από εδάφη και υγρά απόβλητα (Lim et al, 2002). Η διαλυτότητα του όζοντος και η συγκέντρωσή του στα απόβλητα είναι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό της απορρύπανσης. Η επεξεργασία με όζον συχνά συνδυάζεται με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (αναφέρεται ως διεργασία peroxone) (Zeng et al, 2000).

2.2.2 Παθητικές τεχνολογίες απομάκρυνσης μαγγανίου

Τα πιο συνηθισμένα συστήματα παθητικής απομάκρυνσης του μαγγανίου περιλαμβάνουν συνήθως οξικά φίλτρα αποτελούμενα από υποστρώματα που φιλοξενούν αποικίες βακτηρίων ή/και φύκια. Οι μικροοργανισμοί αυτοί δημιουργώντας κατάλληλο μικροπεριβάλλον, όπως υψηλότερο pH το οποίο συμβάλλει στην οξείδωση του μαγγανίου, το απομακρύνουν από το διάλυμα (Phillips et al., 1995). Τα φύκια χρειάζονται επαρκές φως και χαμηλή θολότητα προκειμένου να πραγματοποιήσουν τη φωτοσύνθεση. Τέτοιου είδους φίλτρα – υποστρώματα κατασκευάζονται συνήθως μετά το πέρας της πρωτογενούς διεργασίας, όταν έχει απομακρυνθεί ολόκληρη (ή όσο το δυνατόν περισσότερη) η ποσότητα του σιδήρου που περιέχεται στο διάλυμα μαζί με το μαγγάνιο.

Οι Vail και Riley (2000) μελέτησαν σύστημα παθητικής απομάκρυνσης του μαγγανίου, που περιελάμβανε στρώμα ασβεστολίθου στο οποίο είχαν εισαχθεί βακτήρια που οξειδώνουν το μαγγάνιο. Προκειμένου να είναι αποτελεσματική η απομάκρυνση του μαγγανίου σε αυτά τα συστήματα, απαιτείται ύπαρξη καλά αερισμένου νερού, απομάκρυνση σχεδόν ολόκληρης της αρχικής ποσότητας των εν διαλύσει Fe και Al και pH μεγαλύτερο από 6,5. Αυτά τα συστήματα επεξεργασίας δεν απαιτούν μεγάλο βάθος (είναι ρηχά) χρειάζονται όμως μεγάλες εκτάσεις. Η ταχύτητα απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 1,5 και 5 g/m²/ημέρα με χρόνο παραμονής συνήθως μεγαλύτερο από 24 ώρες (CL:AIRE, 2003). Η απομάκρυνση ευνοείται τόσο από τη δράση βακτηρίων που οξειδώνουν το μαγγάνιο όσο και καταλυτών οι οποίοι συμβάλλουν στην έναρξή της, όπως ο δολομίτης, ο μπεντονίτης και το διοξείδιο του μαγγανίου.

Πρόσφατες έρευνες (Johnson και Younger 2005; Bamforth et al., 2006) αποδεικνύουν ότι η απομάκρυνση του μαγγανίου σε παθητικά συστήματα είναι αποτελεσματική ακόμη και όταν δεν είναι διαθέσιμες μεγάλες εκτάσεις, χρησιμοποιώντας μικρούς αντιδραστήρες με ασβεστόλιθο, δολομίτη και μαγνησίτη. Οι οξειδωτικές συνθήκες που απαιτούνται μπορεί να δημιουργηθούν στο σύστημα με παθητική τεχνολογία αερισμού (τεχνητή εισαγωγή αέρα στον αντιδραστήρα). Ο αερισμός διασφαλίζει ότι το παθητικό αυτό σύστημα μπορεί να λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε απόλυτο σκοτάδι και παρουσία διαλυμένου σιδήρου. Η συνδυασμένη δράση των καταλυτών και του αερισμού παρέχει τις απαιτούμενες συνθήκες για την επιτάχυνση της αργής κινητικής της οξείδωσης του μαγγανίου παρουσία διαλυμένου σιδήρου. Ωστόσο, αν και είναι εφικτή η ταυτόχρονη καταβύθιση σιδήρου και μαγγανίου σε ένα παθητικό σύστημα, ένα από τα λειτουργικά προβλήματα που παρουσιάζονται οφείλεται στο γεγονός ότι τα καταβυθιζόμενα οξυ-υδροξείδια του σιδήρου καταλαμβάνουν πολύ μεγαλύτερο όγκο σε σχέση με τα αντίστοιχα του μαγγανίου, με αποτέλεσμα να μειώνονται γρήγορα το πορώδες και η διαπερατότητα του συστήματος. Οι

ρυθμοί απομάκρυνσης του μαγγανίου φθάνουν έως $60 \text{ g/m}^2/\text{ημέρα}$, ενώ οι χρόνοι παραμονής έχουν μειωθεί σε λιγότερο από 8 ώρες. Αυτοί οι ρυθμοί είναι μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτεροι από τους ρυθμούς που αναφέρονται από τους Nairn και Hedin (1993). Τέλος, η παθητική επεξεργασία προκαλεί την παραγωγή οξυ-υδροξειδίων του μαγγανίου, τα οποία αποτελούν ένα πολύ ισχυρό προσροφητικό μέσο για τα περισσότερα μέταλλα – ρυπαντές, όπως ο ψευδάργυρος.

2.3 Ρόφηση του μαγγανίου

Η ρόφηση ενός ρυπαντή και στη συγκεκριμένη περίπτωση του Mn, από υγρά βιομηχανικά απόβλητα όπως και από άλλα υγρά απόβλητα και υπόγεια νερά, είναι μια από τις σημαντικότερες διεργασίες που συμβάλουν στον καθαρισμό τους.

Ως ρόφηση ορίζεται η μεταφορά ενός ιόντος (ή και μορίου) από ένα διάλυμα και η προσκόλλησή του στην επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου. Η ρόφηση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος, του ρυπαντή και του στερεού και περιγράφεται με τις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και τη γραμμική με βάση πειραματικά κινητικά δεδομένα.

Η διαφορά μεταξύ προσρόφησης (adsorption) και απορρόφησης (absorption), είναι ότι η προσρόφηση αφορά την έλξη μεταξύ του ρυπαντή και της επιφάνειας ενός στερεού σωματιδίου και την προσκόλλησή του σε αυτή, ενώ η απορρόφηση χαρακτηρίζει την πρόσληψη του ρυπαντή και την ενσωμάτωσή του στη φυσική δομή του στερεού (Κομνίτσας, 2008).

Οι αντιδράσεις ρόφησης συνήθως λαμβάνουν χώρα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, στην περίπτωση όμως που ο ρυπαντής εισέρχεται μέσω υπαρχόντων διακένων εντός του στερεού σωματιδίου, η αντίδραση είναι αργή.

Ως μέσα ρόφησης σε βιομηχανικές εφαρμογές επεξεργασίας αποβλήτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως αναφέρθηκε εκτενώς στο 1^ο κεφάλαιο, ανόργανα (π.χ ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας, κ.α) ή οργανικά υλικά (π.χ ενεργή ή νεκρή βιομάζα, φυτικά υλικά, κ.α).

Η χημεία της ρόφησης είναι συνήθως πολύπλοκη. Οι βασικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη ρόφηση είναι η διαλυτότητα και η πολικότητα του ρυπαντή, όπως επίσης τα χαρακτηριστικά του ενεργού υλικού και το pH του διαλύματος.

Ως διαλυτότητα ορίζεται η μέγιστη ποσότητα ενός ρυπαντή που μπορεί να διαλυτοποιηθεί σε ένα υδατικό διάλυμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Η πολικότητα ενός ρυπαντή επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την κινητικότητά του. Οι πολικές ενώσεις διαλυτοποιούνται πιο εύκολα στο νερό και συνεπώς προσροφούνται σε μικρότερο βαθμό από τις μη πολικές από στερεά σωματίδια. Μια άλλη έννοια που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η υδροφοβία. Όσο περισσότερο υδρόφοβη είναι μία ένωση, τόσο λιγότερο διαλυτή είναι στο νερό και συνεπώς παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση από ένα στερεό σωματίδιο.

Η δομή και τα χαρακτηριστικά του ενεργού υλικού επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη διεργασία της ρόφησης. Εάν το σωματίδιο περιέχει αργιλικά ή οργανικά συστατικά, τότε λόγω της ύπαρξης μικρού μεγέθους κόκκων, μεγάλης ειδικής επιφάνειας και μεγάλου επιφανειακού φορτίου, αναμένεται ότι θα λάβει χώρα σημαντική ρόφηση των περισσότερων ρυπαντών.

Το pH του υδατικού διαλύματος επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη ρόφηση γιατί επηρεάζει τη διαλυτότητα του ρυπαντή.

Ισόθερμη Langmuir: χρησιμοποιείται ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα του ρυπαντή που μπορεί να απομακρυνθεί από υγρά απόβλητα. Η ρόφηση δεν αναμένεται συνήθως να απομακρύνει όλη την ποσότητα του ρυπαντή. Σε κάποια χρονική στιγμή της διεργασίας, όταν μια συγκεκριμένη ποσότητα του ρυπαντή προσροφηθεί στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού, επέρχεται κατάσταση ισορροπίας. Στο σημείο αυτό, μεγαλύτερη διάρκεια της διεργασίας (μεγαλύτερος χρόνος παραμονής), δεν προκαλεί περισσότερη ρόφηση. Στην κατάσταση ισορροπίας προσροφάται και απομακρύνεται από την επιφάνεια του ενεργού υλικού ο ίδιος αριθμός μορίων.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ισορροπίας ενός ρυπαντή σε ένα διάλυμα, γίνονται πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις ενεργού υλικού και προσδιορίζεται τόσο η αρχική όσο και η συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή. Με βάση την εξίσωση που προκύπτει μπορεί να προσδιοριστεί η απαιτούμενη συγκέντρωση του ενεργού υλικού, ώστε η συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή να είναι η επιθυμητή και σύμφωνα με τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης αποβλήτων.

Η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{Y}{M} = \frac{abC_e}{1 + aC_e} \quad (22)$$

όπου

Y: η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης του ρυπαντή και της συγκέντρωσης ισορροπίας, mg/L

M: συγκέντρωση του ενεργού υλικού, mg/L

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή, mg/L

a: σταθερά

b: σταθερά

Εναλλακτικά, η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (23)$$

όπου

q_e : προσροφημένη ποσότητα του ρυπαντή ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας, mg/g

C_e : συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή, mg/L

q_{\max} : μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργού υλικού, mg/g

b : σταθερά Langmuir (L/mg) που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης.

Ισόθερμη Freundlich: περιγράφει την ρόφηση ενός ιόντος (μορίου) και τη δημιουργία μοναδιαίας στοιβάδας στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού με ετερογενή κατανομή θέσεων ρόφησης, ενώ λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ροφηθέντων ιόντων συναρτήσει της συγκέντρωσης του ρυπαντή στο διάλυμα.

Η ισόθερμη Freundlich για την κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (24)$$

όπου

q_e : προσροφημένη ποσότητα του ρυπαντή ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας, mg/g

K_F : συντελεστής ικανότητας ρόφησης ενεργού υλικού, L/g

$1/n$: εμπειρική παράμετρος της έντασης της ρόφησης που μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την ετερογένεια του υλικού.

Εναλλακτικά η ισόθερμη του Freundlich μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$x/m = K_F C_e^{1/n} \quad (25)$$

όπου

x: ποσότητα του ρυπαντή που προσροφάται

m: ποσότητα ενεργού υλικού.

Η Γραμμική ισόθερμη προσδιορίζεται από την σχέση:

$$K_p = \frac{q_e}{C_e} \quad (26)$$

όπου

q_e: προσροφημένη ποσότητα του ρυπαντή ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας, mg/g

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή, mg/L

K_p: ποσοτική σταθερά που χαρακτηρίζει τη συγγένεια του υλικού με τον συγκεκριμένο ρυπαντή, (L/g)

Ο Yavuz et al, (2002) μελέτησαν την δυνατότητα απομάκρυνσης του Mn από τεχνητό διάλυμα (1029 mg/L Mn), χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό υλικό καολινίτη. Από τα αποτελέσματα των κινητικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 24 και 40⁰ C, προκύπτει ότι η προσρόφηση ακολουθεί τις ισόθερμες του Langmuir, χωρίς όμως να επιτυγχάνεται ικανοποιητικός βαθμός απομάκρυνσης του Mn από το διάλυμα.

Οι Mohan και Chander (2006) χρησιμοποίησαν λιγνίτη ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του Mn από OAM, σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε στήλες. Μελετήθηκε η συμπεριφορά του συστήματος σε μεγάλο εύρος pH και

διαπιστώθηκε μεγαλύτερη αποδοτικότητα σε τιμές $\text{pH} > 7$, ενώ σε πολλές περιπτώσεις η απομάκρυνση του Mn άγγιξε το 100%.

Ένα ακόμα παραπροϊόν που χρησιμοποιείται για την ρόφηση του Mn από διαλύματα είναι η ιπτάμενη τέφρα. Σε πρόσφατες έρευνες (Komnitsas et al, 2006; Sharma et al, 2007), όπου χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα σε δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες, επιτυγχάνεται απομάκρυνση του Mn σε ποσοστό 45% από το αρχικό διάλυμα (συγκέντρωσης 5mg/L). Η απόδοση της ιπτάμενης τέφρας ως προσροφητικό υλικό, αυξάνεται ανάλογα με το pH του διαλύματος και φτάνει το 90% σε $\text{pH} \approx 8.5$. Αυτό μπορεί να γίνει καλύτερα κατανοητό αν συνυπολογιστεί ότι το Mn^{2+} σε $\text{pH} \approx 8.5$ εμφανίζεται ως $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ και η απομάκρυνσή του σε αυτό το pH οφείλεται μόνο στη προσρόφηση του από την ιπτάμενη τέφρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΥΛΙΚΑ

3.1 Δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες

Στα πρώτα στάδια αυτής της διατριβής χρησιμοποιήθηκαν σε δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες, ώστε να εκτιμηθεί η δυνατότητα απομάκρυνσης του μαγγανίου και να εξαχθούν κινητικά δεδομένα, τα εξής υλικά:

- Στοιχειακός σίδηρος (Fe^0)
- Φυσικός ζεόλιθος
- Ενεργοποιημένος άνθρακας (activated carbon)

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των παραπάνω υλικών, καθώς και οι σημαντικότερες ιδιότητές τους.

Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση και ιδιότητες ενεργών υλικών

(% κ.β.)	Στοιχειακός σίδηρος (Fe^0)	Ενεργοποιημένος άνθρακας	(% κ.β.)	Φυσικός ζεόλιθος
<i>Fe</i>	92.03		<i>Fe₂O₃</i>	1.23
<i>C</i>	3.31	79.74	<i>Na₂O</i>	1.0
<i>Si</i>	2.04		<i>SiO</i>	70.44
<i>Mn</i>	0.63		<i>Al₂O₃</i>	13.11
<i>Al</i>	0.16		<i>CaO</i>	4.43
<i>S</i>	0.09	0.36	<i>MgO</i>	0.93
<i>Ni</i>	0.06		<i>TiO₂</i>	0.25
<i>Cr</i>	0.05		<i>K₂O</i>	1.87
<i>P</i>	0.04		<i>H₂O</i>	6.78
<i>H₂O</i>	0.4	5.45		
<i>pH</i>	5.1-5.3	10.23		7.87
Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3)	2.7-2.9	0.45		0.85-1.1
Κοκκομετρία (mm)	0.2-1.0	1.5-4.0		0.2-1.0
Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	0.0482	900.67		15.58

3.1.1 Στοιχειακός σίδηρος

Ο στοιχειακός σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε, προμηθεύτηκε από την εταιρία Gotthart Maier με έδρα τη Γερμανία. Η ορυκτολογική ανάλυση που έγινε με XRD και SEM, επιβεβαίωσε την ύπαρξη σιδήρου, γραφίτη αλλά και οξειδίων του σιδήρου (έως 10%).

3.1.2 Φυσικός ζεόλιθος

Ο φυσικός ζεόλιθος προμηθεύτηκε από την εταιρία Αργυρομεταλλευμάτων και Βαρυτίνης Α.Ε. Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, ο φυσικός ζεόλιθος αποτελείται κυρίως από κλिनοπτιλόλιθο.

3.1.3 Ενεργοποιημένος άνθρακας

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας προμηθεύτηκε από την εταιρία Donau Chemie, με έδρα στην Αυστρία. Ανάλυση με TG, προκάλεσε απώλεια μόνο του ύδατος των πόρων. Το ποσοστό της τέφρας στο υλικό είναι μικρότερο από 12%.

