



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Ερευνητική Μονάδα Τεχνολογιών Διαχείρισης
Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών
Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών.

*«Απομάκρυνση επικίνδυνων ρυπαντών από υγρά
απόβλητα με χρήση διαπερατών ενεργών φραγμών»*

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γεώργιος Δ. Μπαζδάνης
Μηχανικός Ορυκτών Πόρων, ΜΔΕ

Χανιά

Δεκέμβριος 2014

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή

1. Κομνίτσας Κων/νος, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης, Σχολή Μηχ. Ορυκτών Πόρων (Επιβλέπων)
2. Περδικάτσης Βασίλειος, Ομοτ. Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης, Σχολή Μηχ. Ορυκτών Πόρων
3. Φυτάς Κων/νος, Καθηγητής Laval University (Canada), Dep. of Mining, Metallurgical & Materials Engineering

Επταμελής εξεταστική επιτροπή

1. Κομνίτσας Κων/νος, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης, Σχολή Μηχ. Ορυκτών Πόρων (Επιβλέπων)
2. Περδικάτσης Βασίλειος, Ομοτ. Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης, Σχολή Μηχ. Ορυκτών Πόρων
3. Φυτάς Κων/νος, Καθηγητής Laval University (Canada), Dep. of Mining, Metallurgical & Materials Engineering
4. Αγιουτάντης Ζαχαρίας, Καθηγητής University of Kentucky (USA), College of Engineering, Dep. of Mining Engineering
5. Ξενίδης Άνθιμος, Αν. Καθηγητής Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων/Μεταλλουργών
6. Βενιέρη Δανάη, Επικ. Καθηγήτρια Πολυτεχνείου Κρήτης, Σχολή Μηχ. Περιβάλλοντος
7. Πεντάρη Δέσποινα, Λέκτορας Πολυτεχνείου Κρήτης, Σχολή Μηχ. Ορυκτών Πόρων

Δηλώνεται υπεύθυνα από τον συγγραφέα ότι:

- ❖ Η παρούσα διδακτορική διατριβή είναι εξ ολοκλήρου αυθεντική.
- ❖ Δεν περιέχει υλικό δημοσιευμένο από άλλους συγγραφείς, εκτός των περιπτώσεων όπου αναφέρονται οι ανάλογες βιβλιογραφίες.
- ❖ Κανένα μέρος της διατριβής αυτής δεν έχει υποβληθεί για την απονομή οιοδήποτε τίτλου από άλλο εκπαιδευτικό ή ερευνητικό ίδρυμα.

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στην ερευνητική μονάδα «Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών & Μεταλλουργικών Αποβλήτων & Αποκατάστασης Εδαφών» της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αντικείμενο της εργασίας ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας χρησιμοποίησης νέων «φθηνών» παραπροϊόντων / αποβλήτων μεταλλευτικών, μεταλλουργικών και χημικών διεργασιών, αλλά και αγροτικών παραπροϊόντων για την επεξεργασία εκχυλισμάτων επιβαρυνμένων με βαρέα μέταλλα και τον καθαρισμό ρυπασμένων υπόγειων υδάτων με την χρήση Διαπερατών Ενεργών Φραγμών (ΔΕΦ).

Το θέμα της διατριβής ορίστηκε τον Μάρτιο του 2009 και περατώθηκε τον Ιανουάριο του 2014. Από τα αποτελέσματα της διατριβής έχει ήδη δημοσιευθεί μια εργασία σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό και μία έχει υποβληθεί προς δημοσίευση ενώ έχουν παρουσιαστεί και έξι εργασίες σε διεθνή επιστημονικά συνέδρια.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Τον κ. Κων/νο Κομνίτσα, Καθηγητή του Π.Κ., ο οποίος μετά τη διπλωματική και τη μεταπτυχιακή εργασία, μου ανέθεσε και μου εμπιστεύτηκε και την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής. Θα ήθελα, ιδιαίτερα, να τον ευχαριστήσω για την άριστη, ευχάριστη, εποικοδομητική και προπάντων, φιλική συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.
- Τους Καθηγητές Κ. Φυτά και Β. Περδικάτση, μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής, για την άψογη συνεργασία που είχαμε και τις πολύτιμες συμβουλές τους, που διευκόλυναν την ολοκλήρωση του παρόντος πονήματος.
- Τον Καθηγητή Ζ. Αγιουτάντη, τον Αν. Καθηγητή Α. Ξενίδη, την Επίκουρη Καθηγήτρια Δ. Βενιέρη και την Λέκτορα Δ. Πεντάρη για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής επιτροπής.
- Τον Καθηγητή Ν. Καλλίθρακα- Κόντο για τις αναλύσεις XRF που πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια του, αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές του που συνέβαλαν σε όλα τα στάδια της διατριβής.
- Την Δρ. Δ. Ζαχαράκη για την βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια της διατριβής και τον Δρ. Γ. Μπάρτζα για την βοήθεια που μου παρείχε με τις αναλύσεις SEM και FTIR που πραγματοποίησε.
- Την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για την μερική χρηματοδότηση της διατριβής μέσω του έργου «Επεξεργασία Όξινης Απορροής Μεταλλείων με χρήση Διαπε-

ρατών Ενεργών Φραγμών (επί τόπου επεξεργασία) και Αναερόβιων Διαφραγματικών Αντιδραστήρων (επεξεργασία σε άλλη περιοχή)», Κωδικός : ΓΓΕΤ10 TUR/1-38-1, περίοδος υλοποίησης: 6/6/2011 – 5/6/2013.

Θα ήθελα επίσης να αναφερθώ στην ηθική συμπαράσταση και το ενδιαφέρον που επέδειξαν η οικογένειά μου και οι φίλοι μου. Όλοι στάθηκαν με συνέπεια, υπομονή, κατανόηση και με κάθε δυνατό τρόπο στήριξης δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Τους ευχαριστώ και πιστεύω ότι η ολοκλήρωση αυτών, με την παρούσα διδακτορική διατριβή, θα τους κάνει τουλάχιστον χαρούμενους.



Χανιά, Δεκέμβριος 2014

Γιώργος Δ. Μπαζδάνης

Επιστημονικές δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή

Σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά με κριτές:

1. Komnitsas K., G. Bazdanis, G. Bartzas, E. Sahinkaya and D. Zaharaki (2013). Removal of heavy metals from leachates using organic/inorganic permeable reactive barriers, *Desalination and Water Treatment Journal*, 51, 3052-3059.
2. Komnitsas K., G. Bazdanis, G. Bartzas, (2014). Hexavalent chromium removal in permeable reactive barriers containing sulphur amended organic material, *CLEAN-Soil, Air, Water*, *submitted*.

Σε διεθνή Συνέδρια:

3. Bazdanis G., D. Zaharaki and K. Komnitsas (2009). Study of mechanisms of manganese removal from leachates, 3rd Amireg International Conference Proceedings: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management (eds. Z. Agioutantis, K. Komnitsas), 7-9 Sep. 2009, Athens, Greece, <http://heliotopos.conferences.gr/?amireg2009>, in CD-ROM.
4. Bazdanis G., K. Komnitsas and D. Zaharaki (2010). The efficiency of organic/inorganic materials to clean up contaminated leachates. "Second International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health" Mykonos, Greece (27-29 September 2010), <http://www.greenchem2.prd.uth.gr/>.
5. Bazdanis G., K. Komnitsas, E. Sahinkaya and D. Zaharaki (2011). Removal of heavy metals from leachates using permeable reactive barriers filled with reactive organic/inorganic mixtures, *Proceedings of the Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference*, Skiathos island, Greece (19-24 June), <http://www.cemepe3.prd.uth.gr/>.
6. Komnitsas K., G. Bazdanis, G. Bartzas, D. Zaharaki and E. Sahinkaya (2012). Prevention of groundwater contamination in waste disposal sites using composite reactive barriers, International Conference "Protection and Restoration of the Environment-XI (PRE-XI)" proceedings (in CD-ROM), Editors: K.L. Katsifarakis, N. Theodossiou, C. Christodoulatos, A. Koutsospyros and Z. Mallios, Thessaloniki, Greece (3-6 July), p. 453-462, <http://www.pre11.org/>

7. Komnitsas K. and G. Bazdanis (2013). Efficiency of composite reactive beds for Chromium(VI) removal from acidic solutions, *Fourth International Conference on Small and Decentralized Water and Wastewater Treatment Plants*, Volos, Oct. 25-27, 2013, Editors: A. Zouboulis, A. Kungolos, P. Samaras, ISBN 978-960-6865-72-5, <http://www.swat4.prd.uth.gr/mainIndexEN.html>
8. Komnitsas K. and G. Bazdanis (2014). Chromium (VI) removal from acidic wastewaters in composite reactive beds. *IWA Regional Symposium on Water, Wastewater and Environment: Traditions and Culture*, Patras, Greece (22-24 March 2014), <http://wwetc2014.env.uwg.gr/wms/>

Πίνακας περιεχομένων

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή	iii
Επταμελής εξεταστική επιτροπή	iii
Πρόλογος	iv
Επιστημονικές δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή.....	vi
Σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά με κριτές:	vi
Σε διεθνή Συνέδρια:.....	vi
Πίνακας περιεχομένων	viii
Κατάλογος Σχημάτων	xiii
Κατάλογος Πινάκων	xx
Περίληψη	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	4
1. Διαχείριση υγρών μεταλλευτικών αποβλήτων	4
1.1. Γενική περιγραφή προβλήματος.....	4
1.2. Αντικείμενο και σκοπός παρούσας διατριβής.....	6
1.3. Συμβολή διατριβής.....	7
1.4. Δομή και περιεχόμενο διατριβής.....	7
1.5. Όξινη Απορροή Μεταλλείων	8
1.5.1. Μέθοδοι περιορισμού όξινης απορροής.....	11
1.5.2. Προληπτικές μέθοδοι.....	13
1.5.3. Διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης	17
1.5.4. Επιλογή τεχνολογίας αντιμετώπισης OAM.....	17
1.6. Το Χρώμιο ως «ιδιαίτερο» περιβαλλοντικό πρόβλημα	19
1.6.1. Προέλευση και μορφές του χρωμίου στα φυσικά νερά	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	22
2. Τεχνολογίες Αποκατάστασης Υπογείων υδάτων	22
2.1 Ex-Situ Τεχνολογίες.....	22

2.1.1	Άντληση και Επεξεργασία	22
2.1.2	Εκφύσηση με αέρα (air stripping)	25
2.1.3	Διεργασίες προηγμένης οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes - AOPs)	26
2.2	In-Situ τεχνολογίες	35
2.2.1	Air Sparging	35
2.2.2	Βιοαναρρόφηση (bioslurping)	37
2.3	Διαπερατοί Ενεργοί Φραγμοί (ΔΕΦ)	39
2.3.1	Σχεδιασμός φραγμού	42
2.3.2	Χαρακτηρισμός της περιοχής	42
2.3.3	Ρυθμός εξάντλησης των ενεργών υλικών	43
2.3.4	Τοποθεσία εγκατάστασης και διαστάσεις φραγμού	43
2.3.5	Χρόνος ζωής	44
2.3.6	Μηχανική σταθερότητα (Συμπύεση)	45
2.3.7	Πορώδες, νόμος Darcy και υδραυλική αγωγιμότητα	45
2.4	Τεχνολογίες απομάκρυνσης Χρωμίου από υγρά διαλύματα	47
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο	50
3.	Ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται στους ΔΕΦ	50
3.1.	Στοιχειακός σίδηρος (Fe^0)	50
3.2.	Ενεργοποιημένος Άνθρακας (activated carbon)	52
3.3.	Ζεόλιθοι	53
3.4.	Οργανικά αγροτικά προϊόντα και παραπροϊόντα	55
3.4.1	Βιολογικοί ΔΕΦ	55
3.4.2	Βιολογικοί ΔΕΦ με στοιχειακό σίδηρο	57
3.5	Ασβεστόλιθος, καυστική μαγνησία και άλλα αλκαλικά υλικά	58
3.5.1	Ασβεστόλιθος και υδράσβεστος	58
3.5.2	Καυστική Μαγνησία	59
3.6	Ερυθρά ιλύς	60
3.7	Σύνθετοι ΔΕΦ	61
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο	68
4.	Διεργασίες Μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος	68
4.1	Γενικά	68

4.2	Φυσικοί μηχανισμοί μεταφοράς ρύπων	69
4.3	Προσομοίωση της μεταφοράς ρύπων	71
4.3.1	Μεταφορά ρύπων λόγω μεταγωγής.....	71
4.3.2	Μεταφορά ρύπων λόγω διάχυσης-διασποράς.....	73
4.3.3	Αρχή διατήρησης της μάζας του ρύπου.....	74
4.4	Μονοδιάστατη κίνηση ρύπων στο έδαφος.....	77
4.5	Εξέλιξη του ρυπαντικού φορτίου μετά την αναίρεση του αιτίου της ρύπανσης.....	77
4.6	Αβιοτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος	78
4.6.1	Ρόφηση	78
4.6.2	Εξάτμιση.....	82
4.6.3	Ιονανταλλαγή.....	84
4.6.4	Υδρόλυση.....	86
4.6.5	Καθίζηση/διαλυτοποίηση	87
4.6.6	Οξειδοαναγωγή	88
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	91
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο.....	92
5.	Χαρακτηρισμός Ενεργών υλικών.....	92
5.1	Στοιχειακός σίδηρος	93
5.1.1	Φυσικά χαρακτηριστικά	93
5.1.2	Χημική ανάλυση	93
5.1.3	Μικροσκοπική ανάλυση	94
5.1.4	Ορυκτολογική ανάλυση.....	94
5.2	Ασβεστόλιθος	95
5.2.1	Φυσικά χαρακτηριστικά	95
5.2.2	Χημική ανάλυση	95
5.2.3	Μικροσκοπική ανάλυση	95
5.2.4	Ορυκτολογική ανάλυση.....	96
5.3	Οργανικό υλικό	96
5.3.1	Φυσικά χαρακτηριστικά	96
5.3.2	Χημική ανάλυση	97
5.3.3	Μικροσκοπική ανάλυση	97

5.3.4	Ορυκτολογική ανάλυση	97
5.3.5	Εμπλουτισμός μικροοργανισμών οργανικού υλικού.....	98
5.4	Ιπτάμενη τέφρα	98
5.4.1	Φυσικά χαρακτηριστικά	98
5.4.2	Χημική ανάλυση	98
5.4.3	Μικροσκοπική ανάλυση	99
5.4.4	Ορυκτολογική ανάλυση	100
5.5	Ερυθρά ιλύς	101
5.5.1	Φυσικά χαρακτηριστικά	101
5.5.2	Χημική ανάλυση	101
5.5.3	Μικροσκοπική ανάλυση	102
5.5.4	Ορυκτολογική ανάλυση	102
5.6	Στοιχειακό θείο	103
5.6.1	Φυσικά χαρακτηριστικά	103
5.6.2	Χημική ανάλυση	103
5.6.3	Μικροσκοπική ανάλυση	103
5.6.4	Ορυκτολογική ανάλυση	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο		105
6.	Πειραματική μεθοδολογία	105
6.1	Δοκιμές σε στήλες για την απορρύπανση πολυμεταλλικών διαλυμάτων.....	105
6.2	Δοκιμές σε στήλες για την απορρύπανση μονομεταλλικών διαλυμάτων (Cr)	109
6.2.1	Σύσταση μονομεταλλικών συνθετικών διαλυμάτων	110
6.2.2	Υλικά	111
6.3	Συγκριτική αξιολόγηση πληρωτικών υλικών – Καμπύλες εξόδου	111
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο		115
7.	Αποτελέσματα δοκιμών απορρύπανσης πολυστοιχειακών διαλυμάτων.....	115
7.1	Σύσταση πολυμεταλλικών συνθετικών διαλυμάτων.....	115
7.2	Απομάκρυνση Cu, Mn, Ni, Zn με αρχική συγκέντρωση 50 mg/L.....	116
7.3	Απομάκρυνση Cu, Mn, Ni, Zn με αρχική συγκέντρωση 50mg/L σε ρυθμισμένο pH~3	126
7.4	Απομάκρυνση Cu, Mn, Ni, Zn αρχικής συγκέντρωσης 250mg/L σε ρυθμισμένο pH~3.....	137
7.5	Σύγκριση/αξιολόγηση αποτελεσμάτων.....	142

7.5.1	Επίδραση του pH διαλύματος.....	142
7.5.2	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης.....	146
7.6	Παράγοντες που επηρεάζουν την αξιοπιστία των εργαστηριακών δοκιμών για τον σχεδιασμό ΔΕΦ στο πεδίο.....	150
7.6.1	Αριθμός <i>Peclet</i> και μηχανισμοί μεταφοράς.....	150
7.6.2	Τοξικότητα εξοφλημένων πληρωτικών μιγμάτων.....	152
7.7	Εκτίμηση χρόνου ζωής ΔΕΦ υπό τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας.....	154
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο.....	158
8.	Απομάκρυνση Cr(VI) από συνθετικά διαλύματα.....	158
8.1	Απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) 50mg/L.....	158
8.2	Απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) 10mg/L.....	160
8.3	Απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) 10mg/L με χρήση «επεξεργασμένου» οργανικού υλικού.....	163
8.4	Απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) 10mg/L για διαφορετικές συγκεντρώσεις COD.....	165
8.5	Μορφολογία εξαντλημένων ενεργών υλικών.....	172
8.5.1	SEM – EDS.....	172
8.5.2	Ορυκτολογικές Αναλύσεις XRD.....	177
8.5.3	Φάσματα FTIR.....	178
8.6	Τοξικότητα εξοφλημένων πληρωτικών μιγμάτων.....	179
8.7	Εκτίμηση χρόνου ζωής ΔΕΦ υπό τις δεδομένες συνθήκες.....	181
8.8	Συμπεράσματα.....	183
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9ο.....	184
9.	Γενικά συμπεράσματα-Προτάσεις.....	184
9.1	Γενικά συμπεράσματα.....	184
9.2	Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	187
	Βιβλιογραφία.....	189
	Διεθνής.....	189
	Ελληνική.....	204
	Ιστοσελίδες.....	204
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	205
	Πρώτες σελίδες δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά.....	206

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Φωτογραφία από την περιοχή Ajka, 160 km νοτιοδυτικά της Βουδαπέστης, Ουγγαρία (http://www.guardian.co.uk)	16
Σχήμα 1.2α: Διάγραμμα pH-Eh για το Cr (Mohan et al, 2006)	21
Σχήμα 1.2β: Σχηματισμός φάσεων Cr(VI) συναρτήσει pH και συγκέντρωσης	21
Σχήμα 2.1: Γραφική απεικόνιση τεχνολογίας άντλησης και επεξεργασίας (http://www.epa.gov)	22
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα συγκέντρωσης ρύπων στο υπόγειο νερό συναρτήσει του χρόνου, όπου φαίνεται το φαινόμενο tailing (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)	24
Σχήμα 2.3: Γραφική απεικόνιση της τεχνολογίας εκφύσησης με αέρα (http://www.epa.gov)	26
Σχήμα 2.4: Διάγραμμα ροής τυπικού συστήματος προηγμένης οξείδωσης (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)	30
Σχήμα 2.5: Επίδραση pH στο αντιδραστήριο Fenton (ITRC, 2001)	32
Σχήμα 2.6: Τυπικό προφίλ pH κατά τη διεργασία Fenton (ITRC, 2001)	32
Σχήμα 2.7: Απεικόνιση τεχνολογίας air sparging για την εξυγίανση της κορεσμένης ζώνης και της in-situ άντλησης ατμών από την ακόρεστη ζώνη (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)	35
Σχήμα 2.8: Όψη κουρτίνας αερισμού για in-situ εξυγίανση των υπογείων υδάτων (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)	36
Σχήμα 2.9: Τυπικό πηγάδι βιοαναρρόφησης (Gidarakos, 1999)	38
Σχήμα 2.10: Σχηματική παράσταση λειτουργίας διαπερατού ενεργού φραγμού (Κομνίτσας, 2008)	40
Σχήμα 2.11: Κατασκευή ενεργού «κελιού» στου ΔΕΦ (Starr and Cherry, 1994)	41
Σχήμα 2.12: Βιομηχανική εφαρμογή ΔΕΦ (EnviroMetal Technologies Inc, http://www.eti.ca/)	41
Σχήμα 2.13: Η βασική αρχή του Νόμου του Darcy (α) και η εφαρμογή του στους ΔΕΦ (β) (Μπάρτζας, 2007)	46
Σχήμα 3.1: Στοιχειακός σίδηρος σε λεπτόκοκκη μορφή (προέλευση Gotthart Maier, Germany)	50
Σχήμα 3.2: Κοκκώδης ενεργός άνθρακας (προέλευση Mainland, China)	53
Σχήμα 3.3: Γραφική απεικόνιση τυπικής δομής των ζεόλιθων (First et al, 2011)	54
Σχήμα 4.1: Κίνηση ρύπων εντός του εδάφους	68
Σχήμα 4.2: Μηχανική διασπορά της ρύπανσης κατά την κίνηση του υπογείου νερού διαμέσου των εδαφικών πόρων	70
Σχήμα 4.3: Ανταγωνιστική δράση των μηχανισμών μεταγωγής και διάχυσης ρύπων στο υπόγειο νερό	70
Σχήμα 4.4: Γραμμική ισόθερμη και ισόθερμες Langmuir και Freundlich (Γιδαράκος, 2005)	79
Σχήμα 5.1: Εικόνες ρινισμάτων μεταλλικού σιδήρου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) α: ($\times 25$) και β: ($\times 750$)	94

Σχήμα 5.2: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD στοιχειακού σιδήρου	94
Σχήμα 5.3: Εικόνες ασβεστόλιθου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	96
Σχήμα 5.4: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD ασβεστόλιθου, περιοχής Χορδακίου, Κρήτης.....	96
Σχήμα 5.5: Εικόνα οργανικού υλικού από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)	97
Σχήμα 5.6: Εικόνες ιπτάμενης τέφρας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) ($\times 1000$) και ($\times 750$), αντίστοιχα.....	99
Σχήμα 5.7: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας	100
Σχήμα 5.8: Εικόνα ερυθράς ιλύος από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) ($\times 1000$)	102
Σχήμα 5.9: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD ερυθράς ιλύος.....	103
Σχήμα 5.10: Εικόνα στοιχειακού θείου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)	104
Σχήμα 6.1: Πειραματική διάταξη μιας εργαστηριακής στήλης.....	106
Σχήμα 6.2: Πειραματική διάταξη δύο εργαστηριακών στηλών σε σειρά.....	110
Σχήμα 6.3: Γραφική απεικόνιση της καμπύλης εξόδου σε σχέση με την πρόοδο του μετώπου αντίδρασης στην στήλη (Μπάρτζας, 2007)	112
Σχήμα 6.4: Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου μιας στήλης (to: η αρχή του πειράματος, tb: η χρονική στιγμή όπου ο ρύπος εμφανίζεται στο διάλυμα και tx: εξισορρόπηση δηλ. ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με την μονάδα) (Μπάρτζας, 2007).....	113
Σχήμα 7.1: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων).....	116
Σχήμα 7.2: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)	117
Σχήμα 7.3: Διακύμανση απομάκρυνσης Cu (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)...	117
Σχήμα 7.4: Διακύμανση απομάκρυνσης Zn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)...	118
Σχήμα 7.5: Διακύμανση απομάκρυνσης Ni (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων) ...	118
Σχήμα 7.6: Διακύμανση απομάκρυνσης Mn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων) ..	119
Σχήμα 7.7: Ικανότητα διαφυγής των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν.....	120
Σχήμα 7.8α.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Cu-S-H ₂ O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	121
Σχήμα 7.8β.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Zn-S-H ₂ O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	121
Σχήμα 7.8δ.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Mn-S-H ₂ O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	121
Σχήμα 7.8ε.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Ni-S-H ₂ O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	121
Σχήμα 7.9.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Cu-Fe-S-H ₂ O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	122

Σχήμα 7.10: Ανάλυση με χρήση XRD του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM (1: quartz SiO_2 , 2: calcite CaCO_3 , 3: covellite CuS , 4: chlorite $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{O}_8$, 5: $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})$, 6: $\text{K}_2(\text{S}(\text{S}_2\text{O}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, 7: $\text{K}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$).....	123
Σχήμα 7.11α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM, κλίμακα 90 μm	124
Σχήμα 7.11β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM (7.11a)	124
Σχήμα 7.12α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA, κλίμακα 70 μm	124
Σχήμα 7.12β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA (7.12a).....	124
Σχήμα 7.13α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI, κλίμακα 100 μm	125
Σχήμα 7.13β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI (7.13a).....	125
Σχήμα 7.14α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI, κλίμακα 70 μm	125
Σχήμα 7.14β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI (7.14a).....	125
Σχήμα 7.15α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+RM, κλίμακα 100 μm	126
Σχήμα 7.15β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+RM (7.15a).....	126
Σχήμα 7.16: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων).....	127
Σχήμα 7.17: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)	127
Σχήμα 7.18: Διακύμανση απομάκρυνσης Zn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)	128
Σχήμα 7.19: Διακύμανση απομάκρυνσης Cu (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)	128
Σχήμα 7.20: Διακύμανση απομάκρυνσης Ni (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων).....	129
Σχήμα 7.21: Διακύμανση απομάκρυνσης Mn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)	130
Σχήμα 7.22: Ικανότητα διαφυγής των συστημάτων που μελετήθηκαν	130
Σχήμα 7.21α: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Cu-S- H_2O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	131
Σχήμα 7.21β: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Zn-S- H_2O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	131
Σχήμα 7.21δ: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Mn-S- H_2O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	132

Σχήμα 7.21ε: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Ni-S-H ₂ O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	132
Σχήμα 7.22: Ανάλυση με χρήση XRD του εξοφλημένου ενεργού υλικού των συστημάτων GOM και Σχήμα 7.23 GOM+ZVI (1: quartz SiO ₂ , 2: calcite CaCO ₃ , 3: covellite CuS, 4: Fe(OH) ₃ , 5: metast. iron sulfide FeS)	132
Σχήμα 7.24: Διακύμανση συγκέντρωσης SO ₄ συναρτήσει του χρόνου, στην απορροή των συστημάτων.....	133
Σχήμα 7.25.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Cu-Fe-S-H ₂ O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry	133
Σχήμα 7.26α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM, κλίμακα 100 μm.....	134
Σχήμα 7.26β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM (7.26α)	134
Σχήμα 7.27α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI, κλίμακα100 μm.....	135
Σχήμα 7.27β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI (7.27α).....	135
Σχήμα 7.28α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI, κλίμακα100 μm.....	135
Σχήμα 7.28β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI (7.28α).....	135
Σχήμα 7.29α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA, κλίμακα100 μm.....	136
Σχήμα 7.29β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA(7.29α)	136
Σχήμα 7.30α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA, κλίμακα 80 μm	136
Σχήμα 7.30β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA(7.30α)	136
Σχήμα 7.31α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+RM, κλίμακα 60 μm	137
Σχήμα 7.31β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+RM(7.31β)	137
Σχήμα 7.32: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων).....	138
Σχήμα 7.33: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)	138
Σχήμα 7.34: Διακύμανση απομάκρυνσης Zn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)	139
Σχήμα 7.35: Διακύμανση απομάκρυνσης Cu (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)	139
Σχήμα 7.36: Διακύμανση απομάκρυνσης Ni (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων).	140

Σχήμα 7.37: Διακύμανση απομάκρυνσης Mn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)	141
Σχήμα 7.38: Ικανότητα διαφυγής των συστημάτων που μελετήθηκαν	141
Σχήμα 7.39: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Zn.....	145
Σχήμα 7.40: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Cu	145
Σχήμα 7.41: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Ni	145
Σχήμα 7.42: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Mn	145
Σχήμα 7.43: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Cu	148
Σχήμα 7.44: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Zn.....	149
Σχήμα 7.45: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Ni	149
Σχήμα 7.46: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Mn	149
Σχήμα 7.47: Αποτελέσματα δοκιμών TCLP στα εξοφλημένα ενεργά μίγματα που παρουσίασαν την μεγαλύτερη ικανότητα διαφυγής Q και συντελεστή επιβράδυνσης R (pH _{αρχ} =5.5, Co=50mg/L)	153
Σχήμα 7.48: Βασικό σενάριο παραμέτρων λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της διάρκειας ζωής των ΔΕΦ.....	155
Σχήμα 7.49: Εκτιμώμενοι χρόνοι ζωής ΔΕΦ για κάθε ένα από τα ιόντα που μελετώνται.....	156
Σχήμα 7.50: Εκτιμώμενοι χρόνοι ζωής ΔΕΦ για κάθε ένα από τα ιόντα που μελετώνται συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων.....	157
Σχήμα 8.1: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου	159
Σχήμα 8.2: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου.....	159
Σχήμα 8.3: Απομάκρυνση Cr(VI) (%) συναρτήσει του χρόνου.....	160
Σχήμα 8.4: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου	161
Σχήμα 8.5: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου.....	161
Σχήμα 8.6: Απομάκρυνση Cr(VI) (%) συναρτήσει του χρόνου.....	162
Σχήμα 8.7: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου	164
Σχήμα 8.8: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου.....	165
Σχήμα 8.9: Απομάκρυνση Cr(VI) (%) συναρτήσει του χρόνου.....	165
Σχήμα 8.10: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου	167

Σχήμα 8.11: Διακύμανση E_h συναρτήσει του χρόνου	167
Σχήμα 8.12: Συγκέντρωση Cr_{total} σε κάθε απορροή συναρτήσει του χρόνου.....	168
Σχήμα 8.13: Συγκέντρωση $Cr(VI)$ σε κάθε απορροή συναρτήσει του χρόνου	169
Σχήμα 8.14α: Πειραματική διάταξη με δύο εργαστηριακές στήλες σε σειρά.....	169
Σχήμα 8.14β: Λεπτομέρεια από την έξοδο εργαστηριακής στήλης όπου παρατηρείται η εμφάνιση φυσσαλίδων H_2S	169
Σχήμα 8.15: Διακύμανση COD συναρτήσει του χρόνου	170
Σχήμα 8.16: Διακύμανση συγκέντρωσης SO_4 συναρτήσει του χρόνου	171
Σχήμα 8.17: Διακύμανση λόγου COD/ SO_4 συναρτήσει του χρόνου.....	172
Σχήμα 8.18α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6, κλίμακα 100 μm	173
Σχήμα 8.18β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.18a).....	173
Σχήμα 8.19α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6, κλίμακα 200 μm	173
Σχήμα 8.19β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.19a).....	173
Σχήμα 8.20α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 100 μm	174
Σχήμα 8.20β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.20a).....	174
Σχήμα 8.21α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 100 μm	174
Σχήμα 8.21β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.21a).....	174
Σχήμα 8.22α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/L/S/COD 6, κλίμακα 100 μm	175
Σχήμα 8.22β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/L/S/COD 6 (8.22a).....	175
Σχήμα 8.23α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 80 μm	175
Σχήμα 8.23β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.23a).....	175
Σχήμα 8.24α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 50 μm	176
Σχήμα 8.24β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.24a).....	176

Σχήμα 8.25α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 50 μm	176
Σχήμα 8.25β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.25a).....	176
Σχήμα 8.26α: Θερμοδυναμικό διάγραμμα pH-Eh με χρήση του λογισμικού HSC Chemistry κατά την λειτουργία του συστήματος GOM/S/COD 0.6 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	177
Σχήμα 8.26β: Θερμοδυναμικό διάγραμμα pH-Eh με χρήση του λογισμικού HSC Chemistry κατά την λειτουργία του συστήματος GOM/S/COD 0.6 ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	177
Σχήμα 8.27: Ανάλυση με χρήση XRD του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6 (Q: χαλαζίας SiO_2 , S: θείο, I: ιλλίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$).....	178
Σχήμα 8.28: Διάγραμμα FTIR εξοφλημένου ενεργού υλικού από το σύστημα GOM/S/COD 0.6	179
Σχήμα 8.29: Αποτελέσματα δοκιμών TCLP στα εξοφλημένα ενεργά μίγματα που παρουσίασαν την μεγαλύτερη ικανότητα διαφυγής Q και συντελεστή επιβράδυνσης R.....	180
Σχήμα 8.30: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων	181
Σχήμα 8.31: Βασικό σενάριο παραμέτρων λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της διάρκειας ζωής των ΔΕΦ	182
Σχήμα 8.32: Εκτιμώμενος χρόνος ζωής του κάθε φραγμού για κάθε ένα από τα ενεργά μίγματα που εξετάζονται.....	182
Σχήμα 9.1: Εργαστηριακή μεθοδολογία διατριβής	186

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Κυριότερα οξειδωτικά για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου.....	27
Πίνακας 2.2: Συνοπτικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαφόρων ενεργών υλικών στην απομάκρυνση του Cr (Mohan et al, 2006a).....	49
Πίνακας 3.1.: Συνοπτικά πλεονεκτήματα και περιορισμοί διαφόρων ενεργών υλικών που χρησιμοποιούνται στους ΔΕΦ (Thiruvengkatachari et al, 2008).....	62
Πίνακας 3.2.: Συνοπτικά παραπροϊόντα/ απόβλητα που έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενεργά υλικά στους ΔΕΦ.....	64
Πίνακας 4.1: Σχετική σημασία μηχανισμών μεταφοράς ρύπων στο νερό (τυπικές τιμές, Καββαδάς, 2000).....	73
Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση και ιδιότητες στοιχειακού σιδήρου.....	93
Πίνακας 5.2: Χημική σύσταση ασβεστολίθου περιοχής Χορδακίου, Ν. Χανίων.....	95
Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά οργανικού υλικού.....	97
Πίνακας 5.4: Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας περιοχής Πτολεμαΐδας.....	98
Πίνακας 5.5: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (Xenidis et al, 2002).....	99
Πίνακας 5.6: Κοκκομετρική ανάλυση ερυθράς ιλύος.....	101
Πίνακας 5.7: Χημική σύσταση ερυθράς ιλύος σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία.....	101
Πίνακας 6.1α: Πειραματικός σχεδιασμός πειραμάτων προσομοίωσης ΔΕΦ για την απορρύπανση πολυμεταλλικών διαλυμάτων.....	107
Πίνακας 6.1β: Φυσικά χαρακτηριστικά των στηλών που χρησιμοποιήθηκαν.....	109
Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικά διαλυμάτων τροφοδοσίας.....	111
Πίνακας 7.1: Σύσταση διαλυμάτων τροφοδοσίας.....	115
Πίνακας 7.2: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Cu 50 mg/L σε συνθήκες pH _{αρχ.} =5.5 και 3.....	142
Πίνακας 7.3: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Zn 50 mg/L σε συνθήκες pH _{αρχ.} =5.5 και 3.....	143
Πίνακας 7.4: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Mn 50 mg/L σε συνθήκες pH _{αρχ.} =5.5 και 3.....	143
Πίνακας 7.5: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Ni 50 mg/L σε συνθήκες pH _{αρχ.} =5.5 και 3.....	144
Πίνακας 7.6: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Cu 50 και 250mg/L σε pH _{αρχ.} = 3.....	146
Πίνακας 7.7: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Zn 50 και 250mg/L σε pH _{αρχ.} = 3.....	147

Πίνακας 7.8: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Mn 50 και 250mg/L σε pH _{αρχ} = 3.....	147
Πίνακας 7.9: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Ni 50 και 250mg/L σε pH _{αρχ} = 3.....	148
Πίνακας 7.10: Όρια τοξικότητας δοκιμής EPA-TCLP.....	152
Πίνακας 7.11.: Ολλανδικά και Καναδικά κριτήρια για την συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε εδάφη (mg/kg)	153
Πίνακας 8.1: Ικανότητα διαφυγής κάθε συστήματος (mg Cr/g) και αντίστοιχοι συντελεστές επιβράδυνσης κατά την ισορροπία.....	160
Πίνακας 8.2: Ικανότητα διαφυγής (mg/g) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης(R) κατά την ισορροπία	163
Πίνακας 8.3: Σύσταση θρεπτικού υλικού για την ανάπτυξη θειοαναγωγικών βακτηρίων	164
Πίνακας 8.4: Πειραματικός σχεδιασμός προσομοίωσης ΔΕΦ για την απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) υπό την επίδραση του αρχικού COD.....	166
Πίνακας 8.5: Ικανότητα διαφυγής (mg/g) και αντίστοιχοι συντελεστές επιβράδυνσης κατά την ισορροπία των συστημάτων.....	170
Πίνακας 8.6: Λειτουργικές ομάδες ζωνών απορρόφησης φασμάτων FTIR ενεργού υλικού από το σύστημα GOM/S/COD 0.6.....	179

Περίληψη

Ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλείται κυρίως από την ανθρωπογενή δραστηριότητα είναι η ρύπανση των εδαφών και των επιφανειακών αλλά και υπογείων υδάτων. Το πρόβλημα αυτό γίνεται εντονότερο λόγω της διεθνούς οικονομικής κρίσης, η οποία αναπόφευκτα θέτει σε δεύτερη μοίρα στη συνείδηση των ανθρώπων, θέματα προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας ρυπασμένων υπόγειων νερών, τα οποία και αποτελούν βασικό αντικείμενο της παρούσας διατριβής, είναι της άντλησης και επεξεργασίας (pump-and-treat) σύμφωνα με την οποία τα υπόγεια νερά αντλούνται με σύστημα γεωτρήσεων, στην συνέχεια οδηγούνται σε μονάδα επεξεργασίας για την απορρύπανσή τους και τέλος επανατροφοδοτούνται στον υδροφόρο ορίζοντα από άλλες γεωτρήσεις.

Στη παρούσα διατριβή μελετάται η δυνατότητα χρησιμοποίησης νέων «φθινών» παραπροϊόντων / αποβλήτων μεταλλευτικών, μεταλλουργικών και χημικών διεργασιών, αλλά και αγροτικών παραπροϊόντων για την επεξεργασία υδάτων ή/και εκχυλισμάτων επιβαρυμένων με βαρέα μέταλλα και τον καθαρισμό ρυπασμένων υπόγειων υδάτων με την χρήση Διαπερατών Ενεργών Φραγμών (ΔΕΦ), που είναι μια εναλλακτική τεχνική, χαμηλού κόστους, επεξεργασίας διαλυμάτων και περιλαμβάνει την εγκατάσταση μόνιμων, ημι-μόνιμων ή αντικαταστάσιμων ενεργών στρωμάτων στο υπέδαφος.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων εξετάσθηκε η αποτελεσματικότητα των ΔΕΦ, για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων από συνθετικά μονομεταλλικά και πολυμεταλλικά διαλύματα ενώ ιδιαίτερο βάρος δόθηκε στην δυνατότητα εφαρμογής μιας νέας μεθοδολογίας για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από συνθετικά διαλύματα, η οποία σύμφωνα με την έως τώρα δημοσιευμένη βιβλιογραφία, εφαρμόζεται για πρώτη φορά σε διάταξη ΔΕΦ και υπό τις συνθήκες που μελετήθηκε, παρουσιάζει ιδιαιτέρως αξιολογικά αποτελέσματα.

Η αποτελεσματικότητα των υπό μελέτη υλικών ερευνήθηκε μέσω συγκριτικής αξιολόγησης σε πειράματα σε στήλες για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού, ψευδαργύρου, μαγγανίου, νικελίου και εξασθενούς χρωμίου, για διαφορετικές συγκεντρώσεις και pH των διαλυμάτων τροφοδοσίας. Τέλος, προσδιορίστηκε η διάρκεια ζωής των ΔΕΦ σε εφαρμογές πεδίου με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα σε στήλες.

Για τη διερεύνηση της μορφολογίας των ενεργών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και της χημικής σύστασης των νεοσχηματισθέντων φάσεων, καθώς επίσης και για τον καλύτερο προσ-

διορισμό των μηχανισμών που συμβάλλουν στην απομάκρυνση των μετάλλων, εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), ανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) και φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR). Οι παραπάνω τεχνικές, παρά την ιδιαίτερα πολύπλοκη ορυκτολογία των εξεταζόμενων υλικών, συμβάλλουν σε ικανοποιητικό βαθμό, στην κατανόηση των σύνθετων μηχανισμών και αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο

1. Διαχείριση υγρών μεταλλευτικών αποβλήτων

1.1. Γενική περιγραφή προβλήματος

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων αποτελεί ένα πολύ σοβαρό πρόβλημα, λόγω της ευρείας χρήσης του υπογείου νερού για ύδρευση και άρδευση αλλά και λόγω της έντονης αλληλεπίδρασής του με επιφανειακούς υδατικούς αποδέκτες, όπως λίμνες, ποτάμια κλπ., που έρχονται σε άμεση επαφή με τον άνθρωπο, την χλωρίδα και την πανίδα. Κατά συνέπεια, η προστασία των υπογείων υδάτων, αλλά και η ανάπτυξη τεχνολογιών για την προστασία και αποκατάσταση των ρυπασμένων υδάτων αποτελεί ένα από τα πρωτεύοντα ζητήματα σε ολόκληρο τον κόσμο.

Στην σημερινή εποχή, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνολογίες επεξεργασίας των υπογείων υδάτων που έχουν διαφορετικούς στόχους, όπως για παράδειγμα τον περιορισμό εξάπλωσης της ρύπανσης ή την απομάκρυνση των ρύπων από το νερό. Εξίσου σημαντικό ρόλο παίζει και η πρόληψη δημιουργίας ρύπανσης, όπου με κατάλληλες τεχνικές μπορεί να μειωθεί δραστικά ή και να απαλειφθεί ο κίνδυνος αυτός.

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

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

Τα υγρά απόβλητα της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας, τα οποία προκύπτουν ως αποτέλεσμα της εφαρμογής διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας μεταλλευμάτων για την παραγωγή μετάλλων, προκαλούν στις περισσότερες περιπτώσεις σημαντική ρύπανση του περιβάλλοντος. Τα απόβλητα αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και διαφόρων άλλων τοξικών ιόντων.

Τα κυριότερα υγρά απόβλητα της μεταλλευτικής βιομηχανίας προκύπτουν από:

- Επιφανειακές και υπόγειες εκμεταλλεύσεις (π.χ. εκμετάλλευση κοιτασμάτων μικτών θειούχων μεταλλευμάτων, ραδιενεργών μεταλλευμάτων κλπ.). Στις περισσότερες περιπτώσεις τα απόβλητα αυτά περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.
- Διαλυτοποίηση τοξικών συστατικών διαφόρων στερεών αποβλήτων (συμπεριλαμβανομένης και της ιλύος που παράγεται κατά το στάδιο της εξουδετέρωσης διαφόρων διαλυμάτων). Τα στερεά αυτά απόβλητα παράγονται από την επεξεργασία μικτών θειούχων και ραδιενεργών μεταλλευμάτων και συνήθως διατίθενται ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον. Τα υγρά απόβλητα της κατηγορίας αυτής θεωρούνται άκρως επικίνδυνα για το περιβάλλον, επειδή σε πολλές περιπτώσεις χαρακτηρίζονται από χαμηλό pH και υψηλές συγκεντρώσεις σε τοξικά συστατικά.
- Διεργασίες εμπλουτισμού (π.χ. κατά την επίπλευση μεταλλευμάτων). Τα απόβλητα αυτά μπορεί να περιέχουν υπολειπόμενα χημικά αντιδραστήρια (τα οποία προέρχονται από τα κυκλώματα της επίπλευσης), υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και τοξικών συστατικών και, σε κάθε περίπτωση, εξαιρετικά λεπτόκοκκα ενεργά σωματίδια.

Στην Ελλάδα, τα περισσότερα υγρά απόβλητα της μεταλλευτικής βιομηχανίας παράγονται από τα μεταλλεία, τις μονάδες εμπλουτισμού μικτών θειούχων μεταλλευμάτων και από τα λιγνιτωρυχεία. Οι παραγόμενες ποσότητες είναι δύσκολο να προσδιορισθούν, καθώς σε αρκετές περιπτώσεις η παραγωγή τους δεν είναι συνεχής. Τα απόβλητα, τα οποία παράγονται από το κύκλωμα εμπλουτισμού, συνήθως διατίθενται σε ειδικά διαμορφωμένες περιοχές, ενώ τα απόβλητα των μεταλλείων και λιγνιτωρυχείων συνήθως διατίθενται σε κοντινά υδατικά ρεύματα, χωρίς να υποβάλλονται τις περισσότερες φορές σε κατάλληλη επεξεργασία.

Τα κυριότερα υγρά απόβλητα της μεταλλουργικής βιομηχανίας προκύπτουν:

- Από το διαχωρισμό στερεών – υγρών φάσεων στους διάφορους υδρομεταλλουργικούς αντιδραστήρες (π.χ. αντιδραστήρες εκχύλισης μεταλλευμάτων). Τα απόβλητα αυτά περιέχουν σημαντικά φορτία υπολειπόμενων αντιδραστηρίων, βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών συστατικών.
- Κατά τα στάδια ανάκτησης των μεταλλικών αξιών από διαλύματα. Και στην περίπτωση αυτή τα απόβλητα χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, τοξικών συστατικών και χημικών αντιδραστηρίων.

Επίσης, οι περισσότερες ποσότητες των υγρών αποβλήτων της μεταλλουργικής βιομηχανίας παράγονται από τη βιομηχανία αλουμίνας/αλουμινίου (ερυθρά ιλύς), τα επιμεταλλωτήρια και, σε μικρότερο βαθμό από τη βιομηχανία νικελίου. Ενδεικτικά αναφέρεται, ότι η ερυθρά ιλύς πα-

ράγεται κατά το στάδιο επεξεργασίας των βωξιτών με τη μέθοδο Bayer για την παραγωγή αλουμίνας. Η παραγωγή της ανέρχεται σε περίπου ένα τόνο ανά τόνο παραγόμενης αλουμίνας.

Οι ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται από τα επιμεταλλωτήρια δεν είναι εύκολο να προσδιορισθούν. Τα απόβλητα τα οποία παράγονται από τη βιομηχανία του νικελίου προέρχονται από το κύκλωμα εμπλουτισμού των λατεριτών (πτωχών μεταλλευμάτων νικελίου) και είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκα (μέγεθος κόκκου ≈ 100 μικρά). Επειδή πολλά από τα απόβλητα αυτά περιέχουν και χρήσιμα συστατικά, τα τελευταία έτη έχουν πραγματοποιηθεί πολλές ερευνητικές προσπάθειες για την αξιοποίησή τους.

Τα υγρά απόβλητα της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας είναι δυνατόν να περιέχουν και έναν αριθμό οργανικών ρύπων, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις η συγκέντρωση αυτών των ρύπων είναι σχετικά μικρή.

Η απόρριψη / διάθεση όλων των ανωτέρω τύπων των υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον, δημιουργεί σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα, τα οποία κυρίως εστιάζονται στην εκτεταμένη ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδατικών πόρων και μεγάλων εκτάσεων εδαφών.

Για την αποτροπή της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης, θα πρέπει να σχεδιασθεί και να εφαρμοστεί ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης όλων των υγρών αποβλήτων. Το σύστημα αυτό θα πρέπει αρχικά να περιλαμβάνει την εφαρμογή μεθόδων πρόληψης και στη συνέχεια, όταν και όπου απαιτείται, την εφαρμογή διορθωτικών μεθόδων επέμβασης. Πρέπει να τονισθεί ότι η εφαρμογή μεθόδων πρόληψης της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης στη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία αποδίδει μακροπρόθεσμα σημαντικά οικονομικά οφέλη.

1.2. Αντικείμενο και σκοπός παρούσας διατριβής

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της δυνατότητας χρησιμοποίησης νέων «φθηνών» παραπροϊόντων / αποβλήτων μεταλλευτικών, μεταλλουργικών και χημικών διεργασιών, αλλά και αγροτικών παραπροϊόντων για την επεξεργασία εκχυλισμάτων επιβαρυμένων με βαρέα μέταλλα και τον καθαρισμό ρυπασμένων υπόγειων υδάτων με την χρήση Διαπερατών Ενεργών Φραγμών (ΔΕΦ).

Η έρευνα επικεντρώνεται κυρίως στην χρήση εγχώριων «φθηνών» υλικών όπως είναι η κοπριά (ως αγροτικό απόβλητο) αλλά και η ιπτάμενη τέφρα από τα λιγνιτωρυχεία και η ερυθρά ιλύς από την επεξεργασία του βωξίτη, τα οποία παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, αποτίθενται στο περιβάλλον και επομένως προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Ως υλικό σύγκρισης και αναφοράς για την αξιολόγηση της απορρυπαντικής ικανότητάς τους χρησιμοποιήθηκε ο μεταλλικός σίδηρος που χρησιμοποιείται ευρέως μέχρι σήμερα και με μεγάλη αποδοτικότητα σε εφαρμογές πεδίου διαπερατών ενεργών φραγμών.

1.3. Συμβολή διατριβής

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες μέχρι σήμερα που εστιάζουν στη μελέτη των ΔΕΦ για τον καθαρισμό υπογείων υδάτων και εκχυλισμάτων από οργανικούς ρύπους ενώ σχετικά περιορισμένη είναι η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί για την απορρύπανση διαλυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Επιπλέον τα υλικά που μελετώνται είναι συνήθως εμπορικά, με αρκετά μεγάλο κόστος εφαρμογής ενώ ελάχιστες εργασίες ασχολούνται με φθηνά υλικά. Στις περιπτώσεις αυτές, η έρευνα επικεντρώθηκε σε πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (batch tests) από τα αποτελέσματα των οποίων δεν είναι εφικτή η προσομοίωση για μακροχρόνια λειτουργία των συστημάτων αυτών σε συνθήκες πεδίου.