3.2 Δοκιμές σε στήλες

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως ενεργά υλικά για την πλήρωση των εργαστηριακών στηλών είναι:

- Ασβεστόλιθος
- Οργανικό υλικό (κατσικίσια κοπριά)
- Ιπτάμενη τέφρα
- Ερυθρά ιλύς

3.2.1 Ασβεστόλιθος

Ο ασβεστόλιθος που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από το λατομείο αδρανών υλικών της εταιρίας ΦΙΝΟΜΠΕΤΟΝ, στην περιοχή Χορδάκι, Ν. Χανίων. Ο

ασβεστόλιθος έπειτα από θραύση σε σιαγονωτό σπαστήρα, χωρίστηκε σε δυο κλάσματα:

- Χονδρόκοκκο: από 5,6 mm έως 2,8mm
- Λεπτόκοκκο: από 2mm έως 1mm

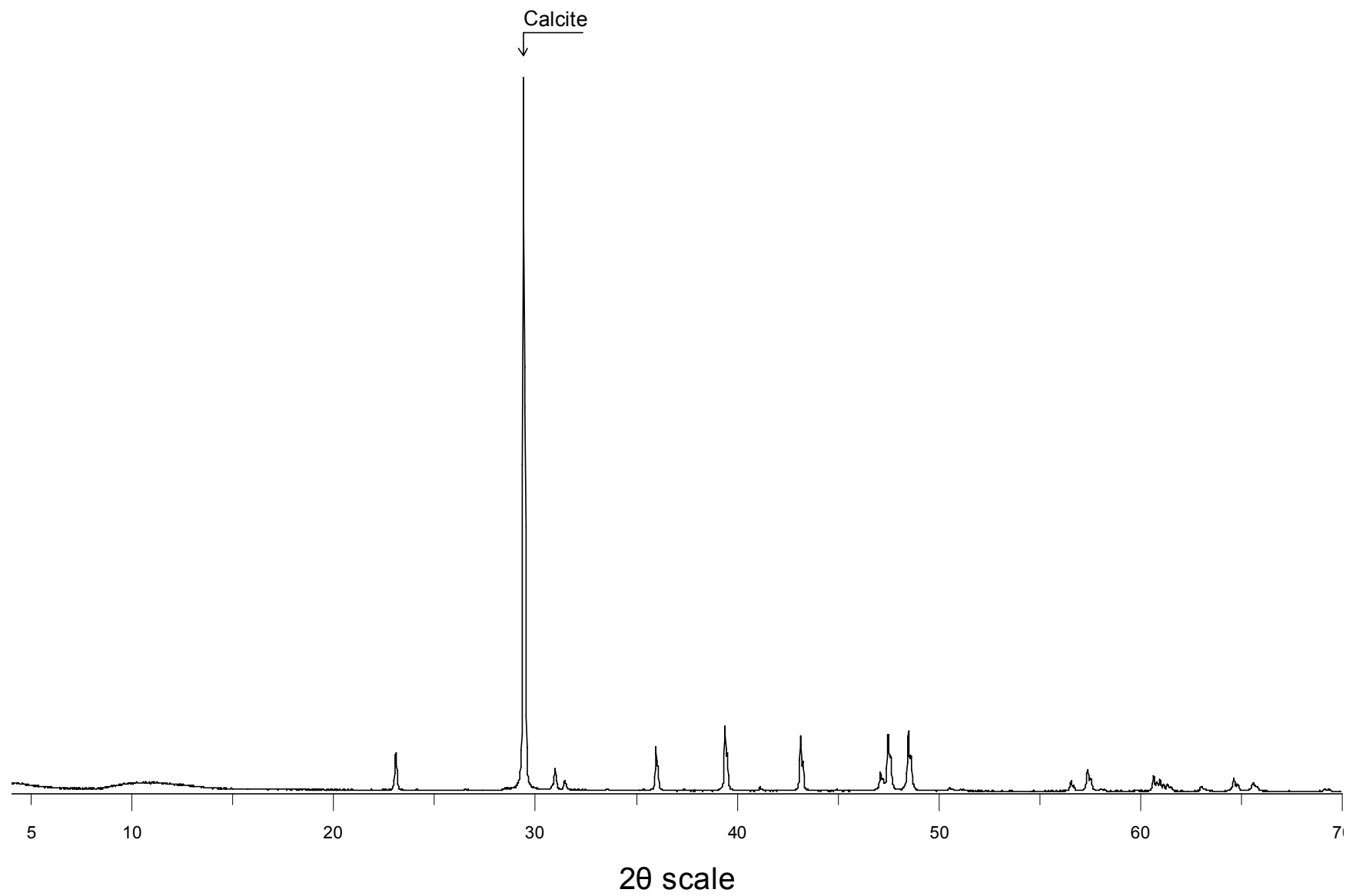
Ορυκτολογικά ανάλυση με χρήση του οργάνου Siemens 500X Diffractometer XRD έδειξε ότι ο ασβεστόλιθος αποτελείται μόνο από ασβεστίτη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2.

3.2.2 Οργανικό υλικό

Το οργανικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι βιολογικό οργανικό λίπασμα του εμπορίου (κατσικίσια κοπριά 90%), με την επωνυμία ΒΙΟΛ-ΛΙ ΦΥΣΙΚΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΛΙΠΑΣΜΑ. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά του οργανικού υλικού, όπως αυτά αναγράφονται στη συσκευασία του.

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά οργανικού υλικού

pH	7,0
Οργανική ουσία	47%
Οργανικά στοιχεία	N, P ₂ O ₅ , K ₂ O, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, B, Mo, Zn
Ολικοί μικροοργανισμοί	21*10 ¹² αποικίες/ g



Σχήμα 3.2: Ορυκτολογική ανάλυση ασβεστόλιθου, περιοχής Χορδακίου, Ν. Κρήτης.

3.2.3 Ιπτάμενη τέφρα

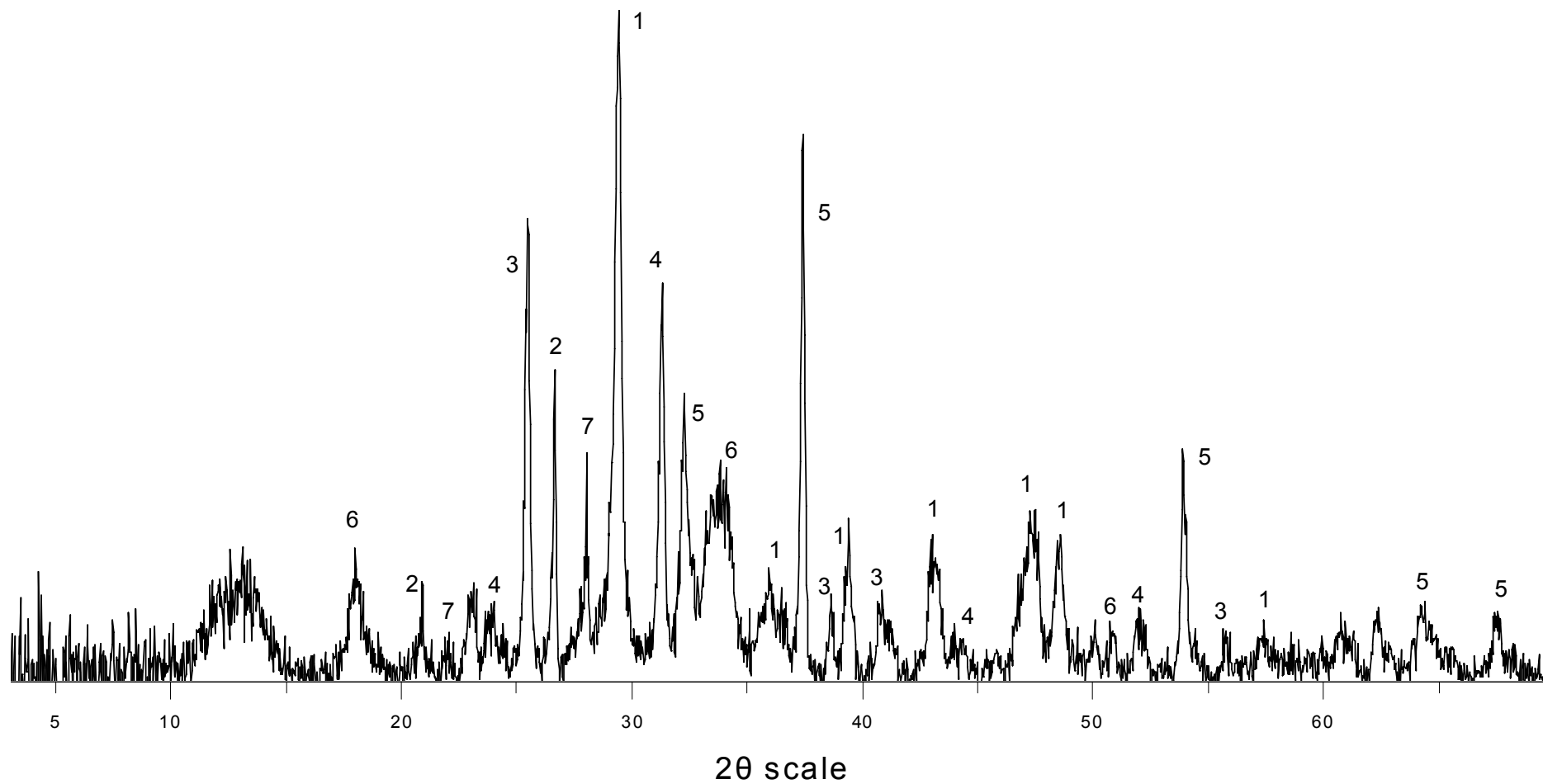
Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε προμηθεύτηκε από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας δίνεται στον Πίνακα 3.3. Χαρακτηριστικό της είναι η υψηλή περιεκτικότητα της σε CaO, ενώ το άθροισμα $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ είναι $\geq 50\%$, συνεπώς προκύπτει ότι είναι κατηγορίας C.

Πίνακας 3.3: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (Xenidis et al, 2002).

Κύρια στοιχεία	% κ.β.	Ιχνοστοιχεία	mg/kg
Fe_2O_3	5,56	Ni	461
Al_2O_3	13,04	Cr	425
CaO	33,89	Pb	138
MgO	4,48	Zn	87
K_2O	0,76	Cd	14
Na_2O	0,29	Mn	339
TiO_2	0,71	Co	68
SiO_2	31,85	Se	3
SO_3	6,83	As	25
Απώλεια πύρωσης	2,67		

Από την ορυκτολογική ανάλυση (Σχήμα 3.2), προέκυψε ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κυρίως από:

- Ασβεστίτη- $\text{CaCO}_3 \rightarrow (1)$
- Χαλαζία- $\text{SiO}_2 \rightarrow (2)$
- Ανυδρίτη- $\text{CaSO}_4 \rightarrow (3)$
- Γελενίτη- $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7) \rightarrow (4)$
- Άσβεστο- $\text{CaO} \rightarrow (5)$
- Πορτλανδίτη- $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow (5)$
- Αλβίτη- $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8 \rightarrow (6)$



Σχήμα 3.3: Ορυκτολογική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας

Η κοκκομετρική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε με συσκευή λείζερ τύπου Malvern Mastersizer S και παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4: Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας περιοχής Πτολεμαΐδας

Μέγεθος κόκκων % κ.β.	< 1 μm	< 5 μm	<15 μm	<30 μm
	3,30	9,53	30	50

3.2.4 Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό υλικό στις στήλες, προέρχεται από την διεργασία παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη με την μέθοδο Bayer από το εργοστάσιο “Αλουμίνιον της Ελλάδος ” στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας. Περιείχε υγρασία σε ποσοστό $\approx 1\%$. Η χημική της σύσταση, σε μορφή οξειδίων, παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.5:

Πίνακας 3.5: Χημική σύσταση ερυθράς ιλύος

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
Fe_2O_3	45.48
Al_2O_3	15.65
SiO_2	6.96
Na_2O	3.26
CaO	14.84

Η ερυθρά ιλύς περιείχε επίσης σε μικρότερες ποσότητες MgO , K_2O , TiO_2 , As , Cr , Ni , Mn κ.α.

Η ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4, ενώ οι κυριότερες φάσεις που βρέθηκαν είναι:

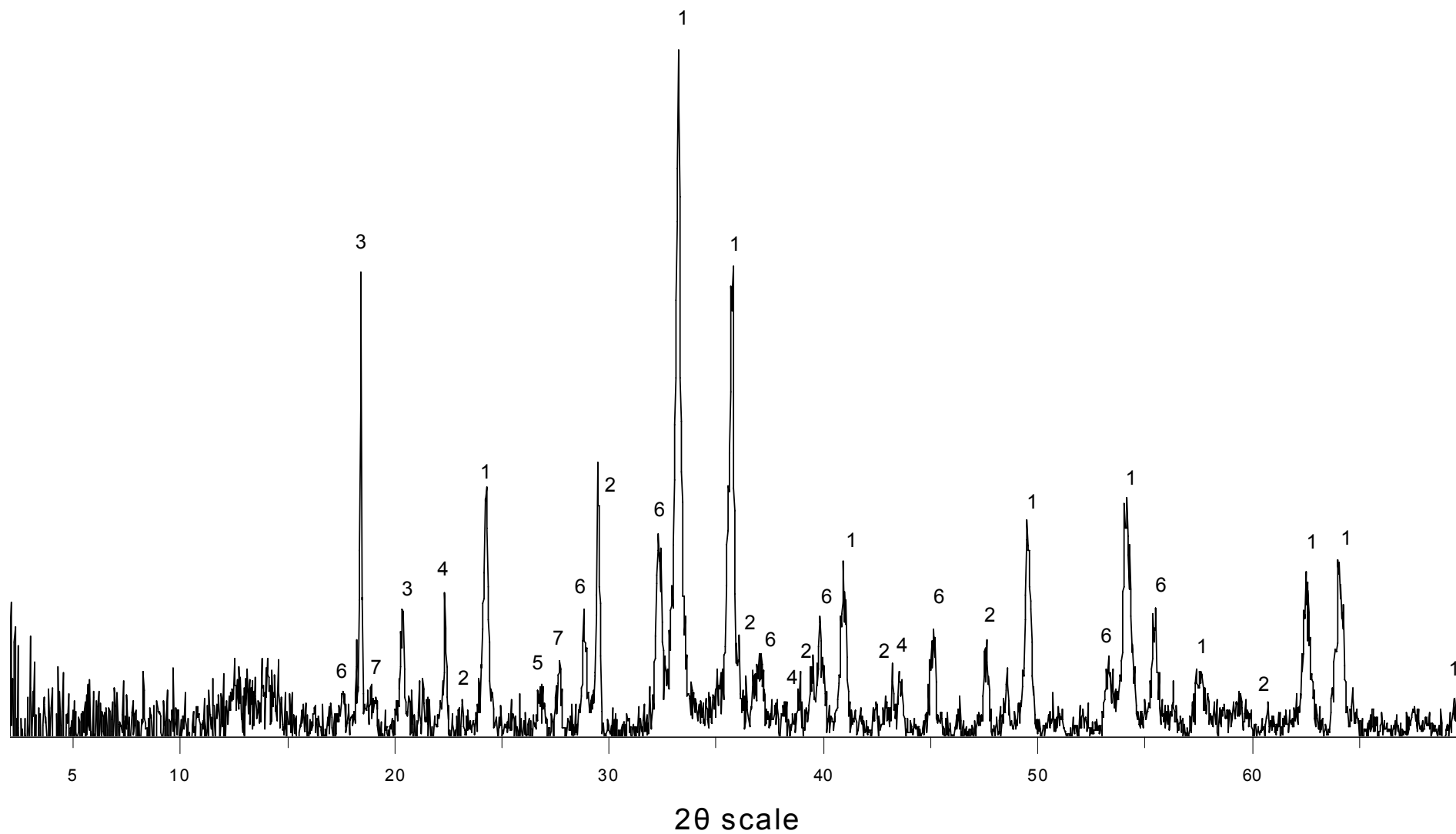
- Αιματίτης $[\text{Fe}_2\text{O}_3] \rightarrow (1)$

- Ασβεστίτης $[\text{CaCO}_3] \rightarrow (2)$
- Γιβσίτης $[\text{Al}(\text{OH})_3] \rightarrow (3)$
- Διάσπορο $[\text{AlOOH}] \rightarrow (4)$
- Χαλαζίας $[\text{SiO}_2] \rightarrow (5)$
- Κατοΐτης $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8] \rightarrow (6)$
- Κανκρινίτης $[\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{2.04}(\text{H}_2\text{O})_{2.66}] \rightarrow (7)$

Η κοκκομετρική ανάλυση της ερυθράς ιλύος παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.6 και όπως διαπιστώνεται είναι υλικό ιδιαίτερα λεπτομερές με το 85% περίπου των κόκκων να είναι μικρότερο από 63 μm .

Πίνακας 3.6: Κοκκομετρική ανάλυση ερυθράς ιλύος

E.I.	> 63 μm	4-63 μm	< 4 μm
%	15	32	53



Σχήμα 3.4: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας περιλαμβάνει 5 σειρές πειραμάτων, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1 και περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

Εβδομάδες Φάση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
1 ^η Φάση	■	■	■																								
2 ^η Φάση				■	■	■	■	■	■	■																	
3 ^η Φάση										■	■	■	■	■	■	■											
4 ^η Φάση																	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
5 ^η Φάση																					■	■	■	■	■	■	■

Σχήμα 4.1 : Χρονοδιάγραμμα εργαστηριακών δοκιμών

4.1 Δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες

Στη πρώτη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες υπό ανάδευση για την αξιολόγηση των ενεργών υλικών που χρησιμοποιούνται συχνότερα, την εξαγωγή κινητικών δεδομένων και τον προσδιορισμό των μηχανισμών ρόφησης του μαγγανίου.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις δοκιμές, όπως προαναφέρθηκε ήταν:

- Στοιχειακός σίδηρος (Fe^0)
- Φυσικός ζεόλιθος
- Ενεργοποιημένος άνθρακας

Για κάθε ένα από τα παραπάνω υλικά πραγματοποιήθηκαν 4 δοκιμές εκχύλισης, υπό ανάδευση στις 320 rpm, σε κωνικές φιάλες των 600mL χρησιμοποιώντας διάλυμα μαγγανίου με συγκέντρωση 100mg/L. Η συγκέντρωση του ενεργού υλικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,5 , 1, 5, 20 g/L διαλύματος. Η διάρκεια της κάθε δοκιμής ήταν 1 εβδομάδα ενώ δείγματα λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα.



Σχήμα 4.2 : Εργαστηριακή διάταξη δοκιμών εκχύλισης σε κωνικές φιάλες υπό ανάδευση

Σε κάθε δείγμα τόσο αυτής όσο και των επόμενων σειρών γίνονταν μετρήσεις pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και αγωγιμότητας, χρησιμοποιώντας πεχάμετρο HANNA pH 211 pH / Eh και αγωγιμόμετρο HANNA EC 215. Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση φλογοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης ενώ η συγκέντρωση των θειικών προσδιορίστηκε με χρήση οπτικής φασματοφωτομετρίας. Τα δείγματα που δεν αναλυόταν άμεσα, αποθηκεύονταν σε πλαστικά φιαλίδια στο ψυγείο, με προσθήκη μιας σταγόνας πυκνού HCl ώστε να αποφευχθεί η καταβύθιση ιόντων.

4.2 Δοκιμές εκχύλισης σε στήλες με καθοδική ροή διαλύματος

Στην δεύτερη σειρά των πειραμάτων έγιναν δοκιμές εκχύλισης σε στήλες χρησιμοποιώντας ως ενεργά υλικά :

- Ασβεστόλιθο χονδρόκοκκο (-5,6 έως +2,8mm)
- Ασβεστόλιθο λεπτόκοκκο (-2 έως +1mm)
- Οργανικό υλικό
- Ιπτάμενη τέφρα
- Ερυθρά ιλύ

Χρησιμοποιήθηκε διάταξη 5 ζευγών εργαστηριακών στηλών από Plexiglas, μήκους 40 εκατοστών και εσωτερικής διαμέτρου 5 εκατοστών η καθεμία. Σε όλες τις στήλες τοποθετήθηκε στρώμα υαλοβάμβακα στη βάση τους όπως επίσης και ένα στρώμα χαλαζιακής άμμου (SiO_2) ούτως ώστε να αποφευχθεί η διαφυγή λεπτομερών σωματιδίων στην απορροή. Επίσης, μετά την πλήρωση και την πάκτωση των στηλών, τοποθετήθηκε ένα στρώμα χαλαζιακής άμμου στο ανώτερο τμήμα τους το οποίο λειτουργεί ως φίλτρο και αποτρέπει πιθανή εξάτμιση του εκχυλιστικού διαλύματος. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται αναλυτικά ο πειραματικός σχεδιασμός της 2^{ης} σειράς.

Η ιπτάμενη τέφρα και η ερυθρά ιλύς αναμείχθηκαν με χαλαζιακή άμμο σε αναλογία 3:7 ώστε να εξασφαλιστεί ικανοποιητικό πορώδες και ομαλή ροή των διαλυμάτων τροφοδοσίας μέσα στη στήλη και έτσι να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα φραξίματος της στήλης λόγω καταβυθίσεων.

Στις στήλες τροφοδοτήθηκε διάλυμα μαγγανίου 100mg/L έως ότου έρθουν σε κατάσταση κορεσμού. Από το κάτω μέρος (απορροή) της στήλης, στο οποίο είχε εφαρμοστεί ειδική στρόφιγγα (Σχήμα 4.3), λαμβανόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα δείγματα. Λόγω της μεγάλης διάρκειας των δοκιμών και της

επαναλαμβανόμενης συλλογής δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μια 'δίδυμη' στήλη για κάθε μια από τις αρχικές, από την οποία συμπληρωνόταν διάλυμα στην αρχική.

Πίνακας 4.1: Πειραματικός σχεδιασμός 2ης σειράς

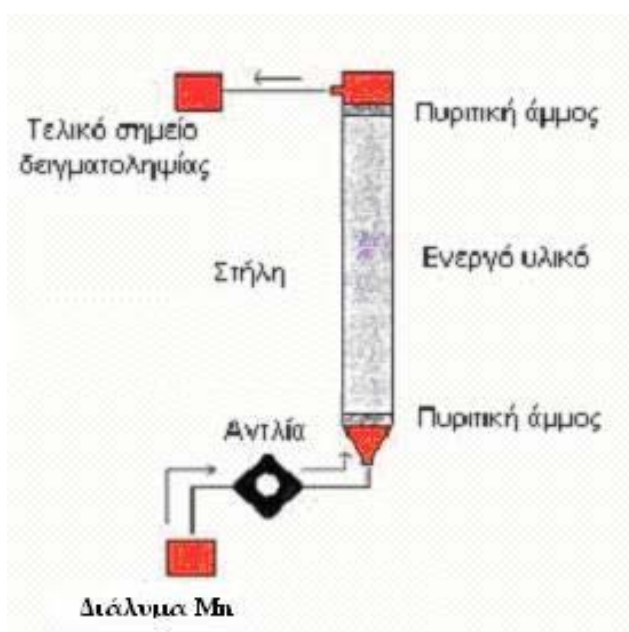
Διάλυμα	Ενεργό υλικό	Κωδικός στήλης	Ποσότητα ενεργού υλικού (g)	Ποσότητα χαλαζιακής άμμου (g)
Mn 100mg/L	Ασβεστόλιθος χονδρόκοκκος	CL	980	-
	Ασβεστόλιθος λεπτόκοκκος	GL	980	-
	Οργανικό υλικό	GOM	600	-
	Ιπτάμενη τέφρα	FA	300	700
	Ερυθρά ιλύς	RM	300	700



Σχήμα 4.3: Εργαστηριακές στήλες εκχύλισης

4.3 Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί

Στην 3^η σειρά των πειραμάτων έγινε εργαστηριακή προσομοίωση ενός ενεργού διαπερατού φραγμού. Χρησιμοποιήθηκαν στήλες όμοιες με αυτές της 2^{ης} σειράς, οι οποίες πληρώθηκαν με ενεργό υλικό, ενώ δύο στρώματα 5 cm πυριτικής άμμου SiO₂ τοποθετήθηκαν στα δύο άκρα τους, ώστε να λειτουργούν ως φίλτρα και να αποτρέπουν το σταμάτημα της τροφοδοσίας λόγω καταβυθίσεων (Σχήμα 4.4). Επίσης σε όλες τις στήλες τοποθετήθηκε στρώμα υαλοβάμβακα στη βάση τους.



Σχήμα 4.4 : Απεικόνιση της εργαστηριακής διάταξης - προσομοίωσης Δ.Ε.Φ



Σχήμα 4.5: Οι στήλες σε λειτουργία

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα, χρησιμοποιήθηκε διάταξη στηλών με ροή διαλύματος από κάτω προς άνω. Το διάλυμα, με την βοήθεια περισταλτικής αντλίας, διερχόταν από την στήλη με το ενεργό υλικό και συλλεγόταν στην έξοδο του συστήματος.

Σκοπός της συγκεκριμένης διάταξης ήταν :

- να αποφευχθούν προτιμητέες ροές διαλύματος εντός της στήλης

- να επιτευχθεί σταθερή ροή του διαλύματος και
- να προσομοιωθούν με αρκετή ακρίβεια οι πραγματικές συνθήκες

Στα άκρα κάθε στήλης τοποθετήθηκαν δύο σωληνάκια για την τροφοδοσία του διαλύματος και τη συλλογή της εκροής (Σχήμα 4.5). Για την τροφοδοσία του διαλύματος στην στήλη αλλά και για την διατήρηση συνεχούς ροής χρησιμοποιήθηκαν ειδικές περισταλτικές αντλίες (τύπου PROMINENT GAMMA /4), οι οποίες ρυθμίστηκαν έτσι ώστε να έχουν παροχή 75mL/h, η οποία σε συνάρτηση με τις διαστάσεις της στήλης αντιστοιχεί σε ταχύτητα 0,9m/ημέρα υπόγειου ύδατος εντός υδροπερατού σχηματισμού. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε με συγκέντρωση 100mg/L και 500mg/L Mn παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, διαλύοντας σε απιονισμένο νερό την απαιτούμενη ποσότητα $MnSO_4 \cdot H_2O$. Το διάλυμα αποθηκευόταν σε πλαστικά δοχεία 20L από τα οποία γινόταν η τροφοδοσία των στηλών.

Χρησιμοποιήθηκε μία στήλη η οποία πληρώθηκε με ασβεστόλιθο ως ενεργό υλικό και τροφοδοτήθηκε με διάλυμα Mn 100mg/L σε pH =3. Η ρύθμιση του pH επιτεύχθηκε με προσθήκη μερικών σταγόνων θειϊκού οξέος.

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται αναλυτικά ο πειραματικός σχεδιασμός και οι παράμετροι λειτουργίας των στηλών.

Ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιήθηκε ως είχε (χονδρόκοκκος: -5,6 έως +2,8mm, λεπτόκοκκος: -2 έως +1mm), ενώ αντίθετα το οργανικό υλικό αναμείχθηκε με χαλαζιακή άμμο σε αναλογία 4:1 κατά βάρος.

Σε όλες τις στήλες προσδιορίστηκε ο όγκος των πόρων ζυγίζοντας την κάθε στήλη πληρωμένη με το εκάστοτε ενεργό υλικό και στη συνέχεια πλήρως κορεσμένη με απιονισμένο νερό.

Πίνακας 4.2: Πειραματικός σχεδιασμός πειραμάτων προσομοίωσης ΔΕΦ

Διάλυμα τροφοδοσίας	Ενεργό υλικό	Κωδικός στήλης	Μάζα ενεργού υλικού (g)	Μάζα χαλαζιακής άμμου (g)	Όγκος πόρων (mL)
Mn 100mg/L 75mL/h	Ασβεστόλιθος χονδρόκοκκος	CL100	1000	-	300
	Ασβεστόλιθος λεπτόκοκκος	GL100	1000	-	300
	Οργανικό υλικό	GOMSS100	560	140	250
Mn 500mg/L 75mL/h	Ασβεστόλιθος χονδρόκοκκος	CL500	1000	-	300
	Ασβεστόλιθος λεπτόκοκκος	GL500	1000	-	300
	Οργανικό υλικό	GOMSS500	560	140	250
Mn 100mg/L pH=3 75mL/h	Ασβεστόλιθος λεπτόκοκκος	GL100@pH3	1000	-	300

Η δειγματοληψία από την απορροή της κάθε στήλης γινόταν τις δύο πρώτες εβδομάδες κάθε δύο ημέρες και στη συνέχεια κάθε 15 ημέρες ενώ οι αναλύσεις ήταν όμοιες όπως και στις προηγούμενες 2 σειρές.

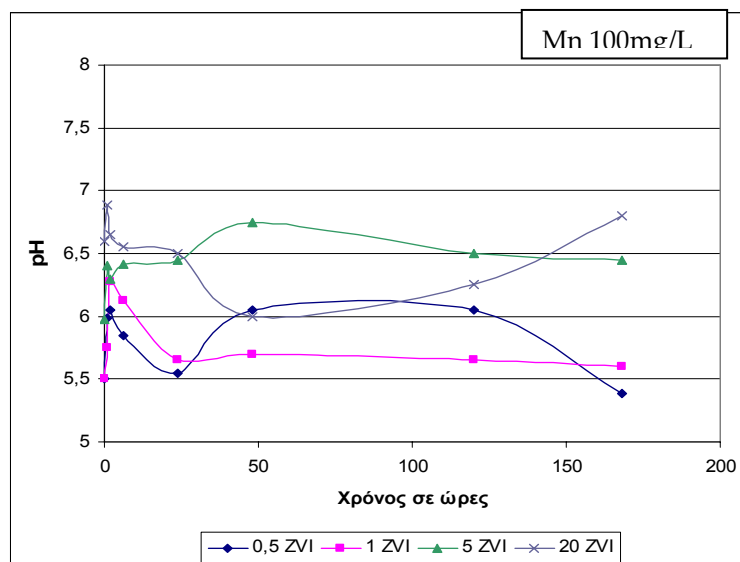
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Αξιολόγηση ενεργών υλικών στα πειράματα σε κωνικές φιάλες

5.1.1 ZVI (Fe⁰)

Στα Σχήματα 5.1-5.6 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, του Eh, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και οι συγκεντρώσεις Mn, Fe και SO₄ σε κάθε διάλυμα.

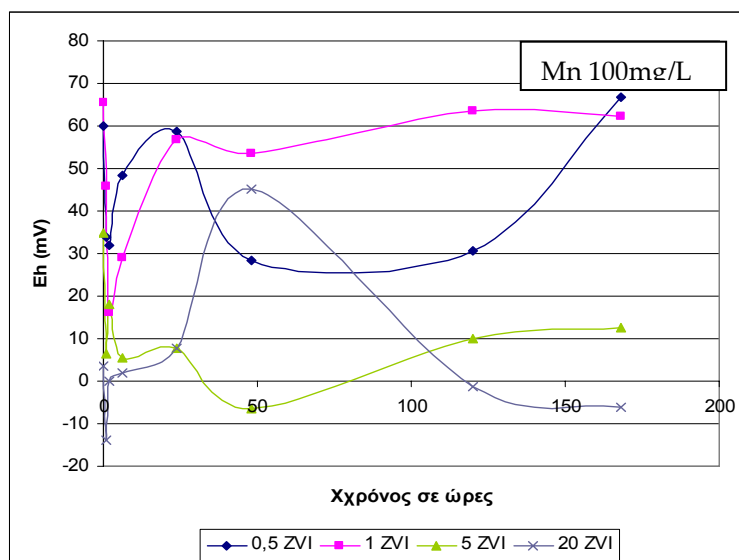


Σχήμα 5.1: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ZVI μεταξύ 0,5 και 20g/L

Την πρώτη μέρα των πειραμάτων, παρατηρήθηκε μακροσκοπικά διαλυτοποίηση μέρους του ZVI και χρωματισμός του διαλύματος με έντονο μαύρο χρώμα. Στη συνέχεια, το χρώμα του διαλύματος άλλαξε σταδιακά σε καστανοκόκκινο, χρώμα που διατηρήθηκε μέχρι το τέλος των δοκιμών. Μετά το πέρας των δοκιμών το σχηματισθέν ίζημα, τεφροκόκκινου χρώματος, συλλέχθηκε αναλύθηκε με χρήση XRD.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.1 ο στοιχειακός σίδηρος αρχικά αυξάνει το pH του διαλύματος από την τιμή 5,5 σε τιμές 6-6,75. Το pH όλων των διαλυμάτων στη

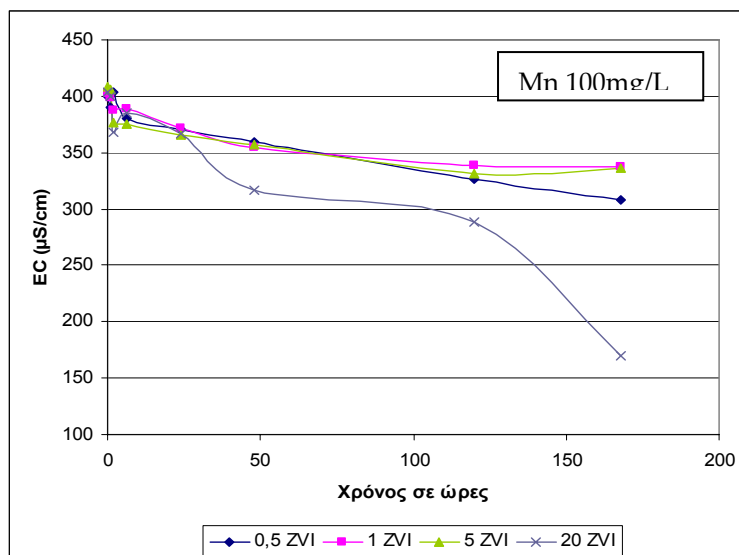
συνέχεια τείνει να σταθεροποιηθεί σε τιμές μεταξύ του 5,75 και του 6.5 (για συγκεντρώσεις ZVI 0,5 και 20g/L αντίστοιχα).