Με βάση τα παραπάνω οι πειραματικές δοκιμές της παρούσας διατριβής σχεδιάστηκαν με κύριο στόχο την μελέτη της αποδοτικότητας φθηνών ενεργών υλικών για την επεξεργασία μεγάλων όγκων ρυπασμένων διαλυμάτων.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα των ΔΕΦ για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων από συνθετικά μονομεταλλικά και πολυμεταλλικά διαλύματα ενώ ιδιαίτερο βάρος δόθηκε στην δυνατότητα εφαρμογής μιας νέας μεθοδολογίας για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από συνθετικά διαλύματα, η οποία σύμφωνα με την έως τώρα δημοσιευμένη βιβλιογραφία, εφαρμόζεται για πρώτη φορά σε διάταξη ΔΕΦ.

1.4. Δομή και περιεχόμενο διατριβής

Η παρούσα διατριβή περιλαμβάνει συνολικά εννέα κεφάλαια.

Το πρώτο αναφέρεται στο αντικείμενο, τον σκοπό, την συμβολή και τη δομή της διατριβής, αλλά και γενικά στην Όξινη Απορροή Μεταλλείων και το ιδιαίτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα του εξασθενούς χρωμίου, με σκοπό να δώσει στον αναγνώστη την γενική εικόνα του περιβαλλοντικού προβλήματος που αντιμετωπίζεται.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι υπάρχουσες συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας και καθαρισμού των υπογείων νερών από ένα μεγάλο εύρος ρύπων, είτε *in situ* είτε *ex-situ*, ενώ στο ίδιο κεφάλαιο παρουσιάζεται λεπτομερώς και η τεχνολογία των ΔΕΦ.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι κυριότερες εφαρμογές των ΔΕΦ και των υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτούς στο εργαστήριο και στο πεδίο.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται εκτενής αναφορά στους μηχανισμούς μεταφοράς των ρύπων στο έδαφος και στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή.

Η ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας, αλλά και η εκτίμηση παραμέτρων για τον βέλτιστο σχεδιασμό των πειραμάτων σε στήλες παρουσιάζονται στο έκτο κεφάλαιο.

Στα επόμενα δύο κεφάλαια, έβδομο και όγδοο αντίστοιχα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απορρύπανσης βαρέων μετάλλων από διαλύματα Mn, Ni, Cu Zn και Cr(VI). Στο πλαίσιο των πειραμάτων αυτών μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα των «φθηνών» υλικών και έγινε ορυκτολογική και μικροσκοπική ανάλυση (XRD, FTIR, SEM) των εξαντληθέντων υλικών μετά το τέλος των πειραμάτων.

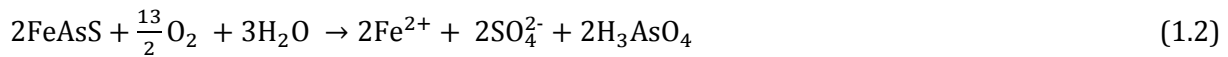
Τέλος, στο ένατο κεφάλαιο συνοψίζονται τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διδακτορική διατριβή και παρουσιάζονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

1.5. 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 να 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).

Η οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων [σιδηροπυρίτης (FeS_2), σιδηροπυροτίτης ή τροϊλίτης (FeS) και χαλκοπυρίτης (CuFeS_2)] λαμβάνει χώρα δια μέσου μιας σειράς αντιδράσεων που περιλαμβάνουν άμεσους, έμμεσους και βακτηριακά ελεγχόμενους μηχανισμούς. Μερικές αντιδράσεις οξείδωσης έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξύτητας, ενώ άλλες προκαλούν διαλυτοποίηση και κινητοποίηση των βαρέων μετάλλων. Οι αντιδράσεις αυτές περιγράφονται καλύτε-

ρα από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη (FeS_2) και του αρσеноπυρίτη (FeAsS) τα οποία αποτελούν τα βασικά ορυκτά που έχουν τη δυνατότητα να παράγουν ΟΑΜ. Και τα δύο ορυκτά θεωρούνται συνήθως ως σταθερά και αδιάλυτα, όταν δεν έρχονται σε επαφή με τον αέρα και το νερό. Εξαιτίας όμως της μεταλλευτικής δραστηριότητας εκτίθενται στους ανωτέρω παράγοντες και διαλυτοποιούνται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (άμεση χημική οξείδωση – πρώτο στάδιο):



Οι παραπάνω αντιδράσεις παράγουν οξύτητα με αποτέλεσμα την μείωση της τιμής του pH. Αν το περιβάλλον είναι ιδιαίτερα οξειδωτικό, ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}) οξειδώνεται σε τρισθενή (Fe^{3+}) με κατανάλωση μέρους των παραχθέντων υδρογονοκατιόντων σύμφωνα με την αντίδραση:



Η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε αβιοτικές συνθήκες (έλλειψη οξυγόνου) λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια ανάλογα με την τιμή του pH:

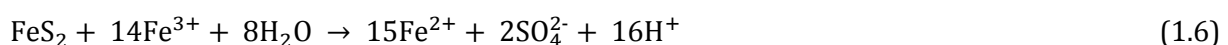
$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{O}_2] \quad (1.4)$$

όπου $k=8 \times 10^{13} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ σε 25°C .

Όταν οι τιμές του pH στα διαλύματα είναι μεταξύ 2.3 και 3.5, ο τρισθενής σίδηρος υδρολύεται και καταβυθίζεται ως υδροξείδιο με ταυτόχρονη παραγωγή οξύτητας (απελευθέρωση υδρογονοκατιόντων).



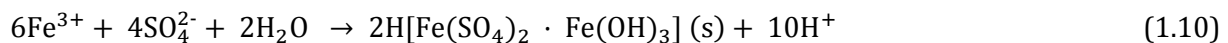
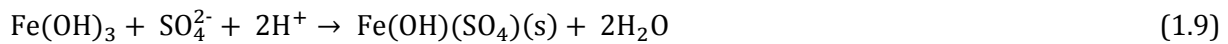
Επιπλέον, ο Fe^{3+} που παράγεται από την αντίδραση οξείδωσης (αντίδραση 1.3) μπορεί να οξειδώσει έμμεσα τον σιδηροπυρίτη και τον αρσеноπυρίτη σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Ο παραγόμενος δισθενής σίδηρος οξειδώνεται προς τρισθενή σύμφωνα με την αντίδραση (1.3), με αποτέλεσμα να συνεχίζεται περαιτέρω η οξείδωση του σιδηροπυρίτη (αυτοκαταλυόμενη αντίδραση).

Στην αντίδραση 1.2, το As ως πεντασθενές βρίσκεται στη δυσδιάλυτη μορφή του H_3AsO_4 το οποίο στην πράξη είναι μερικώς ιονισμένο H_2AsO_4^- .

Η έμμεση ή άμεση οξείδωση του αρσеноπυρίτη προκαλεί την παραγωγή τρισθενούς αρσενικού, ως HAsO_2 ή AsO_2^- . Σε $\text{pH} > 3$ καταβυθίζεται αρσενικός σίδηρος, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ή βασικός αρσενικός σίδηρος, $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$:



Σε περιοχές χαμηλού pH, η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να επιταχυνθεί κατά μερικές τάξεις μεγέθους (10 έως 100 φορές) από τη δράση βακτηρίων (Evangelou and Zhang, 1995) μέσω της διάσπασης του θειούχου πλέγματος. Η βακτηριακή οξείδωση του αρσеноπυρίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική σε τιμές pH μικρότερες από 4. Τα βακτήρια με τη σημαντικότερη δράση ανήκουν στα γένη *Thiobacillous* ή *Leptospirillum*. Το γένος *Thiobacillous* περιλαμβάνει το είδος *Thiobacillous ferrooxidans*, που είναι ο συνηθέστερος μικροοργανισμός που συμμετέχει στην οξείδωση των θειούχων ενώσεων και είναι ικανός να οξειδώσει Fe^{2+} , S και θειούχες ενώσεις, καθώς και άλλες ανόργανες ενώσεις του θείου σε θειικά. Το είδος *Thiobacillous thiooxidans* απαντάται επίσης συχνά. Μπορεί να οξειδώσει το στοιχειακό θείο σε θειικά ιόντα, αλλά, σε αντίθεση με το είδος *Thiobacillous ferrooxidans*, δεν μπορεί να οξειδώσει ιόντα Fe^{2+} . Το γένος *Leptospirillum* περιλαμβάνει το είδος *Leptospirillum ferrooxidans*, το οποίο συμμετέχει συνήθως σε κοινές καλλιέργειες με το *Thiobacillous ferrooxidans*.

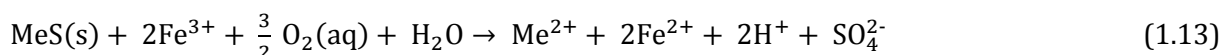
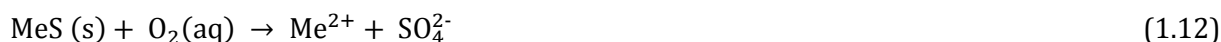
Τα παραπάνω γένη βακτηρίων είναι συνήθως ενεργά σε pH 1.4-4 και θερμοκρασίες 5-35 °C, με βέλτιστες συνθήκες pH=2 και θερμοκρασία 30-35 °C (Kleinman and Erickson, 1983; Ledin and Pedersen, 1996).

Τέλος, για τιμές μικρότερες από 3.5, η αντίδραση οξείδωσης (1.3) είναι ανεξάρτητη από το pH όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{O}_2] \quad (1.11)$$

Όπου $k=1 \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ σε 25°C .

Ο σιδηροπυρίτης είναι συνήθως το κυριότερο θειούχο ορυκτό, το οποίο με την οξείδωσή του προκαλεί την παραγωγή των μεγαλύτερων ποσοτήτων όξινης απορροής. Τα άλλα θειούχα ορυκτά, τα οποία συνεισφέρουν στη δημιουργία OAM, είναι τα θειούχα ορυκτά δισθενών μετάλλων (MeS, όπου Me: Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni), τα οποία οξειδώνονται έμμεσα ή άμεσα με τη δράση των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου προς τα αντίστοιχα θειικά ιόντα (Μπάρτζας, 2007):



Οι παραπάνω αντιδράσεις δεν δημιουργούν οξύτητα (τα υδρογονοκατιόντα που παράγονται από την αντίδραση (1.13) καταναλώνονται σύμφωνα με την αντίδραση (1.3) και παράγουν Fe^{3+}), εκτός και αν υδρολυθούν τα ιόντα Me^{2+} :



Η διαλυτότητα των ιόντων Cd^{2+} , Zn^{2+} και Ni^{2+} είναι υψηλή στην περιοχή pH 4.5-7, συνεπώς τα ιόντα αυτά δεν αναμένεται να υδρολυθούν σε μεγάλο βαθμό για να παράγουν οξύτητα. Συνεισφέρουν όμως σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης της προκύπτουσας απορροής σε βαρέα μέταλλα. Ο Cu^{2+} καταβυθίζεται ως Cu(OH)_2 σε pH 5-6.

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.

1.5.1. 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 κυρί-

ως στη μείωση του τοξικού φορτίου των βαρέων μετάλλων των υγρών αποβλήτων και όχι στη μείωση του όγκου τους (Johnson and Hallberg, 2005).

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) Ανάσχεση της ροής επιφανειακού και υπόγειου νερού προς τις περιοχές διάθεσης στερεών ενεργών αποβλήτων

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 υπογείων 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 νερών 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) Ανάσχεση της ροής υπόγειων ρυπασμένων νερών 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 ποιότητας της παραγόμενης απορροής. Η χρήση οργανικού υλικού ως στρώματος φραγμού αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματική, λόγω των αντιδράσεων αναγωγής των θειικών 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. Για την προστασία επιφανειακών υδατικών πόρων από επικίνδυνα υγρά απόβλητα μπορούν να κατασκευαστούν πορώδη ενεργά τοιχεία (Gazea et al, 1996).

1.5.2. 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.

1.5.2.1 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. 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 παραγομένων 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:

1.5.2.2 Ταχεία Ξήρανση

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 συμπίκνωση 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).

1.5.2.3 Διατήρηση υπερκειμένου 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).

Πιο πρόσφατο παράδειγμα κακού σχεδιασμού σε συνδυασμό με ακραία καιρικά φαινόμενα προέρχεται από την Ουγγαρία. Την 4^η Οκτωβρίου 2010 κατέρρευσε το τοίχωμα της λίμνης τελ-

μάτων εργοστασίου παραγωγής αλουμινίου στη περιοχή Ajka, 160 km νοτιοδυτικά της Βουδαπέστης, κοντά στο χωριό Kolontar, απελευθερώνοντας περίπου 600.000 m³ ερυθράς ιλύος. Στο Σχήμα 1.1 φαίνεται η εκτεταμένη ρύπανση που προκλήθηκε από την αστοχία του τοιχώματος στην ευρύτερη περιοχή, λίγες ώρες μετά το ατύχημα.



Σχήμα 1.1: Φωτογραφία από την περιοχή Ajka, 160 km νοτιοδυτικά της Βουδαπέστης, Ουγγαρία (<http://www.guardian.co.uk>)

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:

- 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,
- 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.

1.5.3. 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 (Macías et al, 2012).

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).

1.5.4. Επιλογή τεχνολογίας αντιμετώπισης ΟΑΜ

Η βέλτιστη τεχνολογία που θα επιλεγεί σε κάθε περίπτωση για την αντιμετώπιση/επεξεργασία της ΟΑΜ είναι μια συνάρτηση κυρίως οικονομικών και περιβαλλοντικών παραμέτρων. Σημαντικό ρόλο στην επιλογή της παίζει η κατανάλωση ενέργειας κατά την μεταφορά των χρησιμοποιούμενων υλικών (π.χ. αλκαλικών πρόσθετων) από τον χώρο παραγωγής τους στο μεταλλείο, όπως στην περίπτωση του μεταλλείου Wheal Jane στην Κορνουάλλη (Cornwall) του Η.Β, όπου η χρησιμοποιούμενη άσβεστος μεταφέρθηκε εκατοντάδες χιλιόμετρα από περιοχή της κεντρικής Αγγλίας (Μπάρτζας, 2007).

Τα όξινα νερά παραδοσιακά επεξεργάζονται (καθαρίζονται) σε μεγάλες ποσότητες με την χρήση αλκαλικών πρόσθετων. Τα πιο κοινά αντιδραστήρια εξουδετέρωσης είναι CaO , Ca(OH)_2 και

CaCO_3 , με το τελευταίο να παρουσιάζει αρκετά χαμηλότερη ικανότητα εξουδετέρωσης. Συνήθως ο λειοτριβημένος ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται στο στάδιο προεπεξεργασίας, κυρίως σε χαμηλές τιμές του pH (<4), ενώ η δράση του με την πάροδο του χρόνου μπορεί να επιβραδυνθεί από την καταβύθιση γύψου και υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου, ενώσεις οι οποίες επικαλύπτουν την επιφάνειά του και προκαλούν μερική παθητικοποίηση. Η τεχνολογία αυτή, η οποία εφαρμόζεται ευρύτατα στα περισσότερα μεταλλεία και σε άλλες βιομηχανικές μονάδες, οδηγεί στην παραγωγή «ζελατινώδους» πολφού με μεγάλο όγκο και χαμηλή πυκνότητα, ο οποίος περιέχει 2-4% στερεά. Τροποποιήσεις της βασικής μεθόδου περιλαμβάνουν ανακύκλωση της ιλύος σε ειδικούς αντιδραστήρες με ασβέστη. Το παραγόμενο υλικό περιέχει περίπου 20 % στερεά, ενώ συνήθως πραγματοποιείται περαιτέρω συμπύκνωσή του σε 50% στερεά με χρήση φιλτρόπρεσσας (Coulton et al, 2003). Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της «παραγωγής ιλύος με υψηλή πυκνότητα» (high density sludge process) είναι το σημαντικά χαμηλότερο κόστος διάθεσης και αποθήκευσης του τελικού προϊόντος.

Υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις στις οποίες είναι δύσκολη η εφαρμογή παθητικών συστημάτων λόγω τοπογραφικών προβλημάτων. Όμως, οι τεχνολογίες αυτές εφαρμόζονται ευρύτατα τα τελευταία χρόνια από διάφορες μεταλλευτικές εταιρίες κυρίως επειδή μετά το πέρας της κατασκευής τους δεν απαιτείται συνήθως υποστήριξη της λειτουργίας τους. Επιπλέον, η απαίτηση για μεγάλες εκτάσεις κατά την κατασκευή τους μπορεί θεωρητικά να μειωθεί με την χρήση εναλλακτικών μεθόδων (π.χ. αντιδραστήρων).

Η αποδοτικότητα των μεθόδων επεξεργασίας της ΟΑΜ αποτελεί σημαντικό παράγοντα κατά την επιλογή τους. Συνήθως μειώνεται με την πάροδο του χρόνου τόσο λόγω της κάλυψης της επιφάνειας από τις καταβυθιζόμενες ενώσεις (παραγωγή ιλύος) όσο και λόγω της αλλαγής των χαρακτηριστικών της εισερχόμενης απορροής (αύξηση ή μείωση του pH, συγκέντρωση διαφόρων ρύπων κ.λπ.).

Ωστόσο τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για χρήση των παραγόμενων ιλύων στην βιομηχανία. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η περίπτωση εμπορικής χρήσης της παραγόμενης σιδηρούχου ιλύος κατά την επεξεργασία όξινης απορροής εγκαταλειμμένου ανθρακωρυχείου στην πολιτεία της Pennsylvania των Η.Π.Α για την παραγωγή πηλού και χρωμάτων βαφής καθώς και η ανάκτηση των μεταλλικών αξιών (Μπάρτζας, 2007).

1.6. Το Χρώμιο ως «ιδιαίτερο» περιβαλλοντικό πρόβλημα

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1797 από τον Γάλλο χημικό Louis Vauquelin. Ονομάστηκε Χρώμιο (από την Ελληνική λέξη χρώμα) λόγω του μεγάλου εύρους χρωμάτων που έχει σε διάφορες μορφές. Το χρώμιο είναι το 21^ο στοιχείο σε σειρά εμφάνισης στον στερεό φλοιό της γης (122ppm) και το 6^ο πιο συχνά εμφανιζόμενο στοιχείο μετάπτωσης. Το κυριότερο ορυκτό του Χρωμίου είναι ο Χρωμίτης (FeCr_2O_4) που εμφανίζεται κυρίως στην Νότια Αφρική (96% των παγκοσμίων αποθεμάτων), στη Ρωσία και στις Φιλιππίνες.

Το πρόβλημα της παρουσίας του Cr(VI) στα φυσικά νερά της Ελλάδας έγινε περισσότερο γνωστό το 2006 στο πλαίσιο μελέτης που αφορούσε στη ρύπανση του Ασωπού ποταμού. Δυο χρόνια μετά, βιβλιογραφικές αναφορές αποδείκνυαν τη ρύπανση με Cr(VI) και του υδροφορέα της λεκάνης Θήβας-Τανάγρας-Μαλακάσας καθώς ανιχνεύθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) , έως 80 $\mu\text{g/L}$, σε υπόγεια νερά που χρησιμοποιούνταν για δημόσια ύδρευση (Vasilatos et al, 2008). Σύμφωνα με άλλες μελέτες (Economou-Eliopoulos et al, 2011) ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων χρωμίου εντοπίστηκαν στα υπόγεια νερά της λεκάνης του Ασωπού, που κυμαίνονταν από <2 έως 180 $\mu\text{g/L}$. Αν και αρχικά θεωρήθηκε ότι τα αυξημένα επίπεδα Cr(VI) σχετίζονταν με τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων χρωμίου στις βιομηχανικές δραστηριότητες της περιοχής, σχετικά πρόσφατες μελέτες, αποδεικνύουν τη φυσική προέλευση του Cr(VI) στα νερά, κυρίως λόγω της επαφής του νερού με πετρώματα όπως οι σερπεντινίτες, οι δουνίτες, οι οφιολίθοι κλπ. (Cooper et al, 2002; Fantoni et al, 2002; Morrison et al, 2009) και υποδεικνύουν ότι η παρουσία του Cr(VI) στα φυσικά νερά θα πρέπει να εξεταστεί από μια νέα οπτική. Η φυσική προέλευση του Cr(VI) στην περιοχή ενισχύεται περαιτέρω από πρόσφατες έρευνες, που επιβεβαιώνουν την παρουσία στη λεκάνη του Ασωπού ορυκτών, προερχόμενων από υπερβασικά πετρώματα που περιέχουν χρώμιο όπως είναι ο χρωμίτης, ο σιδηροχρωμίτης κ.ά. (Economou-Eliopoulos et al, 2011; Moraetis et al, 2012).

1.6.1. Προέλευση και μορφές του χρωμίου στα φυσικά νερά

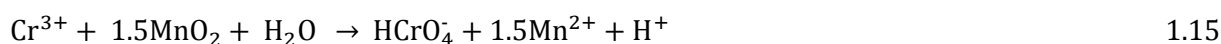
Το χρώμιο απαντάται στη φύση κυρίως ως τρισθενές Cr(III) και εξασθενές Cr(VI) . Το πρώτο έχει κυρίως τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων του χρωμίου, ενώ το δεύτερο εμφανίζεται με τη μορφή χρωμικών αλάτων (Guertin et al, 2005). Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις Cr(III) συναντώνται σε γρανιτικά και ανθρακικά πετρώματα, ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται σε υπερβασικά πετρώματα (1-3 g/kg), κυρίως σε περιδοτίτες με μέση περιεκτικότητα 1,8 g/kg, σχιστόλιθους, δουνίτες, γάββρους, πυρόξενους και σε πετρώματα που αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης τους (Fantoni et al, 2002). Πλούσια σε χρώμιο μπορεί να είναι ορυκτά όπως ο

αμφίβολος, ο πυρόξενος και οι μαρμαρυγίες, ενώ φτωχότερος είναι ο ολιβίνης, ο χλωρίτης και ο σερπεντίνης που αποτελεί προϊόν υδροθερμικής αλλοίωσης υπερβασικών πετρωμάτων (Oze et al, 2007). Τα κυριότερα ορυκτά που συναντώνται με την τρισθενή μορφή του χρωμίου ανήκουν στην χρωμιούχα ομάδα των σπινελίων όπως ο χρωμίτης (FeCr_2O_4) και ο μαγνησιοχρωμίτης (MgCr_2O_4), ενώ η εξασθενής μορφή συναντάται σε ορυκτά όπως ο κροκοϊτης (PbCrO_4) και ο ι-ρανίτης (iranite, $\text{PbCr}_4\text{OH}_2\text{O}$).

Οι κυριότερες ανθρώπινες δραστηριότητες που επιβαρύνουν το περιβάλλον με χρώμιο είναι τα βυρσοδεψεία, οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης, οι μεταλλευτικές δραστηριότητες, η παρασκευή χρωμάτων και χρωστικών ουσιών, η παραγωγή τσιμέντου, η καύση γαιανθράκων, η απόθεση της τέφρας στο έδαφος (Mittrakas et al, 2012) καθώς και η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων που περιέχουν χρώμιο (Molina et al, 2009). Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, κατά το παρελθόν επικρατούσε η άποψη ότι το Cr(VI) στο υπόγειο νερό προέρχεται μόνο από ανθρώπινες δραστηριότητες. Σύγχρονες μελέτες όμως έχουν αποδείξει τη φυσική προέλευση του Cr(VI) στα υπόγεια νερά και πως αυτή σχετίζεται με την παρουσία του σε οφιολιθικά πετρώματα. Λόγω της μικρής διαλυτότητας του Cr(III) στη συνηθισμένη περιοχή pH 6.5 – 8.5 στα υπόγεια νερά εμφανίζεται σε μικρές συγκεντρώσεις (έως 5 $\mu\text{g/L}$), ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου σχετίζονται με τις ευδιάλυτες μορφές του Cr(VI) (Gonzalez et al, 2005) που προέρχονται από τη φυσική οξείδωση του Cr(III) σε υπερβασικό εδαφικό περιβάλλον πλούσιο σε διαλυμένο οξυγόνο, παρουσία MnO_2 (Cooper et al, 2002; Fantoni et al, 2002; Morrison et al, 2009; Eary and Rai, 1987). Το MnO_2 , με ή χωρίς τη βοήθεια μικροοργανισμών, είναι πιθανώς το κύριο οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση του Cr(III) προς Cr(VI) στα υδατικά συστήματα. Η αντίδραση οξείδωσης πραγματοποιείται συνήθως σε τρία στάδια:

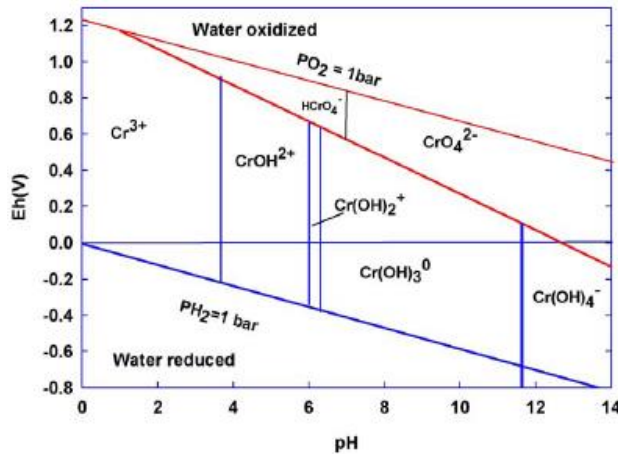
- I. Προσρόφηση του Cr(III) στην επιφάνεια του MnO_2 .
- II. Οξείδωση του Cr(III) προς Cr(VI), και
- III. Εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης, Cr(VI) [HCrO_4^-] και Mn(II), στο νερό.

Η θεωρητική στοιχειομετρία μετατροπής του Cr(III) προς Cr(VI) περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις (ή το συνδυασμό τους):

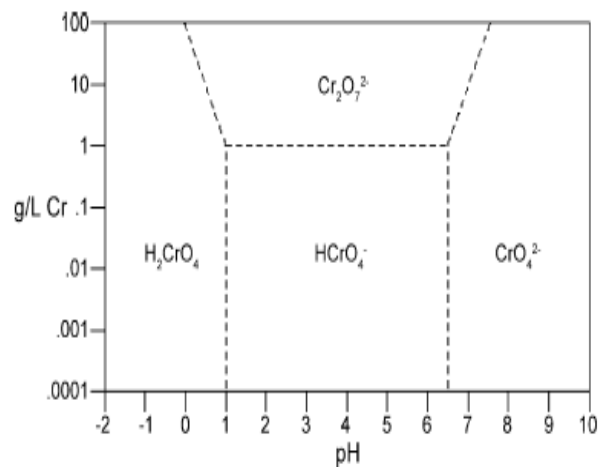


Στο Σχήμα 1.2α παρουσιάζονται οι κυριότερες φάσεις που επικρατούν σε διαλύματα Cr, σε συνάρτηση με το pH και το Eh. Παρατηρείται ότι το Cr(III) είναι θερμοδυναμικά περισσότερο σταθερό σε pH<3. Η υδρόλυση του Cr(III) γίνεται σε pH>3.5 και συνήθως δίνει υδροξείδια του τρι-

σθενούς χρωμίου όπως CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ και $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Το $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ είναι η μοναδική στερεά φάση και εμφανίζεται (κυρίως κρυσταλλικά άμορφο ίζημα). Το Cr(VI) ανάλογα με το pH (Σχήμα 1.2β) συναντάται με την μορφή H_2CrO_4 , HCrO_4^- και CrO_4^{2-} . Σε $\text{pH} < 1$ συναντάται κυρίως ως H_2CrO_4 , σε pH από 1 έως 6 κυρίως ως HCrO_4^- και σε $\text{pH} > 6$ εμφανίζεται ως CrO_4^{2-} .



Σχήμα 1.2α: Διάγραμμα pH-Eh για το Cr (Mohan et al, 2006)



Σχήμα 1.2β: Σχηματισμός φάσεων Cr(VI) συναρτήσει pH και συγκέντρωσης

Στην Ελλάδα, τα κοιτάσματα χρωμίου εμφανίζονται σε μανδυακής προέλευσης περιδοτίτες (υπερβασικά πετρώματα) και κυρίως μέσα σε δουνίτες οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Συγκεκριμένα κατά τη σύγκλιση των λιθοσφαιρικών πλακών σημαντικό τμήμα του ωκεάνιου φλοιού καταστράφηκε και το υπόλοιπο ανεβαίνοντας στην επιφάνεια δημιούργησε τα οφιολιθικά συμπλέγματα. Τα οφιολιθικά συμπλέγματα στην Ελλάδα σχηματίζουν δύο διακριτές, παράλληλες ζώνες, με γενική ΒΔ-ΝΑ κατεύθυνση, το εσωτερικό κατά μήκος της ζώνης του Αξιού και το εξωτερικό κατά μήκος της ζώνης της Πίνδου (Mountrakis, 1984 & 1986). Υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου βρέθηκαν σε ορυκτά όπως μαγνήσιο-χρωμίτης, χρωμίτης και στο μαγνητίτη. Πολύ φτωχοί σε χρώμιο (<70 mg/kg) είναι οι ολιβίνες, ενώ το χρώμιο στους σερπεντίνες είναι της τάξης των 100 mg/kg.

Παρατεταμένη έκθεση στο χρώμιο προκαλεί προβλήματα όπως ναυτία, διάρροια, προβλήματα στο ήπαρ και τους νεφρούς, δερματίτιδες αλλά και σοβαρότερα προβλήματα όπως διάφορες μορφές καρκίνου. Επίσης η εισπνοή του μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στο αναπνευστικό α-κόμα και εσωτερική αιμορραγία (Goldoni et al, 2006).

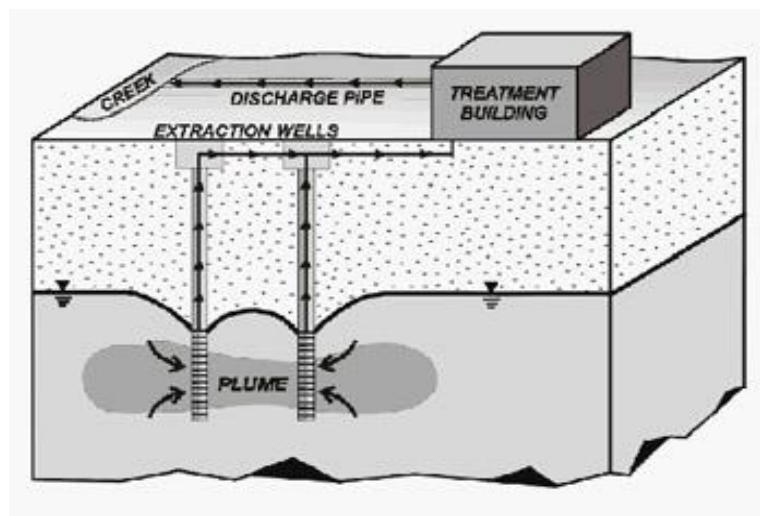
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2. Τεχνολογίες Αποκατάστασης Υπογείων υδάτων

2.1 *Ex-Situ* Τεχνολογίες

2.1.1 Άντληση και Επεξεργασία

Η άντληση και υπέργεια επεξεργασία του νερού αποτέλεσε για πολλά χρόνια τη μοναδική εφαρμοζόμενη τεχνολογία απορρύπανσης υπογείων υδάτων. Το ρυπασμένο υπόγειο νερό αντλείται στην επιφάνεια του εδάφους, με κατάλληλα πηγάδια επεξεργάζεται και στη συνέχεια επιστρέφεται στο υπέδαφος ή καταλήγει σε επιφανειακούς αποδέκτες (Σχήμα 2.1). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται πολύ ικανοποιητικός βαθμός απορρύπανσης ενώ ταυτόχρονα περιορίζεται και η εξάπλωση της ήδη υπάρχουσας ρύπανσης.



Σχήμα 2.1: Γραφική απεικόνιση τεχνολογίας άντλησης και επεξεργασίας (<http://www.epa.gov>)

Η τεχνολογία άντλησης και επεξεργασίας μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα ρυπασμένο πεδίο με δύο βασικούς τρόπους, έτσι ώστε να επιτυγχάνει:

- Τον περιορισμό της υπάρχουσας ρύπανσης
- Την εξυγίανση/απορρύπανση του υπογείου νερού.

Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούνται πηγάδια άντλησης και πηγάδια διοχέτευσης του νερού στον υδροφορέα, με στόχο τον έλεγχο και την αλλαγή της κατεύθυνσης της υπόγειας ροής, έτσι ώστε να αποτραπεί η εξάπλωση του υπάρχοντος πλουμίου ρύπανσης. Οι ρυθμοί άντλησης του νερού είναι συνήθως πολύ χαμηλοί και για αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται και αδιαπέραστα φράγματα ανάντη ή κατόντη της πηγής ρύπανσης για ακόμα μεγαλύτερο περιορισμό του υπάρχοντος πλουμίου.

Στην δεύτερη περίπτωση στόχος των χρησιμοποιούμενων πηγαδιών άντλησης είναι η απομάκρυνση όσο το δυνατόν μεγαλύτερων ποσοτήτων νερού, προκειμένου να επεξεργαστούν και έπειτα να επαναδιοχετευτούν στον υδροφορέα. Σε αυτήν την περίπτωση οι ρυθμοί άντλησης είναι σαφώς μεγαλύτεροι και απαιτείται η εγκατάσταση ειδικής μονάδας επεξεργασίας του αντλούμενου νερού.

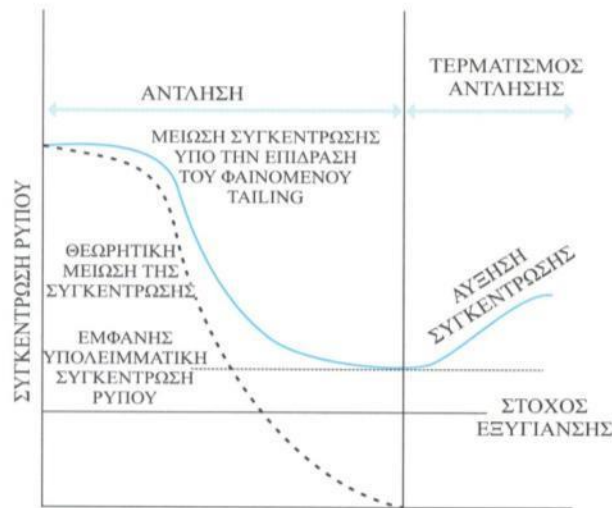
Ο σχεδιασμός συστημάτων άντλησης και επεξεργασίας είναι αρκετά πολύπλοκος και προϋποθέτει πολύ καλή γνώση των υδρογεωλογικών συνθηκών του εκάστοτε πεδίου. Η ροή του υπογείου νερού και η έκταση της υφιστάμενης ρύπανσης είναι μόνο μερικές από τις βασικές παραμέτρους που πρέπει να προσδιοριστούν πριν το σχεδιασμό και την εφαρμογή της εν λόγω τεχνολογίας.

Η σημαντικότερη ίσως σχεδιαστική παράμετρος συστημάτων άντλησης και επεξεργασίας υπογείων υδάτων είναι η ζώνη σύλληψης των πηγαδιών άντλησης. Η ζώνη σύλληψης αποτελεί την απόσταση γύρω από ένα πηγάδι άντλησης στην οποία πραγματοποιείται ροή του υπογείου νερού προς το πηγάδι και παρατηρείται πτώση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα. Η ακτίνα αυτή επηρεάζεται άμεσα από τον ρυθμό άντλησης και τα χαρακτηριστικά του προς εξυγίανση υδροφορέα, ενώ παράλληλα καθορίζει τον αριθμό των απαιτούμενων πηγαδιών άντλησης και την χωροθέτησή τους στην ρυπασμένη περιοχή. Τυπικά, η συνολική ζώνη άντλησης του συστήματος πρέπει να υπερκαλύπτει την έκταση της υφιστάμενης ρύπανσης.

Αφού γίνει ο προσδιορισμός του αριθμού των απαιτούμενων πηγαδιών άντλησης, της χωροθέτησής τους στο προς εξυγίανση πεδίο και του ρυθμού άντλησης, επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας του αντλούμενου νερού. Η επιλογή αυτή συνήθως γίνεται ανάμεσα από πολλές διαθέσιμες τεχνολογίες επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων και με βάση τον τύπο και τα χαρακτηριστικά των υφιστάμενων ρύπων.

Το γεγονός ότι το υπόγειο νερό απομακρύνεται από το υπέδαφος και επεξεργάζεται υπέργεια, έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη πολύ ικανοποιητικού βαθμού εξυγίανσης. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και αδιάλυτοι ρύποι (πχ προσροφημένοι στο έδαφος) στον υπόγειο υδροφορέα, κάτι

που έχει ως αποτέλεσμα όχι μόνο την καθυστέρηση της διαδικασίας, αλλά και την επανεμφάνιση σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στο υπόγειο νερό μετά τον τερματισμό εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των διαλυμένων ρύπων στο νερό, παρουσιάζεται αυξητική τάση διάλυσης των προσροφημένων ρύπων στο υπόγειο νερό, με αποτέλεσμα την επιμήκυνση του αρχικού χρόνου εξυγίανσης. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο tailing και παρουσιάζεται αναλυτικά στο Σχήμα 2.2 που ακολουθεί.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα συγκέντρωσης ρύπων στο υπόγειο νερό συναρτήσει του χρόνου, όπου φαίνεται το φαινόμενο tailing (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

Βασικός περιοριστικός παράγοντας εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνολογίας αποτελεί η υδρογεωλογία της εκάστοτε προς εξυγίανση περιοχής, η οποία θα πρέπει να είναι πλήρως γνωστή και σαφώς ευνοϊκή. Σε γενικές γραμμές, κατάλληλες θεωρούνται οι περιοχές με ικανοποιητική διαπερατότητα και υδραυλική αγωγιμότητα, ομοιογενή ισότροπο υδροφορέα, καθώς επίσης και ομοιόμορφη ροή υπογείων υδάτων.

Πλεονεκτήματα:

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας άντλησης και επεξεργασίας ρυπασμένων υδάτων είναι τα εξής:

- Μπορεί να επεξεργαστεί μεγάλη ποικιλία ρύπων, καθώς η επεξεργασία των υδάτων γίνεται υπέργεια και μπορεί να εφαρμοστεί η κατάλληλη τεχνολογία
- Επιτυγχάνει πολύ καλές αποδόσεις
- Επιτυγχάνεται περιορισμός της υφιστάμενης ρύπανσης, παράλληλα με την εξυγίανση του ρυπασμένου εδάφους

- Δεν επεμβαίνει «χημικά» ή «βιολογικά» στο έδαφος με προσθήκη πχ χημικών ή μικρο-οργανισμών
- Αποτελεί μια σχετικά εύκολα ελεγχόμενη τεχνολογία

Μειονεκτήματα:

Τα μειονεκτήματα της τεχνολογίας άντλησης και επεξεργασίας ρυπασμένων υδάτων, περιλαμβάνουν τα ακόλουθα:

- Λόγω του φαινομένου tailing απαιτείται σχετικά μεγάλος χρόνος εξυγίανσης
- Μετά την εφαρμογή της είναι πιθανόν να παρατηρηθούν αυξημένες συγκεντρώσεις των υφιστάμενων ρύπων στο υπόγειο νερό
- Παρουσιάζει υψηλό κόστος εφαρμογής σε σχέση με άλλες τεχνολογίες
- Είναι αποτελεσματική μόνο για διαλυμένους στο νερό ρύπους
- Παρουσιάζει σχετικά δύσκολο σχεδιασμό
- Δεν εφαρμόζεται εύκολα και με μεγάλη απόδοση σε σημεία με πολύπλοκη υδρογεωλογία

2.1.2 Εκφύσηση με αέρα (air stripping)

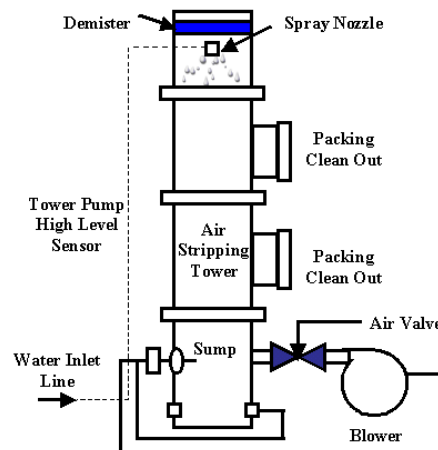
Η εκφύσηση με αέρα αποτελεί μια διεργασία μεταφοράς μάζας, η οποία ενισχύει την εξάτμιση διαφόρων συστατικών από την υγρή φάση (υπόγειο νερό) στη αέρια (αέρας), μέσω διέλευσης αέρα από το προς επεξεργασία υπόγειο νερό. Η τεχνολογία αυτή έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική και οικονομική στην απομάκρυνση πτητικών οργανικών ρύπων από υπόγεια ύδατα με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (<200mg/L).

Η εκφύσηση πραγματοποιείται συνήθως σε πύργους, στους οποίους το προς επεξεργασία νερό εισέρχεται από την κορυφή του συστήματος και κατανέμεται ομοιόμορφα με την βοήθεια δακτυλίων ή αυλακιών, ενώ ο αέρας διοχετεύεται κάθετα ή παράλληλα με την ροή του νερού (Cazoir et al, 2012).

Οι πύργοι εκφύσησης κατασκευάζονται συνήθως από αλουμίνιο, το οποίο διαθέτει καλές δομικές ιδιότητες και μικρό βάρος. Το γυαλί σε μορφή ινών έχει επίσης αποδειχθεί κατάλληλο κατασκευαστικό υλικό. Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται συνοπτικά η διάταξη ενός πύργου εκφύσησης.

Τα εσωτερικά συστατικά ενός πύργου εκφύσησης επιλέγονται έτσι ώστε να εξασφαλίζουν αποδοτική μεταφορά μάζας υπό οικονομικές συνθήκες. Το πληρωτικό υλικό είναι μια από τις πιο σημαντικές σχεδιαστικές παραμέτρους ενός πύργου εκφύσησης, καθώς παρέχει την απαιτούμενη επιφάνεια για την αλληλεπίδραση υγρού και αέρα και δημιουργεί στροβιλισμούς στην ροή

του νερού, αυξάνοντας σημαντικά την έκθεση της επιφάνειάς του στον αέρα. Από τα πλέον αποτελεσματικά πληρωτικά υλικά είναι τα πλαστικά (πχ προπυλένιο), τα οποία δεν αποδομούνται, δεν είναι τοξικά και είναι συνήθως φθηνά.



Σχήμα 2.3: Γραφική απεικόνιση της τεχνολογίας εκφύσησης με αέρα (<http://www.epa.gov>)

Στην κορυφή του πύργου εκφύσησης υπάρχει ένας κατανεμητής ροής, ο οποίος εξασφαλίζει την ομοιόμορφη κατανομή του νερού σε όλη την επιφάνεια του πληρωτικού υλικού και παρέχει ομαλή ροή αέρα στην κορυφή του πύργου. Στην περιφέρεια του πύργου υπάρχουν οπές εκτόνωσης αέρα, οι οποίες έχουν τέτοιο μέγεθος ώστε να επιτρέπουν την διαφυγή του αέρα.

2.1.3 Διεργασίες προηγμένης οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes - AOPs)

Διεργασίες προηγμένης οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes-AOPs) θεωρούνται οι τεχνολογίες που περιλαμβάνουν την παραγωγή ιδιαίτερα αντιδρώντων ριζών και ειδικά ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), ως ενδιάμεσα προϊόντα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ως γνωστόν, οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν ένα πολύ ισχυρό και μη επιλεκτικό οξειδωτικό μέσο ($E^\circ=+3,06\text{V}$), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία διαφόρων ρύπων υπογείων υδάτων και γενικότερα υγρών αποβλήτων, μέσω της διεργασίας της οξείδωσης (Jin et al, 2012).

Τα κυριότερα οξειδωτικά (ή συνδυασμοί τους) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Κυριότερα οξειδωτικά για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου

H_2O_2	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	O_3 / UV
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (Fenton)	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
O_3	TiO_2 / UV

Οι μηχανισμοί αντίδρασης των παραγομένων ριζών υδροξυλίου με οργανικούς ρύπους είναι αρκετά πολύπλοκοι. Όπως έχει αποδειχθεί, η οξείδωσή τους πραγματοποιείται μέσω τεσσάρων δυνατών τρόπων:

- Προσθήκη ριζών υδροξυλίου: $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_6$, όπου οι ενεργές ρίζες προστίθενται σε μια ακόρεστη, αλειφατική ή αρωματική οργανική ένωση, για το σχηματισμό ελεύθερων ενεργών προϊόντων (πχ κυκλοεξαδιενίου)
- Αφαίρεση του υδρογόνου: $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, όπου σχηματίζεται μια ελεύθερη οργανική ενεργή ένωση και νερό
- Μεταφορά ηλεκτρονίων: $\text{OH} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{OH}$, όπου παράγονται ιόντα μεγαλύτερου σθένους
- Αλληλεπίδραση ενεργών ριζών: $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, όπου δύο ενεργές ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν μεταξύ τους ή μία ενεργή ρίζα υδροξυλίου με μια διαφορετική ενεργή ρίζα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πιο σταθερού προϊόντος

Γενικά η κινητική των αντιδράσεων των ριζών υδροξυλίου είναι πολύ πιο γρήγορη από εκείνη άλλων οξειδωτικών μέσων. Οι διεργασίες προηγμένης οξείδωσης είναι δυνατόν να είναι λιγότερο αποτελεσματικές από άλλες τεχνολογίες οξείδωσης, λόγω του ότι οι ρίζες υδροξυλίου είναι μη επιλεκτικές και επομένως κατά την επεξεργασία υπογείων υδάτων είναι δυνατόν να μη δεσμευτούν από τους υπάρχοντες οργανικούς ρύπους, αλλά από άλλες παρούσες ενώσεις, όπως ανθρακικά άλατα ή οργανική ύλη. Γι' αυτό το λόγο, πριν την εφαρμογή τους θα πρέπει να γίνεται προσεκτικός χαρακτηρισμός του προς επεξεργασία νερού και διεξαγωγή πιλοτικών δοκιμών. Οι παράγοντες που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την εκτίμηση της δυνατότητας εφαρμογής των AOPs είναι οι εξής:

- Η σχετική αντιδραστικότητα των υφιστάμενων ρύπων με ρίζες υδροξυλίου, με όζον κλπ.
- Η απαιτούμενη ποσότητα οξειδωτικών (κυρίως O_3 , H_2O_2 και OH^\cdot)
- Η βέλτιστη θερμοκρασία
- Η απαιτούμενη ακτινοβολία UV
- Η τιμή του pH
- Η αλκαλικότητα
- Ο ρυθμός παροχής όζοντος και του προς επεξεργασία νερού (για επεξεργασία με όζον)

2.1.3.1 Υπεροξειδίο του Υδρογόνου

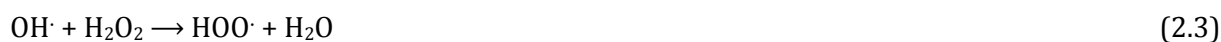
Το H_2O_2 είναι ισχυρό οξειδωτικό με δυναμικό οξειδοαναγωγής 1.8V σε $\text{pH}=0$ και 0.87 V σε $\text{pH}=14$. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την επεξεργασία ρυπασμένων υπογείων υδάτων με H_2O_2 είναι οι εξής:

- Το pH
- Η θερμοκρασία
- Ο χρόνος αντίδρασης
- Η αντιδραστικότητα και η συγκέντρωση του υφιστάμενου ρύπου
- Η παροχή τροφοδοσίας

Το H_2O_2 είναι σταθερό και από μόνο του δεν είναι αποτελεσματικό στην επεξεργασία επικίνδυνων ρύπων, γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα σε συνδυασμό με O_3 και υπεριώδη ακτινοβολία ή δισθενή σίδηρο (Lamsal et al, 2011).

2.1.3.2 Υπεροξειδίο του Υδρογόνου με υπεριώδη ακτινοβολία

Τα συστήματα H_2O_2 / UV στηρίζονται στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις (RH) και παράγουν οργανικές ρίζες (R^\cdot), μέσω αφαίρεσης υδρογόνου. Οι παραγόμενες ρίζες R είναι πολύ δραστικές, αντιδρούν περαιτέρω και αποδομούνται. Η επεξεργασία υπογείων υδάτων με χρήση συστημάτων H_2O_2 / UV μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:



Για τη φωτοχημική διάσπαση του H_2O_2 σε ρίζες υδροξυλίου χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες με λάμπες UV με μήκος κύματος στην περιοχή 200 έως 280nm. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες είναι οι λάμπες Hg με μήκος κύματος 254nm.