Σχήμα 5.2: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ZVI μεταξύ 0,5 και 20g/L

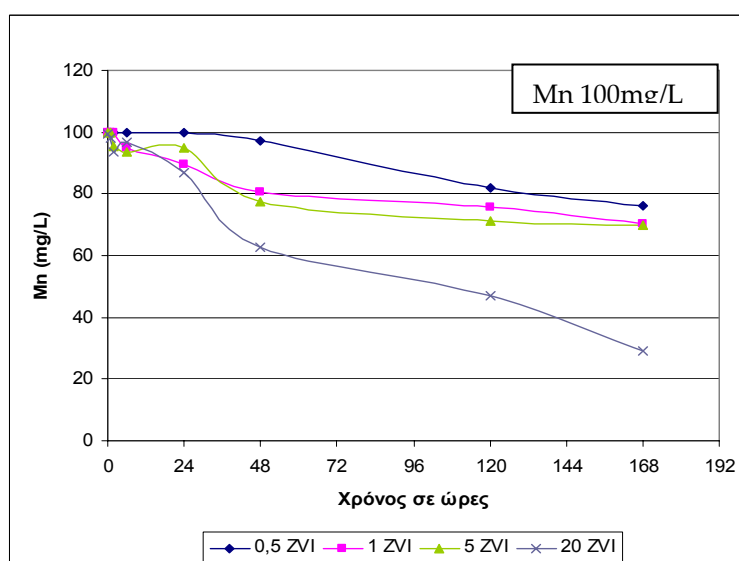
Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH σε όλη την διάρκεια των δοκιμών, κυμαίνονται μεταξύ -10 και 65mV (για συγκεντρώσεις ZVI 20 και 0,5g/L αντίστοιχα) και δείχνουν ότι στο διάλυμα επικρατούν αναγωγικές συνθήκες.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των διαλυμάτων (Σχήμα 5.3) μειώνεται σταδιακά με το πέρασμα του χρόνου. Χαμηλότερες τιμές καταγράφονται στο διάλυμα που περιείχε 20g ZVI (160μS/cm), ενώ στα υπόλοιπα διαλύματα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μετά από 5 ημέρες, τείνει να σταθεροποιηθεί σε τιμές πλησίον των 340 μS/cm.



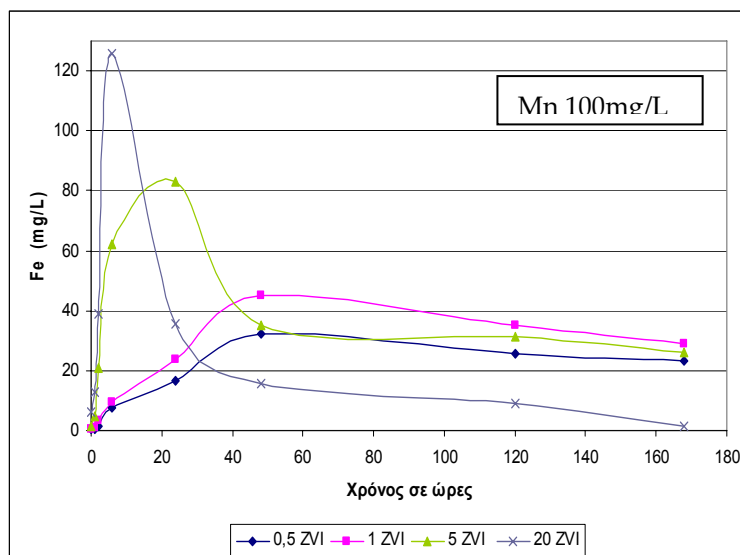
Σχήμα 5.3: Διακύμανση EC συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ZVI μεταξύ 0,5 και 20g/L

Όσον αφορά την απομάκρυνση του Mn (Σχήμα 5.4) από το διάλυμα, αυτή επιτυγχάνεται σε ικανοποιητικό βαθμό στη φιάλη 20ZVI (71%), ενώ σε όλες τις υπόλοιπες φιάλες η απομάκρυνση είναι περιορισμένη (24-30%).



Σχήμα 5.4: Διακύμανση συγκέντρωσης Mn συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ZVI μεταξύ 0,5 και 20g/L

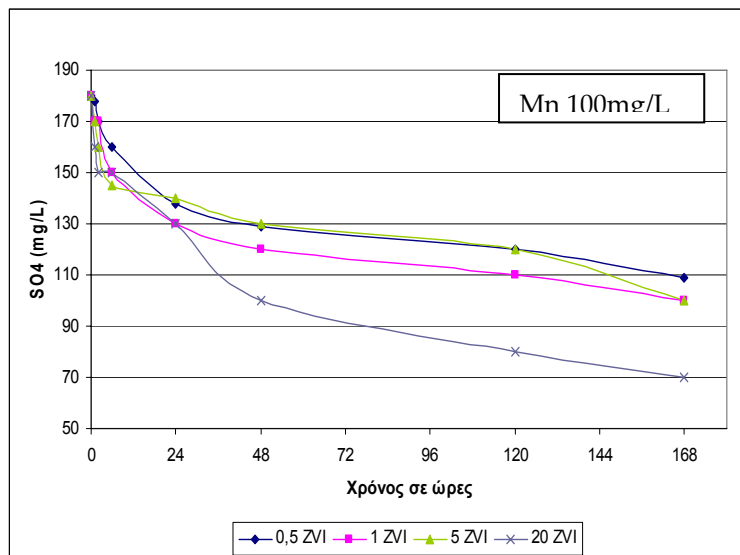
Συγκεκριμένα μετά από μία βδομάδα λειτουργίας, μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στην φιάλη που περιείχε 20g ZVI/ L διαλύματος (30mg/L) ενώ στις υπόλοιπες φιάλες η συγκέντρωση του Mn κυμαίνεται μεταξύ 70 και 80 mg/L.



Σχήμα 5.5: Διακύμανση συγκέντρωσης Fe συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ZVI μεταξύ 0,5 και 20g/L

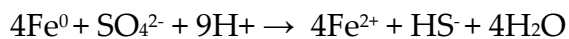
Η συγκέντρωση του διαλυμένου Fe στο διάλυμα (Σχήμα 5.5) αρχικά αυξάνει, προφανώς λόγω διαλυτοποίησης μέρους του στοιχειακού σιδήρου, όμως με την πάροδο του χρόνου μειώνεται σταδιακά. Μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις εν διαλύσει σιδήρου παρουσιάζονται στα διαλύματα που περιείχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση στοιχειακού σιδήρου (125 και 85mg/L αντίστοιχα για 20 και 5 g Fe⁰/L διαλύματος). Στο τέλος των δοκιμών όμως η συγκέντρωση του εν διαλύσει σιδήρου μειώνεται σε εξαιρετικά χαμηλές τιμές (π.χ 1 mg/L για συγκέντρωση Fe⁰ 20 g/L).

Αντίστοιχα, σταδιακή μείωση παρατηρείται και στην συγκέντρωση των θεϊκών (η ύπαρξη των οποίων οφείλεται μόνο στο MnSO₄·H₂O που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του διαλύματος) σε όλα τα διαλύματα (Σχήμα 5.6). Η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται στην φιάλη 20ZVI όπου η συγκέντρωση των θεϊκών μετά από 7 ημέρες λειτουργίας είναι 70mg/L (απομάκρυνση 59%).



Σχήμα 5.6: Διακύμανση συγκέντρωσης SO_4 συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ZVI μεταξύ 0,5 και 20g/L

Η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του σιδήρου στο διάλυμα οφείλεται στο σχηματισμό οξειδίων ή/και υδροξειδίων (παράγραφος 1.4.1), ενώ των θειϊκών στην αναγωγή τους από τον Fe^0 σύμφωνα με την αντίδραση (15):



Όσον αφορά στην απομάκρυνση του Mn από το διάλυμα, (όπου στη φιάλη 20ZVI αγγίζει το 71%), εκτιμάται ότι ο κυριότερος μηχανισμός απομάκρυνσής του είναι η προσρόφησή του στα οξείδια και τα υδροξείδια του σιδήρου που καταβυθίζονται.

Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα ιζήματα των φιαλών 5ZVI και 20ZVI με χρήση XRD επιβεβαιώνουν την παραπάνω εκδοχή αφού όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7, που αφορά την ανάλυση του ιζήματος της φιάλης 5ZVI, εμφανίζονται φάσεις του σιδήρου όπως:

- οξείδια του σιδήρου $[Fe_2O_3] \rightarrow (1)$
- υδροξείδια του σιδήρου $[\delta-FeOOH] \rightarrow (2)$

Ενώ αντίστοιχα στο ίζημα της φιάλης 20ZVI (Σχήμα 5.8) απαντάται:

- μαγκεμίτης [$\gamma\text{-Fe}_{21,16}\text{O}_{31,92}$] \rightarrow (1)
- λεπιδοκροκίτης [FeOOH] \rightarrow (2)
- υδροξείδιο του σιδήρου [$\delta\text{-FeOOH}$] \rightarrow (3)

Λόγω των συνθηκών pH και Eh που επικρατούν στο διάλυμα εκτιμάται ότι δεν λαμβάνει χώρα οξείδωση του Mn και στη συνέχεια καταβύθισή του ως οξείδιο, υδροξείδιο ή ως θειούχος ένωση.

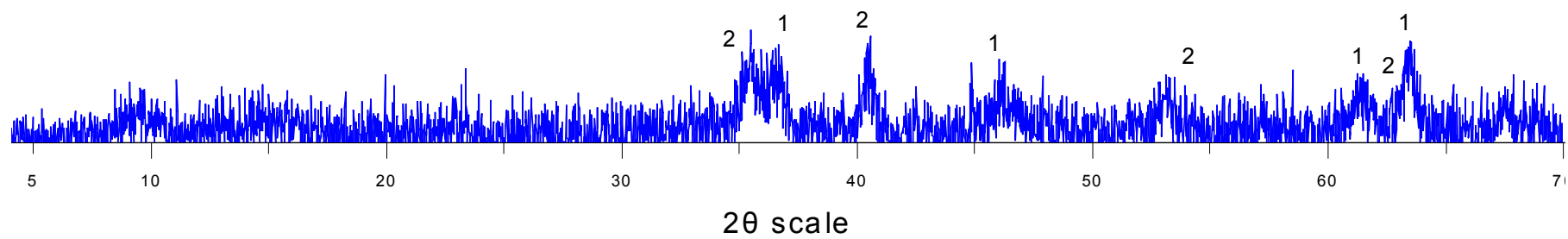
Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται ο ρυθμός και η απομάκρυνση του Mn ανά g στοιχειακού σιδήρου μετά από 7 ημέρες.

Πίνακας 5.1: Απομάκρυνση mgMn/g ZVI και (%) σε κάθε φιάλη

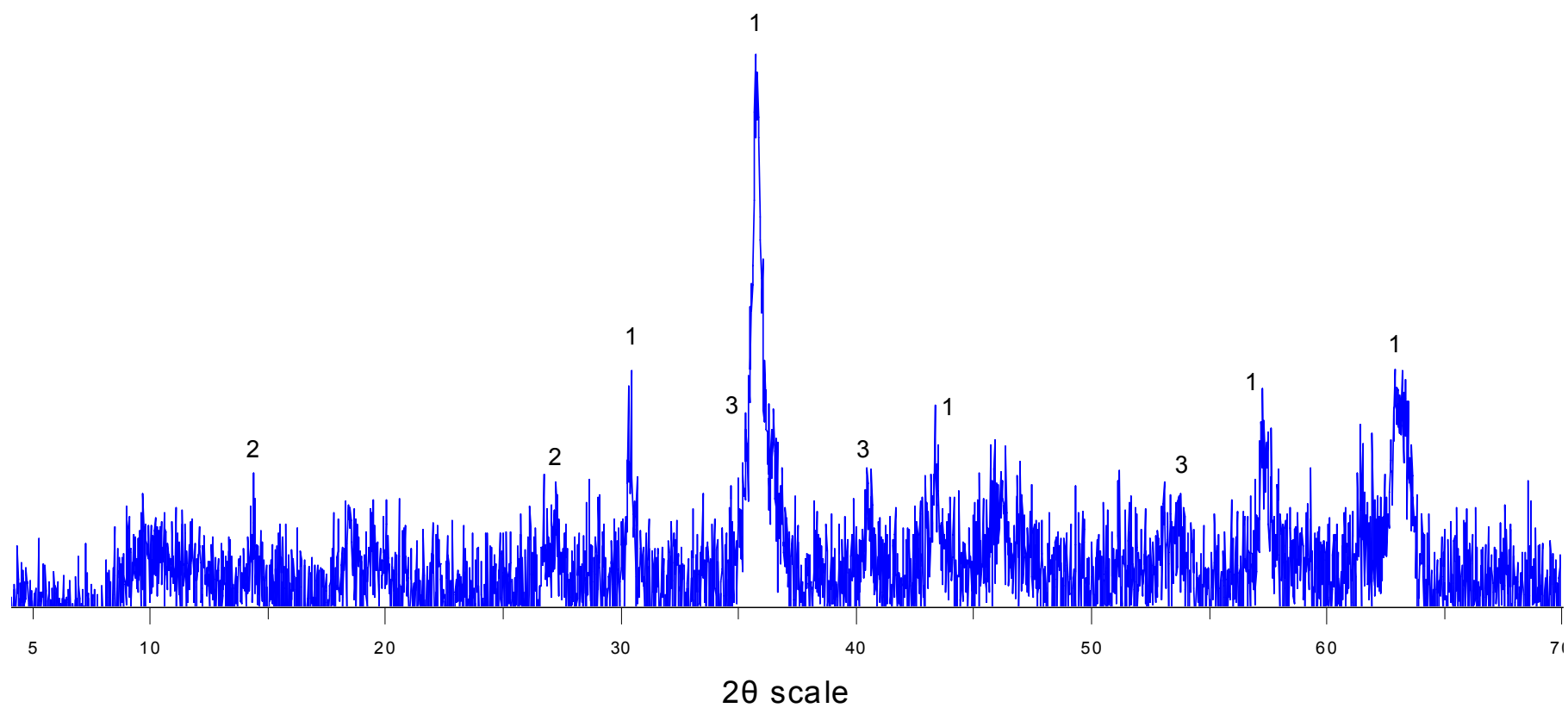
Κωδικός φιάλης	0,5ZVI	1ZVI	5ZVI	20ZVI
Απομάκρυνση (mgMn/g ZVI)	48	30	8	3,5
Απομάκρυνση (%)	24	29,8	30,1	70,9

Από τον Πίνακα 5.1 προκύπτει ότι:

- απαιτείται συγκέντρωση 20g/L ZVI ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης Mn και
- ο ρυθμός απομάκρυνσης του Mn μειώνεται, ενώ αντίθετα η % απομάκρυνση αυξάνεται, όσο αυξάνει η συγκέντρωση του ZVI στο διάλυμα



Σχήμα 5.7: Ορνκτολογική ανάλυση ιζήματος φιάλης 5ZVI.

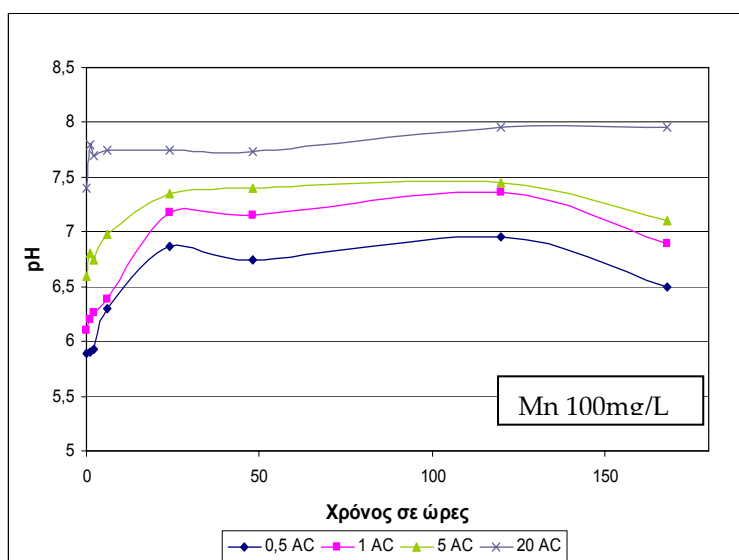


Σχήμα 5.8: Ορυκτολογική ανάλυση ιζήματος φιάλης 20ZVI.

5.1.2 Ενεργοποιημένος άνθρακας

Στα Σχήματα 5.9-5.12 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, του Eh, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και η συγκέντρωση του Mn σε κάθε διάλυμα.

Από το Σχήμα 5.9 παρατηρείται ότι σημαντική αύξηση του pH λαμβάνει χώρα τις πρώτες ώρες λειτουργίας σε όλες τις φιάλες (τιμές 6-7,5), ενώ μετά από μία ημέρα οι τιμές τείνουν να σταθεροποιηθούν σε τιμές μεταξύ του 6,5 και του 7,75.

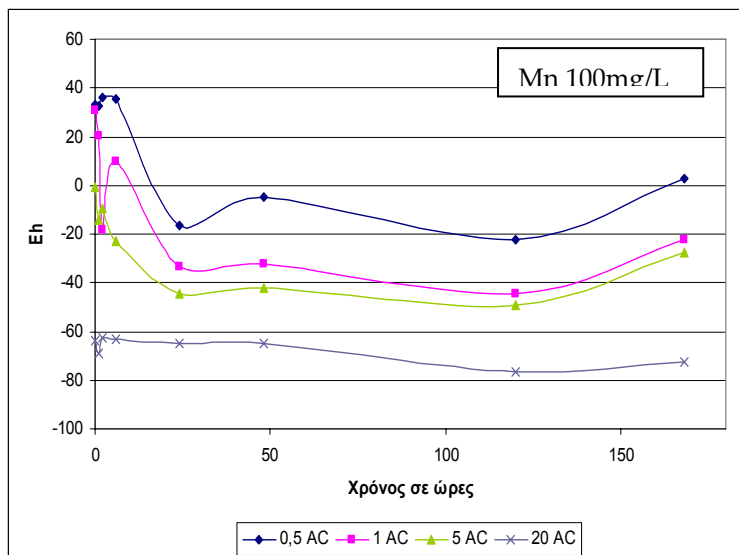


Σχήμα 5.9: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα μεταξύ 0,5 και 20g/L

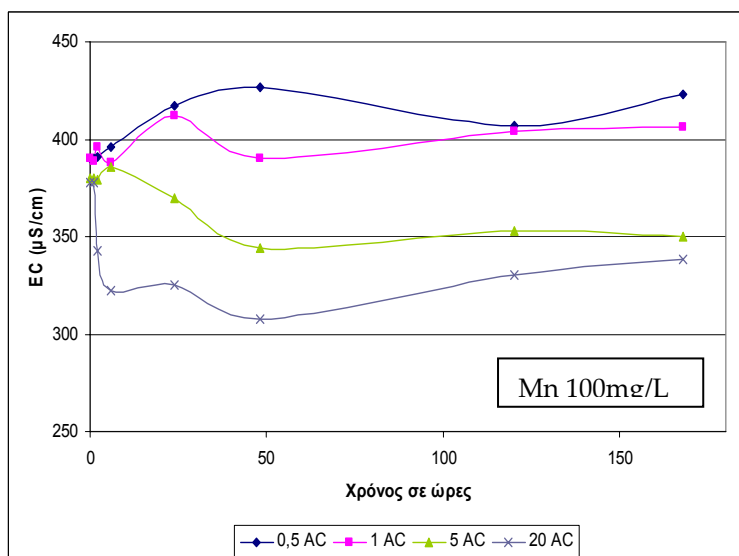
Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Σχήμα 5.10) βρίσκονται σε απόλυτη αντιστοιχία με τις τιμές του pH φανερώνοντας την ύπαρξη αναγωγικών συνθηκών εντός των φιαλών σε όλη την διάρκεια των δοκιμών. Αξίζει να σημειωθεί ότι χαμηλότερες τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής παρατηρήθηκαν στο διάλυμα όπου η συγκέντρωση του ενεργοποιημένου άνθρακα ήταν 20g/L.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (Σχήμα 5.11) σε όλα τα διαλύματα αρχικά παρουσιάζει κάποιες διακυμάνσεις, ενώ στη συνέχεια τείνει να σταθεροποιηθεί σε τιμές μεταξύ 330 και 430 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Το διάλυμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση

ενεργοποιημένου άνθρακα (20 g/L) παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας.



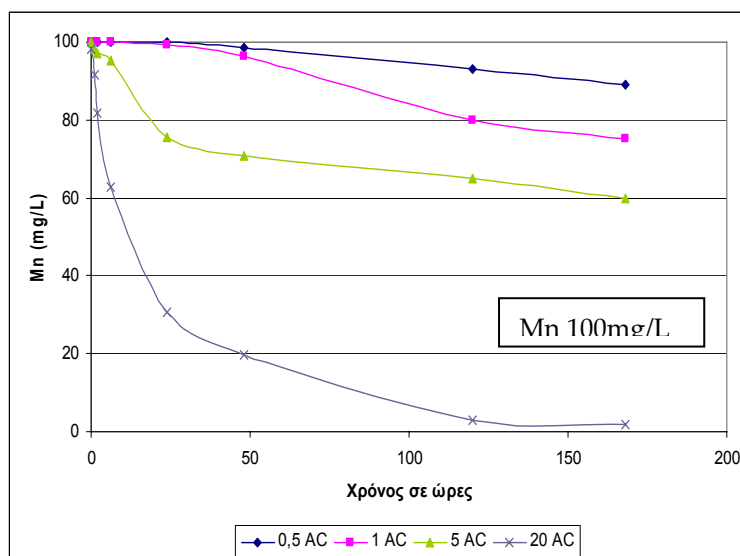
Σχήμα 5.10: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα μεταξύ 0,5 και 20g/L



Σχήμα 5.11: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα μεταξύ 0,5 και 20g/L

Από το Σχήμα 5.12 προκύπτει ότι όταν η συγκέντρωση του ενεργοποιημένου άνθρακα είναι 20g/L η απομάκρυνση του Mn από το διάλυμα είναι πολύ ικανοποιητική και πρακτικά μηδενίζεται μετά από 150 ώρες. Όταν η συγκέντρωση

του ενεργοποιημένου άνθρακα κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 5 mg/L η απομάκρυνση του Mn που επιτυγχάνεται είναι σχετικά μικρή και κυμαίνεται μεταξύ 11 και 40% αντίστοιχα.



Σχήμα 5.12: Διακύμανση της συγκέντρωσης Mn συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα μεταξύ 0,5 και 20g/L

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζεται ο ρυθμός και η % απομάκρυνση του Mn μετά από 7 ημέρες.

Πίνακας 5.2: Ρυθμός (mgMn/g ενεργοποιημένου άνθρακα) και (%) απομάκρυνση Mn

Κωδικός φιάλης	0,5AC/100	1AC/100	5AC/100	20AC/100
Απομάκρυνση mgMn/g AC	22	25	8	4.9
Απομάκρυνση Mn (%)	11	25	40	98

Από τον Πίνακα 5.2 προκύπτει ότι:

- απαιτείται συγκέντρωση 20g/L ενεργοποιημένου άνθρακα ώστε να επιτευχθεί σχεδόν πλήρης απομάκρυνση Mn (98%) και

- ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται (ενώ αντίστοιχα το ποσοστό αυξάνεται) όσο αυξάνει η συγκέντρωση του ενεργοποιημένου άνθρακα στο διάλυμα.

Ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έδειξε ότι η ρόφηση του Mn δεν ακολουθεί την ισόθερμη Freundlich.

Στη συνέχεια επιχειρείται να προσδιοριστεί εάν η ρόφηση του Mn από τον ενεργοποιημένο άνθρακα ακολουθεί σε ικανοποιητικό βαθμό την ισόθερμη Langmuir.

Στον Πίνακα 5.3 δίδονται οι τιμές C_e και M/Y

Πίνακας 5.3: τιμές M/Y και C_e

M/Y	$1/C_e$
0,045	0,011
0,040	0,013
0,125	0,017
0,204	0,500

όπου

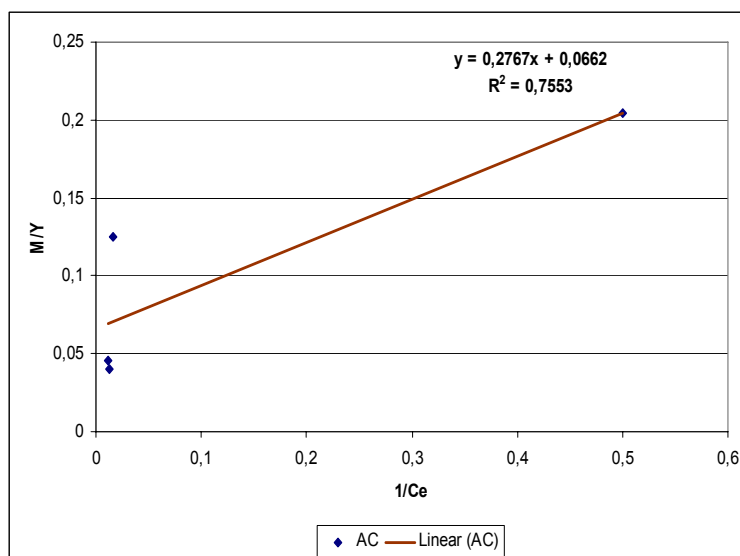
Y : η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της συγκέντρωσης ισορροπίας Mn, mg/L

M : συγκέντρωση AC, mg/L

C_e : συγκέντρωση ισορροπίας Mn, mg/L

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 5.3 κατασκευάζεται η ακόλουθη γραφική παράσταση (Σχήμα 5.13), από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Mn ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir σε ικανοποιητικό βαθμό ($R \approx 0,76$). Από το

Σχήμα αυτό προκύπτει επίσης ότι περισσότερα αξιόπιστα αποτελέσματα θα προέκυπταν εάν γινόταν μια επιπλέον δοκιμή με συγκέντρωση ενεργοποιημένου άνθρακα 10 g/L.



Σχήμα 5.13: Ισόθερμη Langmuir για την ρόφηση του Mn από τον ενεργοποιημένο άνθρακα για συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα μεταξύ 0,5 και 20g/L

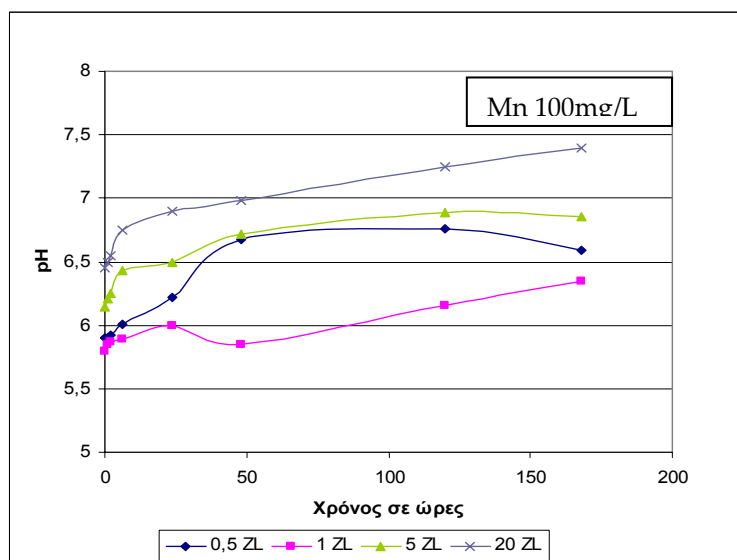
Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.13 και σύμφωνα με τον τύπο:

$$\frac{Y}{M} = \frac{abC_e}{1 + aC_e}$$

μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα που απαιτείται για την ρόφηση συγκεκριμένης ποσότητας Mn από διαλύματα ώστε αυτά να πληρούν τα ασφαλή περιβαλλοντικά όρια διάθεσης. Έτσι υποθέτοντας ότι η αρχική συγκέντρωση του Mn στο διάλυμα είναι 100 mg/L και η επιθυμητή συγκέντρωσή του για ασφαλή διάθεση είναι $\leq 0,03$ mg/L υπολογίζεται ότι χρειάζονται περίπου 53 g ενεργοποιημένου άνθρακα /L διαλύματος (για χρόνο παραμονής τουλάχιστον 7 ημέρες).

5.1.3 Φυσικός ζεόλιθος

Στα Σχήματα 5.14-5.17 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, του Eh, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και η συγκέντρωση του Mn σε κάθε διάλυμα.

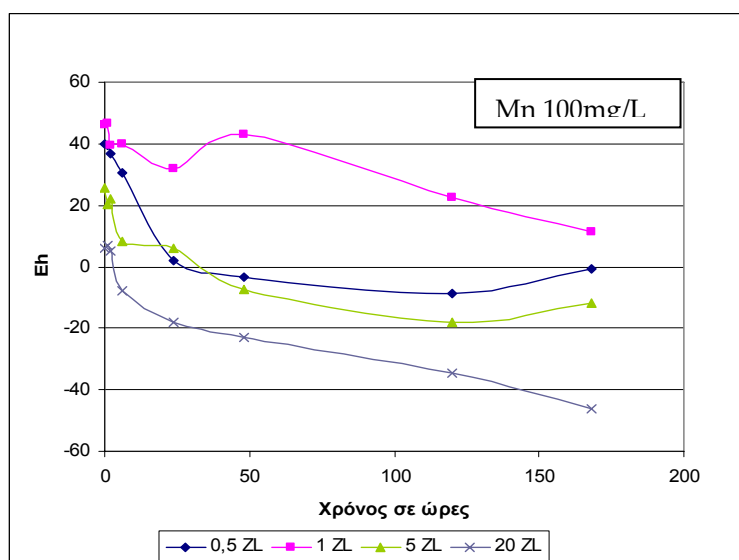


Σχήμα 5.14: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ενεργού ζεόλιθου μεταξύ 0,5 και 20g/L

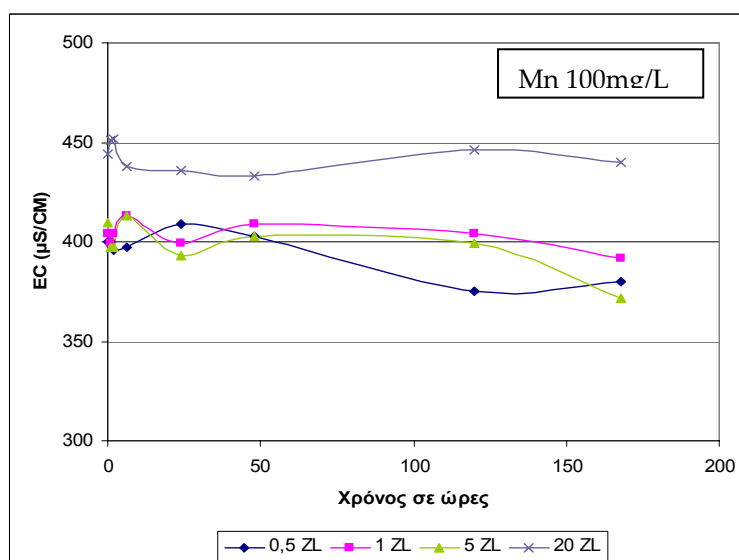
Από το Σχήμα 5.14 παρατηρείται ότι το pH του διαλύματος αυξάνει με την πάροδο του χρόνου για όλες τις συγκεντρώσεις φυσικού ζεόλιθου. Αξίζει να σημειωθεί ότι και σε αυτή την περίπτωση μεγαλύτερες τιμές pH παρατηρούνται στο διάλυμα που περιείχε 20g ζεολίθου/L διαλύματος ($\approx 7,4$).

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Σχήμα 5.15) βρίσκονται σε πλήρη αντιστοιχία με τις τιμές του pH, έχουν φθίνουσα τάση και κυμαίνονται σε τιμές μεταξύ -50 και 15mV.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος (Σχήμα 5.16) δεν παρουσιάζει αξιόλογη μεταβολή και καθ' όλη την διάρκεια των δοκιμών κυμαίνεται μεταξύ 370 και 440 μ S/cm.



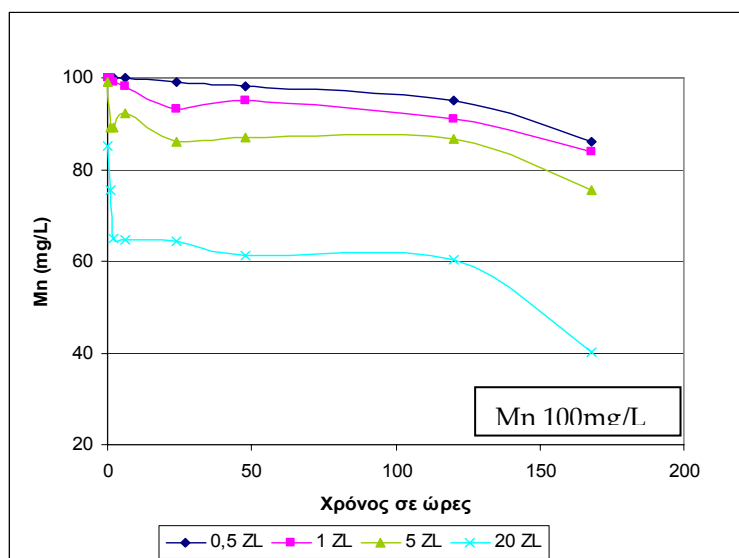
Σχήμα 5.15: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις φυσικού ζεόλιθου μεταξύ 0,5 και 20g/L



Σχήμα 5.16: Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις φυσικού ζεόλιθου μεταξύ 0,5 και 20g/L

Από το Σχήμα 5.17 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Mn στα διαλύματα μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Σημαντικότερη μείωση της συγκέντρωσης του Mn παρατηρείται στο διάλυμα με συγκέντρωση ζεόλιθου 20g/L όπου μετά από μόλις 6 ώρες λειτουργίας είναι 65mg/L ενώ μετά από μία εβδομάδα είναι 40mg/L (3mg Mn/g ζεόλιθου). Στα υπόλοιπα διαλύματα η μείωση της

συγκέντρωσης του Mn είναι σαφώς μικρότερη (απομάκρυνση 14-24,5%) και δεν κρίνεται ικανοποιητική.



Σχήμα 5.17: Διακύμανση συγκέντρωσης Mn συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις ενεργού ζεόλιθου μεταξύ 0,5 και 20g/L80

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζεται ο ρυθμός και η % απομάκρυνση του Mn μετά από 7 ημέρες.