Τα συστήματα $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$ έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικά για την απομάκρυνση τετραχλωροαιθενίου, βουτανόλης, χλωροφόρμιου, τετραχλωράνθρακα και αρκετών βαρέων μετάλλων, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας. Συγκεκριμένα, μπορούν να εφαρμοστούν είτε ως κύρια μέθοδος επεξεργασίας ρυπασμένων υδάτων, είτε ως μέθοδος προεπεξεργασίας κατά την βιολογική εξυγίανση, σε διεργασίες προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα ή στο βιοαερισμό (Wols and Hofman-Caris, 2012).

2.1.3.3 Υπεροξείδιο του Υδρογόνου και δισθενής σίδηρος (Fe^{2+})

Ο συνδυασμός H_2O_2 και Fe^{2+} είναι γνωστός ως αντιδραστήριο Fenton και χρησιμοποιείται για την καταλυτική διάσπαση του H_2O_2 σε $\text{HO}\cdot$ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Οι παραγόμενες ρίζες $\text{HO}\cdot$ αντιδρούν με πληθώρα οργανικών ενώσεων, όπως χλωριωμένους αλκυλικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια και πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες, οξειδώνοντάς τους.

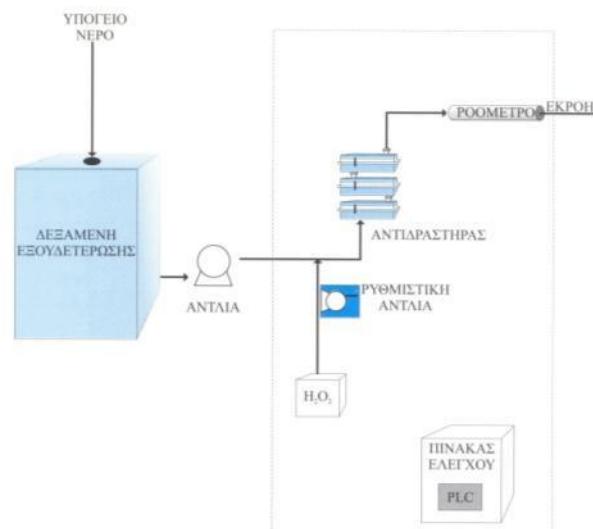
Οι εφαρμογές του αντιδραστήριου Fenton περιλαμβάνουν επεξεργασία όχι μόνο υπόγειων υδάτων και υγρών αποβλήτων, αλλά και εδαφών. Στην περίπτωση αυτή, η μέθοδος εφαρμόζεται μόνη της ως στάδιο προεπεξεργασίας ή μετά την βιολογική κύρια επεξεργασία (Cao et al, 2013).

Στην περίπτωση επεξεργασίας ρυπασμένων υπογείων υδάτων ή εδαφών, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι δυνατόν να λάβουν χώρα διάφορες ανταγωνιστικές αντιδράσεις μεταξύ των οξειδωτικών μέσων και των φυσικών οργανικών συστατικών, μειώνοντας την διαθέσιμη ποσότητά τους για την οξείδωση των υπαρχόντων ρύπων. Για να ξεπεραστεί αυτό το φαινόμενο, χρησιμοποιούνται αυξημένες ποσότητες H_2O_2 , σχηματίζοντας το λεγόμενο τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton, το οποίο προκαλεί την πραγματοποίηση των ακόλουθων αντιδράσεων:



Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής ενός τυπικού συστήματος προηγμένης οξειδωσης. Οι βασικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του αντιδραστηρίου Fenton για την επεξεργασία υπογείων υδάτων ή εδαφών είναι:

- Η προσρόφηση των υφιστάμενων ρύπων
- Η παρουσία φυσικών ορυκτών που δρουν ως καταλύτες στην θέση του Fe^{2+}
- Η ανταγωνιστική δέσμευση και καταστροφή των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα ροής τυπικού συστήματος προηγμένης οξειδωσης (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

Έχει αποδειχθεί ότι η απαιτούμενη δόση H_2O_2 αυξάνεται με την αύξηση του συντελεστή οκτανόλης-νερού (K_{ow}) του υπάρχοντος ρύπου. Βάσει του παρατηρούμενου ρυθμού εκρόφησης των υφιστάμενων ρύπων έχουν προταθεί δύο εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας εδάφους:

- I. Για ρύπους με σχετικά μεγάλο ρυθμό εκρόφησης (όπως πχ τριχλωροαιθένιο, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, αιθυλοβενζόλιο κα) χρησιμοποιούνται ως καταλύτες κάποια ορυκτά με αναλογία H_2O_2 :ρύπου ίση 100:1. Η επεξεργασία γίνεται με χρήση αντιδραστήρα πολυφού και χρόνο αντίδρασης από ημέρες έως και εβδομάδες. Η όλη διεργασία ελέγχεται από τον ρυθμό εκρόφησης και λαμβάνει χώρα υπό στις εξής συνθήκες λειτουργίας:
 - Συγκέντρωση H_2O_2 = 100-5000 mg/L
 - Λόγος υγρού προς στερεό = 5:1 έως 20:1 (w/w)
- II. Για ρύπους με σχετικά μικρό ρυθμό εκρόφησης χρησιμοποιείται διαλυτός τρισθενής σίδηρος ως καταλύτης με υψηλές δόσεις H_2O_2 , ώστε να ευνοείται η συνδυασμένη εκρόφηση των υφιστάμενων ρύπων, σε συνθήκες λειτουργίας:

- Συγκέντρωση $\text{H}_2\text{O}_2 = 1\text{-}30\%$ (v/v)
- Συγκέντρωση $\text{Fe}^{3+} = 110\text{-}1000 \text{ mg/L}$

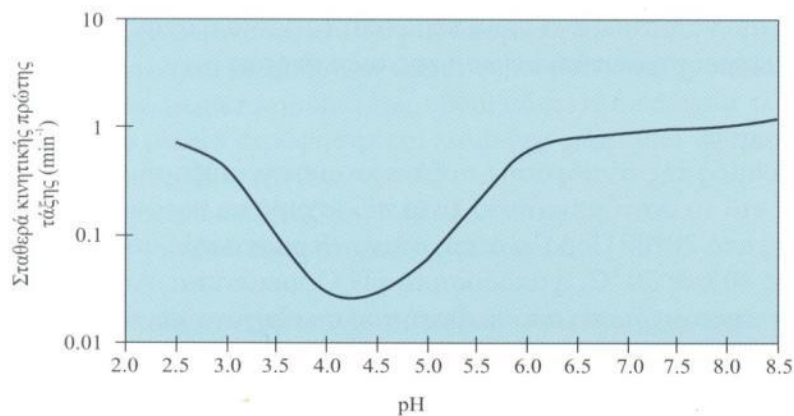
Είδος σιδήρου: Για τις περισσότερες εφαρμογές δεν παίζει ρόλο αν χρησιμοποιούνται άλατα Fe^{2+} ή Fe^{3+} για την κατάλυση της αντίδρασης, καθώς ο καταλυτικός κύκλος ξεκινά γρήγορα αν το H_2O_2 και η οργανική ύλη βρίσκονται σε αφθονία. Παρόλα αυτά, αν χρησιμοποιούνται μικρές δόσεις αντιδραστήριου Fenton ($<10\text{-}25 \text{ mg/L}$) είναι προτιμότερη χρήση δισθενούς σιδήρου.

Συγκέντρωση H_2O_2 : Λόγω του ότι οι ενεργές ρίζες του υδροξυλίου δεν είναι εκλεκτικές στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων, είναι σημαντικό να γίνουν εργαστηριακές δοκιμές για να μελετηθούν οι πιθανές αντιδράσεις. Αν πραγματοποιηθούν πολλές ενδιάμεσες αντιδράσεις με ανεπιθύμητα προϊόντα, είναι δυνατόν να χρειαστεί αρκετή ποσότητα H_2O_2 μέχρι να φτάσει η συνολική αντίδραση στο επιθυμητό προϊόν. Καθώς αυξάνεται η δόση του H_2O_2 παρατηρείται σταθερή μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD, Chemical Oxygen Demand) και ελάχιστη μείωση της τοξικότητας, μέχρι η συγκέντρωση του COD να φτάσει ένα όριο, πέρα από το οποίο η όποια προσθήκη H_2O_2 επιφέρει σημαντική μείωση της τοξικότητας.

Θερμοκρασία: Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο σε θερμοκρασίες μικρότερες από 20°C . Παρόλα αυτά, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάνω από τους 40 έως 50°C , η απόδοση του H_2O_2 μειώνεται. Αυτό οφείλεται στην επιταχυνόμενη διάσπασή του σε οξυγόνο και νερό.

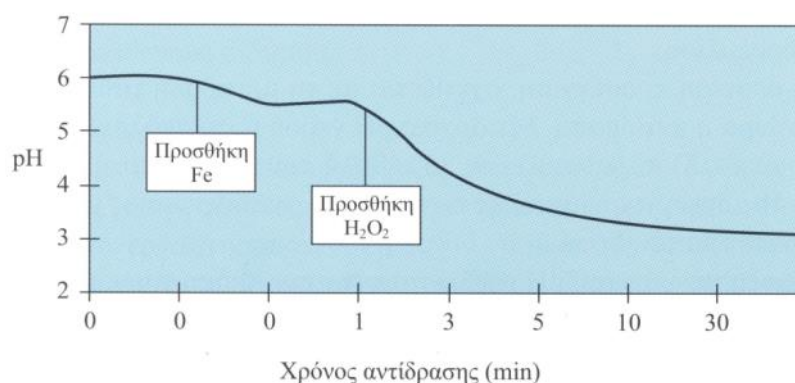
Συγκεκριμένες εφαρμογές του αντιδραστήριου Fenton για προεπεξεργασία ισχυρών ρύπων είναι δυνατόν να απαιτήσουν ελεγχόμενη ή σταδιακή προσθήκη H_2O_2 για να περιοριστεί η αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλείται καθώς η αντίδραση προχωρά. Αυτό είναι αναμενόμενο όταν οι δόσεις H_2O_2 υπερβαίνουν τα $10\text{-}20 \text{ mg/L}$. Ο περιορισμός της θερμοκρασίας είναι σημαντικός όχι μόνο για οικονομικούς λόγους αλλά και για λόγους ασφάλειας.

pH: Το βέλτιστο pH για την δράση του αντιδραστήριου Fenton κυμαίνεται από 3 έως 6 . Η πτώση της απόδοσης που φαίνεται στο Σχήμα 2.5 αποδίδεται στη μετατροπή του δισθενούς σιδήρου από ένδρο ιόν σε μια κολλοειδή μορφή τρισθενούς σιδήρου. Στην μορφή αυτή ο σίδηρος διασπά καταλυτικά το H_2O_2 σε οξυγόνο και νερό, χωρίς την δημιουργία ενεργών ριζών υδροξυλίου.



Σχήμα 2.5: Επίδραση pH στο αντιδραστήριο Fenton (ITRC, 2001)

Μια δεύτερη προσέγγιση σχετίζεται με την μεταβολή του pH καθώς προχωρά η αντίδραση. Με αρχικό pH νερού 6, το Σχήμα 2.6 παρουσιάζει τη μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου. Η μορφή της καμπύλης είναι τυπική για διεργασίες με αντιδραστήρια Fenton.



Σχήμα 2.6: Τυπικό προφίλ pH κατά τη διεργασία Fenton (ITRC, 2001)

Η πρώτη μείωση του pH οφείλεται στην προσθήκη του καταλύτη (FeSO_4) που συνήθως περιέχει υπολειμματικό H_2SO_4 . Η δεύτερη και πιο εμφανής πτώση του pH συμβαίνει κατά την προσθήκη του H_2O_2 και συνεχίζεται σταδιακά με ρυθμό που εξαρτάται από την συγκέντρωση του καταλύτη. Αυτή η πτώση αποδίδεται στη διάσπαση της οργανικής ύλης σε οργανικά οξέα. Η αλλαγή αυτή συχνά παρακολουθείται για να διασφαλιστεί το ότι η αντίδραση εξελίσσεται όπως έχει αρχικά προγραμματιστεί. Η απουσία μιας τέτοιας μείωσης του pH ίσως σημαίνει πως η αντίδραση παρεμποδίζεται και δύναται να προκύψει επικίνδυνη συσσώρευση H_2O_2 στον αντιδραστήρα.

Χρόνος παραμονής: Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης Fenton εξαρτάται από τους παράγοντες που συζητήθηκαν παραπάνω και ιδιαίτερα από την δόση του καταλύτη και την συγκέντρωση των ρύπων. Για την οξείδωση φαινολών (σε συγκέντρωση < 250 mg/L) οι τυπικοί χρόνοι αντίδρασης κυμαίνονται από 30 έως 60 λεπτά. Για πιο πολύπλο-

κους ρύπους και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, ο χρόνος παραμονής μπορεί να είναι μερικές ώρες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, είναι πιο αποτελεσματικό και ασφαλές η αντίδραση να εκτελείται σε στάδια (ξεχωριστή προσθήκη σιδήρου και H_2O_2).

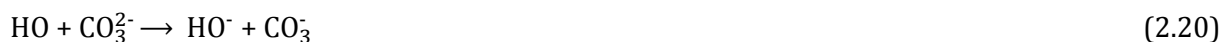
Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση του αντιδραστηρίου Fenton δεν πραγματοποιείται μόνο για *ex-situ* επεξεργασία ρυπασμένων υπογείων υδάτων και εδαφών. Αντίθετα, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια *in-situ* εφαρμογή, με απευθείας διοχέτευση του αντιδραστηρίου στο υπέδαφος και συγκεκριμένα μέσα στο υπάρχον πλούμιο ρύπανσης (Chen et al, 2001).

2.1.3.4 Όζον

Ως γνωστόν, το όζον είναι ένα ασταθές αέριο και για να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες οξειδωσης πρέπει να παραχθεί επί τόπου. Χρησιμοποιείται είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό με H_2O_2 και UV και η παρουσία του σε υδατικά συστήματα εξαρτάται από το pH. Η διάσπασή του καταλύεται από ρίζες υδροξυλίου με πολύπλοκη κινητική, διότι λαμβάνει χώρα μέσω της αλυσιδωτής αντίδρασης ελευθέρων ριζών. Οι διάφορες αντιδράσεις διάσπασης του όζοντος έχουν ως εξής (Jin et al, 2012):



Τα φυσικά νερά περιέχουν ενώσεις που αντιδρούν με το όζον ή τα ενδιάμεσα προϊόντα διάσπασης, όπως τις ρίζες υδροξυλίου. Στα γλυκά νερά, οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα ανιόντα CO_3^{2-} και HCO_3^- . Ενδεικτικά αναφέρεται η ακόλουθη αντίδραση:

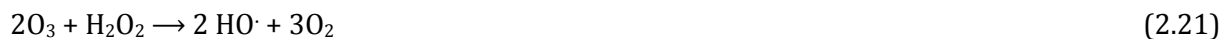


Επιπλέον το όζον αντιδρά απευθείας με διάφορες οργανικές ενώσεις ή με τις ρίζες του υδροξυλίου που προέρχονται από τη διάσπαση του. Σε τιμές pH>6 οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν το επικρατέστερο οξειδωτικό που υπάρχει σε υδατικό διάλυμα όζοντος.

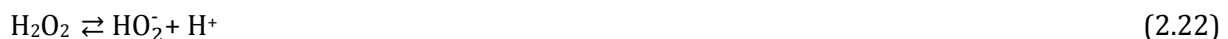
Η διάσπαση του όζοντος καταλύεται επίσης από το H₂O₂, την υπεριώδη ακτινοβολία UV και διάφορες οργανικές ενώσεις, όπως το μυρμηκικό οξύ και ορισμένα χουμικά οξέα. Η χρήση H₂O₂ και UV ακτινοβολίας για την μετατροπή του όζοντος σε ρίζες υδροξυλίου είναι δυο διεργασίες των AOPs, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων.

2.1.3.5 Όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου

Η αντίδραση H₂O₂ με O₃ προκαλεί τον σχηματισμό HO· και O₂ σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση αρχίζει με την παραγωγή HO₂⁻



Οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν τη βάση στις διεργασίες οξείδωσης με O₃ / H₂O₂.

2.1.3.6 Όζον και υπεριώδης ακτινοβολία

Ένα υδατικό διάλυμα όζοντος που δέχεται υπεριώδη ακτινοβολία παράγει HO·, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Chan et al, 2012):



Ένας εναλλακτικός μηχανισμός είναι ο εξής:



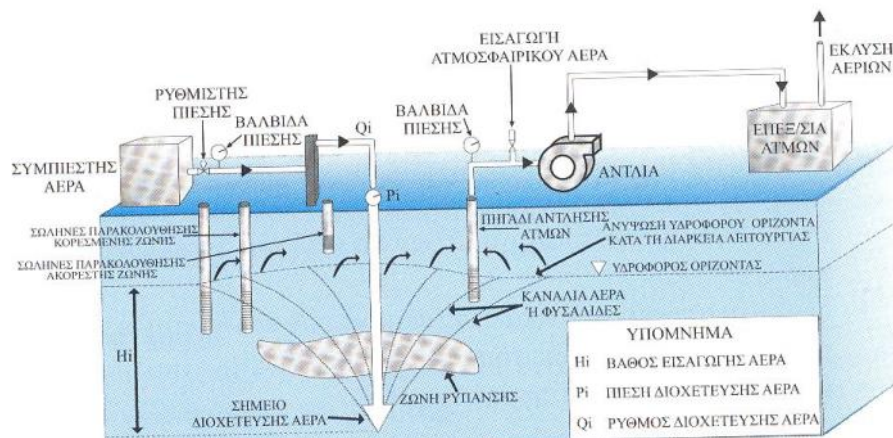
2.2 In-Situ τεχνολογίες

Οι in-situ τεχνολογίες “Air Sparging” και «Βιοαναρόφησης» που παρουσιάζονται παρακάτω, αφορούν κυρίως απορρύπανση και εξυγίανση υδάτων επιβαρυμένα με οργανικούς ρύπους, όμως αναφέρονται συνοπτικά για να μπορεί να γίνει ευκολότερα η σύγκριση με την τεχνολογία των Διαπερατών Ενεργών Φραγμών, που αποτελεί και βασικό αντικείμενο έρευνας της παρούσας διατριβής.

2.2.1 Air Sparging

Η μέθοδος air sparging είναι μια σχετικά νέα και πολύ αποτελεσματική τεχνολογία εξυγίανσης υδάτων, η οποία σε γενικές γραμμές, αφορά στη διοχέτευση αέρα μέσα στο έδαφος με στόχο την εξάτμιση των υφιστάμενων ρύπων και την ενίσχυση της βιοαποδόμησης. Στις περισσότερες των περιπτώσεων οι ρύποι, που επιχειρείται να απομακρυνθούν με την μέθοδο air sparging, είναι οργανικές πτητικές ενώσεις.

Προς το παρόν υπάρχουν δύο ευρείες προσεγγίσεις της μεθόδου air sparging, όσον αφορά την απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων από την κορεσμένη ζώνη. Η μια περιλαμβάνει την χρήση μεμονωμένων πηγαδιών αέρα, τοποθετημένων σε όλη την ζώνη ρύπανσης, για την απομάκρυνση των πτητικών από μια μεγάλη περιοχή. Τα πηγάδια καταλήγουν σε ένα στενό διάκενο, που τοποθετείται στον πυθμένα του υδροφορέα, από το οποίο και γίνεται η εισαγωγή αέρα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7.

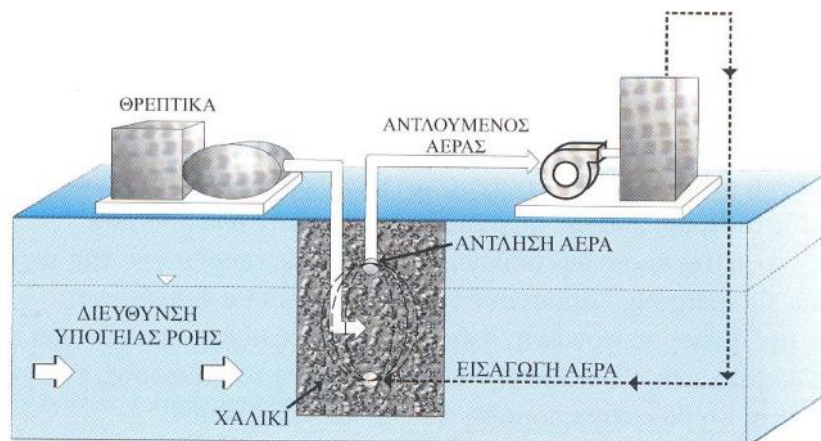


Σχήμα 2.7: Απεικόνιση τεχνολογίας air sparging για την εξυγίανση της κορεσμένης ζώνης και της in-situ άντλησης ατμών από την ακόρεστη ζώνη (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

Ο συμπιεσμένος αέρας ωθείται μέσα από το πηγάδι και ρέει ακτινικά προς τα έξω και προς τα πάνω, μέσα στο έδαφος. Καθώς οι φυσαλίδες αέρα κινούνται μέσα στο έδαφος, τα πτητικά συστατικά που είναι διαλυμένα στο υπόγειο νερό ή είναι προσροφημένα στην επιφάνεια των κόκ-

κων του εδάφους, εξατμίζονται και παρασύρονται στην ακόρεστη ζώνη μαζί με τις φυσαλίδες του αέρα. Η διαδικασία εισαγωγής αέρα αυξάνει τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του βαθμού βιοαποικοδόμησης ρύπων, σε διατάραξη των κόκκων του εδάφους, καθώς και σε αύξηση της πιθανότητας διάλυσης και εξάτμισης των DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquid). Αν τα πηγάδια τοποθετηθούν κατάλληλα, τα συσσωρευμένα DNAPL και τα συσσωματώματά τους μπορούν να μειωθούν δραστικά (Fan et al, 2013).

Η δεύτερη προσέγγιση χρησιμοποιεί μία ή περισσότερες «κουρτίνες» αερισμού (air curtains), προσανατολισμένες σε κατάλληλες γωνίες ως προς την ροή του υπόγειου ρυπασμένου νερού, έτσι ώστε να απομακρύνονται τα πτητικά συστατικά καθώς ο αέρας περνά μέσα από αυτές (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Όψη κουρτίνας αερισμού για in-situ εξυγίανση των υπογείων υδάτων (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

Οι κουρτίνες αερισμού μπορούν δημιουργηθούν γεμίζοντας τάφρους με κατάλληλο πορώδες υλικό. Οι τάφροι διαθέτουν ένα οριζόντιο διάτρητο σωλήνα κοντά στον πυθμένα τους για την παροχή του αέρα. Καθώς το υπόγειο νερό κινείται μέσα στην τάφρο, οι ανερχόμενες φυσαλίδες αέρα παρασύρουν τις πτητικές ουσίες προς την επιφάνεια. Τυπικά, χρειάζεται συνδυασμός ενός συστήματος ανάκτησης των αερίων, εάν μέσα στην κουρτίνα μπορεί να λάβει χώρα βιοαποδόμηση, μειώνοντας την ανάγκη επεξεργασίας των αερίων που εξέρχονται από το σύστημα.

Μια άλλη τεχνολογία Air Sparging είναι η τεχνολογία οριζόντιων πηγαδιών, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί πολύ αποτελεσματικά, αυξάνοντας την δυνατότητα πρόσβασης στο υπέδαφος. Η μεγαλύτερη δυνατότητα πρόσβασης επιτρέπει αποτελεσματικότερη διοχέτευση αέρα στο υπέδαφος, μεγαλύτερη απομάκρυνση ρύπων και ανάκτηση των παραγόμενων ατμών. Επίσης, μειώνεται η πιθανότητα φραξίματος του υδροφορέα, εφόσον επεξεργάζεται μεγαλύτερη περιοχή. Ακόμη έχει αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τεχνολογία

υδραυλικού ελέγχου (hydraulic containment technology), με τον διοχετευόμενο αέρα να σχηματίζει μια κουρτίνα, η οποία εμποδίζει την μεταφορά ρύπων σε μεγαλύτερη απόσταση. Η μέθοδος Air Sparging μπορεί να συνδυαστεί με τεχνικές άντλησης και επεξεργασίας, αυξάνοντας τον ρυθμό εξυγίανσης.

Σε γενικές γραμμές, η μέθοδος air sparging μπορεί να εφαρμοστεί σε περιοχές όπου τα υπόγεια ύδατα και/ή το κορεσμένο έδαφος έχουν ρυπανθεί με πτητικούς, ημι-πτητικούς και/ή μη πτητικούς, και άλλους αερόβιους αποδομήσιμους, οργανικούς ρύπους. Η μέθοδος αυτή μπορεί ακόμη να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις όπου η απομάκρυνση νερού, με στόχο τη δυνατότητα εφαρμογής της τεχνικής άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat), δεν είναι εφικτή. Παραδείγματα τέτοιων περιπτώσεων αποτελούν περιοχές με σημαντικούς υδροφορείς και ζώνες ρύπανσης μεγάλου πάχους. Όταν είναι παρόντα πυκνά μη υδατικής φάσης υγρά (DNAPL), η βαθιά διείσδυση της μη υδατικής ρύπανσης ίσως να απαιτεί την απομάκρυνση υπερβολικών ποσοτήτων νερού, η οποία δεν είναι εφικτή.

Επίσης η μέθοδος air sparging είναι εφαρμόσιμη και αποτελεσματική και στην επεξεργασία λιγότερο πτητικών και/ή ισχυρά προσροφημένων χημικών, τα οποία δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν μόνο με την χρήση της τεχνικής άντλησης ατμών.

Οι κύριοι ρύποι που επηρεάζονται από τις διεργασίες εξάτμισης και βιοαποδόμησης, που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου air sparging είναι οι εξής:

- Διάφορα καύσιμα, όπως βενζίνη, ντίζελ, κτλ.
- Πετρέλαιο και λιπαντικά.
- Συστατικά BTEX.
- Χλωριωμένοι διαλύτες (PCE, TCE, DCE, κτλ.).

Συχνά εφαρμόζεται ένα τροποποιημένο σύστημα air sparging, το οποίο χρησιμοποιεί μια γεννήτρια όζοντος σε συνδυασμό με την τυπική τεχνική air sparging, με στόχο να επεκτείνει την ικανότητα της μεθόδου να επεξεργαστεί και άλλους ρύπους, όπως χλωριωμένες φαινόλες (PCP), αλκοόλες, κετόνες και άλλους βιομηχανικούς διαλύτες. Το όζον που διοχετεύεται στο έδαφος έχει την ικανότητα να διασπά τους δεσμούς του χλωρίου και να κάνει έτσι δυνατή τη βιοαποδόμηση των συστατικών που παράγονται.

2.2.2 Βιοαναρρόφηση (bioslurping)

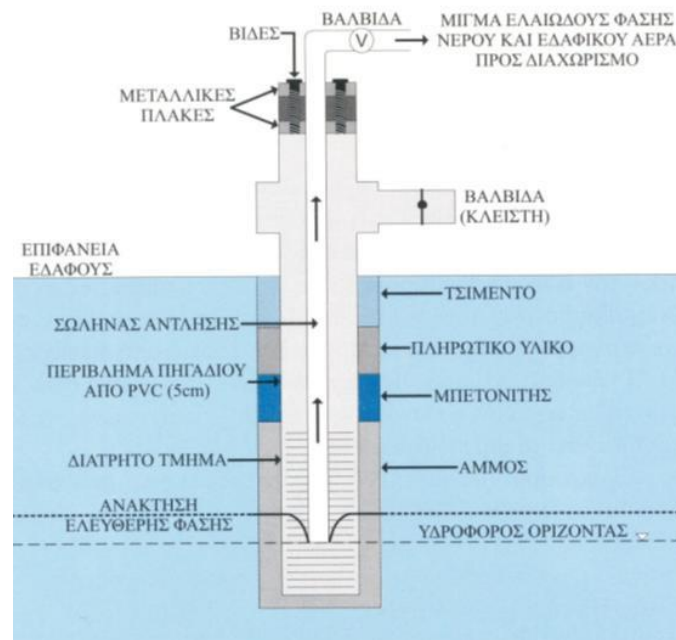
Η βιοαναρρόφηση, αποτελεί μια νέα και ιδιαίτερα αποτελεσματική τεχνολογία, η οποία εφαρμόζεται κυρίως για την αποκατάσταση υδροφορέων που έχουν ρυπανθεί από πετρελαϊκούς υ-

δρογονάνθρακες. Στην πραγματικότητα, επιτυγχάνει την ταυτόχρονη εξυγίανση δύο διαφορετικών μέσων, του εδάφους και των υπογείων υδάτων, καθώς συνδυάζει στοιχεία τριών διαφορετικών διεργασιών (Gidarakos and Aivalioti, 2007):

- Της άντλησης ελεύθερης φάσης (LNAPL) υπό κενό
- Της άντλησης εδαφικού αέρα (soil vapor extraction)
- Του βιοαερισμού (bioventing)

Με τη διεργασία της άντλησης υπό κενό, επιτυγχάνεται η ανάκτηση των υφιστάμενων ποσοτήτων ελαιωδών που «επιπλέουν» στον υπόγειο υδροφόρο, με όσο το δυνατόν μικρότερη άντληση υπογείου νερού, ενώ με τις τεχνολογίες της άντλησης εδαφικού αέρα και του βιοαερισμού της ακόρεστης ζώνης ενισχύεται η βιοαποικοδόμηση πτητικών οργανικών ρύπων.

Η βασική ιδέα της τεχνολογίας της βιοαναρρόφησης είναι η απομάκρυνση ελαφρών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (LNAPL), οι οποίοι έχουν συσσωρευτεί στον υδροφόρο ορίζοντα, υπό τη μορφή ελεύθερης ελαιώδους φάσης. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ειδικά πηγάδια (Σχήμα 2.9), τα οποία διαθέτουν διάτρητο περίβλημα στο ύψος του υδροφόρου ορίζοντα. Στο βάθος του διάτρητου αυτού τμήματος τοποθετείται ένας σωλήνας, ο οποίος συνδέεται με μια αντλία κενού. Η ασκούμενη υποπίεση (0.3-0.6kPa) έχει ως αποτέλεσμα την άντληση της υφιστάμενης ελεύθερης φάσης, μικρών ποσοτήτων υπογείου νερού και εδαφικού αέρα.



Σχήμα 2.9: Τυπικό πηγάδι βιοαναρρόφησης (Gidarakos, 1999)

Τα συστήματα της βιοαναρρόφησης λειτουργούν με εναλλασσόμενους κύκλους άντλησης της ελεύθερης φάσης και του εδαφικού αέρα, διατηρώντας σταθερή την στάθμη του υδροφόρου

ορίζοντα. Ενώ αρχικά πραγματοποιείται απομάκρυνση ελαιωδών και νερού, καθώς οι διαθέσιμες ποσότητες ελαιωδών μειώνονται, λαμβάνει χώρα άντληση του περιβάλλοντος εδαφικού αέρα. Η ασκούμενη υποπίεση επηρεάζει πλέον την ακόρεστη ζώνη του υπεδάφους, προκαλώντας τον εμπλουτισμό της με ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος παρέχει επαρκείς ποσότητες οξυγόνου για την ενίσχυση της βιοαποικοδόμησης των πτητικών ρύπων. Μετά από κάποιο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, το πάχος της ελεύθερης ελαιώδους φάσης αυξάνεται ξανά, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται άντληση αυτής και ορισμένων ποσοτήτων υπογείου νερού, κοκ.

Η ασκούμενη υποπίεση αναπτύσσει μεγαλύτερη δρώσα δύναμη για την άντληση των ελαιωδών, από ότι οι συνηθισμένες τεχνολογίες άντλησης χωρίς κενό. Ως αποτέλεσμα, η ελεύθερη φάση συσσωρεύεται γύρω από το πηγάδι βιοαναρρόφησης, εξασφαλίζοντας μέγιστη απόδοση ανάκτησης, ακόμη και από την ζώνη των τριχοειδών φαινομένων, λόγω του διαρκούς κορεσμού της ζώνης άντλησης. Η κίνηση των ελαιωδών πραγματοποιείται κυρίως οριζόντια, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερους ρυθμούς άντλησης και αποτρέποντας την εμφάνιση προβλημάτων εξάπλωσής τους στο έδαφος.

Οι δυνατότητες εφαρμογής της βιοαναρροφητικής τεχνολογίας είναι αρκετά περιορισμένες. Η εν λόγω τεχνολογία είναι σχεδόν αποκλειστικά εφαρμόσιμη και αποτελεσματική στην περίπτωση παρουσίας ελαφρών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (NAPL) σε υπόγειους υδροφορείς. Παρόλα αυτά, η μεγάλη απόδοση που παρουσιάζει, σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη επεξεργασία της ακόρεστης ζώνης, την καθιστά ιδιαίτερη δημοφιλή και χρήσιμη.

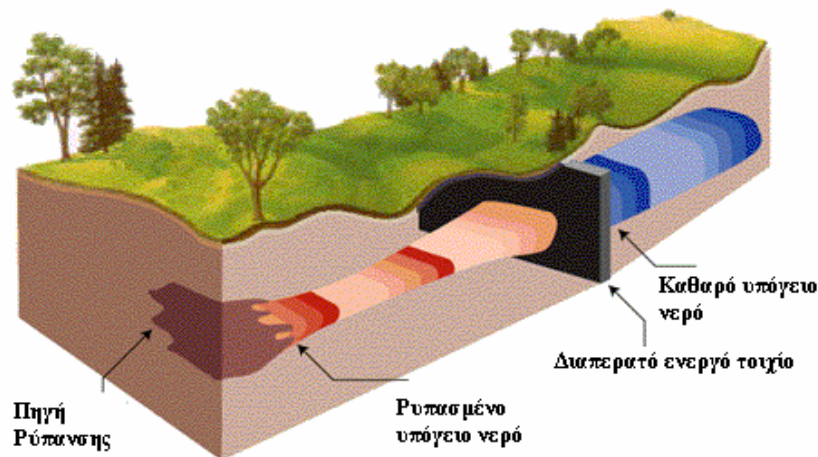
Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά του προς εξυγίανση πεδίου, που ευνοούν την εφαρμογή της βιοαναρροφητικής τεχνολογίας, αυτά είναι ελάχιστα. Οι βασικότεροι περιοριστικοί παράγοντες σχετίζονται με τη διαπερατότητα του εδάφους, την υγρασία και το βάθος της υφιστάμενης ελεύθερης ελαιώδους φάσης, το οποίο δεν πρέπει σε καμία περίπτωση να υπερβαίνει τα 10m.

2.3 Διαπερατοί Ενεργοί Φραγμοί (ΔΕΦ)

Οι Διαπερατοί Ενεργοί Φραγμοί (ΔΕΦ) είναι μια εναλλακτική τεχνική χαμηλού κόστους επεξεργασίας όξινων διαλυμάτων τα οποία παράγονται σε περιοχές διάθεσης μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και περιλαμβάνει την εγκατάσταση μόνιμων, ημι-μόνιμων ή αντικαταστάσιμων ενεργών στρωμάτων (Hashim et al, 2011).

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 (Σχήμα 2.10).

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 ρύπων 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 2.10 παρουσιάζεται σχηματικά η λειτουργία ενός διαπερατού ενεργού φραγμού.

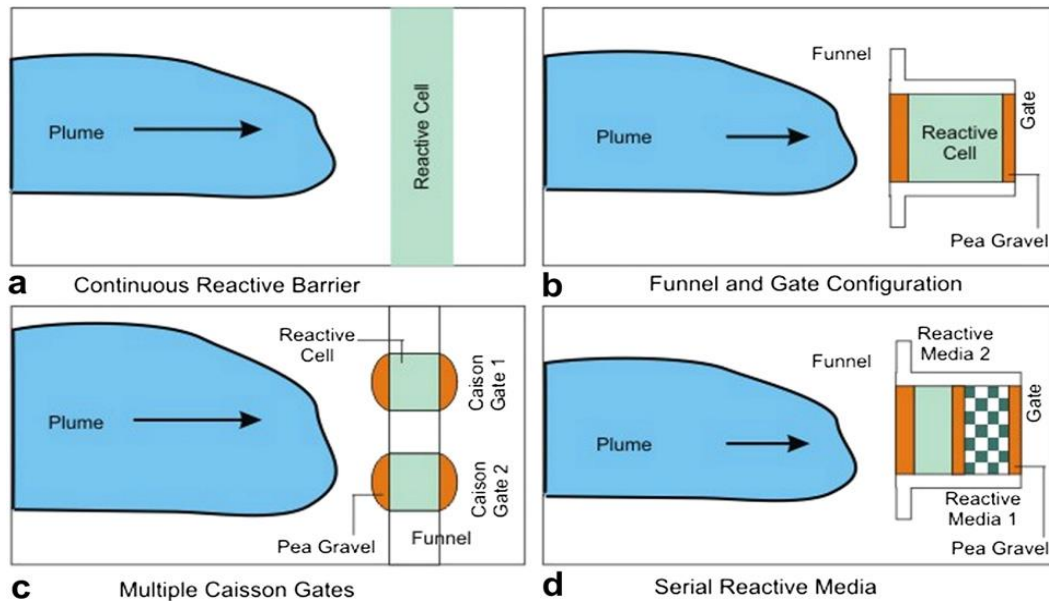


Σχήμα 2.10: Σχηματική παράσταση λειτουργίας διαπερατού ενεργού φραγμού (Κομνίτσας, 2008)

Υπάρχουν διάφορα συστήματα διαπερατών ενεργών φραγμών ανάλογα με τον τρόπο λειτουργία τους, τα κυριότερα όμως είναι τα συστήματα συνεχούς διαπερατού φραγμού και χοάνης – πύλης, που μπορεί να περιλαμβάνουν και περισσότερες από μια πύλες (Σχήμα 2.11). Στο Σχήμα 2.12 διακρίνονται τα δύο διαφορετικά είδη ΔΕΦ (συνεχής και χοάνης πύλης) κατά την εγκατάστασή τους σε πραγματική κλίμακα.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των ΔΕΦ έναντι των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας όξινων εκχυλισμάτων είναι (Thiruvengkatachari et al, 2008):

- 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



Σχήμα 2.11: Κατασκευή ενεργού «κελιού» στους ΔΕΦ (Starr and Cherry, 1994)

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.



Σχήμα 2.12: Βιομηχανική εφαρμογή ΔΕΦ (EnviroMetal Technologies Inc, <http://www.eti.ca/>)

Το πρώτο σύστημα επιτρέπει σε αρκετές περιπτώσεις αποτελεσματικότερο εγκλωβισμό των ρύπων. 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 ρύπους. 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 ρύπων. 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 (Philips, 2009).

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.

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

2.3.2 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 (Lee et al, 2009):

- το είδος των ρύπων. Το ερώτημα που τίθεται είναι εάν τα ενεργά υλικά που θα χρησιμοποιηθούν είναι κατάλληλα για την απομάκρυνση των ρύπων.
- την διασπορά και την κατανομή των ρύπων. Ο ακριβής καθορισμός της κατανομής των ρύπων 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 ρύποι 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 ρύπων. Επομένως είναι σημαντικός ο καθορισμός της διεύθυνσης της ροής λαμβάνοντας υπόψη αβεβαιότητες λόγω διαφορετικών τοπικών ροών και εποχικών αλλαγών της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα.

2.3.3 Ρυθμός εξάντλησης των ενεργών υλικών

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

2.3.4 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 ρύπων 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 ρύπων 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 (Lee et al, 2009). Η παρουσία κροκάλων 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 ρύπων μέσα στο φραγμό. Η ταχύτητα του υπόγειου νερού μέσα στο φραγμό 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 ρύπο.
- 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 «κελίου», 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.

2.3.5 Χρόνος 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 ρύπους 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 ρύπων, μειώνεται η απόδοση του συστήματος, λόγω της μείωσης της ποσότητας και της ειδικής επιφάνειας του ενεργού υλικού. Στην περίπτωση που ο μηχανισμός απορρύπανσης περιλαμβάνει καταβύθιση των ρύπων 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 ΔΕΦ. Η προσομοίωση του συστήματος των φραγμών με εργαστηριακές δοκιμές, παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τον χρόνο ζωής αυτών των συστημάτων (Carniato et al, 2012).

Όσον αφορά στα κυριότερα μειονεκτήματα των ΔΕΦ, αυτά περιλαμβάνουν τα εξής:

- Απαιτούν πολύ λεπτομερή και ακριβή χαρακτηρισμό του προς εξυγίανση υδροφορέα και των υφιστάμενων ρύπων
- Μπορούν να αντιμετωπίσουν επιτυχώς κυρίως ρηχά πλούμια ρύπανσης (σε βάθος <16m συνήθως)
- Παρουσιάζουν υψηλό κόστος κατασκευής και εγκατάστασης
- Η μικροβιακή δραστηριότητα είναι δυνατόν να περιορίσει την απόδοσή τους, λόγω φαινομένων φραξίματος
- Δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε περιοχές με υπάρχουσες επίγειες κατασκευές ή σε περιοχές με πολύπλοκα γεωλογικά χαρακτηριστικά (όπως ρήγματα, αδιαπέραστοι φακοί, ειδήσεις σχηματισμοί, κλπ.)
- Παρουσιάζουν υπερβολικό κόστος εφαρμογής στην περίπτωση ύπαρξης μεγάλου πλούμιου ρύπανσης (πλάτος > 300m) ή απαίτησης μεγάλων ποσοτήτων ενεργών υλικών
- Δεν είναι πολύ αποτελεσματικοί στην περίπτωση πολύ μεγάλων ή πολύ μικρών ταχυτήτων ροής του υπογείου νερού
- Πολλές φορές απαιτείται ρύθμιση του pH

2.3.6 Μηχανική σταθερότητα (Συμπίεση)

Για τον σχεδιασμό και τη τοποθέτηση ενός ΔΕΦ απαιτείται ανάλυση διαφόρων τεχνικών παραμέτρων. Οι τεχνικές αυτές παράμετροι είναι κυρίως γεωτεχνικής φύσεως, π.χ. οι μηχανικές ιδιότητες των πληρωτικών υλικών. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι μετά την τοποθέτηση ενός ΔΕΦ μπορεί να παρατηρηθεί σημαντική πλευρική συμπίεση στα τοιχώματά του από τον υδροφόρο ορίζοντα. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι η μείωση του ενεργού πορώδους του πληρωτικού υλικού και της υδραυλικής αγωγιμότητας του συστήματος. Ο βαθμός και η έκταση του φαινομένου της συμπίεσης εξαρτώνται από τους παρακάτω παράγοντες (Μπαρτζας, 2007):

- Την ποσότητα και το βάρος του πληρωτικού υλικού
- Την σύσταση του υλικού
- Το σχήμα και την κατανομή μεγέθους των κόκκων του υλικού
- Την περιεχόμενη υγρασία
- Τον χρόνο

2.3.7 Πορώδες, νόμος Darcy και υδραυλική αγωγιμότητα

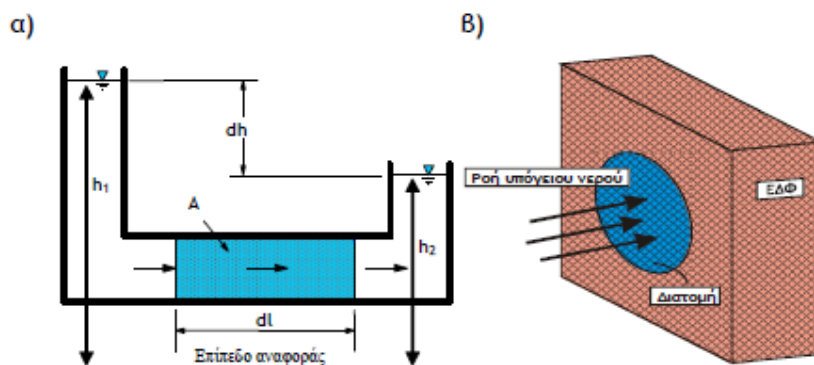
Οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί είναι κατασκευές με ιδιαίτερα μεγάλο πορώδες, έτσι ώστε να επιτρέπεται η διέλευση του πλούμιου ρύπανσης δια μέσου του πληρωτικού υλικού, να καθαρίζεται και να συνεχίζει ανεμπόδιστα τη φυσική του ροή εντός του υδροφορέα. Στην βιβλιογρα-

φία υπάρχει μεγάλος όγκος πληροφοριών και μελετών για την κίνηση του υπόγειου νερού δια μέσου πορώδων υλικών. Οι ίδιες ακριβώς βασικές αρχές ισχύουν και στα συστήματα των ΔΕΦ. Το πορώδες n του ενεργού υλικού αποτελεί το σημείο αναφοράς για την χρήση ενός ΔΕΦ στο πεδίο. Εκφράζεται από τον συνολικό όγκο των διακένων (void-spaces) προς τον ολικό όγκο του ενεργού-κοκκώδους υλικού. Θεωρώντας ότι το ενεργό υλικό είναι κορεσμένο με νερό και δεν έχει παγιδευτεί αέρας στους κόκκους του, το πορώδες υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$n = \frac{V_{void}}{V_{total}} = \frac{V_{void}}{V_{void} + V_{solids}}$$

όπου n είναι το πορώδες του ενεργού μέσου, V_{void} ο όγκος των διακένων μεταξύ των κόκκων (m^3), V_{tot} ο ολικός όγκος (δηλ. ο όγκος των διακένων και των κόκκων (m^3) και V_{solids} ο όγκος των κόκκων (m^3).

Η εξίσωση ροής του υπόγειου νερού δια μέσου μιας διατομής ενός ΔΕΦ είναι βασισμένη στον νόμο του Darcy. Ο νόμος αυτός εκφράζει την γραμμική σχέση ανάμεσα στην ταχύτητα του υπόγειου νερού και την υδραυλική διαφορά. Ο Γάλλος μηχανικός Darcy (1856) εξετάζοντας τη ροή του νερού ανάμεσα από στρώσεις άμμου παρατήρησε ότι ο ρυθμός στρωτής ροής ενός υγρού (σταθερής πυκνότητας και θερμοκρασίας) ανάμεσα σε δύο σημεία ενός πορώδους υλικού είναι ανάλογος της υδραυλικής κλίσης (dh/dl) των δύο αυτών σημείων και της σταθεράς αναλογίας K (Σχήμα 2.13α).



Σχήμα 2.13: Η βασική αρχή του Νόμου του Darcy (α) και η εφαρμογή του στους ΔΕΦ (β) (Μπάρτζας, 2007)

Θεωρώντας ότι η ροή του υπόγειου νερού είναι κάθετη στην διατομή ενός ΔΕΦ, ο νόμος του Darcy (Σχήμα 2.13β) μπορεί να αποδοθεί μαθηματικά από την παρακάτω σχέση:

$$q = KA \frac{dh}{dl} \Leftrightarrow v = \frac{q}{A} = -K \frac{dh}{dl}$$

όπου q είναι η παροχή ροής Darcy του υπόγειου νερού (m^3/s), K η υδραυλική αγωγιμότητα (ή συντελεστής διαπερατότητας) (m/s), A η διατομή ροής (m^2), dh η υδροστατική διαφορά (m) και dl η απόσταση ανάμεσα στα δύο σημεία (m).

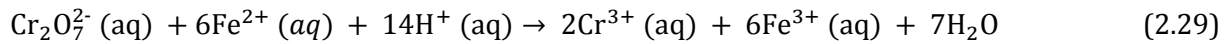
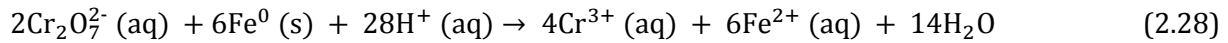
Μέτρο της ικανότητας της κηλίδας ρύπανσης να κινείται μέσω των διάκενων του ενεργού υλικού αποτελεί η υδραυλική αγωγιμότητα ενός ΔΕΦ και εξαρτάται από το πορώδες μέσο και τις ιδιότητες του ρευστού. Όπως γίνεται κατανοητό, κατά την κατασκευή ενός ΔΕΦ θα πρέπει η διαπερατότητά του να είναι μεγαλύτερη από αυτή του υδροφορέα, διαφορετικά σε αντίθετη περίπτωση η κηλίδα ρύπανσης θα παρακάμψει το ΔΕΦ αντί να διέλθει μέσα από την μάζα του ενεργού υλικού.

2.4 Τεχνολογίες απομάκρυνσης Χρωμίου από υγρά διαλύματα

Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες για την απομάκρυνση του χρωμίου από νερά, υδατικά διαλύματα, εκχυλίσματα βιομηχανιών και ρυπασμένα εδάφη. Οι κυριότερες από αυτές περιλαμβάνουν απομάκρυνση με:

1. χημική καταβύθιση (Meunier et al, 2006; Benatti et al, 2009)
2. ιοντοανταλλαγή (Cavaco et al, 2007&2009)
3. ρόφηση (Mohan et al, 2006a &b; Kaprara et al, 2013; Lv et al, 2014)
4. διαχωρισμό μέσω μεμβρανών (Hasan et al, 2009; Korus et al, 2009)
5. βιο-αποκατάσταση (Boni & Sbaffoni, 2009)
6. ηλεκτροσυσσωμάτωση (Hansen et al, 2006; Muedhena et al, 2009)
7. ηλεκτροκινητική εξαγωγή (Kongsricharoern and Polprasert, 1999; Sierra-Alvarez Reyes, 2009)
8. εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες (Wionczyk et al, 2011)
9. επίπλευση κ.α. (Medina et al, 2005)

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι μέσω της αναγωγής του σε τρισθενές με χημική καταβύθιση σε pH μεγαλύτερο από 5 (αντιδράσεις 2.28, 2.29). Κατά την διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα καταβύθιση υδροξειδίων, σουλφιδίων, ανθρακικών και φωσφορικών ενώσεων του χρωμίου (Meunier et al, 2006, Benatti et al, 2009 και Ghejua and Balcub 2011). Το σημαντικότερο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι οι μεγάλες ποσότητες ιλός που παράγονται και δημιουργούν ένα δευτερογενές πρόβλημα που αφορά την ασφαλή και περιβαλλοντικά αποδεκτή διάθεσή τους.