Πίνακας 5.4: Απομάκρυνση mgMn/g φυσικού ζεόλιθου και (%) σε κάθε φιάλη

Κωδικός φιάλης	0,5ZL	1ZL	5ZL	20ZL
Απομάκρυνση mgMn/g ZL	28	10	5	3
Απομάκρυνση (%)	14	16,2	24,5	59,7

Ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έδειξε ότι η ρόφηση του Mn δεν ακολουθεί την ισόθερμη Freundlich.

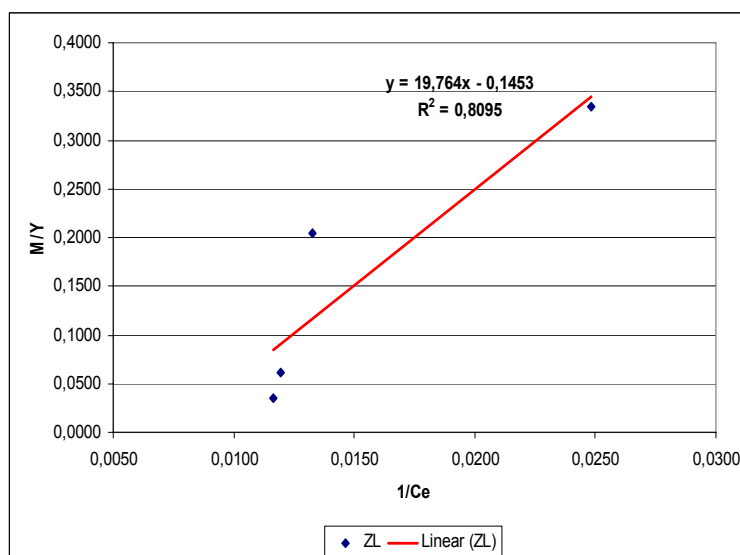
Στη συνέχεια επιχειρείται να προσδιοριστεί εάν η ρόφηση του Mn από τον φυσικό ζεόλιθο ακολουθεί σε ικανοποιητικό βαθμό την ισόθερμη Langmuir.

Στον Πίνακα 5.5 δίδονται οι τιμές C_e και M/Y

Πίνακας 5.5: τιμές M/Y και $1/C_e$

M/Y	$1/C_e$
0,0357	0,0116
0,0617	0,0119
0,2041	0,0132
0,3350	0,0248

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 5.5 κατασκευάζεται η ακόλουθη γραφική παράσταση (Σχήμα 5.18), από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Mn επαληθεύει την ισόθερμη του Langmuir σε ικανοποιητικό βαθμό ($R \approx 0,8$).



Σχήμα 5.18: Ισόθερμη Langmuir για την ρόφηση του Mn για συγκεντρώσεις φυσικού ζεόλιθου μεταξύ 0,5 και 20g/L

Από το Σχήμα αυτό προκύπτει επίσης ότι περισσότερα αξιόπιστα αποτελέσματα θα προέκυπταν εάν γινόταν μια επιπλέον δοκιμή με συγκέντρωση φυσικού ζεόλιθου 10 g/L.

Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.18 και σύμφωνα με τον τύπο:

$$\frac{Y}{M} = \frac{abC_e}{1 + aC_e}$$

μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του φυσικού ζεόλιθου που απαιτείται για την ρόφηση συγκεκριμένης ποσότητας Mn από διαλύματα ώστε αυτά να πληρούν τα ασφαλή περιβαλλοντικά όρια διάθεσης. Έτσι υποθέτοντας ότι η αρχική συγκέντρωση του Mn στο διάλυμα είναι 100 mg/L και η επιθυμητή συγκέντρωσή του για ασφαλή διάθεση είναι $\leq 0,03$ mg/L υπολογίζεται ότι χρειάζονται περίπου 64 g φυσικού ζεόλιθου /L διαλύματος (για χρόνο παραμονής τουλάχιστον 7 ημέρες).

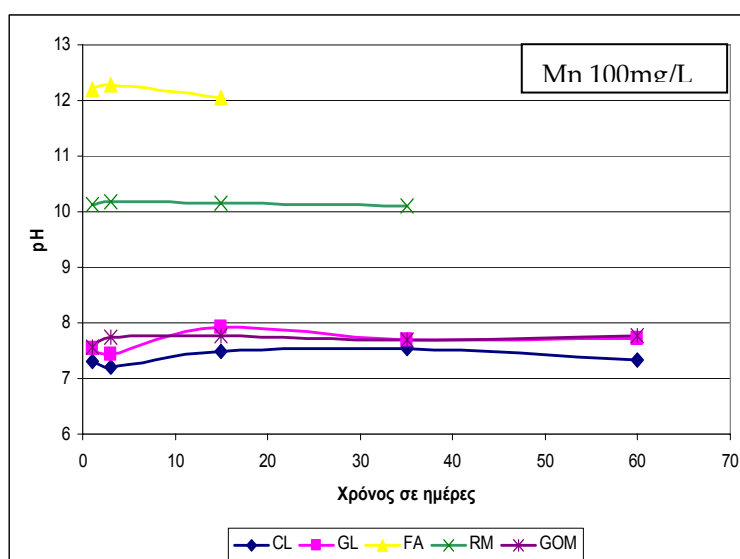
5.1.4 Συμπεράσματα

Από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες μεγαλύτερη δυνατότητα απορρόπησης διαλυμάτων Mn έδειξε ο ενεργοποιημένος άνθρακας (98%), ενώ ακολούθησε ο στοιχειακός σίδηρος (70,9%) και ο φυσικός ζεόλιθος (59,7%).

Ο κυριότερος μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση του Mn στον ενεργοποιημένο άνθρακα και στον ζεόλιθο, ενώ όσον αφορά τον στοιχειακό σίδηρο, η απομάκρυνση του Mn λαμβάνει χώρα λόγω της προσρόφησης του σε καταβυθιζόμενες φάσεις του σιδήρου (μαγκεμίτης, λεπιδοκροκίτης, οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου).

5.2 Αξιολόγηση ενεργών υλικών σε δοκιμές εκχύλισης σε στήλες με καθοδική ροή διαλύματος

Στα Σχήματα 5.19-5.22 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, του Eh, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθώς και οι συγκεντρώσεις του Mn και του Fe στα εκχυλίσματα των στηλών για περίοδο 60 ημερών. Τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ασβεστόλιθος χονδρόκοκκος (CL), λεπτόκοκκος (GL), ιπτάμενη τέφρα (FA), ερυθρά ιλύς (RM) και οργανικό υλικό (GOM).

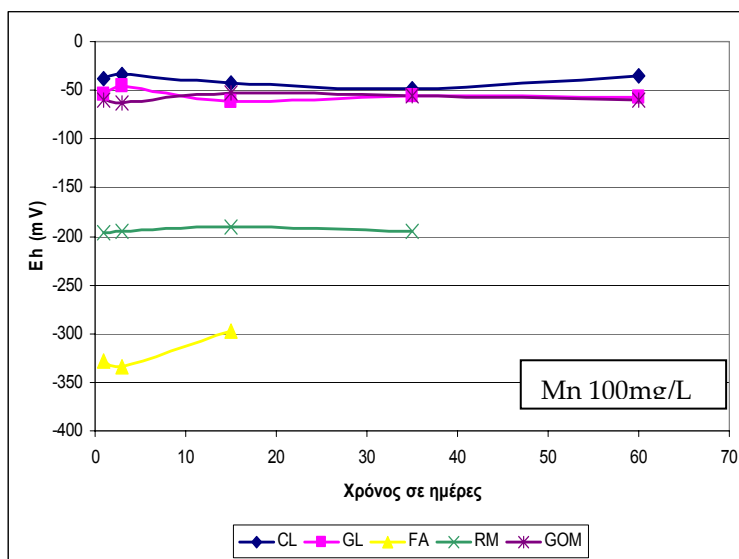


Σχήμα 5.19: Διακύμανση pH εκχυλισμάτων συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

Αναφορικά με το pH:

- Από το Σχήμα 5.19 παρατηρείται σημαντική αύξηση του pH των εκχυλισμάτων στην στήλη που περιείχε ιπτάμενη τέφρα με τις τιμές να κυμαίνονται πλησίον του 12 (pH αρχικού διαλύματος τροφοδοσίας ≈ 5.5). Η αύξηση των τιμών του pH οφείλεται προφανώς στην διαλυτοποίηση του CaO της ιπτάμενης τέφρας η οποία προσδίδει αλκαλικότητα στο διάλυμα.
- Σημαντική αύξηση του pH των εκχυλισμάτων παρατηρείται και στη στήλη που περιείχε ερυθρά ιλύ, με τις τιμές να κυμαίνονται πλησίον του 10.

- Στις υπόλοιπες στήλες παρατηρείται μικρότερη αύξηση του pH, με τις τιμές να κυμαίνονται περίπου στο 7,5 για όλη την διάρκεια των δοκιμών. Αυτό θεωρείται φυσιολογικό, λόγω της αργής διαλυτοποίησης τόσο του χονδρόκοκκου όσο και του λεπτόκοκκου ασβεστολίθου και της μικρής παροχής αλκαλικότητας από το οργανικό υλικό.



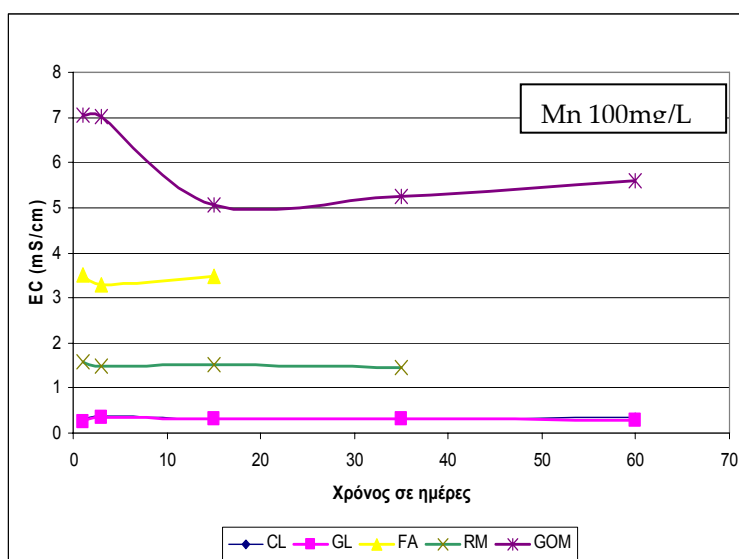
Σχήμα 5.20: Διακύμανση Eh εκχυλισμάτων συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Σχήμα 5.20) βρίσκονται σε απόλυτη αντιστοιχία με τις τιμές pH για όλες τις στήλες. Στις στήλες που περιείχαν ιπτάμενη τέφρα και ερυθρά ιλύ, οι τιμές του Eh κυμαίνονται πλησίον των -300 και -250mV αντίστοιχα. Σε όλες τις υπόλοιπες στήλες, οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής των εκχυλισμάτων κυμαίνονται σε τιμές μεταξύ -60 έως -30mV για όλη την διάρκεια των πειραμάτων, υποδηλώνοντας την παρουσία ισχυρών αναγωγικών συνθηκών.

Σημειώνεται ότι μετά την πάροδο 15 ημερών παρατηρήθηκε πρόβλημα στη ροή του εκχυλιστικού διαλύματος στη στήλη που περιείχε ιπτάμενη τέφρα. Η ιδιαίτερα χαμηλή κοκκομετρία της ιπτάμενης τέφρας, σε συνδυασμό με την

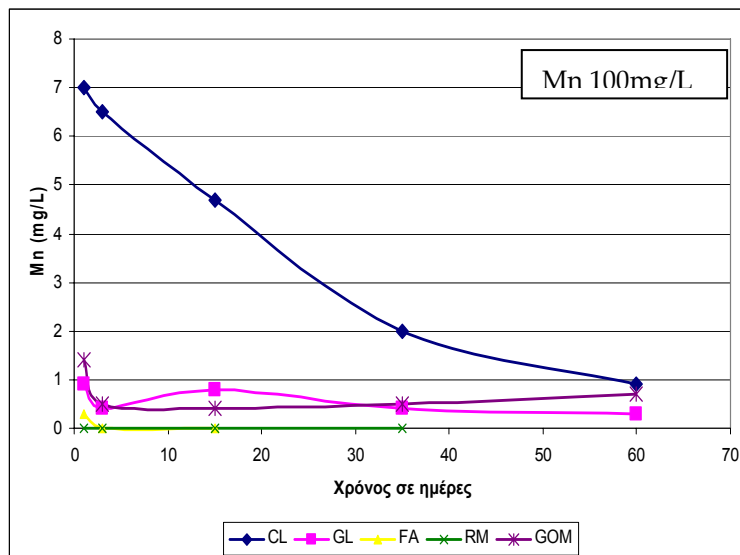
υψηλή περιεκτικότητά της σε CaO, αλλά και την ροή του εκχυλιστικού διαλύματος που γινόταν από πάνω προς τα κάτω συνετέλεσαν στο φράξιμο της στήλης. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην στήλη που περιείχε ερυθρά ιλύ, έπειτα από 35 μέρες λειτουργίας και είχε ως αποτέλεσμα το φράξιμο και αυτής της στήλης.

Όταν χρησιμοποιείται οργανικό υλικό, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (Σχήμα 5.21) αυξάνει σε τιμές πλησίον των 7 mS/cm ενώ στη συνέχεια μετά από μια μικρή πτώση σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 5 και 6 mS/cm. Στις υπόλοιπες στήλες η ηλεκτρική αγωγιμότητα των εκχυλισμάτων παραμένει σταθερή, ίδια με την αρχική, για όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρείται καμία απολύτως διαφορά στις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ των στηλών που περιείχαν χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο.



Σχήμα 5.21: Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας εκχυλισμάτων συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του Mn συναρτήσει του χρόνου για κάθε ενεργό υλικό.



Σχήμα 5.22: Διακύμανση της συγκέντρωσης Mn στην απορροή των στηλών συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

Από το Σχήμα αυτό παρατηρείται ότι:

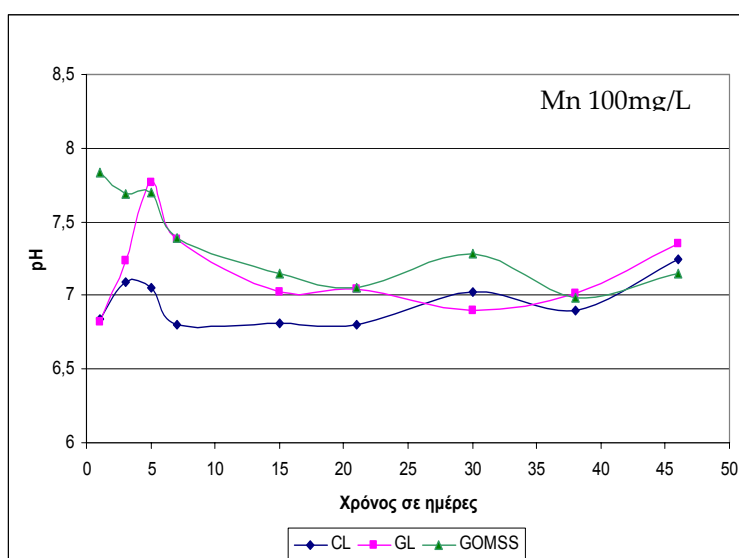
- Από την πρώτη ημέρα λειτουργίας των στηλών επιτεύχθηκε απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του Mn από το διάλυμα, σε ποσοστό 93-100%, σε όλες τις στήλες με τη συγκέντρωσή του στα εκχυλίσματα να κυμαίνεται από 0 έως 7ppm.
- Η συγκέντρωση του Mn στα εκχυλίσματα της στήλης που περιείχε ιπτάμενη τέφρα είναι τις πρώτες ημέρες 0,3 ppm και σταδιακά μηδενίζεται (μέχρι και το φράξιμο της στήλης).
- Ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στις στήλες που περιείχαν ερυθρά ιλύ και οργανικό υλικό, με την συγκέντρωση του Mn στα εκχυλίσματά τους να κυμαίνεται σε τιμές κάτω από 1ppm μέχρι και το πέρας των δοκιμών.
- Μικρή είναι η διαφορά που παρατηρείται μεταξύ της συγκέντρωσης του Mn στα εκχυλίσματα των στηλών που περιείχαν χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο. Η απομάκρυνση του μαγγανίου στην στήλη που περιείχε λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο επιτεύχθη από την πρώτη ημέρα λειτουργίας σε ποσοστό 99%, ενώ στην στήλη με τον χονδρόκοκκο ασβεστόλιθο η απομάκρυνση του Mn τις πρώτες μέρες ήταν 93% για να αυξηθεί σταδιακά

στο 99% μετά την πάροδο 60 ημερών. Η διαφορά αυτή προφανώς οφείλεται στην ειδική επιφάνεια του λεπτόκοκκου ασβεστόλιθου, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του χονδρόκοκκου.

5.3 Αξιολόγηση ενεργών υλικών σε ΔΕΦ

5.3.1 Τροφοδοσία με διάλυμα Mn συγκέντρωσης 100mg/L

Στα Σχήματα 5.23-5.26 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, του Eh, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης του Mn στην απορροή κάθε στήλης για περίοδο 46 ημερών, με ροή διαλύματος 75 mL/ώρα από το κάτω μέρος των στηλών προς τα πάνω με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας.

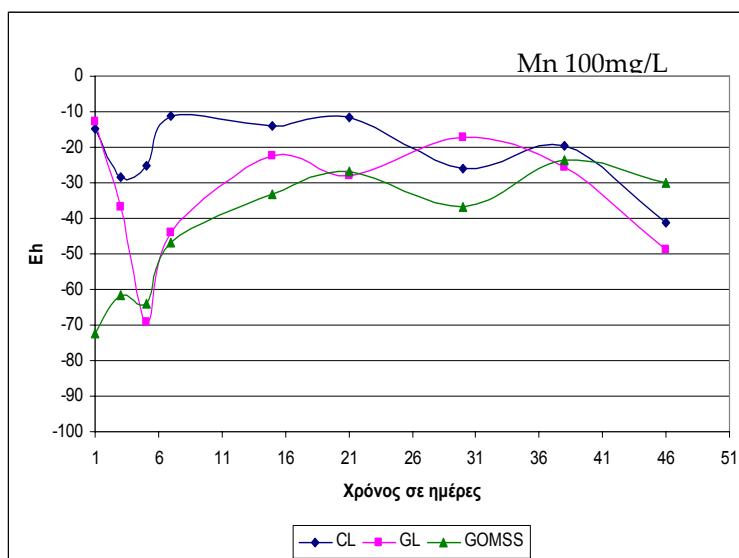


Σχήμα 5.25: Διακύμανση pH απορροής στηλών συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

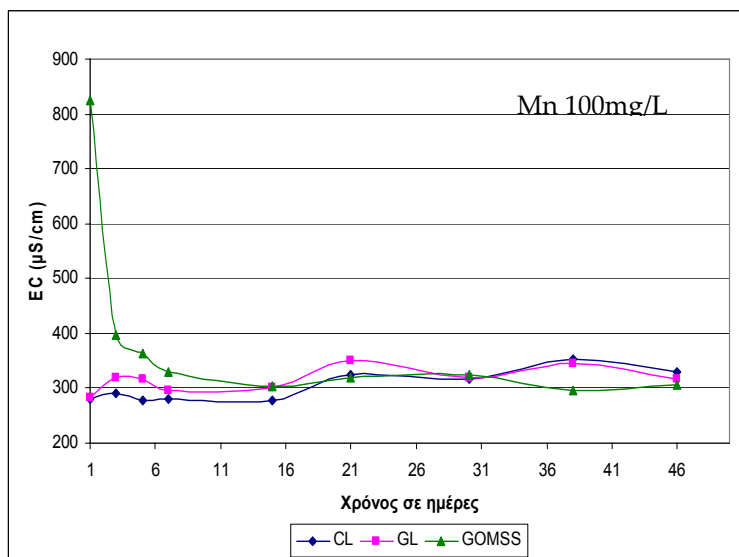
Από τα Σχήματα 5.23 και 5.24 προκύπτει ότι:

- Το pH των απορροών όλων των στηλών αυξάνεται σημαντικά σε σχέση με το αρχικό (pH διαλύματος $\approx 5,5$), σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 6,7 και 7,8.
- Το pH στην απορροή της στήλης που περιείχε οργανικό υλικό ενώ αρχικά ήταν περίπου 7,8 μειώνεται σταδιακά και μετά από 15 ημέρες συνεχούς λειτουργίας κυμαίνεται μεταξύ 7 και 7,25.

- Στις στήλες που περιείχαν ασβεστόλιθο παρατηρείται μικρή αύξηση του pH τις πρώτες 5 ημέρες λειτουργίας, ενώ στη συνέχεια πτώση και σταθεροποίηση σε τιμές πλησίον του 7.



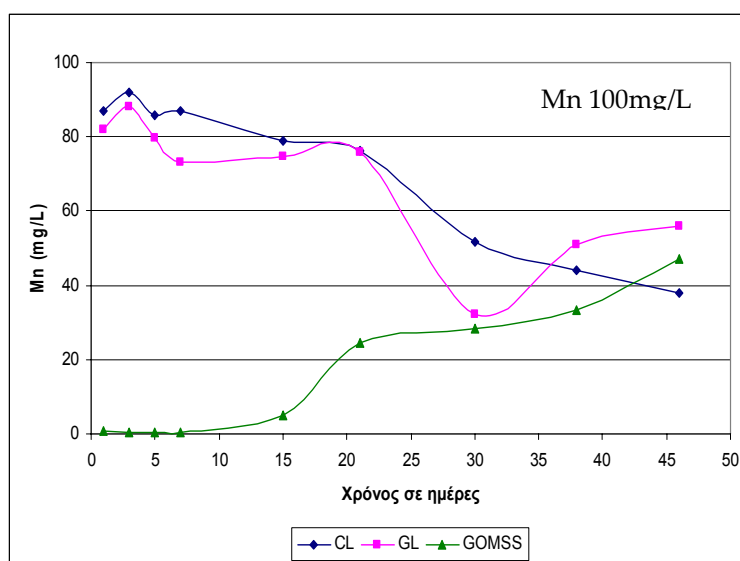
Σχήμα 5.26: Διακύμανση Eh απορροής στηλών συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά



Σχήμα 5.27: Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας απορροής στηλών συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής όλων των απορροών βρίσκονται σε αντιστοιχία με τις τιμές του pH και κυμαίνονται μεταξύ -50mV και -30mV στο τέλος των δοκιμών.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (Σχήμα 5.27) των απορροών των στηλών που περιείχαν ασβεστόλιθο δεν παρουσιάζει αξιόλογη μεταβολή με την πάροδο του χρόνου και κυμαίνεται σε τιμές πλησίον των 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Αντιθέτως, η απορροή της στήλης που περιείχε οργανικό υλικό, ενώ αρχικά παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές τιμές (830 $\mu\text{S}/\text{cm}$), με την πάροδο του χρόνου μειώνεται και μετά από 6 ημέρες σταθεροποιείται στις τιμές πλησίον αυτών του διαλύματος τροφοδοσίας (320 $\mu\text{S}/\text{cm}$).



Σχήμα 5.28: Διακύμανση της συγκέντρωσης Mn στην απορροή των στηλών συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

Στο Σχήμα 5.28 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του Mn συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά. Από το Σχήμα αυτό συμπεραίνεται ότι:

- Τις πρώτες 10 ημέρες η στήλη που περιείχε οργανικό υλικό παρουσιάζει σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του Mn από το διάλυμα τροφοδοσίας, ενώ για

τις επόμενες 10 το οργανικό υλικό παρουσιάζει μειωμένη αντιδραστικότητα αλλά εξακολουθεί να έχει σημαντική δυνατότητα απορρόπανσης (80%).

- Στη συνέχεια η αποδοτικότητα του συστήματος μειώνεται σημαντικά και μετά από 46 ημέρες λειτουργίας η απομάκρυνση του μαγγανίου πέφτει στο 50%.
- Με βάση την συγκέντρωση του Mn στην απορροή της στήλης, το οργανικό υλικό αναμένεται να χάσει πλήρως την αντιδραστικότητά του μετά από 90 ημέρες συνεχούς λειτουργίας.
- Η αντιδραστικότητά των στηλών που περιείχαν λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο αυξάνεται με σχετικά αργό ρυθμό με την πάροδο του χρόνου και μετά από 46 ημέρες λειτουργίας η απομάκρυνση του Mn φθάνει σε ποσοστό 60%. Ο χονδρόκοκκος ασβεστόλιθος παρουσιάζει επίσης ικανοποιητική συμπεριφορά, με κάποιες διακυμάνσεις, ως προς την απομάκρυνση του Mn. Τις τελευταίες ημέρες του πειράματος παρουσιάζεται μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του Mn στην απορροή, η οποία πιθανόν οφείλεται σε αναδιάλυση μικρής ποσότητας του Mn, το οποίο είχε προσροφηθεί στην επιφάνεια του χονδρόκοκκου ασβεστόλιθου.

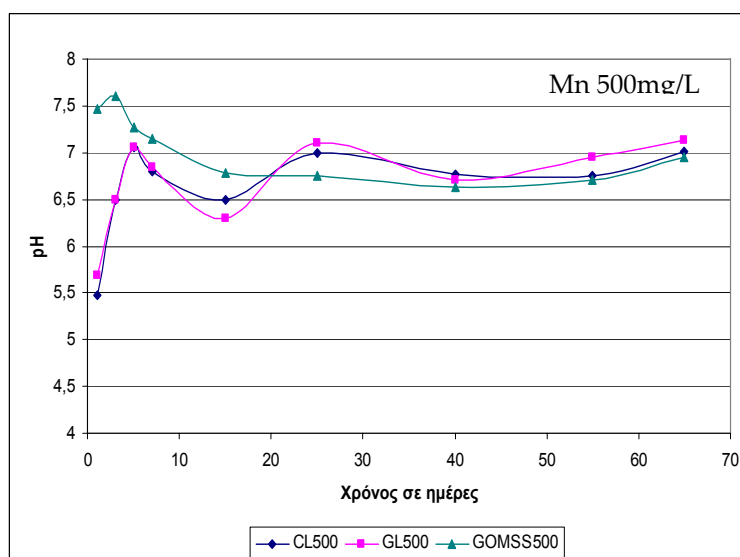
5.3.2 Τροφοδοσία με διάλυμα Mn συγκέντρωσης 500mg/L

Στα παρακάτω Σχήματα 5.29-5.32 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης του Mn στην απορροή κάθε στήλης για περίοδο 65 ημερών.

Από τα σχήματα 5.29 και 5.30 προκύπτει ότι:

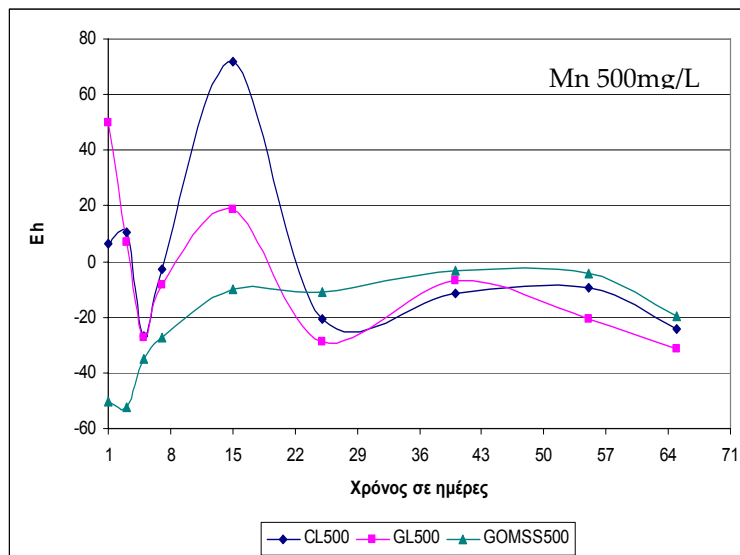
- Όπως προέκυψε και από την προηγούμενη σειρά των πειραμάτων, την πρώτη εβδομάδα λειτουργίας των στηλών παρατηρείται σημαντική αύξηση του pH των απορροών σε σχέση με το αρχικό pH του διαλύματος τροφοδοσίας (≈ 5).

- Μετά από 10 ημέρες λειτουργίας και μέχρι το τέλος των δοκιμών, το pH των απορροών όλων των στηλών τείνει να σταθεροποιηθεί σε τιμές μεταξύ 6.5 και 7.
- Τις πρώτες μέρες λειτουργίας υψηλότερες τιμές παρατηρούνται στην απορροή της στήλης που περιείχε οργανικό υλικό ($\approx 7,6$).
- Δεν παρατηρείται αξιόλογη διαφορά μεταξύ των στηλών που περιείχαν χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο. Το pH στις απορροές και των δύο στηλών αυξάνει σταδιακά από το 5,5 στο 7 την πρώτη εβδομάδα λειτουργίας ενώ στη συνέχεια κυμαίνεται μεταξύ 6.5 και 7.

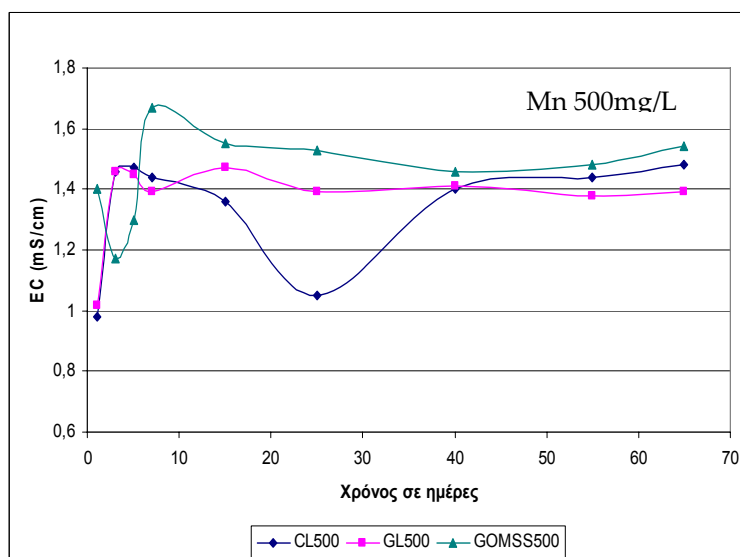


Σχήμα 5.29: Διακύμανση pH απορροής στηλών συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Σχήμα 5.30) βρίσκονται σε απόλυτη αντιστοιχία με τις τιμές του pH για όλη την διάρκεια των δοκιμών και υποδεικνύουν ότι σε όλες τις στήλες επικρατούν ήπιες αναγωγικές συνθήκες. Σημειώνεται η διακύμανση των τιμών τις πρώτες ημέρες λειτουργίας, μέχρι την σταθεροποίηση των συνθηκών εντός κάθε στήλης.



Σχήμα 5.30: Διακύμανση Eh απορροής στηλών συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

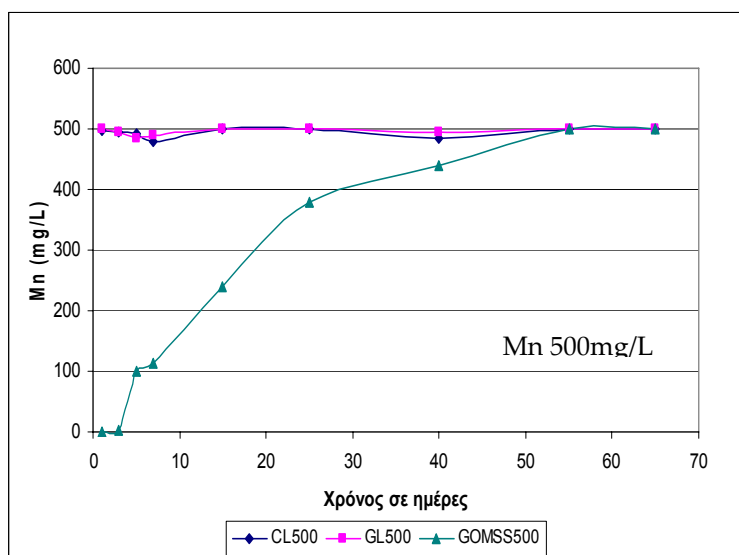


Σχήμα 5.31: Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας απορροής στηλών συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στις απορροές των στηλών (Σχήμα 5.31) παρουσιάζει αρχικά σημαντικές διακυμάνσεις ενώ προς το τέλος των πειραμάτων σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 1,4 και 1,6 mS/cm. Μεγαλύτερες διακυμάνσεις, όπως αναμένεται, παρουσιάζει η στήλη που περιέχει οργανικό υλικό.

Αναφορικά με την απομάκρυνση του Mn (Σχήμα 5.32):

- Η απομάκρυνση του Mn από το διάλυμα τροφοδοσίας επιτυγχάνεται μόνο στη στήλη με το οργανικό υλικό.
- Τις πρώτες 3 ημέρες λειτουργίας η απομάκρυνση του Mn από το διάλυμα είναι πλήρης ενώ μετά τις 3 ημέρες η συγκέντρωση του Mn στην απορροή της στήλης σταδιακά αυξάνει.
- Παρατηρείται ότι η μέγιστη απομάκρυνση του Mn επιτυγχάνεται όταν το pH βρίσκεται σε τιμές πλησίον του 7,5 ενώ παράλληλα με την μείωση του pH σε τιμές μεταξύ 6.5-7 παρατηρείται αντίστοιχη μείωση της αποδοτικότητας της στήλης.