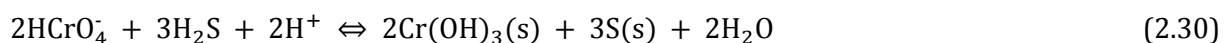
Ως εναλλακτική λύση προτείνεται η απομάκρυνση μέσω ιοντοανταλλαγής (Cavaco et al, 2007 & 2009) με χρήση κατάλληλων ιοντοανταλλακτικών υλικών, αλλά και αυτή η μέθοδος μειονεκτεί εξαιτίας του σημαντικού κόστους της.

Μεταξύ των τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται, οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί (ΔΕΦ) έχουν αποκτήσει σταδιακά δημοτικότητα, λόγω της υψηλής αποδοτικότητάς τους στην απομάκρυνση του χρωμίου, το μειωμένο συνολικό κόστος, καθώς και την απλότητα εφαρμογής τους (Bonì and Sbaffoni, 2009).

Στους περισσότερους ΔΕΦ χρησιμοποιείται στοιχειακός σίδηρος (Fe^0) ο οποίος ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III) το οποίο καταβυθίζεται με την μορφή υδροξειδίου του χρωμίου ή υδροξειδίου του χρωμίου μαζί με σίδηρο (Puls et al, 1999).

Η απομάκρυνση του Cr(VI) με χρήση βιολογικών ΔΕΦ κερδίζει έδαφος έναντι των συμβατικών ΔΕΦ, επειδή γενικότερα οι μέθοδοι αυτές είναι σχετικά φθηνές και δεν απαιτούν τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων. Η απομάκρυνση του Cr(VI) μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- Με διάφορα είδη βακτηρίων, ζυμομυκήτων και φυκών τα οποία συσσωρεύουν πολλά μεταλλικά ιόντα και παράλληλα ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) (Krauter et al, 1996)
- Με μη αφομοιωτική βακτηριακή αναγωγή μετάλλων (*dissimilatory metal reducing bacteria*, DMRB) τα οποία κερδίζουν ενέργεια για την αναερόβια ανάπτυξή τους «συνδυάζοντας» την οξείδωση H_2 ή κάποιου οργανικού υλικού με την αναγωγή πολυσθενών μετάλλων όπως το Cr(VI) (Caccavo et al, 1996, Samuel et al, 2013)
- Με θειοαναγωγικά βακτήρια (SRBs) τα οποία ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) παρουσία υδρόθειου, το οποίο είναι ένα ισχυρά αναγωγικό μέσο, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (Vainshtein et al, 2003, Gibert et al, 2004, Kim et al, 2001, Das et al, 2014):



Επιπλέον υπάρχουν πολλά αγροτικά προϊόντα και παραπροϊόντα που έχουν χρησιμοποιηθεί ως φυσικά προσροφητικά για το Cr(VI) . Κάποια από αυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι ψίχα κοκοφοίνικα, πριονίδι (Sumathi et al, 2005), φλοιός ρυζιού (Acar and Malkoc, 2004), ενεργός άνθρακας από φλοιό ρυζιού και κέλυφος φουντουκιών (Bishnoi et al, 2004 ; Kobya M., 2004;

Jeen et al, 2014) υπολείμματα υδρόβιων φυτών (Hu et al, 2003) ή και βιοάνθρακας (Jing-Jian et al, 2014).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι περισσότερες από τις παραπάνω μεθόδους είναι περισσότερο αποδοτικές, ως προς το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης του Cr, σε σχετικά υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις Cr σε υγρά απόβλητα και ρυπασμένα νερά (συνήθως πάνω από 100mg/L).

Πίνακας 2.2: Συνοπτικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαφόρων ενεργών υλικών στην απομάκρυνση του Cr (Mohan et al, 2006a)

Ενεργό υλικό	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ενεργοποιημένος Άνθρακας	<ul style="list-style-type: none"> το αποτελεσματικότερο υλικό πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια πορώδες υλικό μεγάλη αποδοτικότητα/δυνατότητα και ρυθμός ρόφησης γρήγορη κινητική αντίδρασης 	<ul style="list-style-type: none"> πολύ ακριβό υλικό η αποδοτικότητά του εξαρτάται από το είδος άνθρακα που χρησιμοποιείται και την παρουσία άλλων υλικών δεν είναι επιλεκτικό με τους ρύπους πρόβλημα με τις υδρόφιλες φάσεις μεγάλο κόστος επανάκτησης με σημαντική απώλεια υλικού
Υλικά ιοντοα-νταλλαγής (ρητίνες, ζεόλιθοι κλπ.)	<ul style="list-style-type: none"> μεγάλο εύρος πορώδους και χημικής σύστασης σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια επανακτάται χωρίς σημαντική απώλεια υλικού 	<ul style="list-style-type: none"> σχετικά ακριβά υλικά ευαίσθητα όταν είναι σε κόκκους η αποδοτικότητά εξαρτάται από το υλικό που χρησιμοποιείται δεν είναι αποδοτικά σε απόβλητα βιομηχανίας χρωμάτων κλπ. η απόδοσή εξαρτάται άμεσα από το pH
Ιπτάμενη τέφρα	<ul style="list-style-type: none"> Υλικό χωρίς οικονομική αξία Παρατηρείται απομάκρυνση Cr ακόμα και σε χαμηλό pH (3-4) 	<ul style="list-style-type: none"> παρατηρούνται φαινόμενα τσιμεντοποίησης δεν ανάγεται το Cr(VI) σε Cr(III) προσδίδει άμεσα αλκαλικότητα λόγω CaO
Ερυθρά ιλύς	<ul style="list-style-type: none"> Υλικό χωρίς οικονομική αξία Επιτυγχάνεται μεγάλος βαθμός απομάκρυνσης Είναι εφικτή η επανάκτηση του υλικού 	<ul style="list-style-type: none"> προσδίδει άμεσα αλκαλικότητα η αποδοτικότητά του συστήματος εξαρτάται από την παρουσία άλλων στοιχείων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3. Ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται στους ΔΕΦ

Μέχρι σήμερα αρκετά ενεργά υλικά, μεταξύ των οποίων και κάποια παραπροϊόντα / απόβλητα μεταλλευτικών, χημικών και μεταλλουργικών διεργασιών έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση ρύπων και τον καθαρισμό εκχυλισμάτων και ρυπασμένων υπογείων υδάτων.

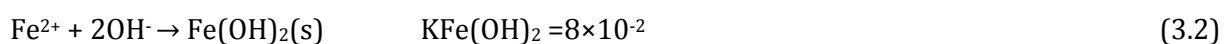
3.1. Στοιχειακός σίδηρος (Fe^0)

Ως ένα από τα πλέον κατάλληλα ενεργά υλικά για την κατασκευή διαπερατών ενεργών φραγμών θεωρείται ο Fe^0 (Σχήμα 3.1). Τόσο εργαστηριακές, όσο και δοκιμές σε πιλοτική και πλήρη κλίμακα έχουν πιστοποιήσει την ικανότητα του Fe^0 να απομακρύνει οργανικούς ρύπους, ιχνοστοιχεία, ραδιονουκλίδια και ανόργανους ρύπους όπως βαρέα μέταλλα, νιτρικά και θειικά ιόντα (Jeen et al, 2011; Bartzas et al, 2006).



Σχήμα 3.1: Στοιχειακός σίδηρος σε λεπτόκοκκη μορφή (προέλευση Gotthart Maier, Germany)

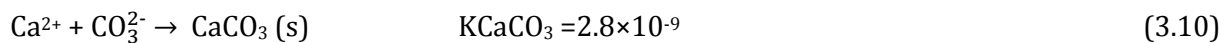
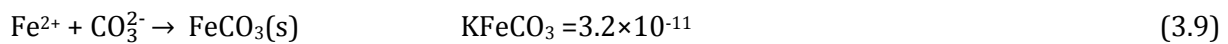
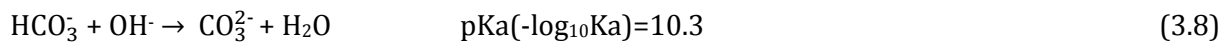
Σε αναερόβιες συνθήκες εντός της μάζας του ενεργού υλικού, ο στοιχειακός σίδηρος αντιδρά με το νερό και οξειδώνεται με αποτέλεσμα να προκαλείται καταβύθιση υδροξειδίων του (αντιδράσεις 3.1 και 3.2)



Παρουσία οξυγόνου ο Fe^{2+} οξειδώνεται σε Fe^{3+} και καταβυθίζεται υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (αντιδράσεις 3.3-3.5)



Η αυξημένη τιμή του pH λόγω διάβρωσης του σιδήρου μεταβάλλει την ισορροπία των ανθρακικών ιόντων και προκαλεί καταβύθιση ανθρακικού σιδήρου και ανθρακικού ασβεστίου (αντιδράσεις 3.6-3.10):



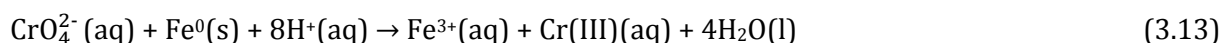
Συνεπώς πάνω στη μάζα του σιδήρου αποτίθενται τρία κύρια ιζήματα: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeCO_3 και CaCO_3 με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθέσιμη επιφάνεια του ενεργού μέσου. Το υδροξείδιο του σιδήρου είναι θερμοδυναμικά ασταθές και μπορεί στη συνέχεια να οξειδωθεί προς μαγνητίτη σύμφωνα με την αντίδραση 3.11 σε pH μεγαλύτερο από 6-7.

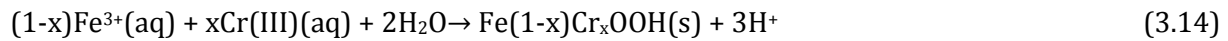


Τα περισσότερα από τα εν διαλύσει ιόντα των βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε όξινα εκχυλίσματα ή ρυπασμένα υπόγεια ύδατα όταν διέλθουν από διαπερατό ενεργό φραγμό που περιέχει Fe^0 ανάγονται σχεδόν άμεσα και αποτίθενται στην επιφάνειά του. Έτσι, για παράδειγμα, η απομάκρυνση του Cu λαμβάνει χώρα σύμφωνα 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 (3.13 και 3.14).



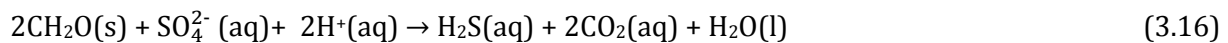


Η αναγωγή των θειϊκών ιόντων από τον Fe^0 μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω αντίδραση (Bartzas et al, 2006).



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.λπ.). Το MeS αντιπροσωπεύει άμορφη ή μερικώς κρυσταλλική θειούχο ένωση (αντίδραση 3.17).

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).

3.2. Ενεργοποιημένος Άνθρακας (activated carbon)

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας (Σχήμα 3.2) είναι ένα πολύ σταθερό χημικά υλικό και από πολλούς θεωρείται ως ιδανικό προσροφητικό μέσο για επί τόπου επεξεργασία υγρών αποβλήτων και ρυπασμένων υδάτων (Mohan et al, 2006). Το υλικό αυτό παρουσιάζει υψηλή προσροφητική ικανότητα για οργανικούς αλλά και ανόργανους ρύπους λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του (περίπου $1000\text{m}^2/\text{g}$).

Στους ΔΕΦ ο ενεργοποιημένος άνθρακας χρησιμοποιείται σε κοκκώδη μορφή. Είναι πολύ αποτελεσματικό ως ενεργό υλικό για την απορρύπανση υπογείων νερών που έχουν επιβαρυνθεί από όξινη απορροή μεταλλείων, σε συνδυασμό με στοιχειακό σίδηρο και ασβεστόλιθο (Guo and Blowes, 2009). Πέρα από τα συνήθη μέταλλα που περιέχονται στην ΟΑΜ, σημαντική θεωρείται

η συμβολή του και στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα υπόγεια νερά (Quintelas et al, 2008).



Σχήμα 3.2: Κοκκώδης ενεργός άνθρακας (προέλευση Mainland, China)

Είναι επίσης το πιο διαδεδομένο υλικό για την απομάκρυνση ενός μεγάλου φάσματος οργανικών ρύπων (Di Nardo et al, 2010).

Η επαναχρησιμοποίηση του υλικού μπορεί να επιτευχθεί μετά από εξαγωγή του προσροφηθέντος ρύπου με έκπλυση με οξύ (Guang et al, 2008). Εξίσου σημαντική είναι η δυνατότητα απομάκρυνσης και άλλων βαρέων μετάλλων που παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα, όπως το Cd (Di Natale et al, 2008).

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας μπορεί να παραχθεί από πολλά αρχικά υλικά. Ένα από αυτά είναι και η τύρφη η οποία ενεργοποιείται με NaOH (Fine et al, 2005). Ο ενεργοποιημένος άνθρακας που προκύπτει έχει δοκιμαστεί, από τους ίδιους ερευνητές, στην απομάκρυνση Cd από υγρά διαλύματα με ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα, αφού απομακρύνονται 200mg/g ενεργού υλικού.

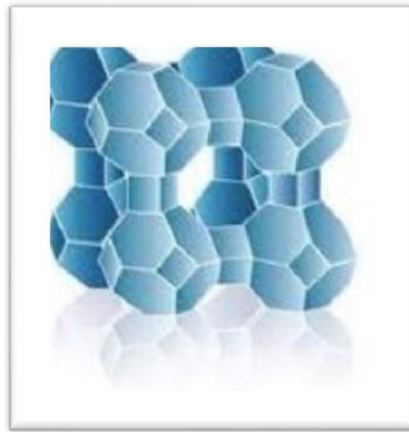
Πρόσφατες μελέτες με ΔΕΦ που χρησιμοποιούν ενεργοποιημένο άνθρακα με ταυτόχρονη βακτηριακή δράση για την απομάκρυνση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, έδειξαν ότι η αποδοτικότητα του συστήματος είναι σημαντική (Ahmaruzzaman, 2008; Valderrama et al, 2008).

3.3. 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

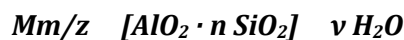
ανταλλάσσουν ορισμένα ιόντα (κυρίως Ca, Na, Mg και K), χωρίς η δομή τους να υφίσταται σημαντικές αλλαγές. Η διάταξη των πυριτικών τετραέδρων στη δομή τους γίνεται έτσι ώστε δημιουργούνται κενοί χώροι, γνωστοί και ως διάλυλοι (First et al, 2011).

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 ζεόλιθων (κυμαίνεται μεταξύ 2.0-2.2 g/cm³) που δημιουργούν το λεγόμενο μικροπορώδες των ζεόλιθων (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3: Γραφική απεικόνιση τυπικής δομής των ζεόλιθων (First et al, 2011)

Ο γενικός τύπος των ζεόλιθων 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 (Perego et al, 2013). Μελέτες που αφορούν την χρήση των ζεόλιθων για περιβαλλοντικούς σκοπούς εστιάζονται:

- Στην απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από συνθετικά διαλύματα με χρήση φυσικού ζεόλιθου επεξεργασμένου με τρισθενή σίδηρο (Fe³⁺) (Zhang et al, 2012; Du et al, 2012)

- Στην απομάκρυνση υδραργύρου (Hg) από υγρά απόβλητα (Melamed and da Luz, 2006) καθώς επίσης χρήση φυσικών ζεόλιθων (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 (Ni^{2+}) από υδατικά διαλύματα (Argun, 2008).
- Στην πιθανή χρήση συνθετικών ζεόλιθων για την απομάκρυνση αρσενικού (As) από ρυπασμένο νερό (Shevade and Ford, 2004).
- Στη χρήση ζεόλιθων για την απορρόπηση πλουμίων από διάφορους οργανικούς ρύπους, κυρίως αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Vignola et al, 2011a and 2011b)

Η χρήση των ζεόλιθων ως ενεργό υλικό συνδυάζεται σε πολλές περιπτώσεις με άλλα υλικά όπως ο στοιχειακός σίδηρος που αναφέρθηκε σε προηγούμενη υποενότητα (Kim et al, 2012).

3.4. Οργανικά αγροτικά προϊόντα και παραπροϊόντα

3.4.1 Βιολογικοί ΔΕΦ

Στην διεθνή βιβλιογραφία παρουσιάζεται μια εκτενής επισκόπηση των βιολογικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία όξινης απορροής μεταλλείων ή ρυπασμένων διαλυμάτων.

Στους βιολογικούς ΔΕΦ, το οργανικό υλικό λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων κατά τη διεργασία αναερόβιας αναγωγής των θειικών ιόντων, που βρίσκονται εν αιωρήσει στο διάλυμα, προς θειούχες ενώσεις με αποτέλεσμα να ευνοείται η καταβύθιση των μετάλλων υπό μορφή θειούχων ενώσεων με βάση τις αντιδράσεις (Gibert et al, 2002):



όπου CH_2O είναι το οργανικό υπόστρωμα (οργανικός άνθρακας) και Me^{2+} το κάθε δισθενές μέταλλο.

Η παραπάνω διεργασία είναι βιολογική λόγω της συμμετοχής των θειοαναγωγικών βακτηρίων (SRBs), τα οποία εμμέσως ανάγουν τα θειικά ιόντα σε θειούχες ενώσεις μέσω της οξείδωσης το οργανικού υποστρώματος (Gibert et al, 2004).

Υπάρχουν όμως και άλλες διεργασίες που μπορούν να συμβάλουν στην αύξηση του pH και την μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, όπως η κρυσταλλοποίηση μέρους του οργανικού υποστρώματος, που έχει ως ακόλουθο την καταβύθιση μετάλλων ως ανθρακικά ή υδροξείδια (Gibert et al, 2002). Σημαντικός παράγοντας, που αναφέρουν μελέτες οι οποίες έγιναν σε εργαστηριακή κλίμακα, είναι ο χρόνος παραμονής του διαλύματος προς επεξεργασία σε επαφή με το ενεργό υπόστρωμα. Περιορισμένος χρόνος επαφής με το ενεργό υλικό ή αντίστοιχα μεγάλες ταχύτητες ροής του διαλύματος, οδηγούν σε περιορισμένη κατανάλωση των θειικών ιόντων που συνεπάγεται και μικρότερη ποσοστιαία απομάκρυνση των ρύπων.

Έτσι γίνεται κατανοητό ότι η διαθεσιμότητα των θειικών ιόντων αλλά και του οργανικού άνθρακα επηρεάζουν σημαντικά την «έκταση» της μικροβιακής δραστηριότητας και συνεπώς την αποδοτικότητα του βιολογικού ΔΕΦ. Με δεδομένο ότι τα περισσότερα μεταλλευτικά εκχυλίσματα, όπως και η όξινη απορροή, περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις θειικών ιόντων αλλά σχετικά μικρές συγκεντρώσεις διαλυμένου οργανικού άνθρακα, ο πιο κρίσιμος περιοριστικός παράγοντας είναι η διαθεσιμότητα οργανικού άνθρακα από μια πρόσθετη πηγή, όπως η βιοδιαθεσιμότητα του άνθρακα από το εκάστοτε οργανικό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται (Waybrant et al, 2002; Castro et al, 1999). Συνεπώς, από βιοτεχνολογική άποψη ένας πρωταρχικός στόχος είναι η επιλογή ενός κατάλληλου οργανικού υποστρώματος για να καταστήσει τη διαδικασία αποτελεσματική και οικονομικά εφικτή. Οι πρώτες ύλες (οργανικά υποστρώματα) που αξιολογούνται σε προηγούμενες εργασίες, καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα αγροτικών προϊόντων και παραπροϊόντων, υπολείμματα τροφών ή επεξεργασίας τροφίμων (Waybrant et al, 1998; Hasan et al, 2000; Amos and Younger, 2003; Logan et al, 2005; Tabakci et al, 2007; Sud et al, 2008; Han et al, 2009; Sahu et al, 2009a&b).

Ένα κοινό συμπέρασμα που εξάγεται από τις παραπάνω εργασίες, είναι ότι σε μακροχρόνιες δοκιμές, όπου χρησιμοποιούνται φυσικά σύνθετα οργανικά υποστρώματα, προωθείται ελάχιστα η «σουλφιδογένεση». Αυτό συμβαίνει γιατί τα θειοαναγωγικά βακτήρια είναι σε θέση να μεταβολίσουν ένα περιορισμένο φάσμα οργανικών υποστρωμάτων, που συνήθως περιλαμβάνει οργανικά οξέα και αλκοόλες (Chang et al, 2000). Επίσης η αναγωγή των θειικών ιόντων σε τέτοια πολύπλοκα συστήματα επιτυγχάνεται όταν τα θειοαναγωγικά βακτήρια αποτελούν μέρος μιας αποικίας αλληλοεξαρτώμενων αναερόβιων οργανισμών, όπου το κάθε είδος πραγματοποιεί ένα μόνο βήμα στην αποδόμηση του σύνθετου οργανικού υποστρώματος (Gibert et al, 2004). Αν και είναι γενικά παραδεκτό ότι μέσω της χημικής σύστασης του εκάστοτε οργανικού υλικού μπορεί να ελεγχθεί η αποδομησιμότητά του, δεν έχει προταθεί κάποιο σύνολο ελάχιστων δεδομένων που μπορούν να την προβλέψουν. Άλλα κριτήρια που μπορούν να ληφθούν υπόψη για την επιλογή ενός οργανικού υποστρώματος και την εκτίμηση του δυναμικού αποδόμησής του,

είναι η αναλογία C/N, ή κάποιες συγκεκριμένες ουσίες όπως πρωτεΐνες, λύπη, υδατάνθρακες κλπ. (Jung et al, 1997).

Τα μέταλλα που έχουν αξιολογηθεί σε μεταγενέστερες μελέτες περιλαμβάνουν: Fe, Ni, Zn, Al, Mn, Cu, U, Se και As. Η χρήση θειοαναγωγικών βακτηρίων (Sulphate Reducing Bacteria, SRB) σε συνδυασμό με οργανικό υλικό σε ΔΕΦ στις περισσότερες περιπτώσεις προκαλεί απομάκρυνση μετάλλων σε ποσοστό πάνω από 95% (Gibert et al, 2011).

Σε άλλες σχετικές εργασίες (Jarvis et al, 2006; Jeyasingh et al, 2011) για την επεξεργασία ΟΑΜ με χρήση ΔΕΦ καταγράφονται για περίοδο 2 χρόνων εξίσου σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων και θειϊκών ενώ αυξάνεται και το pH.

Σε νεότερες μελέτες, εφαρμόζεται η χρήση κάποιου οργανικού υποστρώματος σε συνδυασμό με υλικά που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά στους ΔΕΦ, όπως ο στοιχειακός σίδηρος, που θα αναπτυχθεί στην επόμενη παράγραφο, αλλά και διάφορα αλκαλικά υλικά (ασβεστόλιθος, καυστική μαγνησία, κα) (Sasaki et al, 2011). Με τη προσθήκη αυτών των υλικών, επιτυγχάνεται καλύτερη διαπερατότητα εντός του φραγμού και ελέγχεται το pH στα επιθυμητά όρια, για την καλύτερη απόδοση του συστήματος (Pagnanelli et al, 2009).

3.4.2 Βιολογικοί ΔΕΦ με στοιχειακό σίδηρο

Μελέτες έδειξαν ότι όταν συνδυάζονται μικροοργανισμοί σε βιολογικούς ΔΕΦ με στοιχειακό σίδηρο (zero valent iron, ZVI) αυξάνεται αισθητά η αποδοτικότητα του φραγμού ως προς την απομάκρυνση ρύπων. Οι βιολογικοί ΔΕΦ σε συνδυασμό με τον ZVI παρέχουν στο πλούμιο που υπογείου νερού που εισέρχεται στον ΔΕΦ, C, P και N, ενώ ταυτόχρονα η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Fe αλλά και άλλων μετάλλων παρέχουν τις απαραίτητες συνθήκες για την ανάπτυξη και αναπαραγωγή των θειοαναγωγικών βακτηρίων (Waybrant et al, 2002; Pagnanelli et al, 2009). Η παρουσία του στοιχειακού σιδήρου επιπλέον συμβάλλει στην κατανάλωση του οξυγόνου εντός του φραγμού και διασφαλίζει με αυτόν τον τρόπο την επικράτηση αναερόβιων συνθηκών. Εξίσου σημαντική είναι η συμβολή του, στην παραγωγή υδρογόνου που καταναλώνεται από τα θειοαναγωγικά βακτήρια.

Επιπροσθέτως, ο στοιχειακός σίδηρος είναι ένα από τα υλικά που παρουσιάζουν εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης ρύπων από υγρά διαλύματα, με άλλους μηχανισμούς που περιγράφονται αναλυτικά στην ενότητα 3.1.

Χαρακτηριστική είναι η πιλοτική μελέτη (για περισσότερους από 30 μήνες) σε ένα ΔΕΦ που αποτελείται από compost φύλλων, ZVI, ασβεστόλιθο και χαλίκι σε περιοχή που δραστηριοποιού-

νταν βιομηχανία φωσφορικών λιπασμάτων, στο Charleston, SC, USA. Ο ΔΕΦ σχεδιάστηκε ώστε να απομακρύνει από το υπόγειο νερό τα βαρέα μέταλλα και κυρίως το As με μείωση των θειϊκών. Η αποδοτικότητα του συστήματος ήταν ιδιαίτερα υψηλή για τα στοιχεία As, Pb, Cd, Zn, Ni και σε υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις όπως 206, 2.02, 0.324, 1060 και 2.12 mg/L αντίστοιχα. Μετά τον ΔΕΦ οι μέσες μετρούμενες συγκεντρώσεις ήταν <0.03, <0.003, <0.001, <0.23 και <0.003 mg/L αντίστοιχα. Το As σε σθένη 3 και 5 απομακρύνθηκε εξίσου αποτελεσματικά. Η αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο εξαντλημένο ενεργό μίγμα δείχνουν την δέσμευση του As^{3+} με μορφή οξειδίων και του As^{5+} είτε με την μορφή οξειδίων είτε με την μορφή θειϊκών (Ludwig et al, 2009).

3.5 Ασβεστόλιθος, καυστική μαγνησία και άλλα αλκαλικά υλικά

3.5.1 Ασβεστόλιθος και υδράσβεστος

Ο ασβεστόλιθος, η υδράσβεστος ($Ca(OH)_2$) και άλλα αλκαλικά υλικά που είναι φθηνά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους ΔΕΦ. Αρχικά αυτά τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την εξουδετέρωση όξινης απορροής μεταλλείων (Alcolea et al, 2012).

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 ρύπους όπως Pb, Mn, Cd, As, Zn και Cu ως σταθερές φάσεις (Pagnanelli et al, 2009).

Σύμφωνα με κινητικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, από τους ίδιους ερευνητές, για τον καθαρισμό όξινων εκχυλισμάτων διαπιστώθηκε ότι με την προσθήκη επαρκούς ποσότητας ασβεστόλιθου αρχικά το pH αυξάνεται σε αλκαλικές τιμές ενώ με το πέρασμα του χρόνου ελατώνεται 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 ($Fe(OH)_3$), γκαιτίτης ($FeOOH$), αιματίτης (Fe_2O_3), άμορφο $Al(OH)_3$ και αδιάλυτο ($AlOHSO_4$). Το Mn καταβυθίζεται με τη μορφή του ροδοχρωσίτη $MnCO_3$ ή του $Mn(OH)_2$ (am) ως αδιάλυτη φάση σε αλκαλικό pH. Ο ψευδάργυρος καταβυθίζεται ως σμιθονίτης $ZnCO_3$, ενώ ο χαλκός ως $Cu(OH)_2$ ή χαλκούχος φερρίτης $CuFe_2O_4$ σε pH 6-7.

Οι μετρήσεις pH και Eh χρησιμοποιούνται για να προβλεφθεί η αποτελεσματικότητα του ενεργού μέσου ως προς την απορρόπηση των εκχυλισμάτων που παράγονται από επικίνδυνα από-

βλητα. 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 (Komnitsas et al, 2004). Η δημιουργία της γύψου μπορεί να επιβεβαιωθεί από την χαμηλή συγκέντρωση θειικών 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 οξυυδροξείδια και ένυδρα θειικά άλατα του σιδήρου.

Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα όμως, μειώθηκε η δραστηριότητα του ασβεστόλιθου εξ αιτίας της 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 θειικών στο διάλυμα μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα. Για τον λόγο αυτό η ικανότητα εξουδετέρωσης του ενεργού αυτού μέσου καθορίζεται από φαινόμενα όπως η διαλυτοποίησή του, η υδρόλυση Fe και Al και η επακόλουθη καταβύθισή τους (Komnitsas et al, 2004).

3.5.2 Καυστική Μαγνησία

Η καυστική μαγνησία που περιέχει MgO , CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 και Al_2O_3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ΔΕΦ για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Οι Cortina et al. (2003) έδειξαν ότι η καυστική μαγνησία αντιδρά όταν έρχεται σε επαφή με το νερό και δημιουργείται υδροξείδιο του μαγνησίου το οποίο αυξάνει το pH σε τιμές πάνω από 8.5 που έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση μετάλλων όπως Co, Cd και Ni με την μορφή υδροξειδίων. Από την ίδια μελέτη προκύπτει ότι ακόμα πιο αποτελεσματική είναι η καυστική μαγνησία για την απομάκρυνση Mn, Cu, Zn και Pb.

Σύμφωνα με τους Rötting et al (2006), η καυστική μαγνησία θα μπορούσε να ακινητοποιήσει ρύπους όπως Co, Cd και Ni κάτι που αποδεικνύεται με εργαστηριακές δοκιμές σε στήλες. Στην ίδια μελέτη φαίνεται ότι καταβυθίζονται Al και Fe σε pH από 8.5 έως 10, όμως λόγω της μικρής διαθεσιμότητας του συστήματος σε O_2 η απομάκρυνση του Fe θεωρείται μικρή. Μετά την εξάντληση της καυστικής μαγνησίας, τα υδροξείδια του Co, Cd και ίσως του Ni ενδέχεται να επαναδιαλυτοποιηθούν, γι' αυτό τον λόγο απαιτείται τακτικός έλεγχος του συστήματος και άμεση αντικατάσταση της μαγνησίας όταν παρατηρηθούν τα πρώτα συμπτώματα εξάντλησής της.

3.6 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 ρύπων με την μέθοδο των ΔΕΦ (Komnitsas et al, 2004). 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 ρύπων 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 θειικά 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 θειικά 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 σε ασβεστολιθικό διαπερατό φραγμό. Όταν οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 7-12 τότε τα εκχυλίσματα ήταν 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 θειικών 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 εξαιτίας 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.

Οι Santoña et al, (2006) μελέτησαν την δυνατότητα απομάκρυνσης Pb, Cd και Zn με χρήση επεξεργασμένης και μη ερυθράς ιλύος με οξύ. Η αρνητικά φορτισμένη δομή του κανκρινίτη $[\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{2.04}(\text{H}_2\text{O})_{2.66}]$ που παρουσιάζεται στην ερυθρά ιλύ εξουδετερώνεται με την

ενσωμάτωση στα «κανάλια» της δομής του με ιόντα των παραπάνω μετάλλων όπως επισημαίνεται και σε άλλη μια εργασία την ίδια περίοδο (Mon et al, 2005).

Σε ακόμα μία πρόσφατη εργασία μελετάται η απομάκρυνση Cu από ρυπασμένα νερά ποταμού με χρήση ερυθράς ιλύος, σε εύρος pH νερών από 3 έως 11 και θερμοκρασία 30°C. Η συγκέντρωση του Cu στο νερό του ποταμού μετά την επεξεργασία μειώνεται από 0.5 που ήταν αρχικά σε 0.3 mg/L, ενώ συμπεραίνεται ότι η ερυθρά ιλύς θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μετάλλων από υπόγεια και επιφανειακά νερά (Nadaroglu et al, 2010).

3.7 Σύνθετοι ΔΕΦ

Τις τελευταίες δεκαετίες οι ΔΕΦ βρίσκουν όλο και μεγαλύτερη εφαρμογή στην απορρύπανση υπογείων υδάτων, σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές όπως η άντληση και επεξεργασία. Οι σύνθετοι ΔΕΦ έχουν ως στόχο να εκμεταλλευτούν το πλεονεκτήματα κάθε ενεργού υλικού και να περιορίσουν τις όποιες δυσλειτουργίες παρουσιάζουν όταν αυτά χρησιμοποιούνται μεμονωμένα. Χαρακτηριστικό πρόσφατο παράδειγμα πιλοτικής εφαρμογής σύνθετων ΔΕΦ αποτελεί η περιοχή Aznalcóllar στην Ισπανία όπου γίνεται εκμετάλλευση μικτών θειούχων μεταλλευμάτων και το 1998 έγινε ένα μεγάλο ατύχημα με αποτέλεσμα να προκληθεί σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα με την ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών της περιοχής. Τα υλικά πλήρωσης του φραγμού ήταν ασβεστόλιθος, δύο διαφορετικά οργανικά υποστρώματα (compost φύλλων-λαχανικών και λάσπη βιολογικού) και ZVI (Gibert et al, 2011). Ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιήθηκε για να ανεβάσει το pH, να καταβυθίσει κάποια μέταλλα με την μορφή υδροξειδίων και να δημιουργήσει κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη SRBs (αντίδραση 3.20).



Τα οργανικά υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν για να δράσουν ως δότες ηλεκτρονίων (αντιδράσεις 3.18-3.19) και ο στοιχειακός σίδηρος για να δημιουργήσει πιο αναγωγικές συνθήκες για την ανάπτυξη των SRBs αλλά και μέσω της διάβρωσής του να συμβάλλει στην αναγωγή των θειϊκών.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα αλλά και οι περιορισμοί που προκύπτουν από την χρήση διαφόρων ενεργών υλικών στους ΔΕΦ.

Πίνακας 3.1.: Συνοπτικά πλεονεκτήματα και περιορισμοί διαφόρων ενεργών υλικών που χρησιμοποιούνται στους ΔΕΦ (Thiruvengkatachari et al, 2008)

Υλικό	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα/ Περιορισμοί
Fe^0 (ZVI)	<p>Το πιο σύνηθες υλικό στους ΔΕΦ. Υπάρχουν πολλές αναφορές και εργασίες ως θεωρητικό υπόβαθρο.</p> <p>Υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικές μορφές όπως: Χονδρόκοκκος, λεπτόκοκκη σκόνη, νανοσωματίδια, γαλάκτωμα που μπορεί να εγχυθεί.</p> <p>Έχει μεγάλη ικανότητα άμεσης αντίδρασης με οργανικούς και ανόργανους ρύπους.</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 ρύπους, όπως διχλωροαιθάνιο και διχλωρομεθάνιο.</p> <p>Η αύξηση του pH κατά τη διάρκεια της αντίδρασης προκαλεί καταβύθιση ορυκτών, η οποία προκαλεί μείωση της διαπερατότητας του ενεργού υλικού.</p> <p>Το παραγόμενο αέριο H_2 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>
Ενεργός άνθρακας	<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 <i>ex-situ</i> επεξεργασία αποβλήτων, αλλά πολύ περιορισμένος αριθμός εργασιών για <i>in-situ</i> επεξεργασία.</p> <p>Η απόδοση του υλικού εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία και από άλλους εξωγενείς παράγοντες.</p>
Άσβεστος ή ασβεστόλιθος	<p>Πολύ χαμηλό κόστος ως ενεργό υλικό.</p> <p>Αποτελεσματικό υλικό για την εξουδετέρωση όξινων υγρών αποβλήτων.</p> <p>Μειώνει την διαλυτότητα ορισμένων ρύπων.</p> <p>Μπορεί να συνδυαστεί με τεχνικές όπως η βιοαποκατάσταση.</p>	<p>Αργός χρόνος αντίδρασης.</p> <p>Μειωμένη ικανότητα επεξεργασίας αποβλήτων που έχουν μεγάλο λόγο τρισθενή: δισθενή σιδήρου.</p> <p>Δυσκολία στην απομάκρυνση του μαγγανίου.</p> <p>Παράγονται μεγάλες ποσότητες ιλύος.</p>

Βιο-επεξεργασία	Σχετικά φθηνή και εύκολη στην εφαρμογή της για επεξεργασία ρυπασμένων διαλυμάτων.	Ελλιπής γνώση για τους μηχανισμούς βιοδιάσπασης.
	Μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωση των ρύπων στα διαλύματα.	Συγκεκριμένοι ρύποι μπορεί να μην υπόκεινται σε βιοδιάσπαση. Στην περίπτωση 'μικτών' αποβλήτων, κάποια μπορεί να υπόκεινται σε βιοδιάσπαση σε αερόβιες συνθήκες, ενώ κάποια άλλα σε αναερόβιες.

Στον παρακάτω Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα στους ΔΕΦ, οι μηχανισμοί που συμβάλλουν στην απορρύπανση των διαλυμάτων καθώς και σχόλια για κάθε υλικό.

Πίνακας 3.2.: Συνοπτικά παραπροϊόντα/ απόβλητα που έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενεργά υλικά στους ΔΕΦ

Πληρωτικό υλικό	Ρύπος/Μηχανισμός απομάκρυνσης	Παρατηρήσεις	Επιλεγμένες Βιβλιογραφικές πηγές
Στοιχειακός σίδηρος Fe ⁰ (εμπορίου, ρινίσματα, scrap)	As / ρόφηση, (συγ)καταβύθιση Cu, Cr, Cd / οξειδοαναγωγή Al, Cd, Mn / καταβύθιση Ni, Co, Zn / ρόφηση, καταβύθιση Cr, As, Cr, Ni, Pb, Mn, Se, Co, Cu, Cd, Zn, Ni, Ca, Mg, Sr and Al / καταβύθιση As(III), As(V), Hg / το As δεσμεύεται στην σκουριά του ZVI, ενώ ο Hg δεσμεύεται σε σύνθετες φάσεις του πυρίτη.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Με την διάβρωση του ZVI, αυξάνεται το pH, μειώνεται το δυναμικό οξειδοαναγωγής, καταναλώνεται το DO και δημιουργείται Fe²⁺ με αναγωγή και καταβύθιση. ➤ Οι τιμές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής κυμάνθηκαν αντίστοιχα μεταξύ 5.5-10 και 400 έως -400mV κατά την επαφή των ρυπασμένων διαλυμάτων με τον μεταλλικό σίδηρο. ➤ Οι σημαντικότερες καταβυθιζόμενες φάσεις περιλαμβάνουν κυρίως προϊόντα οξείδωσης του σιδήρου (αιματίτη, φερριυδρίτη, γκαιτίτη) τα αντίστοιχα οξείδια και οξύ-υδροξείδια των μετάλλων. ➤ Οι χρόνοι ημιζωής των βαρέων μετάλλων κυμάνθηκαν ως εξής: As, Al (1.5-2.02h), Cr (0.22-0.35h), Pb (0.09h), Ni (1.2-7.6h), Co (1.5-2.3h) και Zn (0.4-8.15h). ➤ Κόστος μονάδας: 83-350€/t ανάλογα με το είδος του υλικού. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alowitz and Scherer, 2002 • Bower et al, 2008 • Dries et al, 2006 • Faulkner et al, 2005 • Henderson and Demond, 2013 • Herbert, 2003 • Jeen et al, 2011 • Jun et al, 2009; • Lee et al, 2003 • Lien and Wilkin, 2005 • Liu et al, 2013 • Puls et al, 1999 • Ruhl et al, 2014 • Shokes and Möller, 1999 • Su and Puls, 2001a • Su and Puls, 2001b • Sun et al, 2003 • USEPA, 1998 • Wilkin and McNeil, 2003 • Wilkin et al, 2014
Αλκαλικά υλικά Ασβεστόλιθος	OAM/Καταβύθιση (Ασβεστόλιθος)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Η τιμή του pH κατά την αρχική επαφή με το υλικό κυμαίνεται μεταξύ 9-10. ➤ Οι σημαντικότερες καταβυθιζόμενες φάσεις περιλαμβάνουν γύψο, οξείδια και οξύ-υδροξείδια των αντί- 	<ul style="list-style-type: none"> • Cortina et al, 2003 • Fryar and Schwartz, 1998 • Indraratna et al, 2014 • Komnitsas et al, 2004

Άσβεστος		στοιχών μετάλλων.	<ul style="list-style-type: none"> • Pagnanelli et al, 2009
Καυστική Μαγνησία	Co, Cd, Ni, Zn, Cu / Καταβύθιση	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Εμφανίστηκαν φαινόμενα προτιμητέας-τριχοειδούς ροής και μείωση της υδραυλικής διαπερατότητας ανάλογα με το ποσοστό άμμου που χρησιμοποιήθηκε στο ενεργό μίγμα. 	<ul style="list-style-type: none"> • Roehl et al, 2005 • Rötting et al, 2006 • Sasaki et al, 2011 • Wang and Reardon, 2001
Ανακυκλωμένο Σκυρόδεμα	Pb, Mn, Al, Fe/ Καταβύθιση	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Απαιτείται διαρκής παρακολούθηση για την πιθανή αντικατάσταση του ενεργού υλικού. ➤ Κόστος μονάδας: 25-120€/t ανάλογα με το είδος του υλικού. 	
Ιπτάμενη τέφρα	Cr, Cu, Ni, Zn/ Ρόφηση, Καταβύθιση	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Η τιμή του pH κατά την αρχική επαφή με το ενεργό υλικό κυμαίνεται μεταξύ 7.9-11.8. ➤ Χαρακτηριστικά η μέγιστη απομάκρυνση των Cr, Cu, Cd, Ni και Zn επιτυγχάνεται όταν η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 2-3, 6-8, 7-7.4, 7.5-8 και 7-7.5 αντίστοιχα. ➤ Η εκλεκτικότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων ακολουθεί την εξής σειρά: Cu>Ni>Zn>Cd ≥Cr. ➤ Η μελέτη απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε σε πειράματα ασυνεχών δοκιμών (batch tests). 	<ul style="list-style-type: none"> • Apak et al, 1998 • Héquet et al, 2001 • Ricou et al, 1998 • Rio et al, 2002 • Vermaak et al, 2006 • Zoumis et al, 2000 • Μπάρτζας, 2007
Ζεόλιθο0.1	Pd, Cd, Cu, Cr / Ρόφηση, Ιοντοανταλλαγή	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Η εκλεκτικότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων ακολουθεί την εξής σειρά: Pd>Cr>Cu. ➤ Η δέσμευση των ρύπων γίνεται στους «διαύλους» των ζεόλιθων. 	<ul style="list-style-type: none"> • Du et al, 2012 • Inglezakis et al, 2003 • Kim et al, 2013 • Lv et al, 2014 • Park et al, 2002 • Perego et al, 2013 • Roehl et al, 2005
Ζεόλιθοι από ιπτάμενη τέφρα	Ni, Cu, As / Ρόφηση, Ιοντοανταλλαγή		
Επεξεργασμένοι			

Ζεόλιθοι			<ul style="list-style-type: none"> • Ruggieri et al, 2008 • Vignola et al, 2011a and 2011b • Wingenfelder et al, 2005 • Xenidis et al, 2010 • Zhang et al, 2012
Ερυθρά ιλύς	As, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni, Cd, / Ρόφηση, Καταβύθιση	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ρόφηση των κατιόντων στα «κανάλια» του αρνητικά φορτισμένου κανκρινίτη ($\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$). ➤ Η τιμή του pH κατά την αρχική επαφή με το υλικό κυμαίνεται μεταξύ 8.4-12.9. ➤ Η εκλεκτικότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων ακολουθεί την εξής σειρά: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pd} \geq \text{Cr} \approx \text{Cd}$ ➤ Η μελέτη απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε σε πειράματα ασυνεχών δοκιμών και σε στήλες (για Pd και Cr). 	<ul style="list-style-type: none"> • Apak et al, 1998 • Brunori et al, 2005 • Gupta and Sharma, 2002 • Gupta et al, 1999 • Lopez et al, 1998 • Santona et al, 2006 • Wendling et al, 2012 • Zoumis et al, 2000 • Μπάρτζας, 2007
Οργανικά αγροτικά παραπροϊόντα (πριονίδι, κοπριά βοοειδών, βιολογική λάσπη, φύλλα δένδρων, άλλο βιολογικό υλικό)	Ni, Zn, Mn, Pb, Cd, Cu / Ρόφηση Cd/Καταβύθιση OAM/Βιολογική ρόφηση	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Δεν έχει εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα μόνο με οργανικό υλικό για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων αν και είναι πολύ φθηνά υλικά. ➤ Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ένα ευρύ φάσμα βαρέων μετάλλων Pb, Ni, Cu, Cd, Zn. ➤ Οι τιμές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής κυμάνθηκαν αντίστοιχα μεταξύ 6-7 και 160 έως -70mV κατά την επαφή των ρυπασμένων διαλυμάτων με τα οργανικά απόβλητα. ➤ Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων εξαρτάται κυρίως από την αρχική συγκέντρωση των θεϊκών ιόντων. 	<ul style="list-style-type: none"> • Amos and Younger, 2003 • Chang et al, 2000 • Folch et al, 2013 • Gibert et al, 2004 • Gibert et al, 2011 • Han et al, 2009 • Hasan et al, 2000 • Jung et al, 1997 • Liu et al, 2013 • Logan et al, 2005 • Pagnanelli et al, 2009

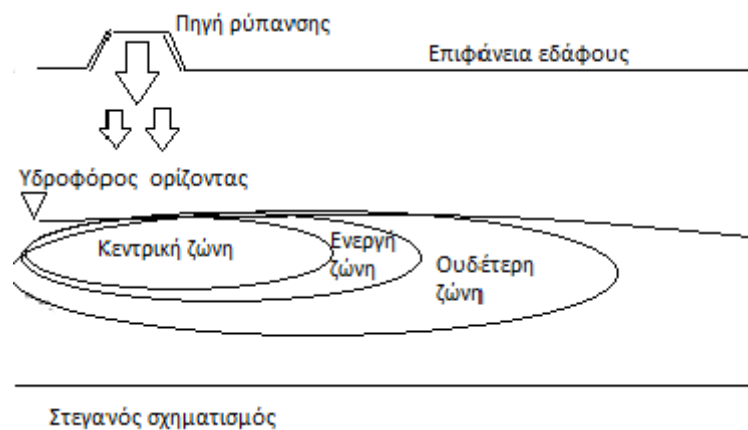
		<p>ντων και την ανάπτυξη μικροβιακής δράσης από τα αρχικά στάδια των πειραμάτων.</p> <p>➤ Οι σημαντικότερες καταβυθιζόμενες φάσεις περιλαμβάνουν κυρίως ενώσεις του θείου (θειούχος σίδηρος και γύψος).</p> <p>➤ Η βιορόφηση των βαρέων μετάλλων γίνεται στην δομή της κυτταρίνης σε pH από 4-6.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sahu et al, 2009a&b • Sasaki et al, 2011 • Sud et al, 2008 • Tabakci et al, 2007 • Waybrant et al, 1998
Ενεργοποιημένος άνθρακας από διάφορα φυτικά παραπροϊόντα	Cr, Cd και άλλα βαρέα μέταλλα/ Ρόφηση	<p>➤ Ρόφηση στην μεγάλη ειδική επιφάνεια (~1000 m²/g).</p> <p>➤ Δυνατότητα ανάκτησης του υλικού.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Di Nardo et al, 2010 • Di Natale et al, 2008 • Fine et al, 2005 • Guo and Blowes 2009 • Han et al, 2000 • Huttenloch et al, 2001 • Thiruvengkatachari et al, 2008
Σύνθετοι ΔΕΦ Ασβεστόλιθος + Οργανικό υλικό + στοιχειακός σίδηρος	ΟΑΜ και βαρέα μέταλλα/ Ρόφηση, καταβύθιση	<p>➤ Το pH σταθεροποιείται σε ουδέτερες τιμές.</p> <p>➤ Απομάκρυνση Al, Zn, Cu, >96%, >95% και >98%, αντίστοιχα.</p> <p>➤ Ελλιπής κατανόηση των βιοχημικών διεργασιών.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Gibert et al, 2011 • Jeen et al, 2013 • Jeen et al, 2014 • Ludwig et al, 2009 • Pagnanelli et al, 2009 • Sasaki et al, 2011 • Waybrant et al, 2002

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4. Διεργασίες Μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος

4.1 Γενικά

Όταν οι ρύποι διαφύγουν από ένα χώρο διάθεσης αποβλήτων, μια δεξαμενή αποθήκευσης ή άλλο χώρο εγκιβωτισμού (Σχήμα 4.1) κινούνται διαμέσου της μερικώς κορεσμένης ζώνης (vadose zone). Ένα μέρος των ρύπων συγκρατείται στην επιφάνεια των εδαφικών κόκκων είτε λόγω γεωχημικής εισρόφησης (δέσμευσης) είτε λόγω μηχανικής συγκράτησης μέσω τριχοειδών δυνάμεων, και το υπόλοιπο τελικώς φτάνει στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα (Καββαδάς, 2000).