Σχήμα 5.32: Διακύμανση συγκέντρωσης Mn απορροής στηλών συναρτήσει του χρόνου για διάφορα ενεργά υλικά

- Το οργανικό υλικό θεωρείται ότι χάνει εντελώς την αντιδραστικότητά του μετά από 55 ημέρες συνεχούς λειτουργίας όταν η συγκέντρωση του Mn στην απορροή της στήλης είναι ίδια με την συγκέντρωση στο διάλυμα τροφοδοσίας. Τις ημέρες αυτές τροφοδοτήθηκαν στην στήλη περίπου 100 λίτρα διαλύματος Mn.
- Στις στήλες που περιείχαν ασβεστόλιθο καθ όλη την διάρκεια των δοκιμών δεν επιτυγχάνεται απομάκρυνση του Mn σε ικανοποιητικό βαθμό, με

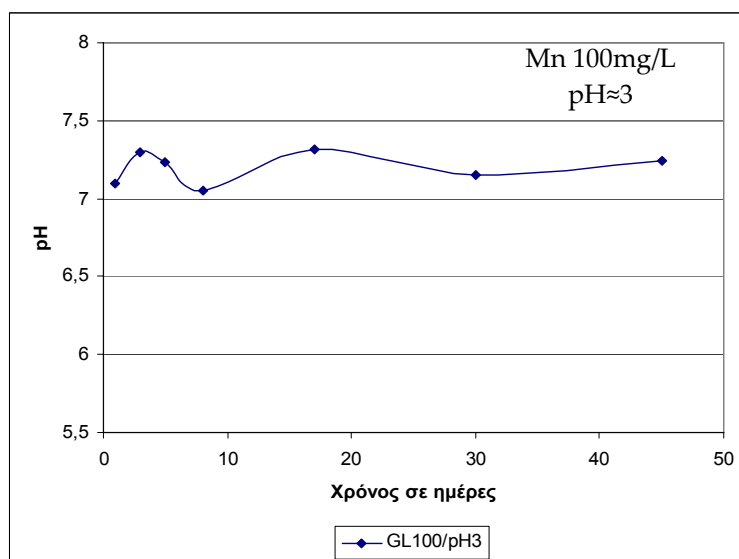
αποτέλεσμα η συγκέντρωση του Mn στην απορροή και των 2 στηλών να βρίσκεται περίπου στα ίδια επίπεδα με του διαλύματος τροφοδοσίας.

5.3.3 Τροφοδοσία με διάλυμα Mn συγκέντρωσης 100mg/L pH=3

Στα Σχήματα 5.33-5.34 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH και της συγκέντρωσης του Mn στην απορροή της στήλης.

Αναφορικά με το pH, Eh και ηλεκτρική αγωγιμότητα:

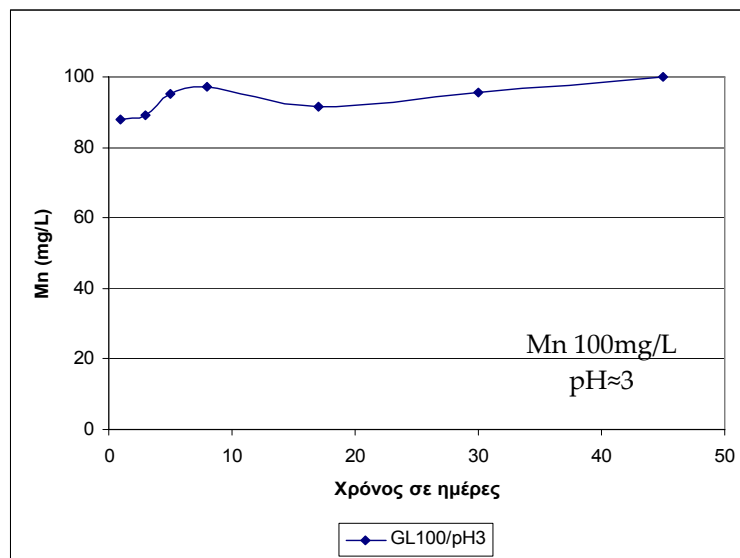
- Παρατηρείται ότι ο ασβεστόλιθος αυξάνει το pH του διαλύματος από το 3 στο 7 από την πρώτη μέρα λειτουργίας και το διατηρεί σε αυτά τα επίπεδα, χωρίς αξιόλογες μεταβολές για όλη την διάρκεια των δοκιμών.



Σχήμα 5.33: Διακύμανση pH απορροής στήλης συναρτήσει του χρόνου

- Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (δεν παρουσιάζονται) βρίσκονται σε αντιστοιχία με τις τιμές του pH και κυμαίνονται μεταξύ -40 και -20mV.
- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα της απορροής της στήλης (δεν παρουσιάζεται) αρχικά αυξάνει από τα 420 στα 580μS/cm και έπειτα ακλουθώντας φθίνουσα πορεία, τείνει να σταθεροποιηθεί στις αρχικές τιμές.

Στο Σχήμα 5.34 παρατηρείται μικρή δέσμευση του Mn μόνο τις πρώτες 5 ημέρες, με την συγκέντρωση του Mn στην απορροή να βρίσκεται οριακά κάτω από τα 90mg/L. Στη συνέχεια η αποδοτικότητα της στήλης μειώνεται και σχεδόν μηδενίζεται.



Σχήμα 5.34: Διακύμανση συγκέντρωσης Mn απορροής συναρτήσει του χρόνου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες

- Από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές εκχύλισης σε κωνικές φιάλες μεγαλύτερη δυνατότητα απορρόπησης διαλυμάτων Mn, συγκέντρωσης 100mg/L, για περίοδο 7 ημερών, έδειξε ο ενεργοποιημένος άνθρακας (98%), ενώ ακολούθησε ο στοιχειακός σίδηρος (70,9%) και ο φυσικός ζεόλιθος (59,7%).
- Η μέγιστη απομάκρυνση του Mn επιτεύχθηκε με συγκέντρωσή 20g/ενεργού υλικού/L διαλύματος.
- Η απομάκρυνση του Mn οφείλεται κυρίως σε ρόφησή του στον ενεργοποιημένο άνθρακα και τον φυσικό ζεόλιθο. Η ρόφηση και για τα δύο υλικά, περιγράφεται σε ικανοποιητικό βαθμό από τις ισόθερμες του Langmuir.

6.2 Δοκιμές εκχύλισης σε στήλες

- Όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν (ασβεστόλιθος, ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύς, οργανικό υλικό) παρουσίασαν εξαιρετική αντιδραστικότητα όσον αφορά στην απομάκρυνση του Mn από το διάλυμα συγκέντρωσης 100 mg/L.
- Ο ασβεστόλιθος (λεπτόκοκκος και χονδρόκοκκος) απομάκρυνε το Mn σε ποσοστό 93-99% διατηρώντας το pH των εκχυλισμάτων σε τιμές πλησίον του 7,5.
- Το οργανικό υλικό επέδειξε εξίσου σημαντική αντιδραστικότητα, με την συνολική απομάκρυνση να κυμαίνεται μεταξύ 98 και 99%, ενώ το pH κυμαινόταν σε τιμές πλησίον του 10 για όλη την διάρκεια των δοκιμών.

- Η ιπτάμενη τέφρα και η ερυθρά ιλύς απομάκρυναν από την πρώτη ημέρα λειτουργίας των στηλών το Mn σε ποσοστό 99-100%, ενώ οι τιμές του pH των εκχυλισμάτων τους κυμαίνονταν σε τιμές πλησίον του 12 και του 10 αντίστοιχα. Όμως και για τα δύο αυτά υλικά, λόγω της κοκκομετρίας τους και της καταβύθισης ιζημάτων, παρατηρήθηκαν σημαντικά προβλήματα στη ροή του εκχυλιστικού διαλύματος με αποτέλεσμα το φράξιμο των στηλών μετά από σύντομο χρονικό διάστημα.

6.3 Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί

- Το οργανικό υλικό παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Mn από το διάλυμα (συγκέντρωση Mn 100mg/L). Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης τις πρώτες 10 ημέρες, τις επόμενες 10 μειώνεται στο 80%, ενώ μετά από 46 ημέρες λειτουργίας μειώνεται ακόμη περισσότερο (περίπου στο 50%).
- Η αντιδραστικότητά των στηλών που περιείχαν λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο αυξάνεται με σχετικά αργό ρυθμό με την πάροδο του χρόνου και μετά από 46 ημέρες λειτουργίας η απομάκρυνση του Mn φθάνει σε ποσοστό 60%. Ο χονδρόκοκκος ασβεστόλιθος παρουσιάζει επίσης ικανοποιητική συμπεριφορά, με κάποιες διακυμάνσεις, ως προς την απομάκρυνση του Mn.
- Όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα αυξηθεί σε 500mg/L, η αντιδραστικότητα του οργανικού υλικού είναι πλήρης μόνο τις 3 πρώτες ημέρες λειτουργίας ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα. Ο ασβεστόλιθος στην περίπτωση αυτή παρουσιάζει μηδενική σχεδόν ικανότητα απορρόπησης.
- Η αντιδραστικότητα του οργανικού υλικού σχεδόν μηδενίζεται όταν χρησιμοποιηθεί διάλυμα με συγκέντρωση 100mg/L Mn σε pH 3.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες και τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προτείνεται όπως σε μελλοντική εργασία εξετασθεί η αποδοτικότητα των διαπερατών ενεργών φραγμών:

- Σε διαλύματα με συγκέντρωση που προσομοιάζει πραγματικές συνθήκες (μεταξύ 5-25 mg Mn/L), όπως αυτές απαντώνται συνήθως σε ρυπασμένα νερά και βιομηχανικά διαλύματα ή εκχυλίσματα. Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι εξαιρετικά υψηλές
- Με χρήση 2 στηλών σε σειρά οι οποίες θα περιέχουν περισσότερο ενεργό υλικό, ώστε να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής. Αύξηση του χρόνου παραμονής μπορεί να επιτευχθεί και με μικρότερες ταχύτητες ροής του διαλύματος
- Με χρήση 2 στηλών σε σειρά, οι οποίες να περιέχουν 2 διαφορετικά υλικά (π.χ η 1^η να περιέχει ασβεστόλιθο ώστε να προσδίδεται αλκαλικότητα στο σύστημα και να αυξάνεται το pH, ενώ η 2^η να περιέχει οργανικό υλικό)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστίες εκφράζονται στον ΕΛΚΕ του Πολυτεχνείου Κρήτης για τη χρηματοδότηση της έρευνας στα πλαίσια του χρηματοδοτούμενου προγράμματος βασικής έρευνας με τίτλο: «Διερεύνηση μηχανισμών απομάκρυνσης μαγγανίου από διαλύματα μεταλλουργικών διεργασιών και εκχυλίσματα περιοχών διάθεσης αποβλήτων» για το χρονικό διάστημα 01/09/07 - 31/08/08.

Επίσης ευχαριστίες εκφράζονται στα εργαστήρια Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας (Καθηγητής κ. Γ. Κωστάκης), Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας (Καθηγητής κ. Β. Περδικάτσης) και Εμπλουτισμού (Καθηγητής κ. Η. Σταμπολιάδης).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ahmaruzzaman M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 143, 48-67.
2. Argun, M.E. (2008). Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials* 150, 587-595
3. Bamforth, S.M., Manning, D.A.C., Singleton, I., Younger P.L., Johnson K.L. (2006). Manganese removal from mine waters – investigating the occurrence and importance of manganese carbonates, *Applied Geochemistry* 21(8), 1274-1287.
4. Bartzas G., Komnitsas K., Paspaliaris I. (2006). Inorganic contaminant fate assessment in zero valent iron treatment walls, *Environmental Forensics* 7(3), 207-217.
5. Bartzas G., Komnitsas K., Paspaliaris I. (2006). Laboratory evaluation of Fe⁰ barriers to treat acidic leachates, *Minerals Engineering* 19(5), 505-514.
6. Chojnacki, A., Chojnacka, K., Hoffmann, J., Gorecki, H. (2004). The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale, *Minerals Engineering* 17, 933-937.
7. CL:AIRE (2003). Enhanced In Situ Bioremediation Technique for Manganese Removal from Mine Waters, Research Bulletin RB1.
8. Ehrlich, H.L. (1996). Geomicrobiology, Marcel Dekker, New York.
9. Ellis, D., Bouchard, C., Lantagne, G. (2000). Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and micro filtration, *Desalination* 130, 255-264.
10. EnviroMetal Technologies Inc, <http://www.eti.ca/>
11. Gavaskar, A.R., (1999). Design and construction techniques for permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials* 68, 41-71

12. Guang Z., Jie L., YanWu, Guo-Feng L., Duan L.(2008).Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbon with dielectric barrier discharge plasma, *Journal of Hazardous Materials* 151, 339–347
13. Gupta, N., (1999). Hydrogeologic modeling for permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials* 68, 285-297.
14. Jenne, E.A. (1967). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides, In: Trace Inorganics in Water, Advanced Chemistry Series 73.
15. Johnson, K.L., Younger, P.L., (2005). Rapid manganese removal from mine waters using an aerated packed-bed bioreactor, *Journal of Environmental Quality* 34 (3), 987-993.
16. Komnitsas K., Bartzas G., Fytas K., Paspaliaris I. (2007). Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions, *Minerals Engineering* 20(17), 1200-1209.
17. Komnitsas K., Bartzas G., Paspaliaris I. (2006). Modeling of reaction front progress in fly ash permeable reactive barriers. *Environmental Forensics* 7(3), 219-231.
18. Komnitsas, K., Bartzas, G., Paspaliaris, I. (2004). Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies, *Mining Engineering* 17(2), 183-194.
19. Legrini, O., Oliveros, E. Braun, A.M. (1993). Photochemical Processes for Water Treatment, *Chemical Reviews* 93, 671-698
20. Lim, H.-N., Choi, H., Hwang T.-M., Kwang, J.-W. (2002). Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: kinetics and mechanism, *Water Research* 36, 219-229
21. Lindsay, W.L. (1979). Chemical equilibria in soils, Wiley, New York.
22. Meier, W.M.,(1986). The crystal structure of a sodium gallosilicate sodalite, *Pure and Appl. Chemistry* 58(10), 1323-1332

23. Melamed, R. and da Luz, A.B. (2006). Efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents, *Science of the Total Environment* 368, 403-406
24. Mohan D., Pittman C. (2007). Arsenic removal from water / wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142, 1-52.
25. Mohan D., Chander S., (2006) Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—A low cost sorbent, *Journal of Hazardous Materials* 137 (3), 1545-1553
26. Morgan, J.J., Stumm W. (1964). Colloid-chemical properties of manganese dioxide, *Journal of Colloid Science* 19, 347-359.
27. Nairn, B., Hedin, R.S. (1993). Contaminant removal capabilities of wetlands constructed to treat coal mine drainage, In: *Constructed wetlands for water quality improvement* (Ed. Moshiri, G.A.), 187-195.
28. Ostwald, J. (1984). The influence of clay mineralogy on the crystallization of the tetravalent manganese layer-lattice minerals, *Neues Jahre Mineralogie Monatsh* 1, 9-16.
29. Phillips, P., Bender, J., Simms, R., Rodriguez-Eaton, S., and Britt, C. (1995). Manganese removal from acid coal mine drainage by a pond containing green algae and microbial mat, *Water Science and Technology* 31(12), 161-170.
30. Quintelas C., Fernandes B., Castro J., Figueiredo H., Tavares T. (2008). Biosorption of Cr(VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon—A comparative study, *Journal of Hazardous Materials* 153, 799–809.
31. Shevade, S. and Ford, R.G. (2004). Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water, *Water Research* 38, 3197-3204.
32. SOLVAY INTEROX, Ltd. (1994). “Minerals, Metals and Peroxygens” Brochure.
33. Steemson, M. (1999). The selection of a hydroxide precipitation/ammoniacal leach circuit for metal recovery from acid pressure leach liquors, *ALTA* 1999

- Nikel/cobalt pressure leaching & hydrometallurgy forum, 11-12 May 1999, Perth, Australia, 6.
34. Steven, R.D., Stephanie F.H., Lloyd M., (1999). Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials* B67, 285-297
 35. Thiruvengkatachari R., Vigneswaran S., Naidu R.(2008). Permeable reactive barrier for groundwater remediation, *Industrial and Engineering Chemistry* 14, 145–156
 36. Vail, W.J., Riley, R.K. (2000). The Pyrolusite Process: A bioremediation process for the abatement of acid mine drainage, *Greenlands* 30 (4), 40-46
 37. Valderrama C., Gamisans X., De las Heras X., Farrán A., Cortina J.L.(2008). Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients, *Journal of Hazardous Materials* 157, 386–396.
 38. Yavuz O, Altunkaynak Y, Guzel F, (2002). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* 37, 948-952
 39. Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S. (2002). Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation, Kluwer, Amsterdam
 40. Xenidis, A., Mylona, E., Paspaliaris, I., (2002). Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes. *Waste Management* 22, 631-641.
 41. Zeng Y., Hong P.K.A., Wavrek D.A., (2000). Environ. Sci. Technol. 34, 854-859.
 42. Zhang, W., Singh, P., Muir, D. (2002). Oxidative precipitation of manganese with SO₂/O₂ and separation from cobalt and nickel, *Hydrometallurgy* 63, 127-135.
 43. Κομνίτσας Κ. (2008) Τεχνολογίες προστασίας και αποκατάστασης περιβάλλοντος, διδακτικές σημειώσεις, Τμ. Μηχ.Ο.Π., Π.Κ.