Σχήμα 4.1: Κίνηση ρύπων εντός του εδάφους

Οι διαλυμένοι στο νερό ρύποι που φτάνουν στον υδροφόρο ορίζοντα παρασύρονται από το υπόγειο νερό κατά την κίνησή του (που καθορίζεται από την υδραυλική κλίση) και μεταφέρονται (μετάγονται) προς τα κατάντη παρακολουθώντας ουσιαστικά την κίνηση του υπόγειου νερού. Κατά την κίνησή τους οι ρύποι υπόκεινται σε ποικίλες μηχανικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που έχουν ως αποτέλεσμα την επέκταση της ρύπανσης, την αραίωση των ρύπων και την βαθμιαία υποβάθμιση (εξασθένιση) του ρυπαντικού φορτίου. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές αρχές και η μαθηματική προσομοίωση της μεταφοράς των ρύπων στα εδάφη και τους υδροφορείς (contaminant transport theory).

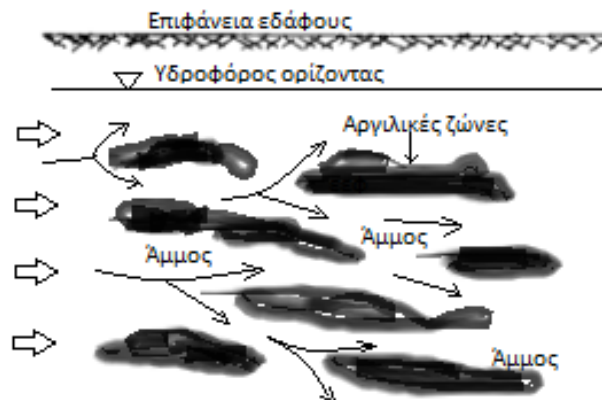
4.2 Φυσικοί μηχανισμοί μεταφοράς ρύπων

Στην παρούσα ενότητα εξετάζονται οι μηχανισμοί μεταφοράς των ρύπων σε κορεσμένα και μερικώς κορεσμένα εδαφικά υλικά. Η ανάπτυξη του θέματος περιορίζεται σε ρύπους που μπορούν να αναμειχθούν με το υπόγειο νερό, δηλαδή εξαιρούνται οι περιπτώσεις ρύπανσης με επιπλέοντες ρύπους (όπως π.χ. τα πετρελαιοειδή) των οποίων οι μηχανισμοί μεταφοράς διαφέρουν, καθώς και οι μηχανισμοί μεταφοράς των ρύπων εντός της μερικώς κορεσμένης ζώνης του εδάφους.

Οι ρύποι μεταφέρονται είτε σε διάλυση είτε σε αιώρηση εντός του νερού των εδαφικών πόρων μέσω των ακόλουθων τριών μηχανισμών (Gavrilescu M. 2014):

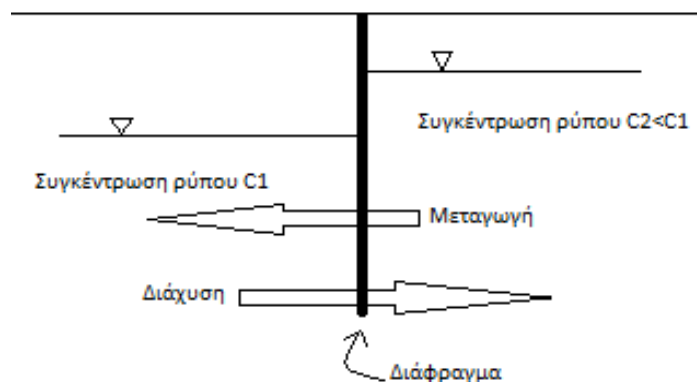
- I. Μεταγωγή (advection) ή υδραυλική μεταφορά, κατά την οποία ο ρύπος παρασύρεται από το υπόγειο νερό κατά την κίνησή του διαμέσου των πόρων λόγω υδραυλικής κλίσης (δηλαδή από περιοχές υψηλής ενέργειας προς περιοχές χαμηλής ενέργειας). Κατά τη μεταγωγή η συγκέντρωση του ρύπου σε μια συγκεκριμένη θέση γενικώς μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου, καθώς από τη θέση αυτή διέρχονται συνεχώς νέα μόρια νερού στα οποία η συγκέντρωση του ρύπου γενικώς διαφέρει. Αντίθετα, κατά τη μεταγωγή η συγκέντρωση του ρύπου σε κάποιον συγκεκριμένο όγκο νερού δεν μεταβάλλεται καθώς ο όγκος αυτός μετακινείται παρακολουθώντας τη ροή, λόγω της αρχής διατήρησης της μάζας του ρύπου εντός του όγκου. Τέλος, αν δεν υπάρχει ροή του υπογείου νερού (δηλαδή αν η υδραυλική κλίση είναι μηδενική), η μεταγωγή δεν προκαλεί μεταφορά του ρύπου από θέση σε θέση.
- II. Διάχυση ή μοριακή διάχυση (molecular diffusion), κατά την οποία ο ρύπος διαχέεται εντός του υπογείου νερού λόγω διαφοράς συγκέντρωσης από θέση σε θέση. Συγκεκριμένα, η κίνηση του ρύπου γίνεται από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης, έως ότου τελικά οι συγκεντρώσεις εξισωθούν παντού (κατά το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα). Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, η διάχυση του ρύπου δεν εξαρτάται από την κίνηση του νερού, και συνεπώς διάχυση συμβαίνει ακόμη και στην περίπτωση που το νερό των πόρων ηρεμεί.
- III. Διασπορά ή μηχανική διασπορά (mechanical dispersion), κατά την οποία η κίνηση του ρύπου οφείλεται στην παρουσία αλληλοσυνδεμένων πόρων του εδαφικού σκελετού με τυχαίες διευθύνσεις και σχήματα. Έτσι στη μικροκλίμακα των εδαφικών πόρων, η ταχύτητα κίνησης του νερού εντός των πόρων μεταβάλλεται ακανόνιστα με αποτέλεσμα να αποκλίνει σημαντικά από τη μέση (μακροσκοπική) ταχύτητα της υπόγειας ροής (Σχήμα 4.2). Αυτό έχει ως συνέπεια ο ρύπος που παρασύρεται από το νερό να διασπείρεται τόσο κατά μήκος όσο και εγκάρσια προς τη μέση διεύθυνση της κίνησης του υπογείου νερού.

Επειδή το αποτέλεσμα της διάχυσης και της διασποράς είναι το ίδιο μακροσκοπικά (δηλαδή στην κλίμακα του πεδίου ροής), στη μαθηματική ανάλυση της μεταφοράς των ρύπων τα δύο αυτά φαινόμενα αντιμετωπίζονται από κοινού. Για το συνδυασμένο μηχανισμό της διάχυσης και της διασποράς χρησιμοποιείται ο όρος υδροδυναμική διασπορά (hydrodynamic dispersion). Πρέπει όμως να τονιστεί ότι ενώ η διάχυση είναι μοριακό φαινόμενο, η διασπορά πρόκειται ουσιαστικά για μεταγωγή σε μεγαλύτερη κλίμακα, δηλαδή στην κλίμακα των εδαφικών πόρων.



Σχήμα 4.2: Μηχανική διασπορά της ρύπανσης κατά την κίνηση του υπογείου νερού διαμέσου των εδαφικών πόρων

Συνήθως, οι παραπάνω μηχανισμοί δρουν ταυτόχρονα και βέβαια μπορούν να δράσουν και ανταγωνιστικά. Το Σχήμα 4.3 παρουσιάζει μια τέτοια περίπτωση κατά την οποία ο μηχανισμός της μεταγωγής προκαλεί κίνηση του ρύπου από δεξιά προς τα αριστερά (δηλαδή από την περιοχή υψηλού υδραυλικού φορτίου προς την περιοχή χαμηλότερου υδραυλικού φορτίου), ενώ η μοριακή διάχυση προκαλεί κίνηση του ρύπου από αριστερά προς τα δεξιά (δηλαδή από την περιοχή υψηλής συγκέντρωσης του ρύπου προς την περιοχή χαμηλότερης συγκέντρωσης).



Σχήμα 4.3: Ανταγωνιστική δράση των μηχανισμών μεταγωγής και διάχυσης ρύπων στο υπόγειο νερό

Εκτός από τους παραπάνω φυσικούς μηχανισμούς που διέπουν τη μεταφορά των ρύπων σε πορώδη υλικά, η μεταφερόμενη μάζα των ρύπων επηρεάζεται και από άλλες μη-μηχανικές διεργασίες, που έχουν ως αποτέλεσμα τη βαθμιαία μείωση (υποβάθμιση) του ρυπαντικού φορτίου. Οι διεργασίες αυτές συνοπτικά είναι οι εξής (Incropera and De witt, 2002):

- I. Βιολογικές και βιοχημικές διεργασίες, όπως η αποσύνθεση των οργανικών ρύπων και η αποδόμηση ποικίλων ρύπων μέσω μικρο-οργανισμών (αερόβιων αλλά και αναερόβιων).
- II. Χημικές διεργασίες, όπως η εισρόφηση ρύπων στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών που αποτελούν τους εδαφικούς κόκκους, η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ ρύπων και εδαφικών κόκκων και η καθίζηση, οξείδωση και αναγωγή ρύπων ανάλογα με τις υδρογεωχημικές συνθήκες του υπογείου νερού και των εδαφικών σχηματισμών.
- III. Πυρηνικές διεργασίες, όπως η βαθμιαία διάσπαση των ραδιενεργών ισοτόπων με την πάροδο του χρόνου.

4.3 Προσομοίωση της μεταφοράς ρύπων

4.3.1 Μεταφορά ρύπων λόγω μεταγωγής

Κατά τη μεταγωγή ο ρύπος ακολουθεί την κίνηση του υπογείου νερού, η οποία διέπεται από την υδραυλική κλίση μέσω του νόμου του Darcy:

$$v = k \cdot (-\nabla h) \quad (4.1\alpha)$$

όπου v είναι η φαινόμενη ταχύτητα του υπογείου νερού (δηλαδή η παροχή ανά μονάδα εδαφικής επιφάνειας) η οποία συχνά αναφέρεται και ως ταχύτητα Darcy (m/s), k είναι η υδραυλική αγωγιμότητα (m/s), και ∇h είναι η κλίση της συνάρτησης του υδραυλικού φορτίου (h). Στην περίπτωση της υπόγειας ροής το υδραυλικό φορτίο ορίζεται από τη σχέση:

$$h \equiv z + p/\gamma \quad (4.1\beta)$$

όπου (z) είναι το υψόμετρο της θέσης στην οποία υπολογίζεται το υδραυλικό φορτίο, (p) είναι η πίεση και (γ) είναι το ειδικό βάρος του υπογείου νερού (kg/m^3). Η υδραυλική αγωγιμότητα εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά του εδαφικού σχηματισμού όσο και από τις ιδιότητες του ρευστού. Συχνά οι δύο αυτές επιρροές διαχωρίζονται ως εξής:

$$k \equiv (\gamma/\mu) K \quad (4.2)$$

όπου, πλέον, η πραγματική διαπερατότητα K (m^2) εξαρτάται μόνον από τα χαρακτηριστικά του εδαφικού σχηματισμού, και οι ιδιότητες του ρευστού των πόρων υπεισέρχονται μέσω του ειδικού βάρους (γ) (kN/m^3) και του ιξώδους (μ) ($kN \cdot s/m^2$).

Ο προσδιορισμός της κίνησης του υπογείου νερού, δηλαδή της φαινόμενης ταχύτητας που είναι συνάρτηση της θέσης και του χρόνου, συνήθως γίνεται με αναλυτικά προσομοιώματα, τα οποία διέπονται από την αρχή διατήρησης της μάζας του υπογείου νερού κατά την κίνησή του διαμέσου του πορώδους εδαφικού υλικού (Bird et al, 2002). Η εφαρμογή της αρχής διατήρησης της μάζας του υπόγειου νερού καταλήγει στην εξίσωση :

$$\nabla (T \cdot \nabla) = S (\partial h / \partial t) - w \quad (4.3)$$

όπου $T \equiv k \cdot H$ είναι η διαβιβαστικότητα του υδροφορέα, (H) είναι το πάχος του υδροφορέα στην κατακόρυφη διεύθυνση σε κάθε θέση, (S) είναι ο συντελεστής εναποθήκευσης (που εκφράζει τη δυνατότητα του υδροφορέα να αποδίδει νερό όταν μεταβάλλεται η πίεσή του) και (w) είναι μια (γνωστή) συνάρτηση τροφοδοσίας του υπό μελέτη υδροφορέα (π.χ. η κατεισδύουσα βροχόπτωση, κάποιες απώλειες του υπό μελέτη υδροφορέα λόγω αντλήσεων ή λόγω διαφυγών προς βαθύτερες στάθμες, κλπ.). Η διαφορική εξίσωση (4.3) μπορεί να επιλυθεί ως προς το υδραυλικό φορτίο και στη συνέχεια η φαινόμενη ταχύτητα κίνησης του υπογείου νερού μπορεί να προσδιορισθεί μέσω της εξίσωσης (4.1α). Σημειώνεται ότι η επίλυση της εξίσωσης (4.3), που καταλήγει στον προσδιορισμό της ταχύτητας, γίνεται ανεξάρτητα από τη παρουσία ή μη ρύπων στο υπόγειο νερό. Η προσομοίωση της μεταφοράς των ρύπων στο υπόγειο νερό (η οποία προφανώς επηρεάζεται και από την κίνηση του υπόγειου νερού) γίνεται μέσω της αρχής διατήρησης της μάζας των ρύπων που παρουσιάζεται παρακάτω.

Η μάζα του ρύπου που παρακολουθεί την κίνηση του υπόγειου νερού λόγω μεταγωγής υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Dm' = c v n dS \quad (4.4)$$

όπου Dm' είναι η μάζα του ρύπου που διέρχεται ανά μονάδα χρόνου διαμέσου μιας στοιχειώδους επιφάνειας dS (με κάθετο διάνυσμα κατεύθυνσης n) και c είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε κάθε θέση (που εκφράζεται ως η μάζα του ρύπου ανά μονάδα όγκου του νερού των πόρων). Σημειώνεται ότι, στην σχέση (4.4), η ποσότητα ($v n dS$) εκφράζει τον όγκο του νερού των πόρων που διέρχεται διαμέσου της στοιχειώδους επιφάνειας (dS) ανά μονάδα χρόνου.

4.3.2 Μεταφορά ρύπων λόγω διάχυσης-διασποράς

Η μεταφορά ρύπων λόγω διάχυσης και διασποράς συνήθως περιγράφεται με ενιαίο τρόπο, μέσω του νόμου του Fick, ο οποίος εκφράζει ότι η μάζα dm'' του ρύπου που διέρχεται (λόγω διάχυσης και διασποράς) ανά μονάδα χρόνου διαμέσου μιας στοιχειώδους επιφάνειας dS (με διάχυση κατεύθυνσης n) είναι ανάλογη της κλίσης της συγκέντρωσης του ρύπου (∇c), δηλαδή:

$$dm'' = (-\nabla c) n(D_2 + D_3) \cdot n dS \quad (4.5)$$

όπου n είναι το ενεργό πορώδες του εδάφους, D_2 είναι ο συντελεστής διάχυσης και D_3 ο συντελεστής διασποράς (m^2/sec). Επειδή όπως προαναφέρθηκε οι μηχανισμοί της διάχυσης και της διασποράς μοιάζουν ως προς το πως επηρεάζουν την μεταφορά των ρύπων, συχνά στην παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται ένας ενιαίος συντελεστής, ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς $D \equiv D_2 + D_3$. Η τιμή του συντελεστή διάχυσης εξαρτάται από το είδος και την κατάσταση των ρύπων (π.χ. αν αιωρούνται ή αν είναι διαλυμένοι στο υπόγειο νερό). Η τιμή του συντελεστή διασποράς εξαρτάται από την τάξη μεγέθους της ταχύτητας κίνησης του υπόγειου νερού. Η σχετική σημασία των ανωτέρω τριών μηχανισμών στη μεταφορά ρύπων μέσω του υπόγειου νερού εξαρτάται από την ταχύτητα μεταγωγής (v) δηλαδή ουσιαστικά από την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους και το μέγεθος της υδραυλικής κλίσης εντός του υδροφορέα. Σύμφωνα με αναλυτικές διερευνήσεις της υπόγειας ροής διαμέσου αργιλικών σχηματισμών προέκυψαν τα συμπεράσματα του Πίνακα 4.1 που ακολουθεί.

Ο πίνακας αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απλοποίηση της ανάλυσης προβλημάτων μεταφοράς ρύπων με απαλοιφή των όρων που έχουν μικρή επιρροή στο αποτέλεσμα (δηλαδή των όρων μεταγωγής v , διάχυσης D_2 ή διασποράς D_3 κατά περίπτωση).

Στον πίνακα παρακάτω μεγάλωσα το ύψος γραμμής 0.3''

Πίνακας 4.1: Σχετική σημασία μηχανισμών μεταφοράς ρύπων στο νερό (τυπικές τιμές, Καββαδάς, 2000)

Ταχύτητα μεταγωγής (m/έτος)	Σχετική σημασία μηχανισμών μεταφοράς ρύπων στο υπόγειο νερό
$v < 0.0001$	Μόνον διάχυση
$0.0001 < v < 0.02$	Διάχυση και μεταγωγή
$0.02 < v < 0.1$	Μόνον μεταγωγή
$v > 0.1$	Μεταγωγή και διασπορά

4.3.3 Αρχή διατήρησης της μάζας του ρύπου

Με βάση τις εξισώσεις (4.4) και (4.5), η συνολική μάζα του ρύπου που διέρχεται ανά μονάδα χρόνου διαμέσου μιας στοιχειώδους επιφάνειας λόγω συνδυασμένης μεταγωγής, διάχυσης και διασποράς δίνεται από τη σχέση:

$$dm = [cv - (\nabla c) \cdot nD] \cdot n dS \quad (4.6)$$

Οι παραπάνω θεωρήσεις, που αφορούν τη μαθηματική περιγραφή της μεταφοράς ρύπων σε κορεσμένα εδάφη, μπορούν να γενικευθούν και για την ανάλυση της μεταφοράς ρύπων στη μερικός κορεσμένη ζώνη (δηλαδή πάνω από τη στάθμη του υπογείου ορίζοντα) με κατάλληλη τροποποίηση (δηλαδή μείωση) του συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς (D) και της ταχύτητας Darcy (v), των οποίων οι τιμές στην περίπτωση αυτή θα εξαρτώνται και από το βαθμό κορεσμού σε κάθε θέση.

Όσον αφορά τις διεργασίες υποβάθμισης του ρυπαντικού φορτίου, έστω (f) η όποια (γνωστή) συνάρτηση απομείωσης της μάζας του ρύπου ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου του εδάφους λόγω φυσικών, χημικών, γεωχημικών και βιολογικών διεργασιών και (g) η αντίστοιχη απομείωση της μάζας του ρύπου λόγω πυρηνικής διάσπασης. Η μάζα του ρύπου ανά μονάδα όγκου του εδάφους είναι:

$$m = n c \quad (4.7)$$

όπου n είναι το ενεργό πορώδες (δηλαδή το ποσοστό του όγκου του εδάφους διαμέσου του οποίου κινείται το υπόγειο νερό). Ο ρυθμός των πυρηνικών διασπάσεων συνήθως θεωρείται ότι είναι εκθετικός. Προκύπτει λοιπόν ότι, ο ρυθμός απομείωσης της μάζας του ρύπου ανά μονάδα όγκου του εδάφους είναι:

$$-dm = f + g = f + \lambda m = f + \lambda n c \quad (4.8)$$

όπου λ είναι ένας συντελεστής πυρηνικών διασπάσεων (sec^{-1}). Η εισρόφηση εκφράζεται μέσω του συντελεστή υστερήσεως ή επιβράδυνσης, όπως θα αναφερθεί εκτενώς στην συνέχεια, ($R_d > 1$) ο οποίος απομειώνει τις τιμές του συντελεστή διάχυσης-διασποράς (ή υδροδυναμικής διασποράς) και της ταχύτητας στην εξίσωση (4.6) και δίνει την αντίστοιχη σχέση:

$$dm = (1/R_d)(c v - (\nabla c) \cdot n d) n dS$$

Αυτό συμβαίνει επειδή το αποτέλεσμα των μηχανισμών αυτών είναι η καθυστέρηση της προώθησης του μετώπου της ρύπανσης, καθώς μέρος του διαλυμένου ρύπου μεταφέρεται στη στε-

ρεά φάση του εδάφους και δεν παρακολουθεί την κίνηση του υπογείου νερού. Οι τιμές του συντελεστή υστερήσεως για τις διάφορες περιπτώσεις αντιδράσεων των ρύπων περιγράφονται αναλυτικά από τους Goode & Konikow, 1989. Για την περίπτωση γραμμικής εισρόφησης, ο συντελεστής υστερήσεως δίνεται από τη σχέση:

$$Rd = 1 + (\rho_d Kp/n)$$

όπου, ρ_d είναι η (ξηρή) πυκνότητα του εδάφους.

Ο συντελεστής διάχυσης (D_2) ρύπων στο νερό είναι της τάξης του $D_2 = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$. Στην περίπτωση διάχυσης ρύπων εντός του κορεσμένου εδάφους, ο συντελεστής υστερήσεως (Rd) είναι της τάξης του: $Rd = 10 \div 100$.

Ο συντελεστής διασποράς (D_3) εξαρτάται από την ταχύτητα του υπόγειου νερού. Για μονοδιάστατη ροή ($v_y=v_z=0$), οι τρεις συντελεστές διασποράς προσδιορίζονται από τις σχέσεις $D_{3x} = \alpha_L (V_x/n) = \alpha_L V_x$ και $D_{3y}=D_{3z} = \alpha_T (V_x/n) = \alpha_T V_x$

όπου α_L είναι ο συντελεστής της διαμήκου μηχανικής διασποράς (longitudinal dispersivity) και α_T είναι ο συντελεστής της εγκάρσιας μηχανικής διασποράς (transverse dispersivity). Εργαστηριακά πειράματα σε άμμους έδειξαν πως ο συντελεστής α_T κυμαίνεται μεταξύ του $1/20$ έως $1/5$ του συντελεστή α_L . Ο συντελεστής α_L εξαρτάται από την κλίμακα του πεδίου ροής (μεγαλώνει όσο μεγαλώνει το μήκος του πεδίου ροής).

Με βάση όσα προαναφέρθηκαν, η προσομοίωση της κίνησης των ρύπων στο έδαφος και το υπόγειο νερό γίνεται με τη διατύπωση της μαθηματικής σχέσης που εκφράζει τη διατήρηση της μάζας του ρύπου κατά την κίνησή του διαμέσου του εδάφους. Θεωρείται ένας σταθερός όγκος εδάφους (V), που περιβάλλεται από την κλειστή επιφάνεια (S), και παρακολουθείται η μάζα του ρύπου εντός του όγκου αυτού. Η διατήρηση της μάζας του ρύπου απαιτεί όπως η συνολική μείωση της μάζας του ρύπου εντός του όγκου (V) ισούται με το άθροισμα:

- I. της μάζας του ρύπου που εξέρχεται του όγκου (V) διαμέσου της επιφάνειάς του (S),
- II. της μείωσης της μάζας του ρύπου εντός του όγκου (V) λόγω των διαδικασιών υποβάθμισης που εξετάσθηκαν πριν και
- III. της μείωσης της μάζας του ρύπου εντός του όγκου (V) λόγω αφαίρεσης ρύπου με μεθόδους τεχνητής απορρύπανσης (π.χ. με άντληση).

Σύμφωνα με τα παραπάνω:

(α) Η συνολική μείωση της μάζας του ρύπου εντός του όγκου (V) ανά μονάδα χρόνου είναι (με χρήση της εξίσωσης 4.7):

$$A \equiv - \frac{\partial}{\partial t} \int_V dm = - \int_V \frac{\partial(nc)}{\partial t} dV \quad (4.9\alpha)$$

(β) Η μάζα του ρύπου που εξέρχεται του όγκου (V) διαμέσου της επιφάνειάς του ανά μονάδα χρόνου είναι (με χρήση της εξίσωσης 4.6):

$$B \equiv \int_S dm = \int_S \frac{1}{R_d} [c v - (\nabla c) \cdot nD] n dS$$

και με χρήση του θεωρήματος Green για τη μετατροπή του επιφανειακού ολοκληρώματος σε ολοκλήρωμα όγκου:

$$B = \int_V \nabla \cdot \left[\frac{1}{R_d} c v - \frac{1}{R_d} (\nabla c) \cdot nD \right] dV \quad (4.9\beta)$$

(γ) Η μείωση της μάζας του ρύπου εντός του όγκου (V) λόγω των διαδικασιών υποβάθμισης ανά μονάδα χρόνου είναι (με χρήση της εξίσωσης 4.8):

$$\Gamma \equiv \int_V (-d\dot{m}) = \int_V f dV + \int_V \lambda n c dV \quad (4.9\gamma)$$

(δ) Τέλος, η μείωση της μάζας του ρύπου εντός του όγκου (V) ανά μονάδα χρόνου, λόγω αφαίρεσης ρύπου με μεθόδους τεχνητής απορρύπανσης (π.χ. άντληση), είναι:

$$\Delta = \int_V c q dV \quad (4.9\delta)$$

όπου q είναι η ειδική παροχή της άντλησης (όγκος αντλούμενου νερού ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου του εδάφους). Με τήρηση των σχέσεων (4.9), η αρχή διατήρησης της μάζας του ρύπου δίνει ότι $A = B + \Gamma + \Delta$, δηλαδή:

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\frac{1}{R_d} (\nabla c) \cdot nD \right] - \nabla \cdot \left(\frac{1}{R_d} c v \right) - f - \lambda n c - c q \quad (4.10\alpha)$$

Στην περίπτωση ισότροπης συμπεριφοράς του ρύπου σε διάχυση και διασπορά (δηλαδή αν το D είναι ισότροπο και έχει μέγεθος D), η σχέση 4.10α σχέση δίνει:

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{nD}{R_d} (\nabla^2 c) - \nabla \cdot \left(\frac{c}{R_d} v \right) - f - \lambda n c - c q \quad (4.10\beta)$$

Στη γενική περίπτωση όπου η συγκέντρωση (c) εξαρτάται από τη θέση (x, y, z) και το χρόνο (t), η προηγούμενη διαφορική εξίσωση ως προς c μπορεί να επιλυθεί αριθμητικά με τη μέθοδο των Πεπερασμένων Διαφορών ή των Πεπερασμένων Στοιχείων. Σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις γεωμετρίας και οριακών συνθηκών, η διαφορική εξίσωση απλοποιείται αρκετά και μπορεί να επιλυθεί και αναλυτικά. Μερικές από τις περιπτώσεις αυτές εξετάζονται παρακάτω.

4.4 Μονοδιάστατη κίνηση ρύπων στο έδαφος

Κατά τη μονοδιάστατη κίνηση ρύπου (μόνον κατά τον άξονα x) και με την πρόσθετη παραδοχή ότι η φαινόμενη ταχύτητα (v) του υπογείου νερού είναι πρακτικώς σταθερή κατά μήκος του άξονα x , η σχέση (4.10) γράφεται:

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{nD}{R_d} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{v}{R_d} \frac{\partial c}{\partial x} - (\lambda n + q)c - f \quad (4.11)$$

και μπορεί να επιλυθεί και αναλυτικά σε αρκετές περιπτώσεις.

4.5 Εξέλιξη του ρυπαντικού φορτίου μετά την αναίρεση του αιτίου της ρύπανσης

Η αναίρεση του αιτίου που έχει προκαλέσει τη ρύπανση είναι μια από τις συνήθεις και προφανείς επιδιώξεις στις περιπτώσεις που διαπιστώνεται αυξημένο ρυπαντικό φορτίο στο σημείο εκμετάλλευσης υδροφορέων (δηλαδή στη θέση υδροληψίας). Εκ πρώτης όψεως μάλιστα φαίνεται ότι η συγκεκριμένη μέθοδος απορρύπανσης θα είναι και ιδιαίτερα αποτελεσματική αφού “λύνει το πρόβλημα στη ρίζα του”.

Παρόλα αυτά ταύτα, οι αναλύσεις που ακολουθούν αποδεικνύουν ότι ακόμη και η πλήρης και άμεση αναίρεση του αιτίου της ρύπανσης δεν έχει άμεση επιρροή στο περιορισμό του ρυπαντικού φορτίου στο σημείο εκμετάλλευσης και μάλιστα ότι το ρυπαντικό φορτίο στο σημείο εκμετάλλευσης συνεχίζει να αυξάνει επί μεγάλο χρονικό διάστημα μετά την αναίρεση του αιτίου της ρύπανσης. Η σημαντική αυτή υστέρηση οφείλεται στη μικρή ταχύτητα μεταφοράς του ρυπαντικού φορτίου διαμέσου του εδάφους και συνεπώς στο μεγάλο χρόνο που απαιτείται για την απόκριση του συστήματος: πηγή ρύπανσης-μέσο μεταφοράς ρύπου (έδαφος)-θέση διαπίστωσης της ρύπανσης, στις μεταβολές του ρυπαντικού φορτίου που επιβάλλονται στην πηγή της ρύπανσης.

4.6 Αβιοτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος

Βασικές αβιοτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος και επηρεάζουν τη μεταφορά των ρύπων, προκαλώντας αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών και του στατικού εδαφικού υλικού ή αλλάζοντας τη μορφή των υφιστάμενων ρύπων είναι (Γιδαράκος, 2005):

- Η ρόφηση
- Η εξάτμιση
- Η ιονανταλλαγή
- Η υδρόλυση
- Η καθίζηση και η διάλυση
- Η αλληλεπίδραση των ρύπων (cosolvation)
- Η οξειδοαναγωγή

4.6.1 Ρόφηση

Η ρόφηση ενός ρύπου, από υγρά βιομηχανικά απόβλητα όπως και από άλλα υγρά απόβλητα και υπόγεια νερά, είναι μια από τις σημαντικότερες διεργασίες που συμβάλλουν 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 ρύπου και του στερεού και περιγράφεται με τις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και τη γραμμική με βάση πειραματικά κινητικά δεδομένα (Sineva A., 2014).

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

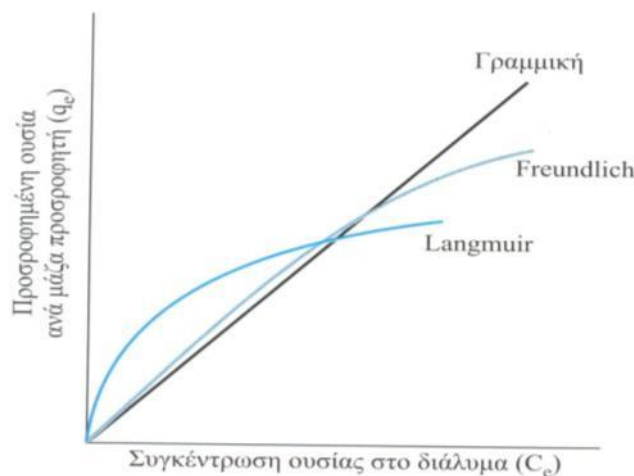
Οι αντιδράσεις ρόφησης συνήθως λαμβάνουν χώρα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, στην περίπτωση όμως που ο ρύπος εισέρχεται μέσω υπαρχόντων διακένων εντός του στερεού σωματιδίου, η αντίδραση είναι αργή.

Ως μέσα ρόφησης σε βιομηχανικές εφαρμογές επεξεργασίας αποβλήτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως αναφέρθηκε εκτενώς στο 2^ο και 3^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 ρύπου, όπως επίσης τα χαρακτηριστικά του ενεργού υλικού και το pH του διαλύματος.

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

Η πολικότητα ενός ρύπου 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 (Sineva A., 2014).



Σχήμα 4.4: Γραμμική ισόθερμη και ισόθερμες Langmuir και Freundlich (Γιδαράκος, 2005)

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 περισσοτέρων ρύπων.

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

Ισόθερμη Langmuir: χρησιμοποιείται ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα του ρύπου που μπορεί να απομακρυνθεί από υγρά απόβλητα. Η ρόφηση δεν αναμένεται συνήθως να απομακρύνει όλη την ποσότητα του ρύπου. Σε κάποια χρονική στιγμή της διεργασίας, όταν μια συγκεκριμένη ποσότητα του ρύπου 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 ρύπου σε ένα διάλυμα, γίνονται πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις ενεργού υλικού και προσδιορίζεται τόσο η αρχική όσο και η συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου. Με βάση την εξίσωση που προκύπτει μπορεί να προσδιοριστεί η απαιτούμενη συγκέντρωση του ενεργού υλικού, ώστε η συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου να είναι η επιθυμητή και σύμφωνα με τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης αποβλήτων (Hanan et al, 2010).

Η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{Y}{M} = \frac{abC_e}{1 + aC_e} \quad (4.12)$$

όπου

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

M: συγκέντρωση του ενεργού υλικού, mg/L.

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου, mg/L.

a: σταθερά

b: σταθερά

Εναλλακτικά, η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (4.13)$$

όπου

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

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου, 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 ρύπου στο διάλυμα (Sineva A., 2014).

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.14)$$

όπου

q_e : προσροφημένη ποσότητα του ρύπου 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:

$$x/m = K_F C_e^{1/n} \quad (4.15)$$

όπου

x : ποσότητα του ρύπου που προσροφάται.

m : ποσότητα ενεργού υλικού.

Η γραμμική Ισόθερμη προσδιορίζεται από την σχέση:

$$K_F = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.16)$$

όπου

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

C_e : συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου, mg/L.

K_p : ποσοτική σταθερά που χαρακτηρίζει τη συγγένεια του υλικού με τον συγκεκριμένο ρύπο, L/g.

4.6.2 Εξάτμιση

Ως εξάτμιση ορίζεται η μετάβαση χημικών ουσιών από την στερεή ή την υγρή φάση στην αέρια. Εξαρτάται άμεσα από τη διαλυτότητα, το μοριακό βάρος, την τάση ατμών και τη σταθερά Henry των ρύπων που υπάρχουν στο υπέδαφος, καθώς επίσης και από τα χημικά και τα φυσικά χαρακτηριστικά του υπεδάφους. Η εξάτμιση παίζει σημαντικό ρόλο στην τύχη και την μεταφορά ρύπων στο υπέδαφος για τους ακόλουθους βασικούς λόγους:

- Προκαλεί την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από τη διαλυμένη φάση (υπόγειο νερό).
- Είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταφορά ρύπων από την κορεσμένη στην ακόρεστη ζώνη και στη συνέχεια στην ατμόσφαιρα.
- Μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία εύφλεκτων αερίων στην ακόρεστη ζώνη με κίνδυνο ανάφλεξης ή ακόμα και έκρηξης.

Η εξάτμιση διέπεται από διαφορετικούς νόμους, ανάλογα με το αν ο ρύπος είναι διαλυμένος σε νερό ή όχι. Όπως είναι γνωστό, η εξάτμιση καθαρών ουσιών που δεν είναι διαλυμένες σε νερό είναι συνάρτηση της τάσης των ατμών και διέπεται από το νόμο του Raoult. Αυτός ο νόμος, ο οποίος ισχύει σε συνθήκες ισορροπίας, δηλώνει ότι η μερική πίεση των ατμών ενός οποιουδήποτε ρύπου πάνω από ένα υγρό διάλυμα του ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα του ρύπου στο διάλυμα, πολλαπλασιασμένο με την τάση ατμών του καθαρού ρύπου:

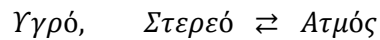
$$P_i = VP \cdot X_i \quad (4.17)$$

Όπου : P_i = η μερική πίεση του ρύπου i (atm).

VP = η τάση ατμών του καθαρού ρύπου i (atm).

X_i = το γραμμομοριακό κλάσμα του ρύπου i στο διάλυμα.

Τάση ατμών ενός υγρού ή στερεού σώματος σε μια ορισμένη θερμοκρασία ονομάζεται η πίεση των ατμών του υγρού ή του στερεού σώματος, όταν ο ατμός και το στερεό ή το υγρό βρίσκονται σε ισορροπία.



Ενώσεις με υψηλότερη τάση ατμών ασκούν μεγαλύτερη πίεση στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη πτητικότητα, δηλαδή αυξημένη τάση για εξάτμιση. Η τάση ατμών αυξάνεται με τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Claperon:

$$\ln VP = k - (\Delta H_v / R) \cdot (1/T) \quad (4.18)$$

όπου: VP = η τάση ατμών μιας ουσίας (atm).

k = η σταθερά της εξίσωσης Clausius-Claperon (αδιάστατο μέγεθος).

ΔH_v = η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης (J/mole).

R = η σταθερά του νόμου ιδανικών αερίων (8,314 J/mole °K).

T = η θερμοκρασία (°K).

Η εξάτμιση διαλυμένων ουσιών που βρίσκονται σε κλειστό υδατικό σύστημα, όπου επικρατούν συνθήκες ισορροπίας μεταξύ της συγκέντρωσής τους στην υδατική και την αέρια φάση, καθορίζεται από ο νόμο του Henry, σύμφωνα με τον οποίο η μερική πίεση των ατμών μιας ουσίας, πάνω από την επιφάνεια του υγρού μέσα στο οποίο είναι διαλυμένη, είναι (στην κατάσταση ισορροπίας και σε ορισμένη θερμοκρασία) ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα:

$$P_i = H \cdot X_i \quad (4.19)$$

Όπου: P_i = η μερική πίεση της ουσίας i (atm).

H = η σταθερά του νόμου του Henry (atm m³/mole).

X_i = η συγκέντρωση της ουσίας i στο νερό (mole/m³).

Η σταθερά του νόμου του Henry μπορεί να θεωρηθεί ως συντελεστής κατανομής μιας ουσίας στην αέρια και στην υδατική φάση, σε αντιστοιχία με τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού. Βάσει αυτού, η σταθερά του νόμου του Henry μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$H = \frac{VP}{S} \quad (4.20)$$

Όπου: H = η σταθερά του νόμου του Henry ($\text{atm m}^3/\text{mole}$).

VP = η τάση ατμών μιας ουσίας (atm).

S = η διαλυτότητα της ουσίας στο νερό (mole/m^3).

Η σταθερά του νόμου του Henry αποτελεί δείκτη της τάσης μιας ουσίας να εξατμιστεί από το υπόγειο νερό ή γενικότερα από το υγρό μέσο στο οποίο βρίσκεται. Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ενός ρύπου, τόσο πιο εύκολη θεωρείται η εξάτμισή του από το υπόγειο νερό. Αντίθετα, για τιμή σταθεράς μικρότερη από $10^{-7} \text{ atm m}^3/\text{mole}$ ο ρύπος θεωρείται ουσιαστικά μη πτητικός.

Η σταθερά του νόμου του Henry εξαρτάται κατά ένα πολύ μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία και για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες σχέσεις εκτίμησής της συναρτήσει της θερμοκρασίας. Μια από αυτές είναι η ακόλουθη:

$$H = \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad (4.21)$$

Όπου : A, B = εμπειρικές σταθερές, οι οποίες εκφράζουν την κλίση της εκθετικής αύξησης του H συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εξάτμιση ρύπων στο έδαφος είναι:

- Ρόφηση
- Ποσότητα νερού
- Διάχυση
- Θερμοκρασία
- Άνεμος και ατμοσφαιρική αναταραχή

4.6.3 Ιονανταλλαγή

Η ιονανταλλαγή θεωρείται ένα ειδικό είδος προσρόφησης που προκαλείται από το εκάστοτε προσροφητικό υλικό (πχ έδαφος) και οφείλεται στη συγγένεια που μπορεί να παρουσιάζει με τον υφιστάμενο ρύπο (Catalfamo et al, 2006). Σύμφωνα με τη διεργασία της ιονανταλλαγής πραγματοποιείται ανταλλαγή πολυσθενών κατιόντων B^{n+} με μονοσθενή κατιόντα A^+ πάνω σε μια επιφάνεια R^- :



Στο υπέδαφος η επιφάνεια, πάνω στην οποία πραγματοποιείται η ιονανταλλαγή, είναι επιφάνεια φυσικών ορυκτών, όπως παράδειγμα αργίλου, ο οποίος γενικά έχει παρατηρηθεί ότι παρουσιάζει πολύ μεγάλη τάση ιονανταλλαγής. Το φορτίο των υπεδάφινων επιφανειών εξαρτάται άμεσα από το pH, το οποίο καθορίζεται από το υπόγειο νερό και τον υφιστάμενο ρύπο. Συγκεκριμένα, σε χαμηλό pH (όπου παρατηρείται περίσσεια σε H^+) οι ορυκτές αυτές επιφάνειες παρουσιάζουν θετικό φορτίο, ενώ σε υψηλές τιμές pH (όπου παρατηρείται περίσσεια OH^-) παρουσιάζουν αρνητικό φορτίο. Σε μια μέση τιμή pH, η οποία είναι γνωστή ως ισοηλεκτρικό σημείο και διαφέρει ανάλογα με το είδος του υπάρχοντος ορυκτού, οι υπεδάφινες επιφάνειες έχουν ουδέτερο φορτίο.

Σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση του υπάρχοντος δυναμικού ιονανταλλαγής σε ένα έδαφος παίζει η ιεραρχία των προτιμώμενων ιόντων για το εκάστοτε ορυκτό. Τα ιόντα που κυρίως συμμετέχουν στη διαδικασία της ιονανταλλαγής είναι ανόργανα. Μερικά από τα ιόντα που μπορούν να βρεθούν φυσικά στο έδαφος είναι τα εξής: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4 , Cl^- , PO_4^{3-} και NO_3^- . Ο παράγοντας που θα καθορίσει το είδος των ιόντων που θα συμμετάσχουν τελικά στην ιονανταλλαγή και τη σειρά ανταλλαγής αυτών είναι η επιλεκτικότητα του υφιστάμενου ορυκτού.

Βασικές παράμετροι της διεργασίας της ιονανταλλαγής είναι ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων που δεσμεύονται από τις υπεδάφινες επιφάνειες και ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η όλη διαδικασία (Catalfamo et al, 2006). Ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων εξαρτάται άμεσα από το εύρος της υπάρχουσας επιφάνειας ιονανταλλαγής, που εκφράζεται γενικότερα μέσω του όρου «δυναμικό ιονανταλλαγής» (Cation Exchange Capacity-CEC) με μονάδες μέτρησης $meq/100g$. Σημαντικό ρόλο στο βαθμό προσρόφησης παίζει επίσης η ειδική επιφάνεια του εδάφους (Specific Surface Area-SSA), η οποία εκφράζεται σε m^2/g .

Ο ρυθμός ιονανταλλαγής καθίσταται σημαντική παράμετρος της όλης διεργασίας ειδικά στην περίπτωση που επικρατούν υψηλές ταχύτητες ροής του υπόγειου νερού και εξαρτάται από το είδος του υφιστάμενου σχηματισμού. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στον καολινίτη ο ρυθμός ιονανταλλαγής είναι ιδιαίτερα υψηλός, ενώ αντίθετα στο μοντμοριλλονίτη είναι πολύ αργός.

Τέλος η ιονανταλλαγή πραγματοποιείται ουσιαστικά σε τρεις διακριτές φάσεις, κατ' αντιστοιχία με τη διεργασία της προσρόφησης:

- Φάση 1: μεταφορά ρύπων (ιόντα) στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων.
- Φάση 2: διάχυση ρύπων μέσα στα εδαφικά σωματίδια.
- Φάση 3: ανταλλαγή ιόντων.

4.6.4 Υδρόλυση

Η υδρόλυση αφορά την αντίδραση μιας ουσίας με το νερό και στην περίπτωση των υπογείων υδάτων αποτελεί τη βασική αντίδραση που υφίσταται τα παρόντα οργανικά συστατικά, επηρεάζοντας σημαντικά την τύχη τους. Οι ενώσεις που κυρίως παράγονται κατά την υδρόλυση οργανικών ενώσεων είναι αλκοόλες και αλκένια, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η διαδικασία της υδρόλυσης είναι δυνατόν να ενεργοποιηθεί όταν δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί βιοαποικοδόμηση, παράγοντας όμως τελικά προϊόντα τα οποία είναι αποικοδομήσιμα. Τυπικές ομάδες ενώσεων που είναι επιρρεπείς στην υδρόλυση είναι τα αμίδια, καρβαμιδικά άλατα, αλειφατικοί και αρωματικοί εστέρες, φωσφορικοί εστέρες, κα.

Η υδρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί βιολογικά ή και ανεξάρτητα από το υπάρχον βιοσύστημα (μέσω αβιοτικών διαδικασιών). Στην περίπτωση της βιοτικής υδρόλυσης κυρίαρχο ρόλο στην όλη διαδικασία έχει ο πληθυσμός της υφιστάμενης βιομάζας και/ή η συγκέντρωση των αναγκαίων ενζύμων. Αντίθετα, υπό αβιοτικές συνθήκες καθοριστικό ρόλο στη διεργασία της υδρόλυσης παίζουν διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως το pH, η θερμοκρασία, η διαλυμένη οργανική ύλη, τα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα, κα.

Έχει παρατηρηθεί ότι σε χαμηλές τιμές pH, αυξάνεται ο ρυθμός της υδρόλυσης, λόγω της παρουσίας οξέων που δρουν ως καταλύτες. Αντίστοιχα σε υψηλές τιμές pH παρατηρούνται εξίσου υψηλοί ρυθμοί υδρόλυσης, λόγω της παρουσίας βάσεων που δρουν και αυτές ως καταλύτες. Σε ουδέτερο pH, οι αντιδράσεις υδρόλυσης δεν επηρεάζονται από αυτό.

Η θερμοκρασία επηρεάζει θετικά το ρυθμό της υδρόλυσης. Σύμφωνα με την εξίσωση των J.H. van't Hoff και Svande Arrhenius έχει βρεθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C συνεπάγεται αύξηση της σταθεράς του ρυθμού υδρόλυσης κατά 2.5 φορές.

Η παρουσία μεταλλικών ιόντων (πχ ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου, κοβαλτίου, νικελίου και χαλκού) σε αυξημένες συγκεντρώσεις επίσης ευνοεί τη διεργασία της υδρόλυσης. Ενώ η ύπαρξη των παραπάνω στοιχείων σε τυπικές συγκεντρώσεις δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου το ρυθμό της υδρόλυσης.

Οι τυπικές αντιδράσεις υδρόλυσης φαίνεται να ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης και εκφράζονται από την ακόλουθη αντίδραση:

$$\frac{dC}{dt} = -K_T \cdot C \quad (4.24)$$

Όπου: C = η συγκέντρωση της εξεταζόμενης χημικής ουσίας σε χρόνο t (M/L^3).

K_T = η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης (T^{-1}).

Η σταθερά K_T μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της ευθείας $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_T \cdot t \quad (4.25)$$

Όπου: C_0 = η αρχική συγκέντρωση της εξεταζόμενης χημικής ουσίας (M/L^3).

4.6.5 Καθίζηση/διαλυτοποίηση

Η διαλυτοποίηση και η καθίζηση είναι δύο από τις πιο σημαντικές διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά ρύπων στο υπόγειο νερό, καθώς μπορούν να μεταβάλλουν κατά ένα μεγάλο βαθμό τη φυσική του σύσταση (Ruhl et al, 2014).

Γενικά, μια χημική ουσία που εισέρχεται στο υπόγειο νερό είναι δυνατόν να υπάρξει υπό έξι πιθανές μορφές:

- i. Ως ελεύθερα ιόντα που περιβάλλονται μόνο από τα μόρια νερού.
- ii. Ως μη διαλυτά συστατικά (πχ Ag_2S , $BaSO_4$).
- iii. Ως μεταλλικά σύμπλοκα (πχ $Al(OH)^{2+}$).
- iv. Ως προσροφημένα στα εδαφικά σωματίδια.
- v. Ως συστατικά προσκολλημένα σε εδαφικές επιφάνειες, λόγω ιονανταλλαγής.
- vi. Ως ιόντα με διαφορετικό σθένος (πχ Fe^{2+} , Fe^{3+}).

Η μορφή υπό την οποία βρίσκεται ένας ρύπος στο υπέδαφος και συγκεκριμένα στο υπόγειο νερό είναι πολύ σημαντική για τον καθορισμό και την πρόβλεψη της μεταφοράς και της τύχης του, δεδομένου ότι επηρεάζει άμεσα την κινητικότητα του, την αντιδραστικότητά του, την τοξικότητά του και άλλες σημαντικές ιδιότητες που μπορεί να παρουσιάζει. Αντίθετα, η συγκέντρωση του ρύπου δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο στη μεταφορά και την τύχη του στο έδαφος.

Με τον όρο διαλυτοποίηση εννοείται η πλήρης διάλυση των συστατικών ενός ορυκτού στο νερό. Για παράδειγμα, η διαλυτοποίηση της γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) περιλαμβάνει τη μεταφορά ασβεστίου και θειϊκών στο υπόγειο νερό. Παρόμοια είναι η έννοια της αποσύνθεσης (weathering), η

οποία περιλαμβάνει τη μερική διαλυτοποίηση ορυκτών στο υπόγειο νερό, όπως για παράδειγμα τη μεταφορά κατιόντων (πχ ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου, κα.) στο υπόγειο νερό από αργιλο-πυριτικά ορυκτά.

Μια πιθανή μεταβολή στις συνθήκες που επικρατούν στο υπέδαφος (πχ pH, θερμοκρασία, δυναμικό οξειδοαναγωγής) είναι δυνατόν να προκαλέσει υπέρβαση του ορίου κορεσμού κάποιου χημικού συστατικού και κατ' επέκταση την καθίζησή του.

Όπως γίνεται κατανοητό, οι διεργασίες της διαλυτοποίησης και της καθίζησης καθορίζουν σημαντικά τη σύσταση του υπόγειου νερού και τη μορφή υπό την οποία υπάρχουν ορισμένοι ρύποι στο υπέδαφος. Κατ' αυτόν τον τρόπο επηρεάζουν άμεσα τη μεταφορά τους (μέσω της κινητικότητάς τους) και γενικότερα την τύχη τους (μέσω της αντιδραστικότητάς τους).

4.6.6 Οξειδοαναγωγή

Οι διεργασίες της οξείδωσης και της αναγωγής αφορούν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και άλλων ιόντων (απώλεια και λήψη ηλεκτρονίων). Οι δύο αυτές διεργασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, δεδομένου ότι τα ηλεκτρόνια που χάνονται από ένα συστατικό λαμβάνονται από κάποιο άλλο. Επομένως, οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής θεωρούνται ημιαντιδράσεις (Henderson and Demond, 2013).

Χημικά στοιχεία που απαντώνται στο υπέδαφος φυσικά και επηρεάζονται σημαντικά από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι ο άνθρακας, το άζωτο, το οξυγόνο, το θείο, το μαγγάνιο και φυσικά ο σίδηρος. Ρύποι που συχνά καταλήγουν στο υπέδαφος και είναι επιρρεπείς στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι το αρσενικό, το σελήνιο, το χρώμιο, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος.

Η δυνατότητα πραγματοποίησης αντιδράσεων οξειδοαναγωγής εκφράζεται από το λεγόμενο δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox potential). Όπως ακριβώς η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων καθορίζει το βασικό ή όξινο χαρακτήρα των εδαφών, έτσι και η συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων καθορίζει το δυναμικό οξειδοαναγωγής του υπεδάφους. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής pE ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων:

$$pE = -\log[e^-] \quad (4.27)$$

Μεγάλες τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής αντιστοιχούν σε χαμηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων και ευνοούν την επικράτηση φτωχών σε ηλεκτρόνια (οξειδωμένων) ειδών. Αντίθετα, χαμηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής αντιστοιχούν σε υψηλές συγκεντρώσεις

ελεύθερων ηλεκτρονίων και ευνοούν την επικράτηση πλούσιων σε ηλεκτρόνια (ανηγμένων) ειδών.

Στο υπέδαφος η τιμή του pE ποικίλει από 13 έως -6. Παράλληλα, ένα υπεδάφειο περιβάλλον μπορεί να χαρακτηριστεί ανάλογα με την τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής που παρουσιάζει ως εξής:

- Οξικό (oxic) : $pE > 7$
- Υποξικό (suboxic) : $2 < pE < 7$
- Ανοξικό (anoxic) : $pE < 2$

Τα υποξικά εδάφη διαφέρουν από τα ανοξικά στο ότι διαθέτουν αρκετά μικρές τιμές pE για την κατανάλωση (depletion) του οξυγόνου, αλλά όχι για την κατανάλωση θειικών ιόντων.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής επηρεάζει ακόμη την παρουσία του οξυγόνου στο υπέδαφος και κατ' επέκταση τη μικροβιακή δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, όταν το pE στο έδαφος είναι κάτω από 11 σημαίνει ότι υπάρχουν αρκετά ηλεκτρόνια για την αναγωγή του O_2 (g) σε H_2O (l). Για τιμή του pE μικρότερη από 5, το ελεύθερο οξυγόνο δεν είναι σταθερό σε ουδέτερα εδάφη, ενώ για τιμές του pE μεταξύ του 5 και του 11 το οξυγόνο καταναλώνεται από μικροοργανισμούς. Γενικότερα έχει αποδειχθεί ότι η πλειονότητα των αερόβιων μικροοργανισμών δεν λειτουργεί σε τιμές pE μικρότερες του 5.

Από την γενική αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να προκύψει μια σχέση για τη σταθερά του ρυθμού οξειδοαναγωγής σε συνθήκες ισορροπίας. Η γενική αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει την ακόλουθη μορφή:



Όπου: $Ox.$ = ο οξειδωτικός παράγοντας.

$Red.$ = ο αναγωγικός παράγοντας.

Έτσι προκύπτει:

$$K = \frac{[Red.]}{[Ox.] \cdot [e^-]^n} \quad (4.29)$$

Όπου K = η σταθερά ισορροπίας της οξειδοαναγωγής.

Επίσης το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι δυνατόν να εκφραστεί και σε μονάδες διαφοράς δυναμικού, με χρήση της ακόλουθης εξίσωσης:

$$Eh = \frac{\ln 10 \cdot R \cdot T}{F} pE \quad (4.30)$$

Όπου: Eh = το δυναμικό οξειδοαναγωγής (V).

R = η σταθερά του νόμου ιδανικών αερίων (cal/°K mole).

T = η θερμοκρασία (°K).

F = η σταθερά του Faraday (cal/V mole).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

5. Χαρακτηρισμός Ενεργών υλικών

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

- Ασβεστόλιθος
- Ερυθρά ιλύς
- Ιπτάμενη τέφρα
- Οργανικό υλικό (κατσικίσια κοπριά)
- Στοιχειακό θείο (σε περιορισμένες σειρές)
- Στοιχειακός σίδηρος

Προκειμένου να μελετηθεί η χρήση των πληρωτικών υλικών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε συστήματα ΔΕΦ πραγματοποιήθηκε πλήρης χαρακτηρισμός τους.

Σε αντιπροσωπευτικά δείγματα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, μετά την απομάκρυνση του νερού με φυσική εξάτμιση, πραγματοποιήθηκαν χημικές, κοκκομετρικές, ορυκτολογικές αναλύσεις, καθώς επίσης και μετρήσεις ειδικής πυκνότητας και ειδικής επιφάνειας.

Η ανάλυση της κοκκομετρίας πραγματοποιήθηκε σε συσκευή Laser Particle Analyser τύπου Mastersizer S της Malvern Instruments® (H.B).

Η ορυκτολογική σύσταση των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction analysis). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 με χρήση λυχνίας Co ή τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Το φάσμα σάρωσης κυμαίνεται από 3° έως 70° 2θ, με βήμα 0.03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας των υλικών πριν και μετά το τέλος των πειραμάτων. Ο τύπος του μικροσκοπίου είναι JEOL® JSM-5600 (Ιαπωνία), με διακριτική ικανότητα Å και δυνατό-

τητα μεγέθυνσης $5 \cdot 10^4$ συνδυασμένη με μέθοδο στοιχειακής ανάλυσης ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray analysis, EDX).

Οι μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας έγιναν με τη μέθοδο BET (ρόφηση αζώτου) και με βάση την ανάλυση 5 σημείων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα NOVA 1200 της εταιρείας QUANTACHROME® (Η.Π.Α.).

Τέλος, οι ειδικές πυκνότητες των πληρωτικών υλικών μετρήθηκαν με την μέθοδο της ληκύθου (ASTM D 854-92).

5.1 Στοιχειακός σίδηρος

5.1.1 Φυσικά χαρακτηριστικά

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

5.1.2 Χημική ανάλυση

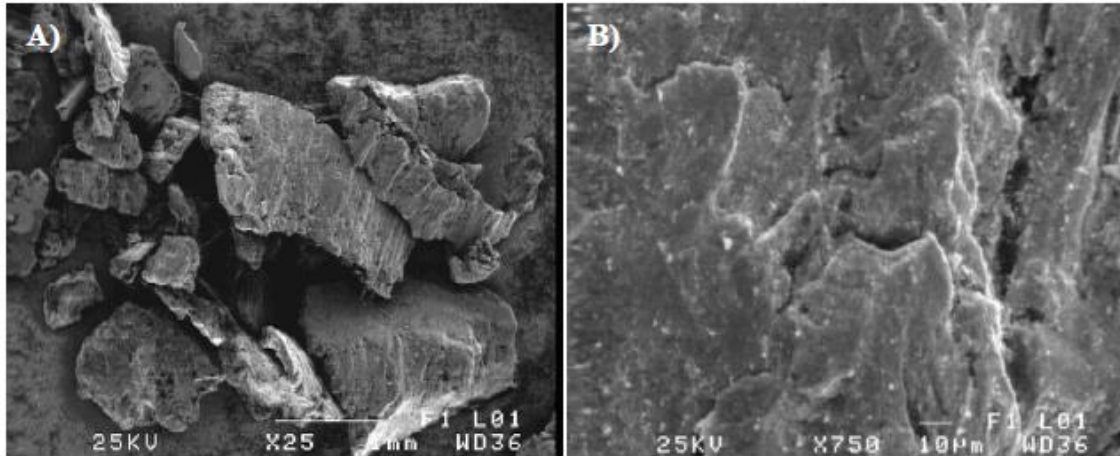
Η χημική ανάλυση του στοιχειακού σιδήρου παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση και ιδιότητες στοιχειακού σιδήρου (Μπάρτζας, 2007)

Στοιχείο	Στοιχειακός σίδηρος (Fe ⁰) (% κ.β)
Fe	92.03
C	3.31
Si	2.04
Mn	0.63
Al	0.16
S	0.09
Ni	0.06
Cr	0.05
P	0.04
H ₂ O	0.4
pH	5.1-5.3
Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)	2.7-2.9
Κοκκομετρία (mm)	0.2-1.0
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	0.0482

5.1.3 Μικροσκοπική ανάλυση

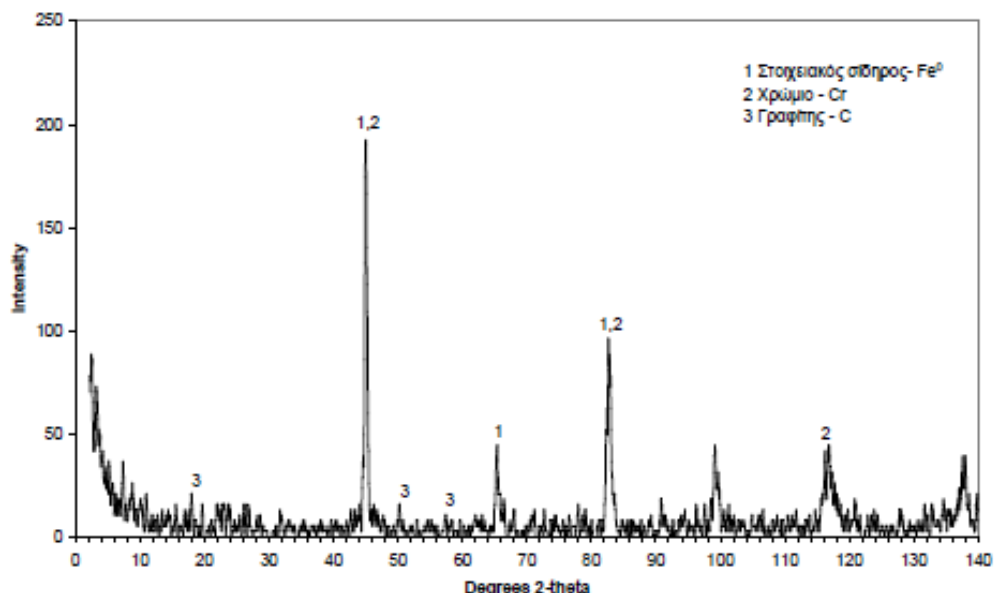
Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 5.1) έδειξε ότι ο μεταλλικός σίδηρος αποτελείται από διάσπαρτα τεμαχίδια με ακανόνιστη μορφή (Σχήμα 5.1α) και τραχύτητα (Σχήμα 5.1β).



Σχήμα 5.1: Εικόνες ρινισμάτων μεταλλικού σιδήρου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) α: (x25) και β: (x750) (Μπάρτζας, 2007)

Η σημειακή ανάλυση του μεταλλικού σιδήρου επιβεβαιώνει την παρουσία στοιχειακού σιδήρου, χρωμίου, γραφίτη, πυριτίου, μαγγανίου και οξειδίων του σιδήρου (μέχρι 10 %).

5.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση



Σχήμα 5.2: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD στοιχειακού σιδήρου (με τη χρήση λυχνίας CuKα, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, Μπάρτζας, 2007)

Η ορυκτολογική ανάλυση του μεταλλικού σιδήρου (Σχήμα 5.2) επιβεβαιώνει την παρουσία στοιχειακού σιδήρου, χρωμίου και γραφίτη (κορυφές 1, 2 και 3 αντίστοιχα), ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του δεν ανιχνεύονται λόγω περιορισμένης συγκέντρωσης.

5.2 Ασβεστόλιθος

5.2.1 Φυσικά χαρακτηριστικά

Ο ασβεστόλιθος που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται 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 5.6mm έως 2.8mm
- Λεπτόκοκκο: από 2mm έως 1mm

5.2.2 Χημική ανάλυση

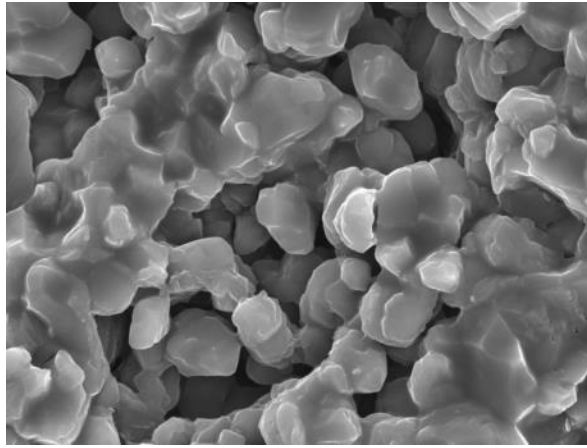
Η χημική ανάλυση του ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2, σύμφωνα με τον οποίο προκύπτει ότι ο ασβεστόλιθος περιέχει κυρίως ασβέστιο και μικρές ποσότητες μαγνησίου, πυριτίου και αργιλίου.

Πίνακας 5.2: Χημική σύσταση ασβεστολίθου περιοχής Χορδακίου, Ν. Χανίων

Κύρια στοιχεία	% κ.β.
CaO	54.60
MgO	1.64
SiO ₂	0.57
Al ₂ O ₃	0.33
Fe ₂ O ₃	0.19
LOI (υγρός)	42.8

5.2.3 Μικροσκοπική ανάλυση

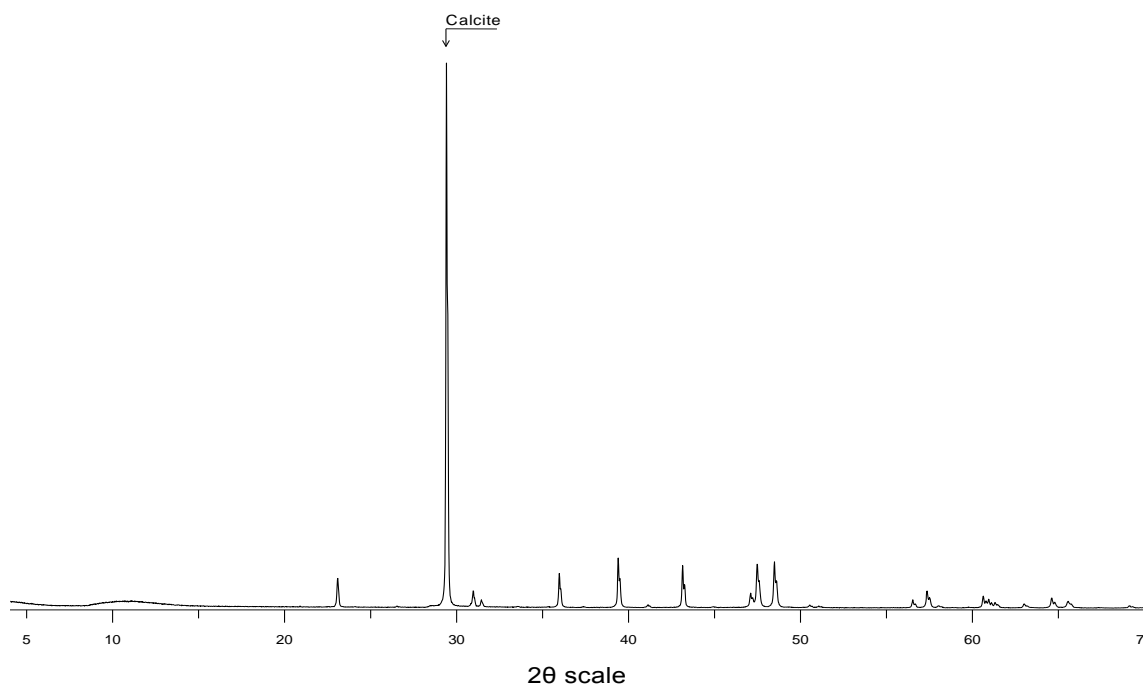
Στις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 5.3), φαίνεται ότι ο ασβεστόλιθος είναι συμπαγής και περιέχει κυρίως ασβέστιο και μικρές ποσότητες μαγνησίου.



Σχήμα 5.3: Εικόνες ασβεστόλιθου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

5.2.4 Ορυκτολογική ανάλυση

Ορυκτολογική ανάλυση με χρήση του οργάνου Siemens 500X Diffractometer XRD έδειξε ότι ο ασβεστόλιθος αποτελείται μόνο από ασβεστίτη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD ασβεστόλιθου, περιοχής Χορδακίου, Κρήτης

5.3 Οργανικό υλικό

5.3.1 Φυσικά χαρακτηριστικά

Το οργανικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι βιολογικό οργανικό λίπασμα του εμπορίου (κατσίτσια κοπριά 90%), με την επωνυμία ΒΙΟΛ-ΛΙ ΦΥΣΙΚΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΛΙΠΑΣΜΑ. Στον Πίνακα 5.2

παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά του οργανικού υλικού, όπως αυτά αναγράφονται στη συσκευασία του.

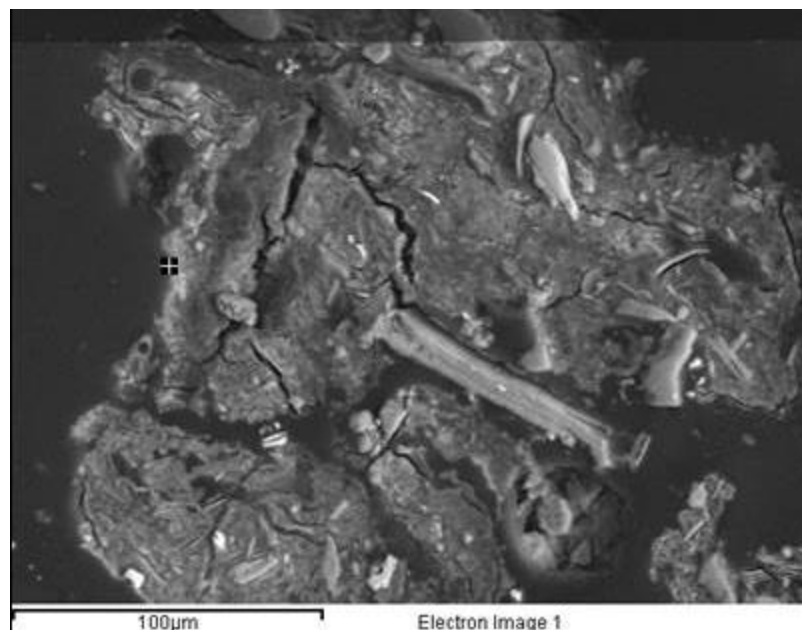
5.3.2 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση του οργανικού υλικού, όπως αυτή δίδεται στην συσκευασία του, παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.3.

<i>Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά οργανικού υλικού</i>	
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	1.6·10 ⁸ CFUs/ g

5.3.3 Μικροσκοπική ανάλυση

Από την μικροσκοπική ανάλυση του οργανικού υλικού (Σχήμα 5.5), συμπεραίνεται ότι η οργανική μάζα του αν και συμπαγής, παρουσιάζει μεγάλη ανομοιομορφία που οφείλεται κυρίως στη ζωική προέλευση του υλικού.



Σχήμα 5.5: Εικόνα οργανικού υλικού από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

5.3.4 Ορυκτολογική ανάλυση

Από την ορυκτολογική ανάλυση του οργανικού υλικού προέκυψε ότι η μοναδική κρυσταλλική φάση που περιέχει είναι ο ασβεστίτης (CaCO₃), που πιθανόν να προέρχεται από το έδαφος όπου αποτίθεται σε σωρούς η κοπριά.

5.3.5 Εμπλουτισμός μικροοργανισμών οργανικού υλικού

Για τον εμπλουτισμό του οργανικού υλικού με μικροοργανισμούς, όπως τα θειοαναγωγικά βακτήρια χρησιμοποιήθηκε διάλυμα που περιείχε (g L^{-1} απιονισμένου νερού): Na_2SO_4 , 3; KH_2PO_4 , 0.2; NH_4Cl , 0.3; NaCl , 24; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4.46; KCl , 0.5; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.15; NaHCO_3 , 2; $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.3; Vitamin V7 solution 1 mL; trace-element solution SL12, 1 mL; selenite–tungstate solution, 1mL; και είχε pH περίπου 7.5. Το εμπλουτισμένο οργανικό υλικό χρησιμοποιήθηκε σε συγκεκριμένο αριθμό δοκιμών όπως αναφέρεται στις παρακάτω ενότητες.

5.4 Ιπτάμενη τέφρα

5.4.1 Φυσικά χαρακτηριστικά

Η ιπτάμενη τέφρα (fly ash) είναι το λεπτά διαμερισμένο υπόλειμμα που προέρχεται από την καύση λιγνίτη (lignite) ή άνθρακα (coal) στους κλιβάνους των ατμοηλεκτρικών σταθμών, απάγεται από τα καυσαέρια και συλλέγεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα. Υπολογίζεται ότι ένας τυπικός θερμοηλεκτρικός σταθμός ισχύος 150 MW, για χρονικό διάστημα 35 χρόνων λειτουργίας, χρειάζεται τουλάχιστον 160.000 m^2 γης για να αποθέσει την παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα σε σωρούς με ύψος 3μ. Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια γίνεται όλο και περισσότερο επιτακτική η χρήση της σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας (κατασκευή δρόμων, παρασκευή τσιμέντου κ.α.) ενώ μόλις πρόσφατα προτάθηκε ως πληρωτικό υλικό των ΔΕΦ (Komnitsas et al, 2004, Μπαρτζας, 2007). Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από πολλά μικρού μεγέθους στερεά τεμαχίδια που περιέχουν διάφορα οξειδία μετάλλων

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε προμηθεύτηκε από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Η κοκκομετρική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε με συσκευή λείζερ τύπου Malvern Mastersizer S και παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4: Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας περιοχής Πτολεμαΐδας

Μέγεθος κόκκων	< 1 μm	< 5 μm	<15 μm	<30 μm
% κ.β.	3.30	9.53	30	50

5.4.2 Χημική ανάλυση

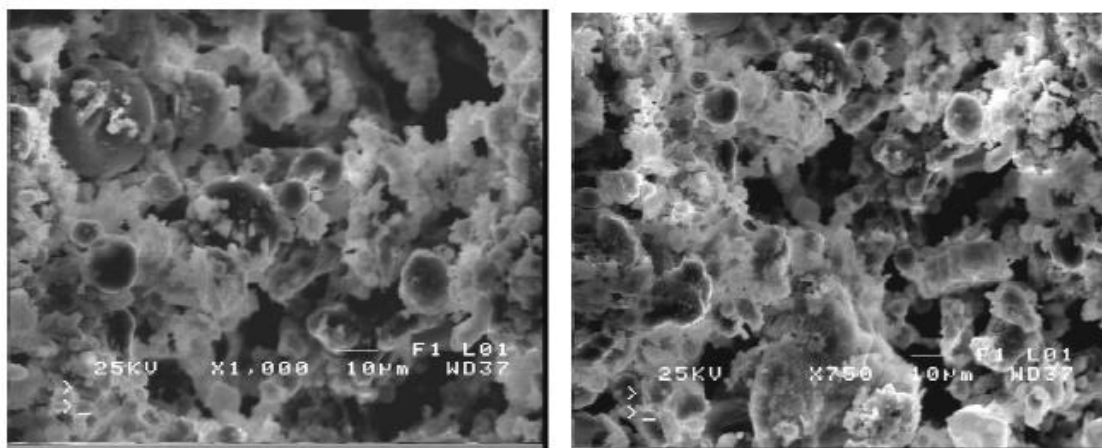
Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας δίνεται στον Πίνακα 5.5. Χαρακτηριστικό της είναι η υψηλή περιεκτικότητα της σε CaO , ενώ το άθροισμα $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ είναι μεγαλύτερο από 50%, συνεπώς προκύπτει ότι είναι κατηγορίας C.

Πίνακας 5.5: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (Xenidis et al, 2002).

Κύρια στοιχεία	% κ.β.	Ιχνοστοιχεία	mg/kg
Fe ₂ O ₃	5.56	Ni	461
Al ₂ O ₃	13.04	Cr	425
CaO	33.89	Pb	138
MgO	4.48	Zn	87
K ₂ O	0.76	Cd	14
Na ₂ O	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		

5.4.3 Μικροσκοπική ανάλυση

Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 5.6) έδειξε ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από διάσπαρτα σφαιρικά, ημισφαιρικά και ωειδή τεμαχίδια κυρίως υαλώδους μορφής. Συγκεκριμένα παρατηρείται μια διαφανής ή ημιδιαφανής μήτρα μέσα στην οποία υπάρχουν τεμαχίδια ποικίλου σχήματος μερικά από τα οποία είναι αδιαφανή (μαύρα, άκαυστα τεμαχίδια λιγνίτη), άλλα είναι ημιδιαφανή (ορυκτολογική ύαλος) και άλλα διαφανή (χαλαζίας, άστριοι).



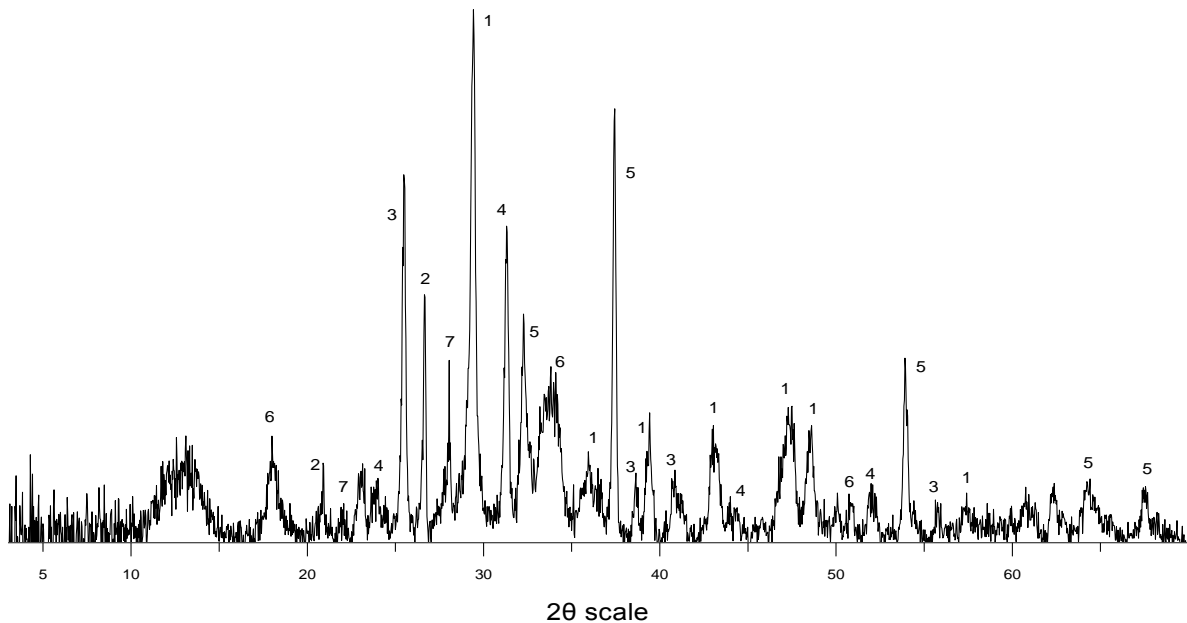
Σχήμα 5.6: Εικόνες ιπτάμενης τέφρας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (×1000) και (×750), αντίστοιχα (Μπάρτζας, 2007)

Η κυψελοειδής δομή γύρω από την επιφάνεια των σφαιριδίων οφείλεται κυρίως στα άκαυστα τεμαχίδια του λιγνίτη, τα οποία παρουσιάζουν ακανόνιστη μορφή τόσο ως προς το μέγεθος όσο και ως προς τη μορφή (Μπάρτζας, 2007). Σε ορισμένες περιπτώσεις εντοπίστηκαν σφαιρίδια

μεγάλου μεγέθους τα οποία άλλοτε ήταν κενά (cenospheres) και άλλοτε περιείχαν μικρότερης διαμέτρου σφαιρίδια (pleiospheres) (Mehta, 1986, Μπάρτζας, 2007).

Από τις μικροαναλύσεις της επιφάνειας της ιπτάμενης τέφρας διαπιστώθηκε η παρουσία οξειδίων σιδήρου, κυρίως μαγνητίτη και αιματίτη.

5.4.4 Ορυκτολογική ανάλυση



Σχήμα 5.7: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας

Από την ορυκτολογική ανάλυση (Σχήμα 5.7), 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- $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8 \rightarrow (6)$

5.5 Ερυθρά ιλύς

5.5.1 Φυσικά χαρακτηριστικά

Η ερυθρά ιλύς (red mud) είναι το στερεό υπόλειμμα που παράγεται μετά από επεξεργασία των βωξιτών προς παραγωγή αλουμίνας με την μέθοδο Bayer. Κατά την μέθοδο αυτή υπολογίζεται ότι περίπου 1 με 2 τόνοι ξηράς ερυθράς ιλύος απορρίπτονται για κάθε παραγόμενο τόνο αλουμίνας. Η απόρριψη της ερυθράς ιλύος στο θαλάσσιο περιβάλλον και η εναπόθεσή της σε ανενεργά ορυχεία μπορεί να προκαλέσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα.

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 κοκκομετρική ανάλυση της ερυθράς ιλύος παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.6 και όπως διαπιστώνεται είναι υλικό ιδιαίτερα λεπτομερές με το 85% περίπου των κόκκων να είναι μικρότερο από $63\mu\text{m}$.

Πίνακας 5.6: Κοκκομετρική ανάλυση ερυθράς ιλύος (Μπάρτζας, 2007)

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

5.5.2 Χημική ανάλυση

Η χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος, σε μορφή οξειδίων, παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7: Χημική σύσταση ερυθράς ιλύος σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία

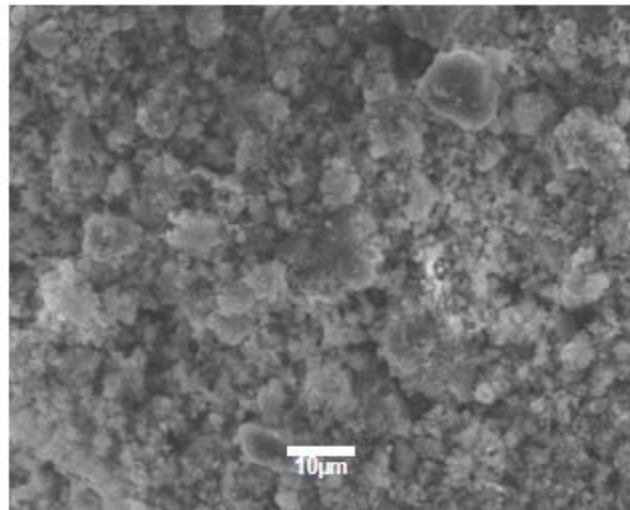
Κύρια στοιχεία	% κ.β.	Ιχνοστοιχεία	mg/kg
Fe_2O_3	45.48	Ni	1055
Al_2O_3	15.65	Cr	600
SiO_2	6.96	Pb	24
Na_2O	3.26	Zn	94
CaO	14.84	Cd	0.4
MgO	0.19	Mn	222
K_2O	0.07	As	147
		Cu	54

Από τη χημική ανάλυση προκύπτει ότι η ερυθρά ιλύς είναι πλούσια σε Fe_2O_3 ενώ περιέχει σημαντικά ποσοστά Al_2O_3 και CaO . Σε μικρότερα ποσοστά υπάρχουν SiO_2 , Na_2O , MgO και K_2O . Επίσης συμπεραίνεται ότι η ερυθρά ιλύς δεν παρουσιάζει αξιόλογες συγκεντρώσεις ως προς τα ιχνοστοιχεία, με μόνη εξαίρεση τα Ni , Cr και Mn . Τα στοιχεία αυτά προσροφούνται στα τεμαχίδια της ερυθράς ιλύος κατά την διαδικασία παραγωγής της.

5.5.3 Μικροσκοπική ανάλυση

Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε ότι η ερυθρά ιλύς αποτελείται από διάσπαρτα σφαιρικά τεμαχίδια αλλά και με μορφή «νιφάδας» (Σχήμα 5.8).

Τα λεπτομερέστερα τεμαχίδια ($<10 \mu\text{m}$) περιέχουν νατριούχες/αργιλιούχες ορυκτολογικές φάσεις της ερυθράς ιλύος ενώ τα υπόλοιπα σιδηρούχες φάσεις της αρχικής μήτρας του βωξίτη και συσσωματωμένες μάζες του ασβεστίτη.



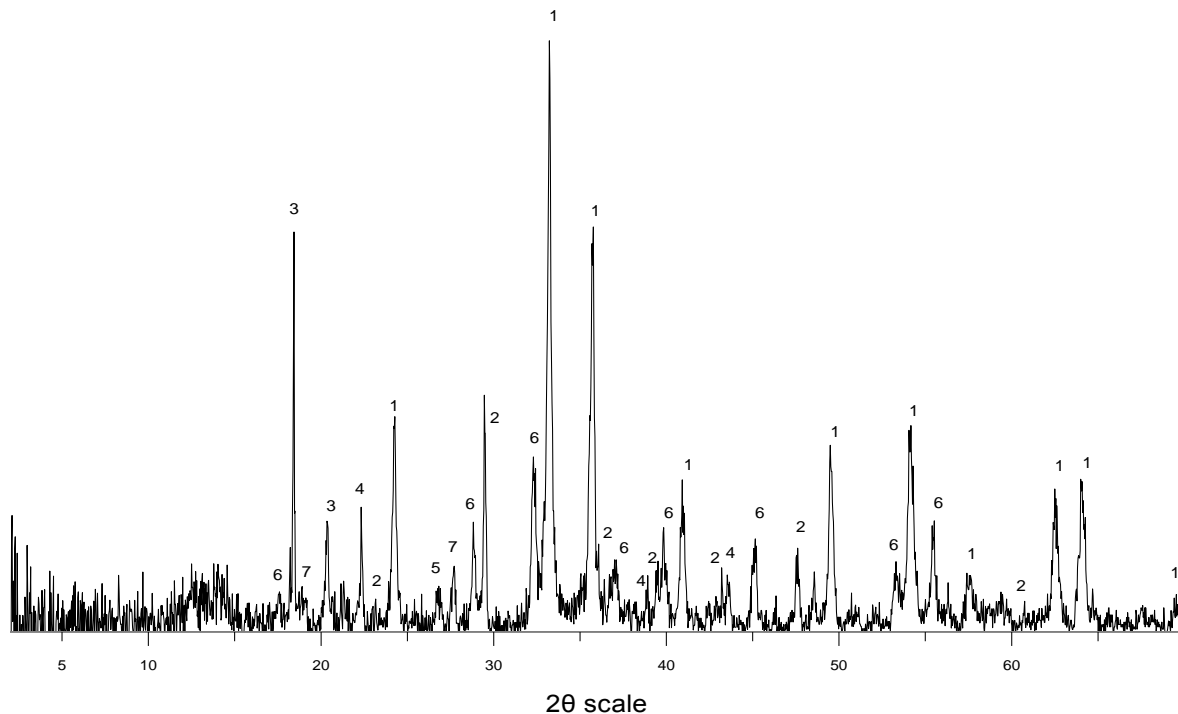
Σχήμα 5.8: Εικόνα ερυθράς ιλύος από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) ($\times 1000$) (Μπάρτζας, 2007)

5.5.4 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9, ενώ οι κυριότερες φάσεις που βρέθηκαν είναι:

- Αιματίτης [Fe_2O_3] → (1)
- Ασβεστίτης [CaCO_3] → (2)
- Γιβσίτης [$\text{Al}(\text{OH})_3$] → (3)
- Διάσπορο [AlOOH] → (4)
- Χαλαζίτας [SiO_2] → (5)

- Κατοΐτης $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8] \rightarrow (6)$
- Κανκρινίτης $[\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{2.04}(\text{H}_2\text{O})_{2.66}] \rightarrow (7)$



Σχήμα 5.9: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD ερυθράς ιλύος

5.6 Στοιχειακό θείο

5.6.1 Φυσικά χαρακτηριστικά

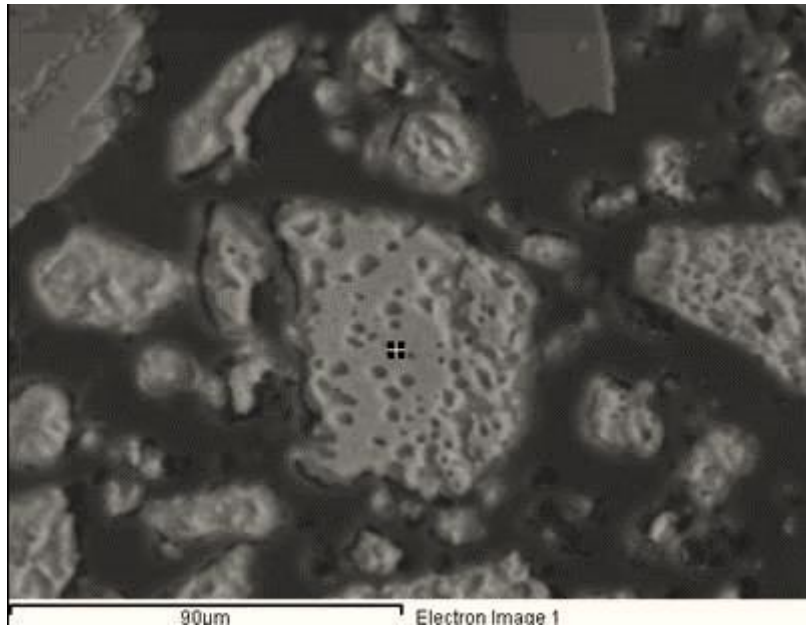
Το θείο που χρησιμοποιήθηκε είναι σκόνη επίπασης του εμπορίου (96% S) για γεωργική χρήση, με την εμπορική ονομασία WETTASUL 96DP, της εταιρίας Sulphur Mills Limited, με χώρα προέλευσης και παρασκευής την Ινδία.

5.6.2 Χημική ανάλυση

Όπως προαναφέρθηκε, το στοιχειακό θείο που χρησιμοποιήθηκε, είναι προϊόν του εμπορίου καθαρότητας 96%.

5.6.3 Μικροσκοπική ανάλυση

Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε ότι το στοιχειακό θείο αποτελείται από διάσπαρτα ακανόνιστα και χωρίς συνοχή τεμαχίδια (Σχήμα 5.10).



Σχήμα 5.10: Εικόνα στοιχειακού θείου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

5.6.4 Ορυκτολογική ανάλυση

Κατά την ορυκτολογική ανάλυση του στοιχειακού θείου προέκυψε όπως αναμενόταν ότι η μοναδική φάση που περιέχεται είναι το θείο (S).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

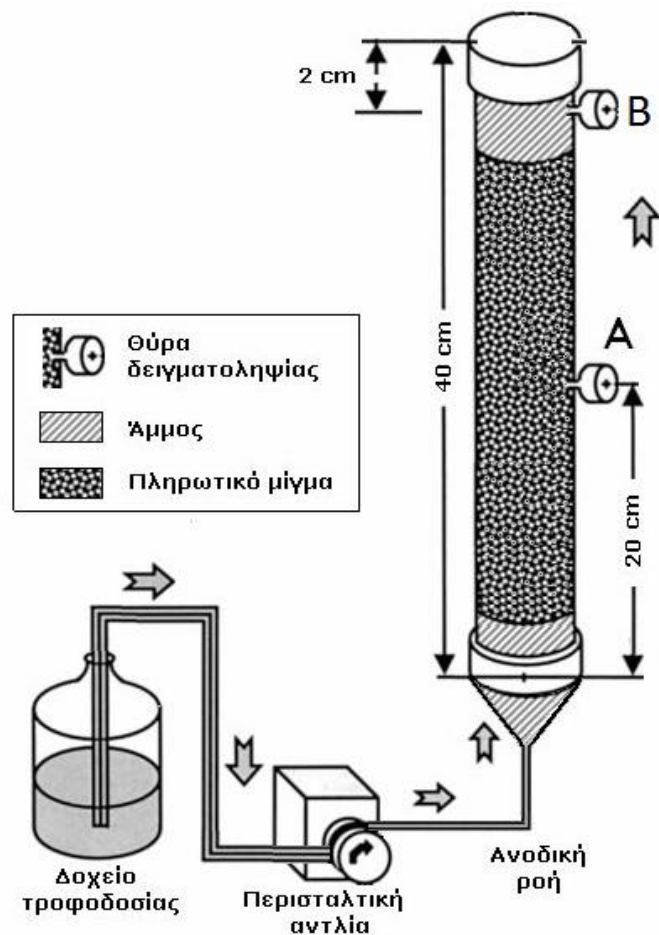
6. Πειραματική μεθοδολογία

6.1 Δοκιμές σε στήλες για την απορρύπανση πολυμεταλλικών διαλυμάτων

Για να επιτευχθεί όσο το δυνατό καλύτερη προσέγγιση-προσομοίωση της μακροχρόνιας λειτουργίας ενός διαπερατού ενεργού φραγμού σε μικρό σχετικά χρόνο για διάφορες συνθήκες pH και βαθμού ρύπανσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε στήλες (column tests). Σύμφωνα με το Gavaskar (1999), τα πειράματα σε στήλες παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα πειράματα ενός σταδίου (batch tests) και χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την μελέτη των ΔΕΦ. Η απομάκρυνση ενός ρύπου σε μια «ενεργή στήλη» είναι μια δυναμική διαδικασία που εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του ενεργού υλικού συμπεριλαμβανομένων της σύστασης του υλικού, της κοκκομετρίας των τεμαχιδίων, του πάχους της ενεργής ζώνης (μήκος στήλης), της ενεργής επιφάνειας των πληρωτικών υλικών, του συνολικού όγκου των πόρων του ενεργού στρώματος και του χρόνου παραμονής της στήλης.
- Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων τροφοδοσίας. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των ρύπων στον χώρο της στήλης προσδιορίζεται με την τοποθέτηση πολλαπλών θυρών δειγματοληψίας κατά την διεύθυνση του μετώπου αντίδρασης.
- Η παρουσία και η συγκέντρωση άλλων ρύπων (πολυμεταλλικά διαλύματα). Ιδιαίτερης σημασίας για την αποδοτικότητα ενός ΔΕΦ (μείωση πορώδους, υδραυλικής αγωγιμότητας) είναι ο προσδιορισμός των προϊόντων αντίδρασης. Κατά την διάρκεια των πειράματων ενός σταδίου τα προϊόντα αυτά τείνουν να συσσωρεύονται ενώ στα πειράματα σε στήλες αναδιαλυτοποιούνται μερικώς, μεταφέρονται και επανακαταβυθίζονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις, όπως ακριβώς στο πεδίο.

Για την παρούσα διατριβή επιλέχθηκαν, με βάση προηγούμενη μελέτη (Μπάρτζας, 2007), στήλες μήκους 45 cm και εσωτερικής διαμέτρου 5 cm κατασκευασμένες από διαφανές πλαστικό υλικό (plexiglass). Στο μέσο της στήλης υπάρχει μια στεγανή θύρα δειγματοληψίας (rubber o-ring) και μια θύρα εξόδου όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1: Πειραματική διάταξη μιας εργαστηριακής στήλης (Μπάρτζας, 2007)

Ο συνολικός σχεδιασμός και η κατασκευή της στήλης περιόρισαν σημαντικά την επίδραση του φαινομένου της διασποράς [$(\text{γραμμική ταχύτητα } (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) \geq 0.0016 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) / \text{ύψος στήλης (cm)})$] ενώ επίσης βελτίωσαν σε σημαντικό βαθμό την ομοιομορφία και διατήρηση του πορώδους σε σχέση με το χρόνο (ύψος στήλης $\geq 4 \times$ διάμετρος στήλης).

Οι στήλες πληρώθηκαν σταδιακά με μικρές στρώσεις του εκάστοτε πληρωτικού μίγματος έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία και η ομοιογένεια του πορώδους. Σε κάποιες περιπτώσεις το πληρωτικό μίγμα αποτελείται από χαλαζιακή άμμο και ενεργό υλικό υπό συγκεκριμένη αναλογία με σκοπό την αύξηση της υδραυλικής αγωγιμότητας της στήλης (περισσότερες λεπτομέρειες παρατίθενται στον Πίνακα 6.1α). Επιπλέον, η χρήση χαλαζιακής άμμου επιτρέπει την ευκολότερη τοποθέτηση του πληρωτικού μίγματος στο πεδίο και περιορίζει σημαντικά την μείωση του πορώδους από τις καταβυθιζόμενες φάσεις.

Η άμμος πριν τοποθετηθεί στην στήλη τοποθετήθηκε σε διάλυμα HCl οξέος (1N) ώστε να καθαριστεί και στη συνέχεια αφού πλύθηκε πολύ καλά με απιονισμένο νερό τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα 105°C για αρκετές ώρες μέχρι να ξηρανθεί. Μετά από κάθε στρώση έλαβε χώρα ικανοποιητική πάκτωση της στήλης.

Πίνακας 6.1α: Πειραματικός σχεδιασμός πειραμάτων προσομοίωσης ΔΕΦ για την απορρύπανση πολυμεταλλικών διαλυμάτων

Διάλυμα τροφοδοσίας	Ενεργό υλι- κό/μείγμα ενεργών υλικών	Κωδικός στήλης*	Μάζα ε- νεργού υλικού A (g)**	Μάζα ε- νεργού υλικού B (g)**
Cu, Mn, Ni, Zn 50mg/L 75mL/h	Οργανικό υλικό	GOM	650	-
	70% Οργανικό υλικό 30% ZVI	GOM+ZVI	455	195
	70% Οργανικό υλικό 30% FA	GOM+FA	455	195
	70% Οργανικό υλικό 30% RM	GOM+RM	455	195
Cu, Mn, Ni, Zn 50mg/L @ pH~3 75mL/h	Οργανικό υλικό	GOM	650	-
	70% Οργανικό υλικό 30% ZVI	GOM+ZVI	455	195
	70% Οργανικό υλικό 30% FA	GOM+FA	455	195
	70% Οργανικό υλικό 30% RM	GOM+RM	455	195
Cu, Mn, Ni, Zn 250mg/L @ pH~3 75mL/h	Οργανικό υλικό	GOM	650	-
	70% Οργανικό υλικό 30% ZVI	GOM+ZVI	455	195
	70% Οργανικό υλικό 30% FA	GOM+FA	455	195
	70% Οργανικό υλικό 30% RM	GOM+RM	455	195

* όπου GOM: Goat Manure, ZVI: Zero Valent Iron, FA: Fly Ash, RM: Red Mud

**όπου A: οργανικό υλικό, B: ZVI ή FA ή RM

Το πληρωτικό μίγμα συγκρατείται από δύο λεπτά στρώματα άμμου (5 cm) τοποθετημένα στον πυθμένα και στην έξοδο της στήλης αντίστοιχα, τα οποία λειτουργούν και ως φίλτρα. Η χρήση των στρωμάτων αυτών κρίθηκε αναγκαία για την βελτίωση της ομοιομορφίας της ροής. Επικουρικό ρόλο στην βελτίωση αυτή συντέλεσε και η ειδική κατασκευή της εισόδου της στήλης με την μορφή χωνιού όπως ακριβώς στην περίπτωση του συστήματος ΔΕΦ χοάνης και πύλης (funnel and gate).

Στα άκρα κάθε στήλης τοποθετήθηκαν δύο σωληνάκια για την τροφοδοσία του διαλύματος και τη συλλογή της εκροής. Για την τροφοδοσία του διαλύματος στη στήλη αλλά και για την διατήρηση συνεχούς ροής χρησιμοποιήθηκαν ειδικές περισταλτικές αντλίες (τύπου OMEGA FPU251), οι οποίες ρυθμίστηκαν έτσι ώστε να έχουν παροχή 75 mL/h, η οποία σε συνάρτηση με τις διαστάσεις της στήλης αντιστοιχεί σε ταχύτητα 1m/ημέρα υπόγειου ύδατος εντός υδροπερατού

σηματισμού.

Για την επίτευξη συνθηκών ισορροπίας και την αποφυγή εγκλεισμάτων (θυλάκων) αέρα στο εσωτερικό της πειραματικής διάταξης τροφοδοτείται κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού (≈ 20 όγκοι πόρων) πριν από την έναρξη κάθε πειράματος. Ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο ρυθμό ροής στην στήλη, ένας μόνο χρόνος εργαστηριακής λειτουργίας, αντιστοιχεί σε 5 έως 20 χρόνια λειτουργίας στο πεδίο αν και εφόσον ο ρυθμός ροής στο εργαστήριο είναι 5 έως 20 φορές μεγαλύτερος από τον επί τόπου ρυθμό ροής του ρυπασμένου υπογείου ύδατος (Μπάρτζας, 2007).

Επιπλέον, προηγούμενες μελέτες (Eykholt et al, 1999; Kamolpornwijit et al, 2003; Liang et al, 2005) έδειξαν ότι η χρήση επιταχυνόμενης ροής (accelerated flow) λαμβάνει υπόψη διάφορες σημαντικές παραμέτρους κατά την σχεδίαση και λειτουργία ενός συστήματος ΔΕΦ όπως καιρικές συνθήκες, απότομη αλλαγή χαρακτηριστικών του υδροφόρου ορίζοντα και δημιουργία ανομοιόμορφης και προτιμητέας ροής (“heterogeneity and preferential flow development”).

Σε τακτά χρονικά διαστήματα συλλέγονται δείγματα από την πλευρική θύρα και την απορροή με την χρήση πλαστικών αποστειρωμένων συριγγών μιας χρήσεως και στην συνέχεια μετράται η τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh με την χρήση του *HANNA pH 211 combined pH/Eh meter* και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με χρήση του *HANNA EC 215 EC meter*.

Σε όλα τα δείγματα (με ή χωρίς προσθήκη HCl οξέος, $\text{pH} < 1$, ανάλογα με το αν αναλυθούν κατιόντα ή ανιόντα) προσδιορίζονται οι παραμένουσες συγκεντρώσεις για τους διάφορους ανόργανους ρύπους με χρήση συσκευής ατομικής απορρόφησης (Perkin Elmer Analyst 100 flame atomic absorption spectrophotometer-AAS).

Η μέτρηση των θειϊκών, καθώς και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φορητού *LaMotte Smart2 Colorimeter*.

Ο όγκος των δειγμάτων που λήφθηκε για την μέτρηση του Eh και του pH είναι περίπου 20 mL, ενώ για την ανάλυση των μετάλλων είναι 30 mL. Η πειραματική λειτουργία των στηλών πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και ολοκληρώνεται όταν στην έξοδο της στήλης η συγκέντρωση των ρύπων, φθάσει ή ξεπεράσει την αρχική συγκέντρωσή τους. Μετά το πέρας των πειραμάτων ακολουθεί αναλυτικός χαρακτηρισμός των πληρωτικών μιγμάτων.

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.

Στον Πίνακα 6.1β παρουσιάζονται τα κυριότερα φυσικά χαρακτηριστικά των εργαστηριακών στηλών που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 6.1β: Φυσικά χαρακτηριστικά των στηλών που χρησιμοποιήθηκαν

Παράμετρος	Στήλη/ Σύστημα			
	GOM	GOM+ZVI	GOM+RM	GOM+FA
Ύψος στήλης (cm)			45	
Εσωτερική διάμετρος (cm)			5	
Εμβαδόν διατομής (cm ²)			19.625	
Ωφέλιμος όγκος (cm ³)			825	
Πορώδες (n)	0.33	0.30	0.28	0.25
Όγκος πόρων (cm ³)	270	250	230	210
Υδραυλική αγωγιμότητα (m/s)	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$3.56 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$0.6 \cdot 10^{-6}$

6.2 Δοκιμές σε στήλες για την απορρύπανση μονομεταλλικών διαλυμάτων (Cr)

Χρησιμοποιήθηκαν στήλες 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 ή την διαφυγή υλικού. Επίσης σε όλες τις στήλες τοποθετήθηκε στρώμα υαλοβάμβακα στη βάση τους.

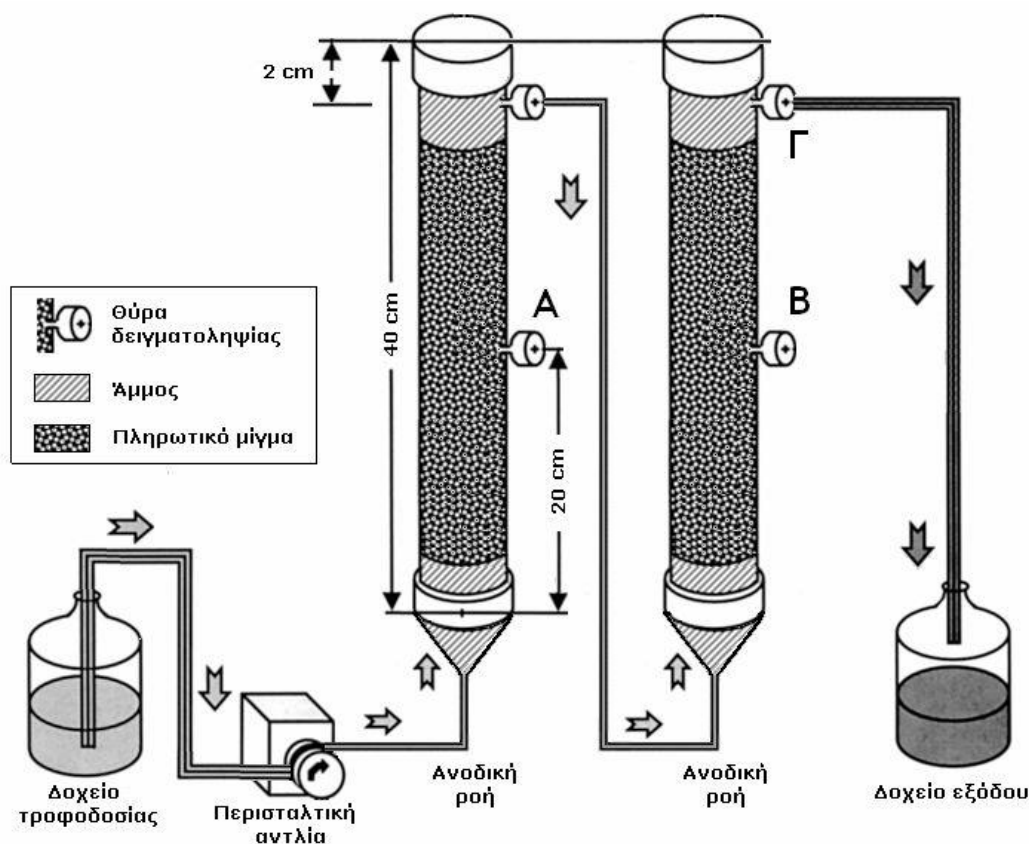
Χρησιμοποιήθηκε διάταξη στηλών με ροή διαλύματος από κάτω προς άνω σε δύο στήλες στη σειρά όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2. Το διάλυμα, με την βοήθεια περισταλτικής αντλίας, διερχόταν από την πρώτη στήλη με το ενεργό υλικό και στην συνέχεια οδηγούνταν στην δεύτερη στήλη, για να συλλεχτεί στην έξοδο του συστήματος.

Σκοπός της συγκεκριμένης διάταξης ήταν:

- Να αυξηθεί ο χρόνος επαφής του εκάστοτε ενεργού υλικού με το διάλυμα τροφοδοσίας
- Να επιτευχθεί ενεργοποίηση των μικροοργανισμών που υπήρχαν στο οργανικό υπόστρωμα
- Να μελετηθεί η δυνατότητα συνδυασμού δύο διαδοχικών ενεργών υλικών (ένα σε κάθε στήλη)
- Να προσομοιωθούν με περισσότερη αρκετή ακρίβεια οι πραγματικές συνθήκες

Όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων, για την τροφοδοσία του διαλύματος στις στήλες αλλά και για τη διατήρηση συνεχούς ροής χρησιμοποιήθηκαν ειδικές περισταλτικές αντλίες

(τύπου OMEGA FPU251), οι οποίες ρυθμίστηκαν έτσι ώστε να έχουν παροχή 75mL/h (1800mL/ημέρα), η οποία σε συνάρτηση με τις διαστάσεις της στήλης αντιστοιχεί σε ταχύτητα ~1 m/ημέρα υπόγειου ύδατος εντός υδροπερατού σχηματισμού.



Σχήμα 6.2: Πειραματική διάταξη δύο εργαστηριακών στηλών σε σειρά (Μπάρτζας, 2007)

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.

Το διάλυμα τροφοδοσίας περιείχε Cr(VI) σε συγκεντρώσεις από 10-50mg/L, ενώ σε επιλεγμένες σειρές προστέθηκε σε αυτό οξικό οξύ (CH_3COOH) 0.01-0.1M για να εξασφαλιστεί η παραγωγή H_2S εντός των στηλών που περιέχουν στοιχειακό θείο.

6.2.1 Σύσταση μονομεταλλικών συνθετικών διαλυμάτων

Τα συνθετικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις δοκιμές παρασκευάστηκαν με την διάλυση της απαραίτητης ποσότητας διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) σε απιονισμένο νερό, ενώ όπου κρίθηκε σκόπιμο έγινε προσθήκη οξικού οξέος (CH_3COOH) στο διάλυμα τροφοδοσίας, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικά διαλυμάτων τροφοδοσίας

Συστατικά συνθετικού διαλύματος	Αντιδραστήριο	Συγκέντρωση
Cr^{6+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$	10 ή 50 (mg/L)
Οξικό Οξύ	CH_3COOH	0.01 ή 0.1M

6.2.2 Υλικά

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

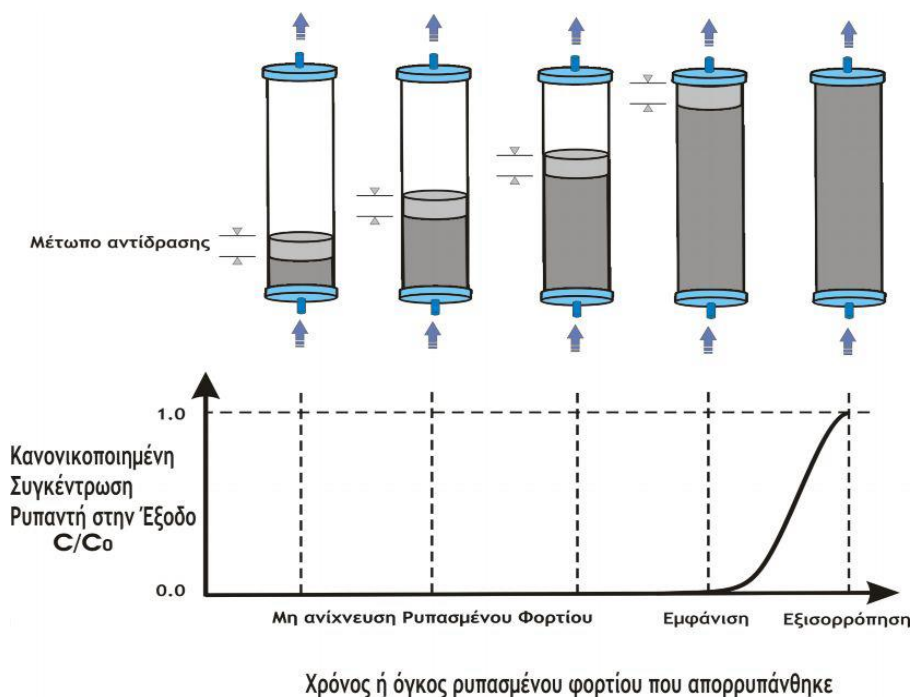
- Ασβεστόλιθος
- Ερυθρά ιλύς
- Ιπτάμενη τέφρα
- Οργανικό υλικό (κατσικίσια κοπριά)
- Στοιχειακό θείο
- Στοιχειακός σίδηρος

6.3 Συγκριτική αξιολόγηση πληρωτικών υλικών – Καμπύλες εξόδου

Μέσα από τα πειράματα σε στήλες πραγματοποιήθηκε και η συγκριτική αξιολόγηση της χρήσης των πληρωτικών υλικών. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την εξέταση της ικανότητας απομάκρυνσης των ρύπων από τα υποψήφια πληρωτικά υλικά σε συνθήκες αντίστοιχες με αυτές που επικρατούν στο πεδίο. Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζεται η επίδραση των κυριότερων λειτουργικών παραμέτρων στην μεταφορά των ρύπων κατά την διάρκεια λειτουργίας μιας εργαστηριακής στήλης (Μπάρτζας, 2007).

Χαρακτηριστικά παρουσιάζεται η κατάσταση του ενεργού υλικού με την πάροδο του χρόνου σε σχέση με την καμπύλη εξόδου ή διαφυγής (“breakthrough curve”). Η καμπύλη εξόδου είναι η γραφική απεικόνιση της κανονικοποιημένης (σχετικής) συγκέντρωσης του εν διαλύσει ρύπου C/C_0 σε σχέση με τον χρόνο ή τους όγκους των πόρων που επεξεργάστηκαν κατά την διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων. Βαθμιαία, η ενεργή δράση του πληρωτικού υλικού εξαντλείται και το ρυπασμένο φορτίο μετακινείται προς τα πάνω. Η διαδικασία εξάντλησης (ή αδρανοποίησης) του ενεργού υλικού οριοθετεί μια πεπερασμένη περιοχή πάνω από την οποία η συγκέντρωση του ρύπου παραμένει μηδενική ή κάτω από τα όρια ανίχνευσης του. Η περιοχή αυτή

καλείται μέτωπο αντίδρασης ή ζώνη μετάθεσης (“reaction front”). Η συγκέντρωση του ρύπου στην έξοδο παραμένει κάτω των ορίων ανίχνευσης μέχρι το μέτωπο της αντίδρασης να προσεγγίσει το σημείο αυτό.



Σχήμα 6.3: Γραφική απεικόνιση της καμπύλης εξόδου σε σχέση με την πρόοδο του μετώπου αντίδρασης στην στήλη (Μπάρτζας, 2007)

Όταν η συγκέντρωση του ρύπου φθάσει την αρχική τιμή τροφοδοσίας ή μια άλλη προκαθορισμένη τιμή (οριακό σημείο λειτουργίας) τότε η ενεργή δράση του υλικού θεωρείται ότι έχει εξαντληθεί ενώ η χρονική στιγμή κατά την οποία ανιχνεύεται ο ρύπος στο διάλυμα καλείται χρόνος διαφυγής (breakthrough time).

Χαρακτηριστική παράμετρος της λειτουργίας μιας στήλης είναι η ικανότητα της να απομακρύνει τους ρύπους σε σχέση με τον χρόνο (breakthrough capacity). Η παράμετρος αυτή προσδιορίζεται ακριβώς από την ποσότητα του ρύπου που παρέμεινε (ακινητοποιήθηκε) στην στήλη ανά μονάδα βάρους του υλικού όταν η στήλη προσεγγίσει το αρχικό ή προκαθορισμένο οριακό σημείο λειτουργίας της.

Η ικανότητα των πληρωτικών μιγμάτων να συγκρατούν (ακινητοποιούν) τους ρύπους προσδιορίστηκε στην παρούσα διατριβή από τις καμπύλες εξόδου, αλλά για να γίνεται πιο εύκολα κατανοητή η αποτελεσματικότητα κάθε συστήματος να απομακρύνει συγκεκριμένα ιόντα, παρουσιάζεται η αποτελεσματικότητα του (%) συναρτήσει του χρόνου (ημέρες). Οι κυριότερες παράμετροι που προσδιορίστηκαν από τις καμπύλες εξόδου αναφέρονται λεπτομερέστερα παρακάτω:

i. Συντελεστής επιβράδυνσης

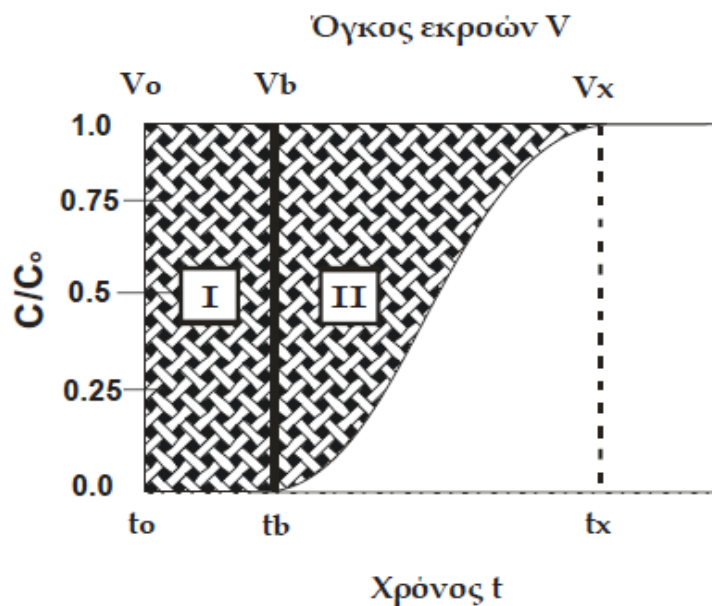
Ο συντελεστής επιβράδυνσης χαρακτηρίζει την ικανότητα μιας στήλης να μειώνει την μεταφορά ενός ρύπου υπό συνεχή ροή. Μπορεί να προσδιοριστεί με δύο τρόπους:

$$R = \frac{t_b}{t} \quad \text{ή} \quad R = 1 + \frac{\rho_b}{n} \cdot K_d \quad (6.1)$$

όπου R είναι ο συντελεστής επιβράδυνσης (-), t_b ο χρόνος διαφυγής για δεδομένη χρονική στιγμή (h), t ο χρόνος παραμονής στην στήλη (h), ρ_b η υγρή πυκνότητα του πληρωτικού μίγματος (Kg/m^3), n το πορώδες του πληρωτικού υλικού και K_d ο συντελεστής κατανομής (L/kg).

ii. Ποσότητα ρύπου που κατακρατήθηκε στην στήλη ή Ικανότητα Διαφυγής

Χαρακτηριστικό μέγεθος της καμπύλης εξόδου μιας στήλης είναι η περιοχή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.4 (σκιαγραφημένη) ενώ εκφράζεται και ως ικανότητα διαφυγής (mg ρύπου / g ε-νεργού υλικού).



Σχήμα 6.4: Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου μιας στήλης (t_0 : η αρχή του πειράματος, t_b : η χρονική στιγμή όπου ο ρύπος εμφανίζεται στο διάλυμα και t_x : εξισορρόπηση δηλ. ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με την μονάδα) (Μπάρτζας, 2007)

Η περιοχή αυτή αντιπροσωπεύει την ποσότητα του ρύπου που ακινητοποιήθηκε στην στήλη κατά την διάρκεια λειτουργίας της και αποτελείται από δύο διαφορετικές περιοχές (I και II).

Η περιοχή I (από V_0 έως V_b) αντιστοιχεί στην ποσότητα του ρύπου που ακινητοποιήθηκε μέχρι την εμφάνισή του στο διάλυμα (σημείο b) και προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$M_b = V_b \cdot C_0 \quad (6.2)$$

όπου M_b η ποσότητα του ρύπου που απομακρύνθηκε στην στήλη (Kg), V_b ο όγκος της εκροής μέχρι την εμφάνιση του ρύπου στο διάλυμα (m^3) και C_0 η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα τροφοδοσίας (kg/m^3).

Η περιοχή II από (από t_b έως t_x) προσδιορίζεται από το παρακάτω ολοκλήρωμα:

$$M_x = \int_{V_b}^{V_x} (C_0 - C) \cdot dV \quad (6.3)$$

όπου M_x η ποσότητα του ρύπου που απομακρύνθηκε στην στήλη από την εμφάνισή του στο διάλυμα μέχρι την εξισορρόπηση της συγκέντρωσης του (kg), V_b ο όγκος της εκροής μέχρι την εμφάνιση του ρύπου στο διάλυμα (m^3), V_x ο όγκος της εκροής κατά την εξισορρόπηση της συγκέντρωσης του ρύπου (m^3), C_0 η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα τροφοδοσίας (kg/m^3) και C η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα (kg/m^3).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

7. Αποτελέσματα δοκιμών απορρύπανσης πολυστοιχειακών διαλυμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάζεται η ικανότητα χρήσης οργανικού υλικού, είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με στοιχειακό σίδηρο, ιπτάμενη τέφρα και ερυθρά ιλύ ως υποψήφιων πληρωτικών υλικών για την απορρύπανση πολυστοιχειακών διαλυμάτων από ΔΕΦ. Για τον σκοπό αυτό:

- Πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση των πληρωτικών υλικών σε πειράματα σε στήλες για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού, ψευδαργύρου, μαγγανίου και νικελίου
- Μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων των παραπάνω μετάλλων και του pH των διαλυμάτων τροφοδοσίας στην αποδοτικότητα των εργαστηριακών ΔΕΦ
- Προσδιορίστηκε η διάρκεια ζωής των ΔΕΦ σε εφαρμογές πεδίου με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα σε στήλες

7.1 Σύσταση πολυμεταλλικών συνθετικών διαλυμάτων

Τα συνθετικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές σε στήλες παρασκευάστηκαν από τα αντίστοιχα θειικά άλατα του Cu, Zn, Ni και Mn όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1

Πίνακας 7.1: Σύσταση διαλυμάτων τροφοδοσίας

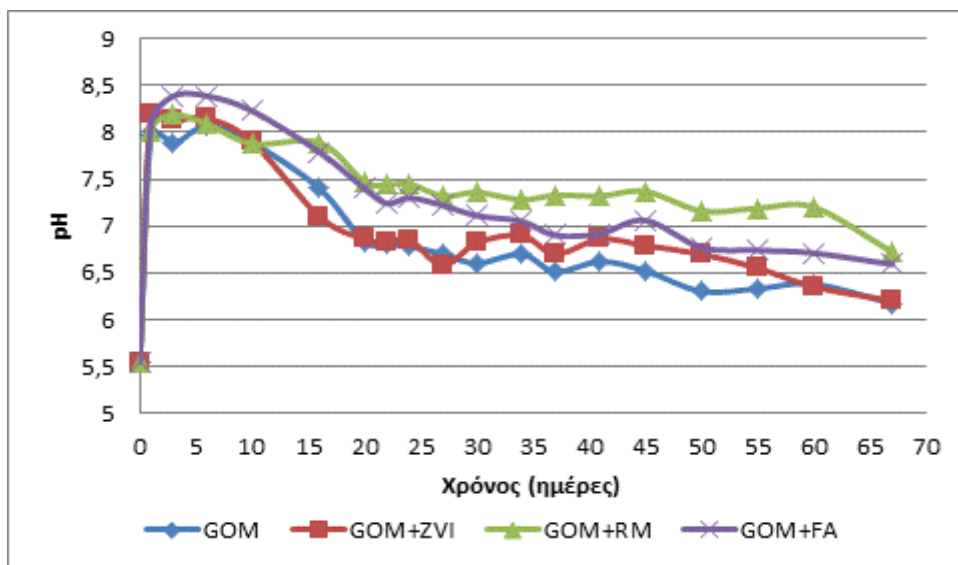
Συστατικά συνθετικού διαλύματος	Αντιδραστήριο	Συγκέντρωση (mg/L)	
		pH~3 (ρυθμισμένο)	pH~5.5
Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O	50	50
Zn	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	50	50
Mn	MnSO ₄ ·H ₂ O	50	50
Ni	NiSO ₄ ·6H ₂ O	50	50
SO ₄ ²⁻ (με θειικά άλατα)	SO ₄ ²⁻ (από άλατα)	302	302
SO ₄ ²⁻ (με ρύθμιση pH)	H ₂ SO ₄ 1N	100	0
SO ₄ ²⁻ (συνολικά)		402	302

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων στην είσοδο του εκάστοτε συστήματος επιλέχθηκαν με βάση την βιβλιογραφική ανασκόπηση για εφαρμογές ΔΕΦ στο πεδίο. Η επιλογή και η ρύθμιση της τιμής του pH των υδατικών διαλυμάτων έγινε με προσθήκη θεικού οξέος 1N έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή καταβύθιση των ιόντων που περιέχονται σε αυτό.

7.2 Απομάκρυνση Cu, Mn, Ni, Zn με αρχική συγκέντρωση 50 mg/L

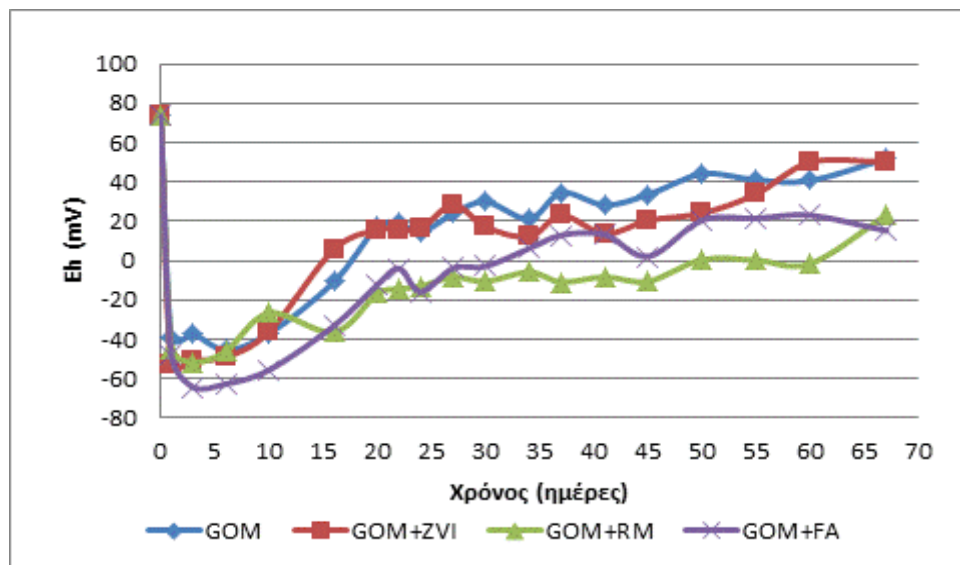
Στη παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δοκιμές απορρύπανσης διαλυμάτων που περιείχαν Cu, Mn, Ni και Zn σε συγκέντρωση 50 mg/L.

Όταν το οργανικό υλικό χρησιμοποιείται ως ενεργό υλικό, το pH του εισερχόμενου διαλύματος στην στήλη αυξάνεται από την αρχική τιμή 5.5 σε τιμές πλησίον του 8 μετά από μόλις μία ημέρα και έπειτα μειώνεται σταδιακά στο 6.2. Η ανάμειξη στοιχειακού σιδήρου, ερυθράς ιλύος ή ιπτάμενης τέφρας με το οργανικό υλικό έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση του pH σε τιμές πλησίον του 8.5 και έπειτα την μείωσή του σε τιμές πλησίον του 6. Η ερυθρά ιλύς, όπως και η ιπτάμενη τέφρα, λόγω της εγγενούς αλκαλικότητάς τους παρουσιάζουν σαφώς μεγαλύτερη ικανότητα ρύθμισης του pH του εισερχόμενου διαλύματος σε σχέση με το οργανικό υλικό (Σχήμα 7.1).



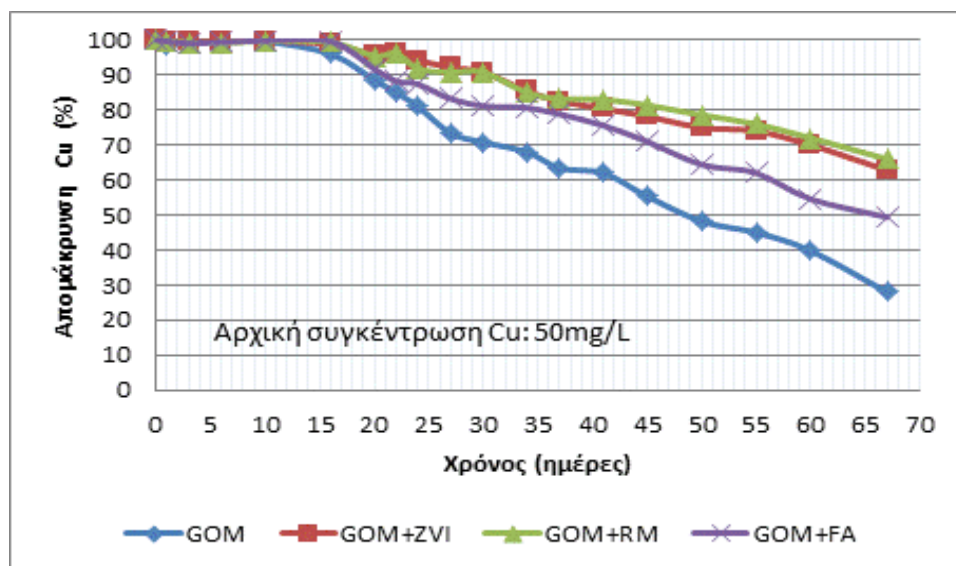
Σχήμα 7.1: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Οι τιμές του Eh (Σχήμα 7.2) κυμαίνονται σε όλα τα συστήματα τις πρώτες ημέρες από -60 έως -20mV ενώ στη συνέχεια καταγράφονται ελαφρά θετικές τιμές (μέγιστο +50mV) υποδεικνύοντας την επικράτηση αναγωγικών συνθηκών.



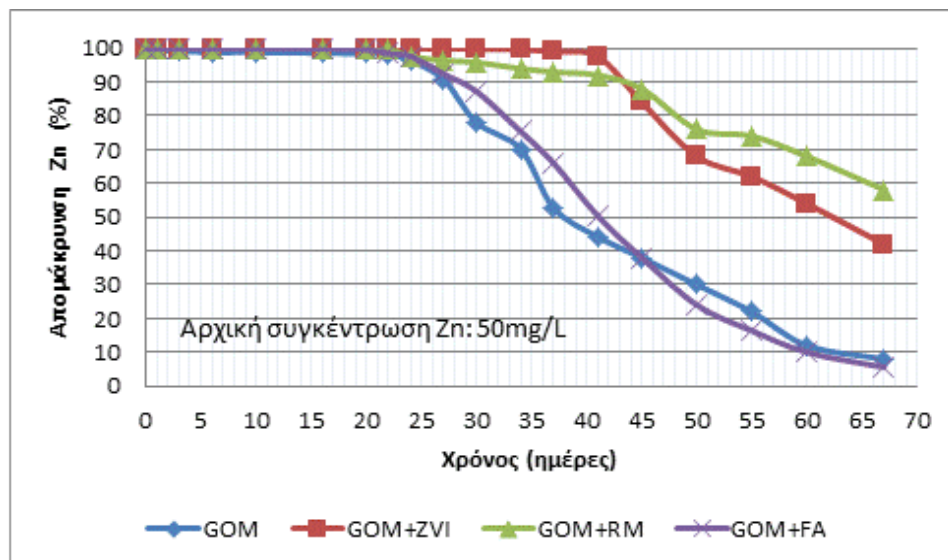
Σχήμα 7.2: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Στα Σχήματα 7.3 και 7.4 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cu και του Zn αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου στις απορροές των συστημάτων.



Σχήμα 7.3: Διακύμανση απομάκρυνσης Cu (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

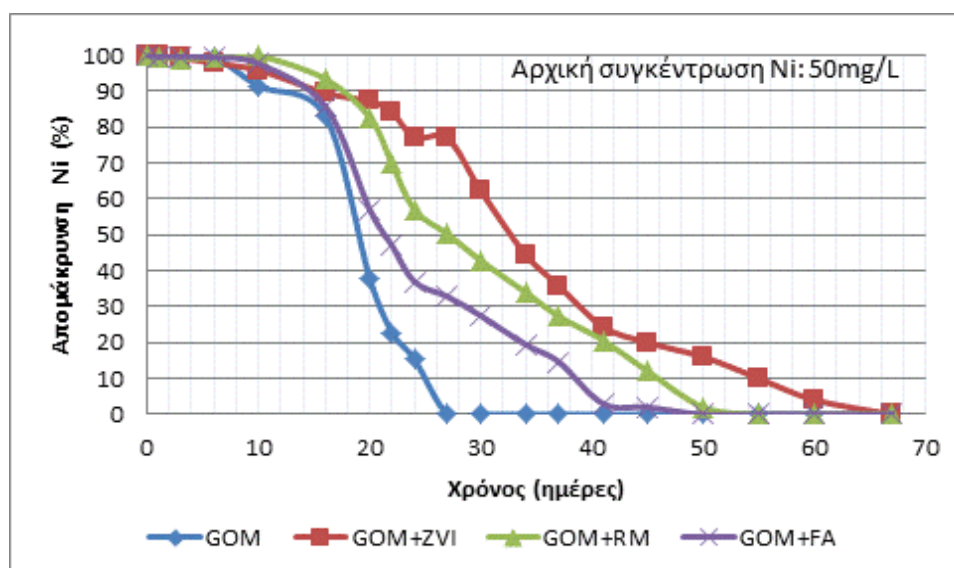
Όταν το οργανικό υλικό χρησιμοποιείται ως ενεργό υλικό, η απομάκρυνση του Cu είναι πλήρης για μια περίοδο 10 ημερών και έπειτα μειώνεται σταδιακά για να φτάσει το 28% μετά από 67 ημέρες. Στις περιπτώσεις όπου το οργανικό υλικό αναμειγνύεται με στοιχειακό σίδηρο, ερυθρά ιλύ ή ιπτάμενη τέφρα, η απόδοση του συστήματος αυξάνεται αισθητά με αποτέλεσμα η απομάκρυνση του Cu στο τέλος των δοκιμών να κυμαίνεται μεταξύ 50 και 68%. Το οργανικό υλικό είτε μόνο του, είτε σε ανάμειξη με ιπτάμενη τέφρα, απομακρύνει πλήρως τον Zn από το εισερχόμενο διάλυμα για 25 ημέρες, ενώ στη συνέχεια η απόδοση του συστήματος μειώνεται απότομα και μετά από 67 ημέρες το ενεργό υλικό ουσιαστικά «εξαντλείται».



Σχήμα 7.4: Διακύμανση απομάκρυνσης Zn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Όταν το οργανικό υλικό αναμειγνύεται με στοιχειακό σίδηρο, η απομάκρυνση του Zn είναι πλήρης για 40 ημέρες. Η αποδοτικότητα του συστήματος οργανικού υλικού - ερυθράς ιλύος, είναι ελαφρώς καλύτερη μακροπρόθεσμα και η απομάκρυνση του Zn μετά από 67 ημέρες αγγίζει το 60%.

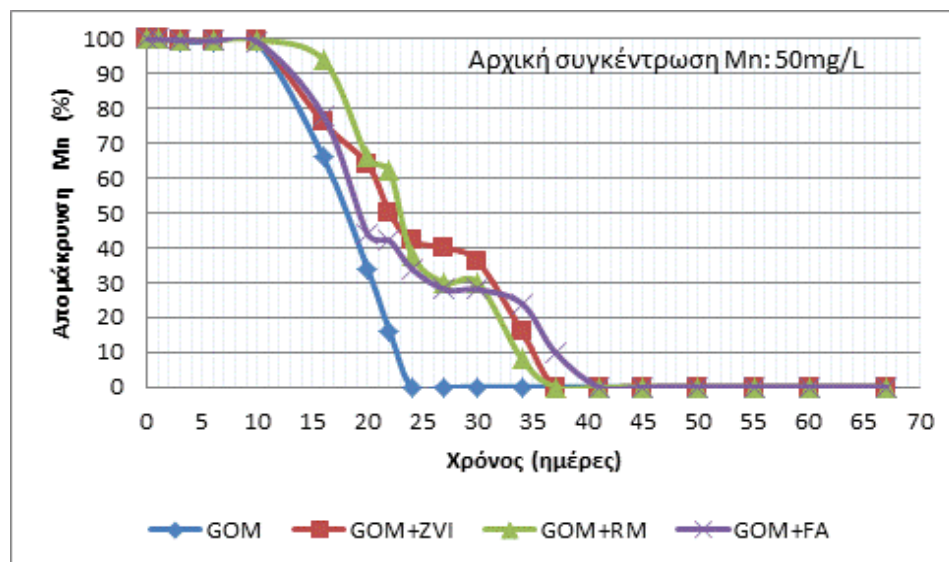
Στα ακόλουθα Σχήματα 7.5 και 7.6 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Ni και του Mn αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 7.5: Διακύμανση απομάκρυνσης Ni (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Το Ni απομακρύνεται πλήρως τις πρώτες 5 ημέρες στο σύστημα του οργανικού υλικού, αλλά η αποδοτικότητα του συστήματος πέφτει απότομα και ουσιαστικά μηδενίζεται μετά από μόλις 26 ημέρες.

Ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζεται όταν το οργανικό υλικό αναμειγνύεται με στοιχειακό σίδηρο, ερυθρά ιλύ ή ιπτάμενη τέφρα. Όσον αφορά την απομάκρυνση του Mn, κανένα από τα συστήματα που μελετήθηκαν δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη αποδοτικότητα, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην σχετικά υψηλή αρχική συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε και στην ιδιαιτερότητα αυτού του στοιχείου, το οποίο είναι πολύ κινητικό σε μεγάλο εύρος pH.



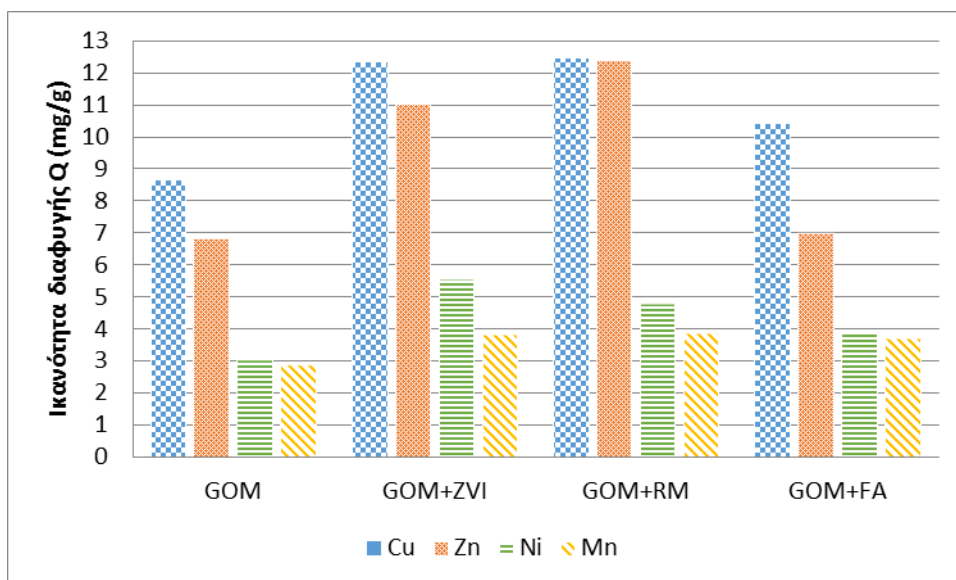
Σχήμα 7.6: Διακύμανση απομάκρυνσης Mn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Υπό τις επικρατούσες συνθήκες, σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, η ρόφηση φαίνεται ότι είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων από το εισερχόμενο διάλυμα, ενώ παρουσιάζεται και καταβύθιση μετάλλων στην αντίστοιχη κάθε φορά θειούχα ένωση.

Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζεται η ικανότητα διαφυγής (mg ρύπου/g ενεργού υλικού) κάθε συστήματος που χρησιμοποιήθηκε και για τα τέσσερα μέταλλα που μελετώνται. Είναι εμφανές ότι, υπό τις δεδομένες συνθήκες, η ικανότητα διαφυγής του Cu και του Zn είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τα άλλα δύο μέταλλα, Ni και Mn, σε όλα τα συστήματα που μελετώνται.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα και σύμφωνα με τον χρόνο εμφάνισης των καμπυλών εξόδου, συμπεραίνεται ότι η ικανότητα διαφυγής (που οφείλεται κυρίως στην ρόφηση) μειώνεται με την ακόλουθη σειρά:

$$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Mn}$$



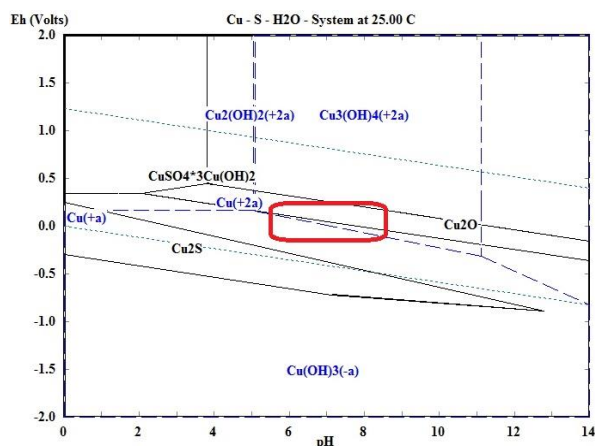
Σχήμα 7.7: Ικανότητα διαφυγής των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν

Οι παρακάτω αντιδράσεις παρουσιάζουν το δυναμικό αναγωγής E^0 (στους 25 °C, 1 atm και συγκέντρωση 1 mol/L), για τις ημιαντιδράσεις των μεταλλικών ιόντων που μελετώνται. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, το δυναμικό αναγωγής δείχνει την τάση του εκάστοτε ιόντος να δεχθεί ηλεκτρόνια. Έτσι τα ιόντα με μεγαλύτερο δυναμικό αναγωγής παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση για αναγωγή.

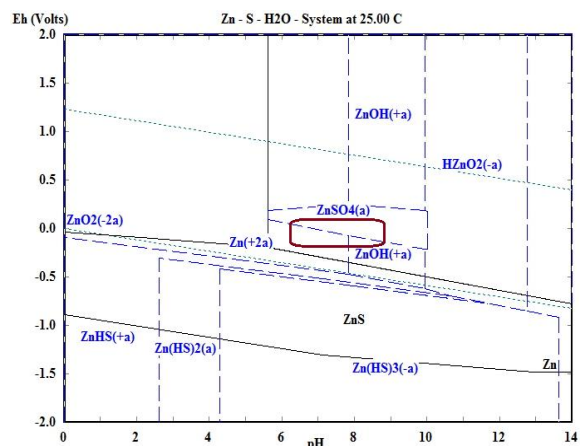


Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, η ικανότητα διαφυγής του Ni αναμενόταν να είναι μεγαλύτερη από αυτή του Zn, υπό τις δεδομένες συνθήκες, δηλαδή σε περιβάλλον που συμβάλλει στην αναγωγή των δισθενών μετάλλων. Όμως στα συστήματα που μελετώνται η ρόφηση παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των μετάλλων από το διάλυμα και έτσι αλλάζει την αναμενόμενη «σειρά απομάκρυνσης» που ορίζεται από τις παραπάνω αντιδράσεις.

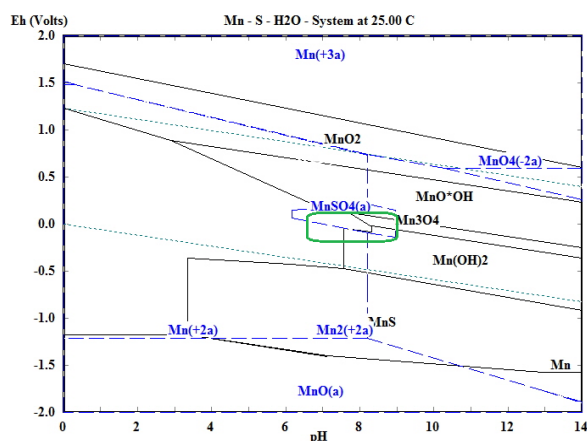
Με την χρήση του λογισμικού *HSC Chemistry* της *Outotec*, κατά τα στάδια σχεδιασμού, ανάπτυξης και βελτίωσης της συγκεκριμένης διεργασίας, εξάγονται πολύ χρήσιμα συμπεράσματα, όσον αφορά τα αναμενόμενες φάσεις κάθε μετάλλου, προσομοιάζοντας τις συνθήκες λειτουργίας των συστημάτων. Στα διαγράμματα pH-Eh (Σχήμα 7.8) που προέκυψαν από την χρήση του λογισμικού *HSC Chemistry*, παρουσιάζονται οι επικρατέστερες φάσεις (προϊόντα) για κάθε ένα από τα εν διαλύσει ιόντα, για τις συνθήκες λειτουργίας στα υπό εξέταση συστήματα.



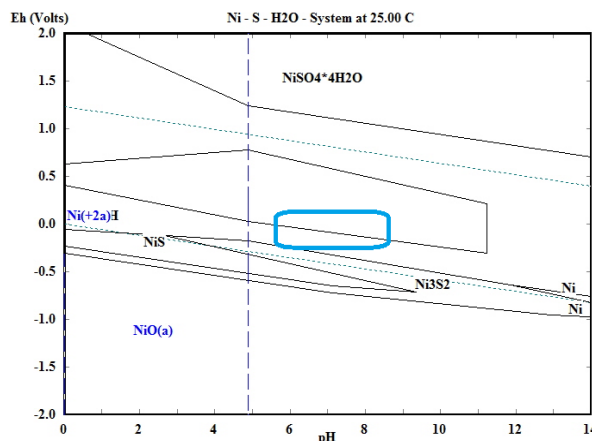
Σχήμα 7.8α.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Cu-S-H₂O στους 25°C με χρήση του *HSC Chemistry*



Σχήμα 7.8β.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Zn-S-H₂O στους 25°C με χρήση του *HSC Chemistry*



Σχήμα 7.8δ.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Mn-S-H₂O στους 25°C με χρήση του *HSC Chemistry*

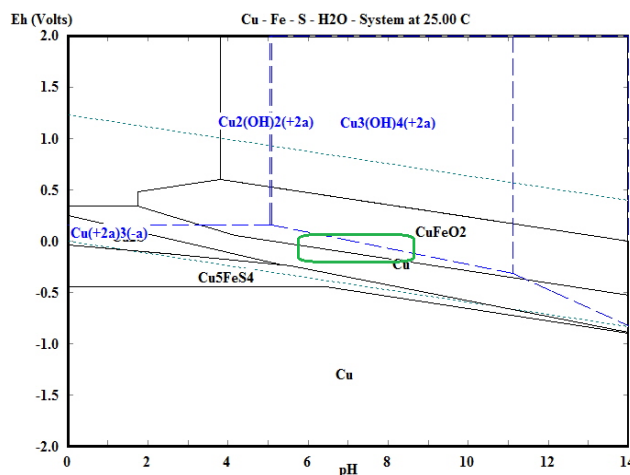


Σχήμα 7.8ε.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Ni-S-H₂O στους 25°C με χρήση του *HSC Chemistry*

Οι επιλεγμένες περιοχές, με διαφορετικό χρώμα σε κάθε σχήμα, αντιστοιχούν στις πιθανότερες φάσεις κάθε μετάλλου, σε υδατικό διάλυμα παρουσία θειϊκών, για τις τιμές pH-Eh που επικρατούν στα συστήματα που εξετάζονται. Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα περισσότερα μέταλλα στις δεδομένες συνθήκες αναμένονται ως δισθενή ιόντα (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}), θειϊκές και θειούχες ενώσεις (CuSO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4 , CuS , ZnS , MnS , NiS), ή υδροξείδια ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4$, ZnOH , $\text{Mn}(\text{OH})_2$).

Επίσης από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι ο στοιχειακός σίδηρος είναι πιθανό να συμμετέχει στην αντίδραση 7.8, που έχει σαν αποτέλεσμα την καταβύθιση του Cu αλλά και των

υπολοίπων ιόντων που μελετώνται. Ο παραπάνω ισχυρισμός επαληθεύεται και με την χρήση του λογισμικού *HSC Chemistry* (Σχήμα 7.9), αφού φαίνεται ότι ο στοιχειακός χαλκός (Cu^0), είναι μια από τις επικρατέστερες φάσεις στις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας του συστήματος GOM+ZVI (pH, Eh, συγκεντρώσεις ιόντων).



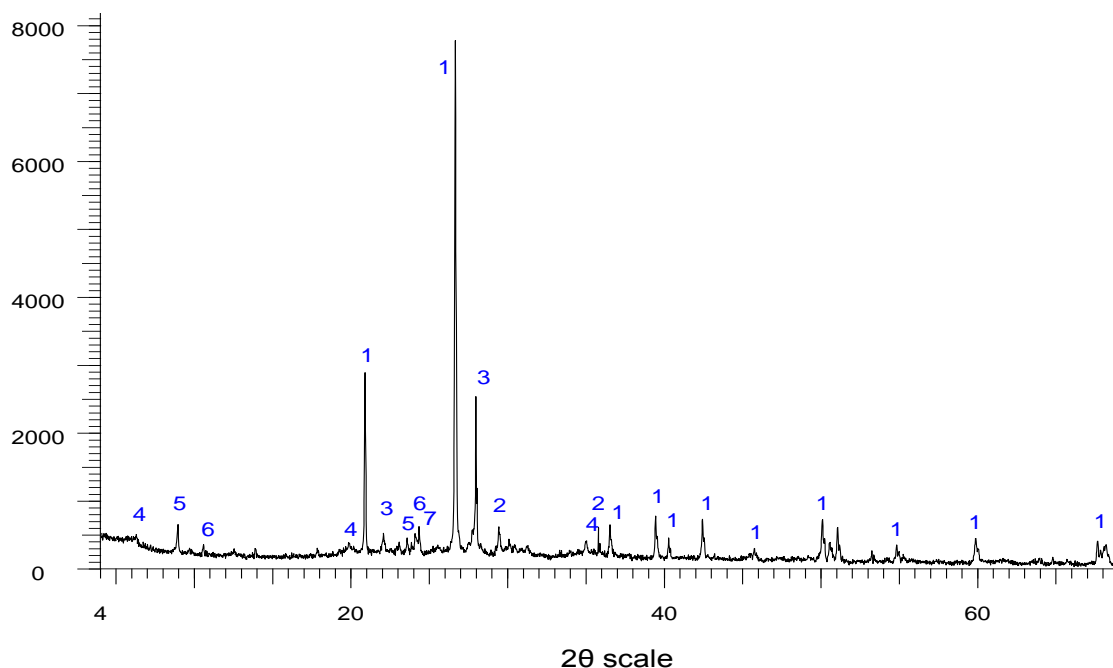
Σχήμα 7.9.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Cu-Fe-S-H₂O στους 25°C με χρήση του *HSC Chemistry*

Ωστόσο λόγω της μέτριας οξύτητας του διαλύματος τροφοδοσίας, η διάβρωση του σιδήρου είναι σχετικά περιορισμένη (Σχήμα 7.13, όταν ο στοιχειακός σίδηρος αναμειγνύεται με το οργανικό υλικό) και έτσι αναμένεται σε μικρό βαθμό καταβύθιση υδροξειδίων μετάλλων ή μετάλλων σε στοιχειακή μορφή. Το διάλυμα τροφοδοσίας αντιδρά με το στοιχειακό σίδηρο και με αυτό τον τρόπο μεταφέρονται στο διάλυμα ιόντα Fe^{2+} , ενώ παράλληλα αυξάνεται το pH (αντίδραση 7.9).



Οι ορυκτολογικές αναλύσεις στο «εξοφλημένο» υλικού από το σύστημα GOM, με χρήση XRD, επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό κοβελλίτη (CuS), σύμφωνα με την αντίδραση 7.10, όπως επίσης και διαφόρων ένυδρων φάσεων (Σχήμα 7.10). Η καταβύθιση μετάλλων με την μορφή θειούχων ενώσεων πιστοποιείται επίσης από την μείωση των θειϊκών ιόντων στο διάλυμα από 300 σε τιμές κάτω από 100mg/L στην απορροή της στήλης.





Σχήμα 7.10: Ανάλυση με χρήση XRD του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM (1: quartz SiO_2 , 2: calcite CaCO_3 , 3: covellite CuS , 4: chlorite $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{O}_8$, 5: $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})$, 6: $\text{K}_2(\text{S}(\text{S}_2\text{O}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, 7: $\text{K}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$)

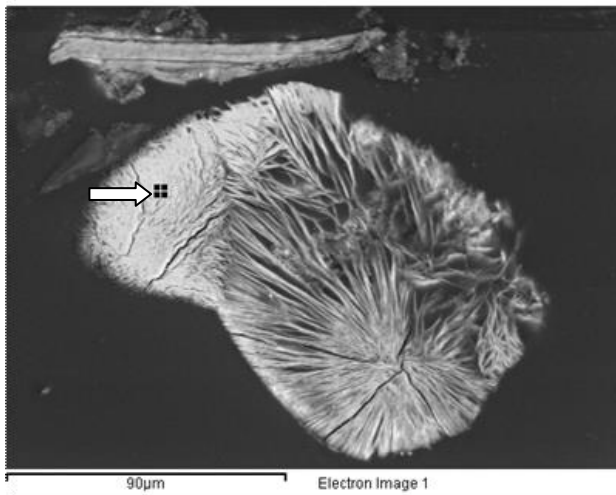
Ο ρόλος των θειοαναγωγικών βακτηρίων είναι σημαντικότερος όταν το pH του συστήματος κυμαίνεται μεταξύ 5 και 8, που είναι το καταλληλότερο για την ανάπτυξή τους (Gibert et al, 2002; Harris & Ragusa, 2000).

Η ρόφηση στο οργανικό υλικό θεωρείται επίσης ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων όταν το οργανικό υλικό αναμειγνύεται με την ερυθρά ιλύ ή την ιπτάμενη τέφρα. Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες pH, παρατηρείται περιορισμένη διαλυτοποίηση του σιδήρου που περιέχεται στην ερυθρά ιλύ ή την ιπτάμενη τέφρα.

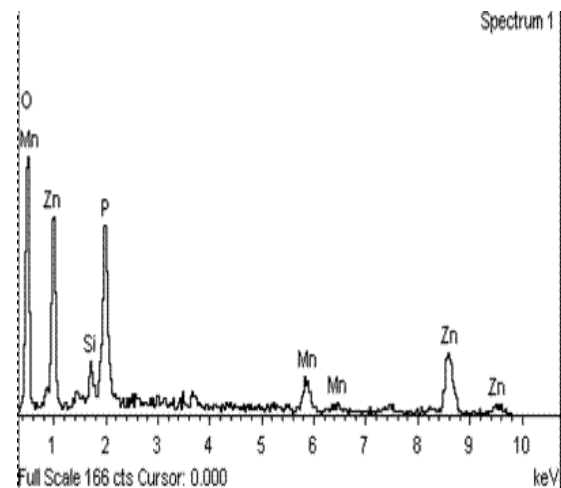
Από την άλλη, η παρουσία τόσο της ιπταμένης τέφρας, όσο και της ερυθράς ιλύος που παρουσιάζουν περίπλοκη ορυκτολογία και εγγενή αλκαλικότητα, συμβάλλει στην ενεργοποίηση δευτερογενών μηχανισμών απομάκρυνσης των μετάλλων.

Οι αναλύσεις XRD των εξοφλημένων ενεργών υλικών από τα συστήματα GOM+RM και GOM+FA δείχνουν την παρουσία κοβελλίτη, όπως επίσης και διαφόρων ένυδρων φάσεων του ασβεστίου, του νατρίου και του μαγγανίου.

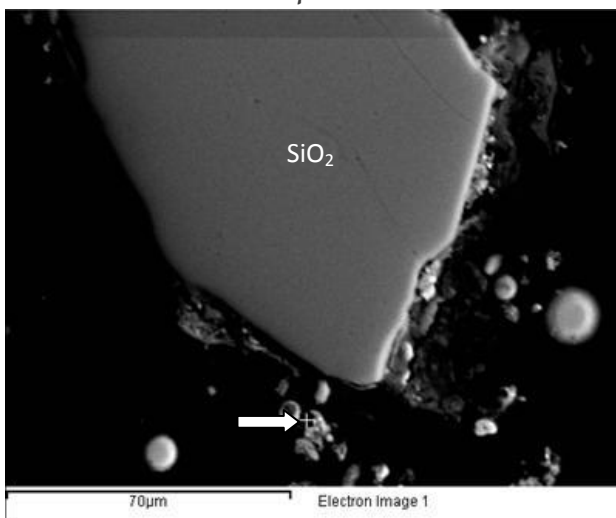
Πραγματοποιήθηκαν επίσης αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) για να εξεταστεί η μορφολογία και η χημική σύσταση των νεοσχηματισθέντων φάσεων, καθώς επίσης να προσδιοριστούν καλύτερα οι μηχανισμοί που συμβάλλουν στην απομάκρυνση των μετάλλων.



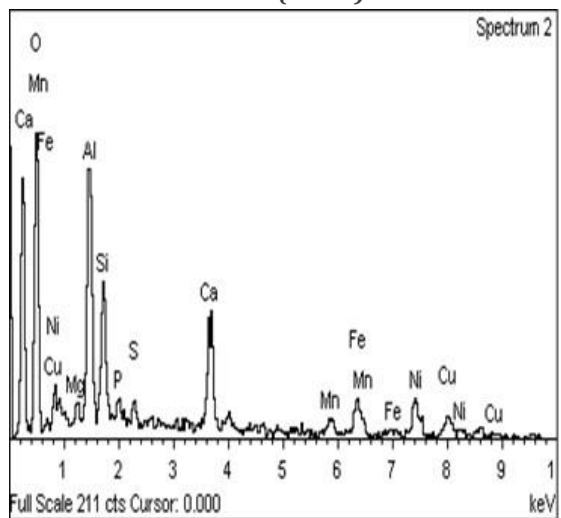
Σχήμα 7.11α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM, κλίμακα 90 μm



Σχήμα 7.11β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM (7.11α)



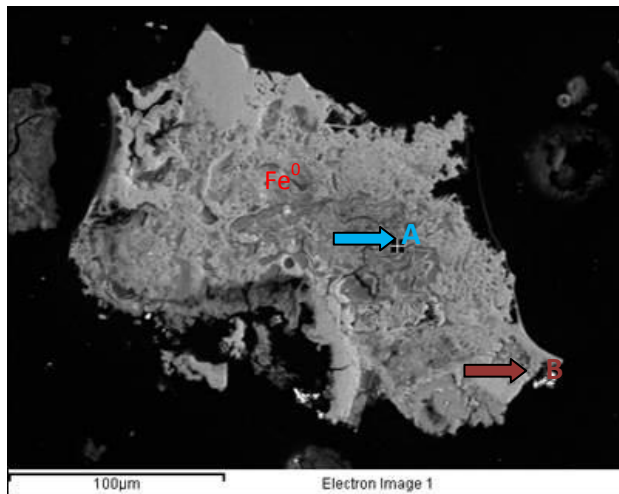
Σχήμα 7.12α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA, κλίμακα 70 μm



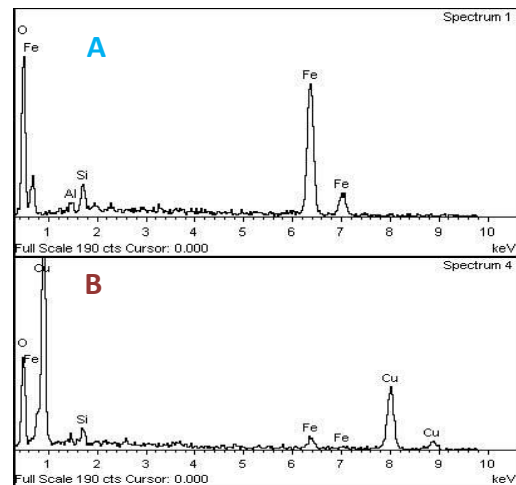
Σχήμα 7.12β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA (7.12α)

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 7.11 και 7.12, η ρόφηση στο οργανικό υλικό είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των Zn, Mn και Ni, όταν χρησιμοποιείται είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με ερυθρά ιλύ ή ιπτάμενη τέφρα, καθώς όλα τα παραπάνω ιόντα εμφανίζονται στη μήτρα του οργανικού υλικού, ενώ δεν παρατηρείται εμφάνιση θείου στις συγκεκριμένες αναλύσεις.

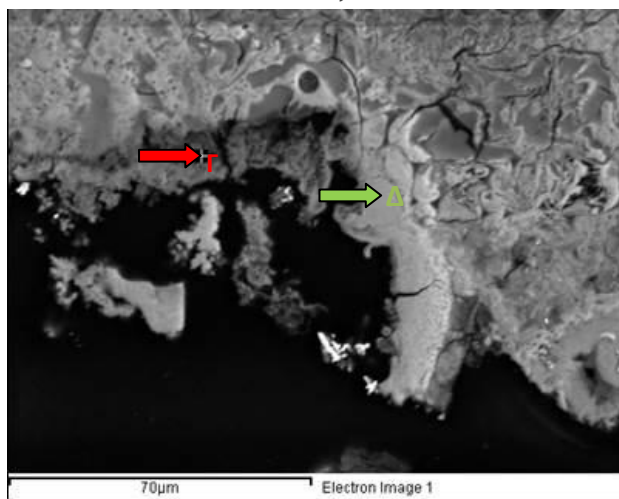
Οι αναλύσεις SEM-EDS του εξοφλημένου ενεργού μίγματος GOM+ZVI (Σχήματα 7.13-7.14), επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό στοιχειακού χαλκού (Cu^0), σύμφωνα με την αντίδραση 7.8. (Σχήμα 7.13, σημείο B). Ο στοιχειακός χαλκός είναι μια φάση που σχηματίζεται από την αναγωγή του διαλυμένου χαλκού στο διάλυμα τροφοδοσίας και την επακόλουθη εναπόθεσή του στην επιφάνεια του οξειδωμένου σιδήρου (Bartzas et al, 2010).



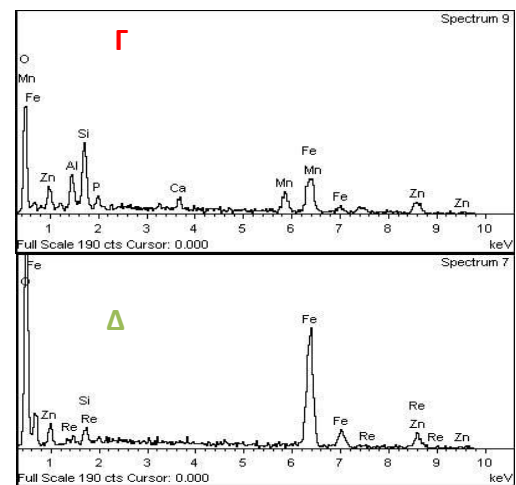
Σχήμα 7.13α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI, κλίμακα 100 μm



Σχήμα 7.13β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI (7.13α)



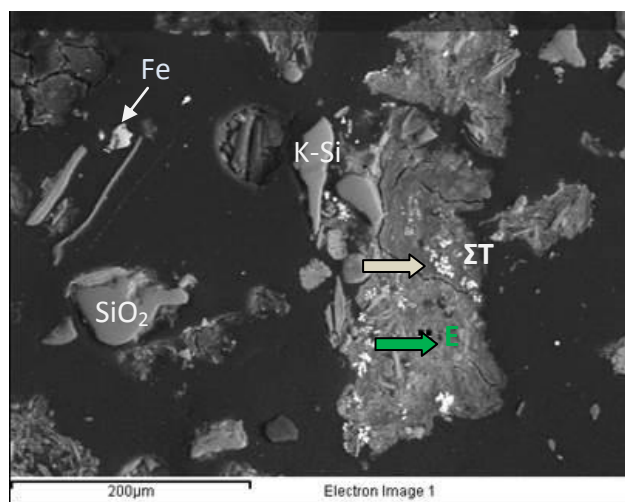
Σχήμα 7.14α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI, κλίμακα 70 μm



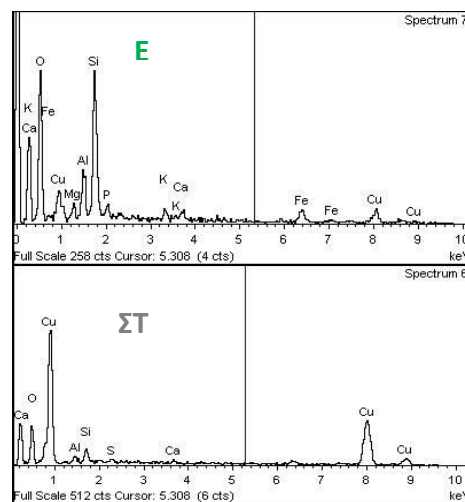
Σχήμα 7.14β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI (7.14α)

Η διάβρωση του Fe^0 είναι περιορισμένη (Σχήματα 7.13-7.14), όμως αρκετή για να αλλάξει την επιφάνειά του σε σχέση με την αρχική (Σχήμα 5.1). Με εστίαση του μικροανλυτή στα σημεία Γ και Δ, όπως διακρίνονται στο Σχήμα 7.14, ανιχνεύθηκαν υψηλότερες ποσότητες δεσμευμένων μετάλλων (σκουρόχρωμες περιοχές) από ότι στην υπόλοιπη επιφάνεια του Fe^0 (ανοιχτόχρωμες περιοχές). Η παρατήρηση αυτή αποτελεί απόδειξη ότι η διάβρωση του μεταλλικού σιδήρου συνέβαλλε στην αύξηση των διαθέσιμων «ενεργών θέσεων δέσμευσης» των βαρέων μετάλλων όπως επίσης και την συγκέντρωση διαφόρων παραπροϊόντων (πχ οξείδια σιδήρου) που μπορούν να αυξήσουν με την σειρά τους το πλήθος των ενεργών περιοχών (Bartzas et al, 2010).

Στις αναλύσεις SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+RM (Σχήμα 7.15), επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός στοιχειακού χαλκού (Cu^0), ενώ παράλληλα εμφανίζεται και δέσμευση μετάλλων στην μήτρα του οργανικού υλικού.



Σχήμα 7.15α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+RM, κλίμακα 100 μm



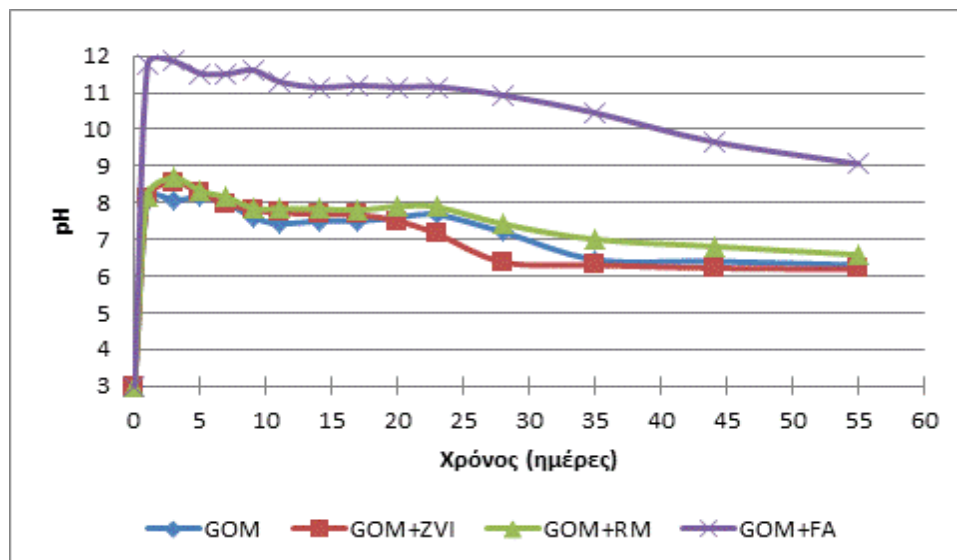
Σχήμα 7.15β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+RM (7.15α)

Σε κανένα τα ενεργά υλικά που μελετήθηκαν με χρήση SEM-EDS δεν κατέστη δυνατό να εντοπιστούν μεμονωμένες νεοσχηματισμένες φάσεις των υπόλοιπων μετάλλων, πέραν του στοιχειακού χαλκού, όπως φαίνεται στα παραπάνω σχήματα. Τα υπόλοιπα μέταλλα (Ni, Zn, Mn) εντοπίζονται σε πολλά σημεία δεσμευμένα στην μήτρα του οργανικού υλικού ή στην επιφάνεια του ελαφρώς διαβρωμένου στοιχειακού σιδήρου.

7.3 Απομάκρυνση Cu, Mn, Ni, Zn με αρχική συγκέντρωση 50mg/L σε ρυθμισμένο pH~3

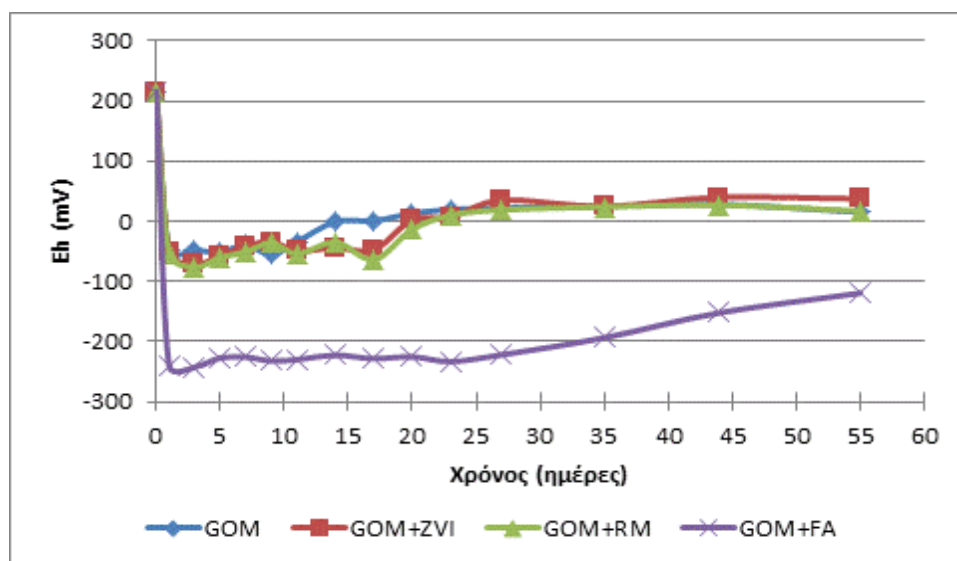
Στην ενότητα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δοκιμές απορρύπανσης διαλυμάτων που περιείχαν Cu, Mn, Ni και Zn σε συγκέντρωση 50 mg/L και pH=3, ρυθμισμένο με προσθήκη θειικού οξέος. Στο Σχήμα 7.16 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH των εκχυλισμάτων στην απορροή κάθε συστήματος, συναρτήσει του χρόνου.

Το pH του εισερχόμενου διαλύματος στα συστήματα GOM, GOM+ZVI και GOM+RM αυξάνεται αμέσως μόλις έρθει σε επαφή με το οργανικό υλικό, από την αρχική τιμή 3 σε τιμές πλησίον του 8.5, ενώ στη συνέχεια πέφτει σταδιακά σε τιμές πλησίον του 6.5 στο τέλος των δοκιμών. Η ιπτάμενη τέφρα που περιέχεται στο σύστημα GOM+FA λόγω διαλυτοποίησης μέρους του CaO και του MgO που περιέχει, προσδίδει επιπλέον αλκαλικότητα στο σύστημα, με αποτέλεσμα το pH στην απορροή να αγγίζει την τιμή 12 από την πρώτη ημέρα, ενώ στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά και μετά το τέλος των δοκιμών ξεπερνά ελαφρά το 9.



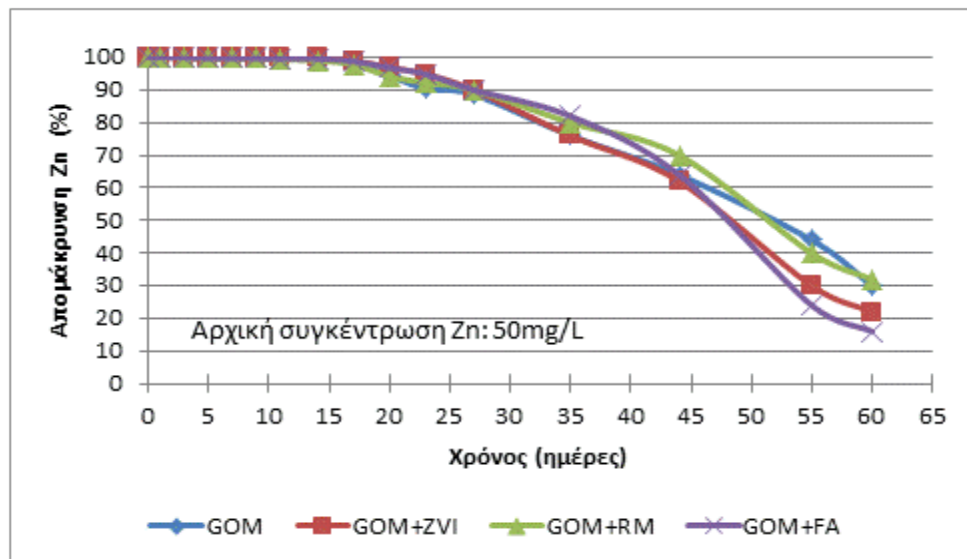
Σχήμα 7.16: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) σε όλα τα συστήματα βρίσκεται σε αντιστοιχία με το pH, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.17. Οι τιμές του κυμαίνονται από -100 έως +40mV στα συστήματα GOM, GOM+ZVI και GOM+RM, ενώ στο σύστημα GOM+FA από -250 έως -110mV, υποδηλώνοντας ότι επικρατούν ισχυρά αναγωγικές συνθήκες.



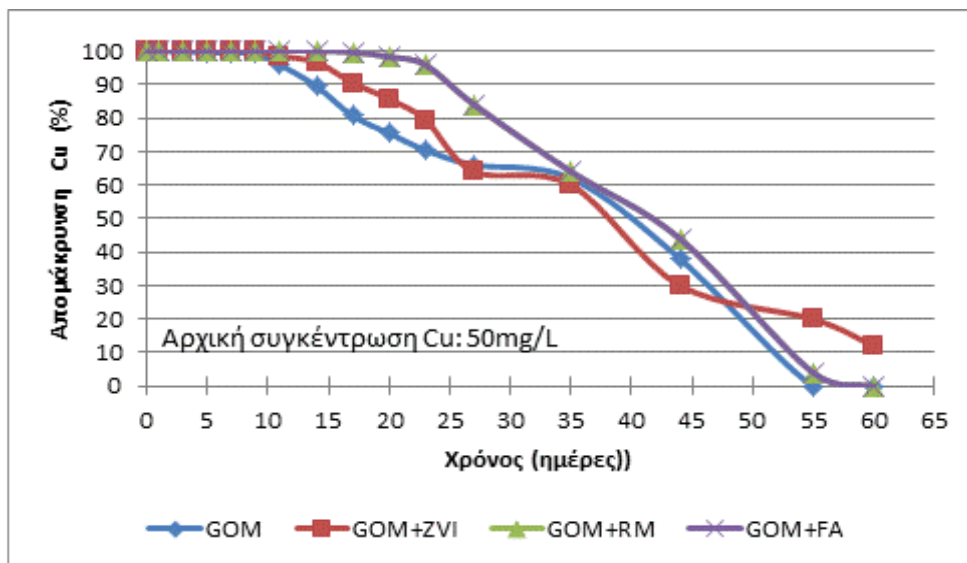
Σχήμα 7.17: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.18, όταν το οργανικό υλικό χρησιμοποιείται είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με στοιχειακό σίδηρο, ερυθρά ιλύ ή ιπτάμενη τέφρα, επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του Zn από το διάλυμα τροφοδοσίας για περίοδο 15 ημερών. Έπειτα από αυτό το χρονικό διάστημα, η απόδοση των συστημάτων μειώνεται σταδιακά και μετά από 60 ημέρες είναι 30, 32, 23 και 17% για τα συστήματα GOM, GOM+RM, GOM+ZVI και GOM+FA αντίστοιχα.



Σχήμα 7.18: Διακύμανση απομάκρυνσης Zn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Στο Σχήμα 7.19 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cu συναρτήσει του χρόνου. Όπως φαίνεται, επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του Cu για 12 ημέρες στα συστήματα GOM και GOM+ZVI, ενώ έπειτα η αποδοτικότητα και των δύο συστημάτων μειώνεται σταδιακά.

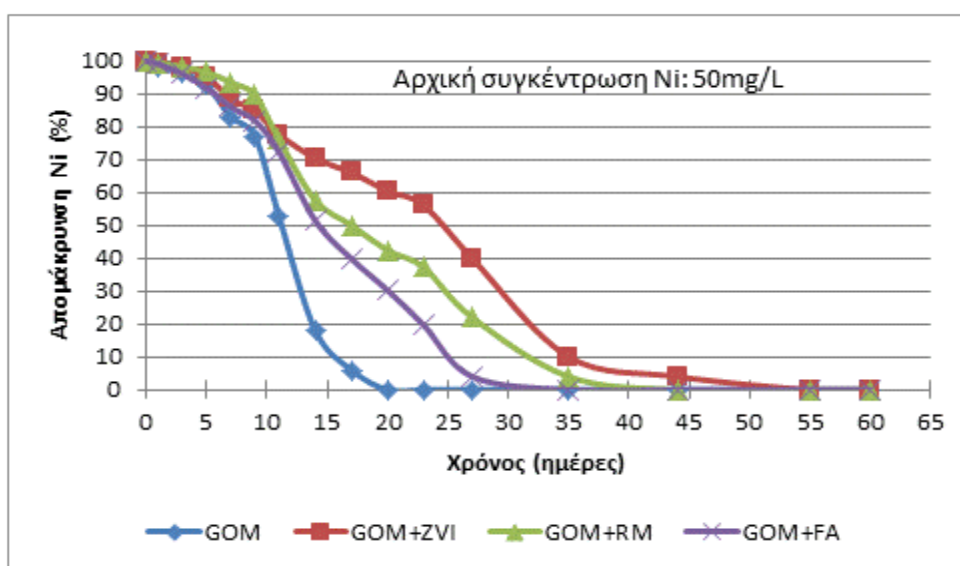


Σχήμα 7.19: Διακύμανση απομάκρυνσης Cu (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Μετά από 55 ημέρες το σύστημα GOM καθίσταται ανενεργό ενώ το σύστημα GOM+ZVI αποδίδει σε ποσοστό 10%. Ελαφρώς καλύτερη είναι η αποδοτικότητα των συστημάτων GOM+RM και GOM+FA όπου δεν ανιχνεύεται καθόλου Cu στην απορροή τους για περίοδο 18 ημερών. Η αποδοτικότητά τους όμως μειώνεται σταδιακά και μηδενίζεται μετά από 55 ημέρες.

Η καταβύθιση φάσεων του σιδήρου (πχ $\text{Fe}(\text{OH})_3$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.23) και η ταυτόχρονη δημιουργία ενεργών περιοχών «θέσεων δέσμευσης» του χαλκού στην επιφάνεια του μεταλλικού σιδήρου είναι ένας από τους μηχανισμούς που περιγράφονται στην συνέχεια και σε αυτούς αποδίδεται μέρος της απομάκρυνσης του Cu.

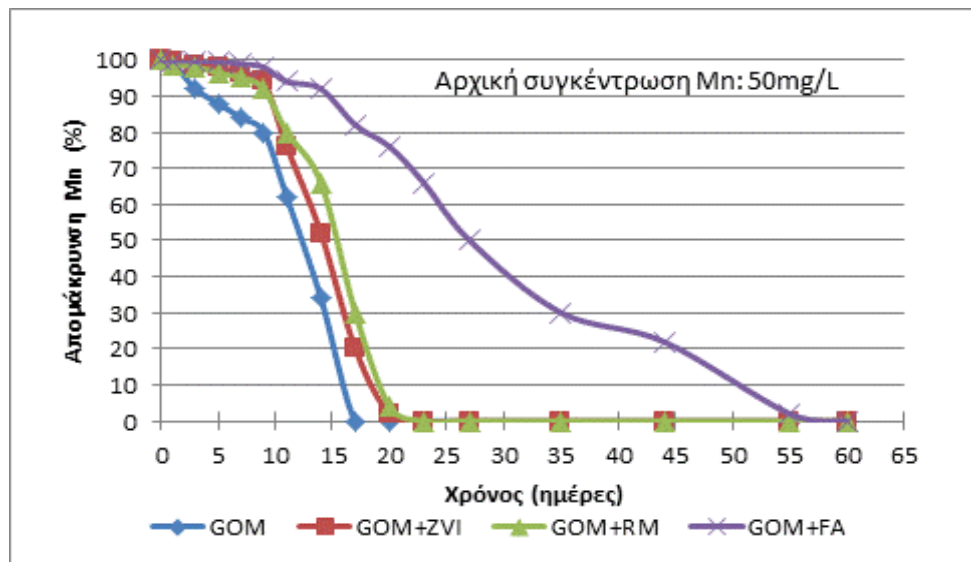
Στα ακόλουθα Σχήματα 7.20 και 7.21 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Ni και του Mn αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου. Το Ni απομακρύνεται πλήρως μόνο τις πρώτες 2 ημέρες στο σύστημα του οργανικού υλικού και αμέσως μετά η αποδοτικότητα του συστήματος πέφτει απότομα και ουσιαστικά μηδενίζεται μετά από μόλις 20 ημέρες. Ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζεται όταν το οργανικό υλικό αναμειγνύεται με στοιχειακό σίδηρο, ερυθρά ιλύ ή ιπτάμενη τέφρα.



Σχήμα 7.20: Διακύμανση απομάκρυνσης Ni (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

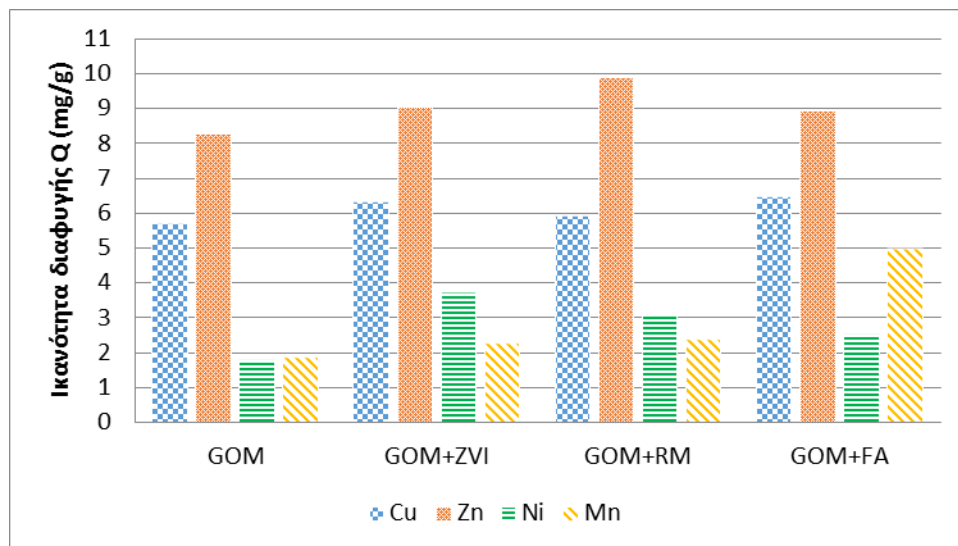
Όσον αφορά την απομάκρυνση του Mn, κανένα από τα συστήματα που μελετήθηκαν δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη αποδοτικότητα, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, όπως άλλωστε σημειώθηκε και στην περίπτωση όπου το pH του εισερχόμενου διαλύματος ήταν υψηλότερο. Σαφώς καλύτερη συμπεριφορά, όσον αφορά την δυνατότητα απομάκρυνσης του Mn, καταγράφεται στο σύστημα του οργανικού υλικού με την ιπτάμενη τέφρα, όπου η αποδοτικότητα του συστήματος φθίνει σταδιακά μετά την 10^η ημέρα, και μηδενίζεται μετά από 55 ημέρες.

Στο Σχήμα 7.22 παρουσιάζεται η ικανότητα διαφυγής (mg ρύπου/g ενεργού υλικού) για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, για όλη την διάρκεια των δοκιμών (μέχρι την ισορροπία).



Σχήμα 7.21: Διακύμανση απομάκρυνσης Mn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

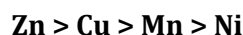
Όπως φαίνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα, όσον αφορά τον Cu και τον Zn, το οργανικό υλικό συμπεριφέρεται αρκετά καλά και η προσθήκη στοιχειακού σιδήρου, ερυθράς ιλύος ή ι-πτάμενης τέφρας, δεν βελτιώνουν σημαντικά τη συμπεριφορά του συστήματος. Αντίθετα, όσον αφορά το Ni και το Mn, η συμπεριφορά του συστήματος βελτιώνεται περισσότερο από την προσθήκη των παραπάνω βιομηχανικών παραπροϊόντων στο οργανικό υλικό.



Σχήμα 7.22: Ικανότητα διαφυγής των συστημάτων που μελετήθηκαν

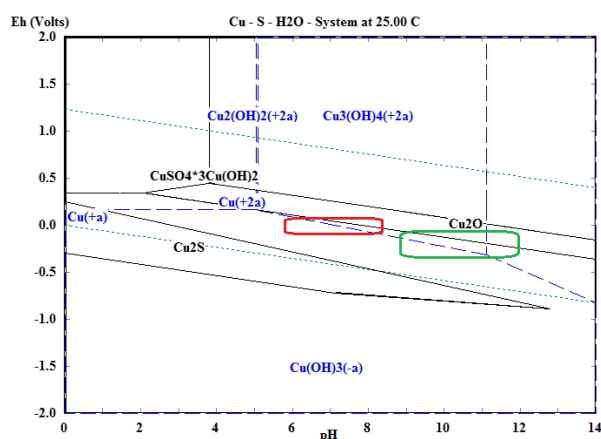
Τα πειραματικά αποτελέσματα επίσης υποδεικνύουν ότι η ρόφηση και/ή η καταβύθιση μετά από αναγωγή είναι οι επικρατέστεροι μηχανισμοί για την απομάκρυνση των παραπάνω μετάλλων. Η επικράτηση του ενός μηχανισμού έναντι του άλλου, εξαρτάται από τον τύπο του ενεργού υλικού/μίγματος, το μέταλλο που υπάρχει στο διάλυμα και το pH του συστήματος. Είναι επίσης ξεκάθαρο ότι στα συστήματα που περιέχουν μόνο οργανικό υλικό η ρόφηση είναι ο επικρατέ-

στερος μηχανισμός απορρύπανσης των διαλυμάτων Από τα πειραματικά αποτελέσματα και σύμφωνα με τον χρόνο εμφάνισης των καμπυλών εξόδου, συμπεραίνεται ότι η ικανότητα διαφυγής (που οφείλεται κυρίως στην ρόφηση) μειώνεται με την ακόλουθη σειρά:

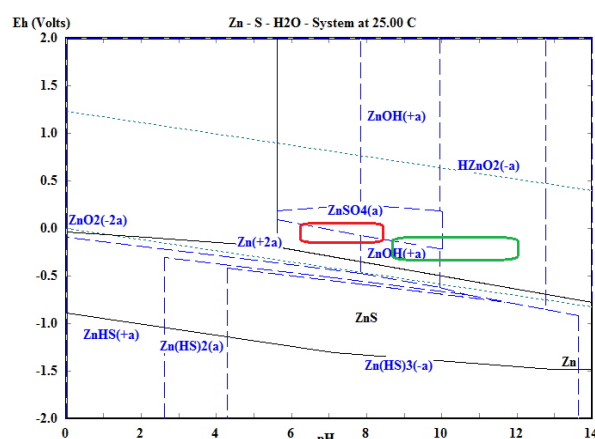


Όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων και σύμφωνα με τις αντιδράσεις 7.1-7.7, η ικανότητα διαφυγής του Ni αναμενόταν να είναι μεγαλύτερη από αυτή του Zn και του Cu επίσης μεγαλύτερη από του Zn, υπό τις δεδομένες συνθήκες, δηλαδή σε περιβάλλον που συμβάλλει στην αναγωγή των δισθενών μετάλλων. Όμως έχει ήδη αναφερθεί ότι στα συστήματα που μελετώνται η ρόφηση παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των μετάλλων από το διάλυμα και έτσι αλλάζει την αναμενόμενη «σειρά απομάκρυνσης» που ορίζεται από τις παραπάνω αντιδράσεις.

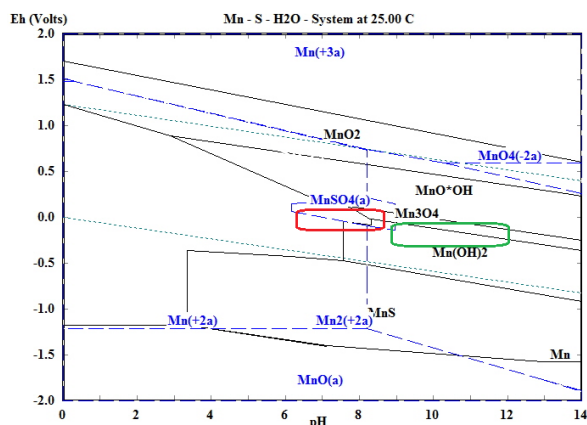
Στα διαγράμματα pH-Eh (Σχήμα 7.21-7.22) που προέκυψαν από την χρήση του λογισμικού *HSC Chemistry*, παρουσιάζονται οι επικρατέστερες φάσεις (προϊόντα) για κάθε ένα από τα εν διαλύσει μέταλλα, για τις συνθήκες λειτουργίας στα υπό εξέταση συστήματα. Οι επιλεγμένες περιοχές με κόκκινο χρώμα σε κάθε σχήμα αντιστοιχούν στις πιθανότερες φάσεις κάθε μετάλλου, σε υδατικό διάλυμα με παρουσία θειϊκών, για τις τιμές pH-Eh που επικρατούν στα συστήματα GOM, GOM+ZVI και GOM+RM, ενώ οι επιλεγμένες περιοχές με πράσινο χρώμα για το σύστημα GOM+FA, το οποίο παρουσιάζει σημαντικά διαφορετικές τιμές pH και Eh.



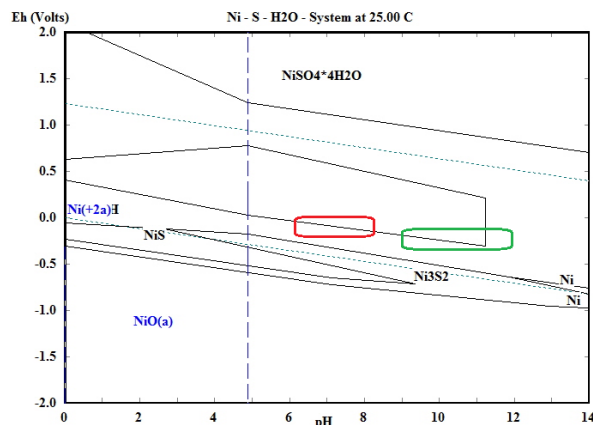
Σχήμα 7.21α.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Cu-S-H₂O στους 25°C με χρήση του *HSC Chemistry*



Σχήμα 7.21β.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Zn-S-H₂O στους 25°C με χρήση του *HSC Chemistry*

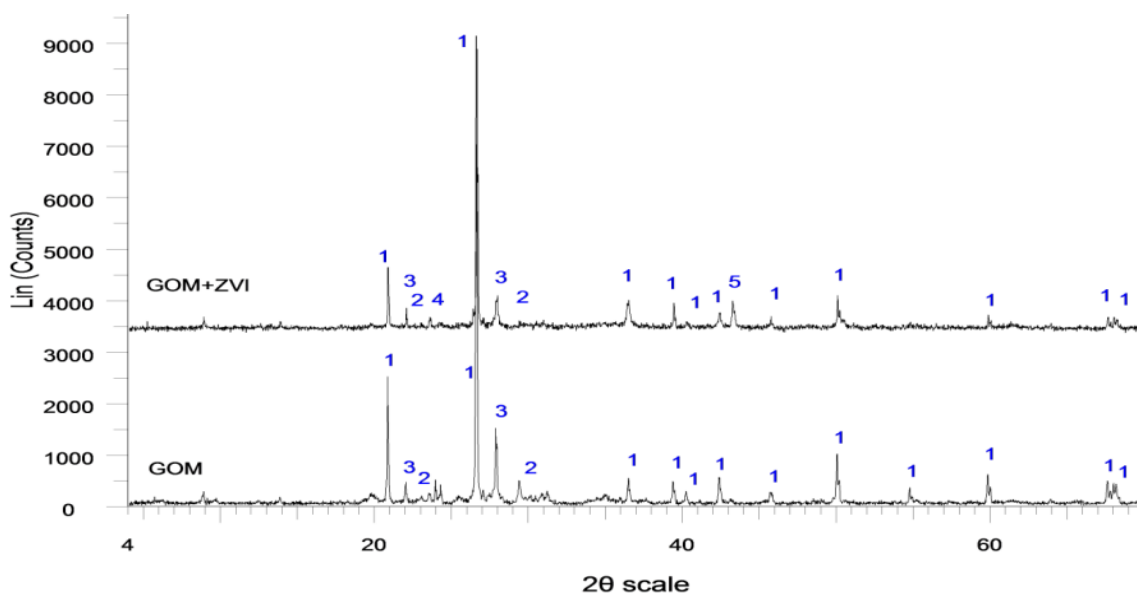


Σχήμα 7.21δ.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Mn-S-H₂O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry



Σχήμα 7.21ε: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Ni-S-H₂O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα περισσότερα μέταλλα στις δεδομένες συνθήκες στα συστήματα GOM, GOM+ZVI και GOM+RM αναμένονται ως διασθενή ιόντα (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}), θειϊκές ενώσεις (CuSO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4), υδροξειδία ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4$, ZnOH , $\text{Mn}(\text{OH})_2$) ή ακόμα και ως οξειδία (CuO). Αντίθετα, λόγω του σαφώς υψηλότερου pH και των αντίστοιχων αρνητικών τιμών Eh που επικρατούν στο σύστημα GOM+FA, τα περισσότερα μέταλλα αναμένονται κυρίως με την μορφή υδροξειδίων.

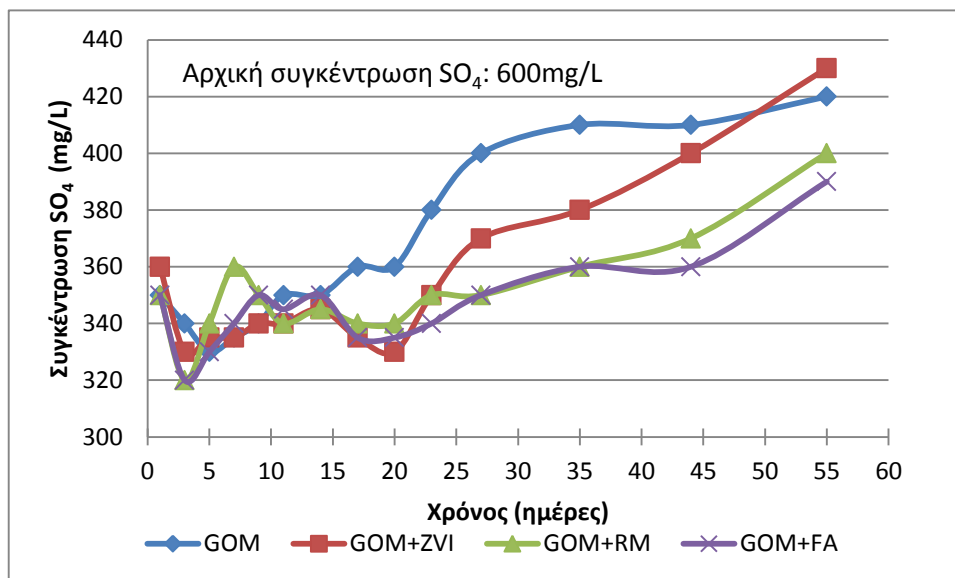


Σχήμα 7.22: Ανάλυση με χρήση XRD του εξοφλημένου ενεργού υλικού των συστημάτων GOM και Σχήμα 7.23 GOM+ZVI (1: quartz SiO_2 , 2: calcite CaCO_3 , 3: covellite CuS , 4: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 5: metast. iron sulfide FeS)

Η ανάλυση με χρήση XRD (Σχήμα 7.23) στα «εξοφλημένα» ενεργά υλικά (στην περίπτωση του συστήματος GOM) επιβεβαιώνει τον σχηματισμό κοβελλίτη (CuS). Ένδειξη ως προς την καταβύθιση μετάλλων με την μορφή σουλφιδίων είναι και η μικρή μείωση της συγκέντρωσης των θειϊκών ιόντων στην απορροή των συστημάτων από την αρχική τιμή των 400 mg/L σε τιμές

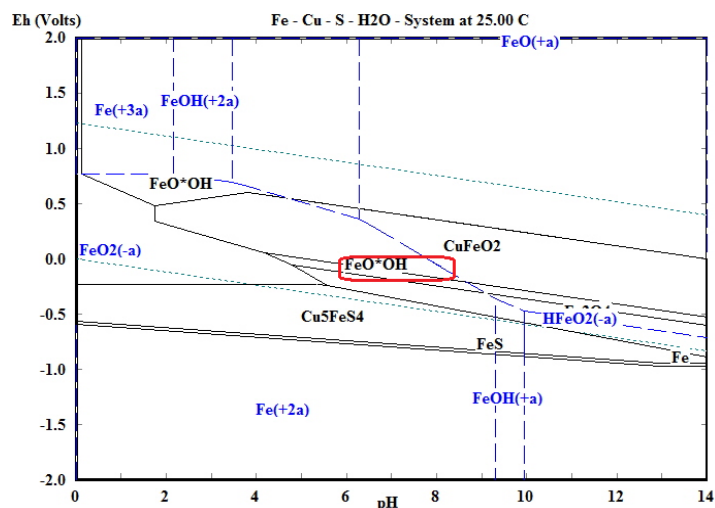
χαμηλότερες από 340 mg/L στα αρχικά στάδια, ενώ στην συνέχεια αυξάνεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.24.

Η ορυκτολογική ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI (Σχήμα 7.23) δείχνει την καταβύθιση $\text{FeO} \cdot \text{OH}$. Μετασταθής θειούχος σίδηρος (FeS) μπορεί επίσης να σχηματισθεί σε συστήματα που περιέχουν Fe^{2+} (από την διάβρωση του σιδήρου) και H_2S .



Σχήμα 7.24: Διακύμανση συγκέντρωσης SO_4 συναρτήσει του χρόνου, στην απορροή των συστημάτων

Οι παραπάνω ισχυρισμοί επιβεβαιώνονται με χρήση του λογισμικού HSC Chemistry, καθώς όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.25, ο σίδηρος απαντάται κυρίως με την μορφή $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ενώ είναι πιθανή και η εμφάνισή του με την μορφή FeS , στις δεδομένες συνθήκες pH-Eh.



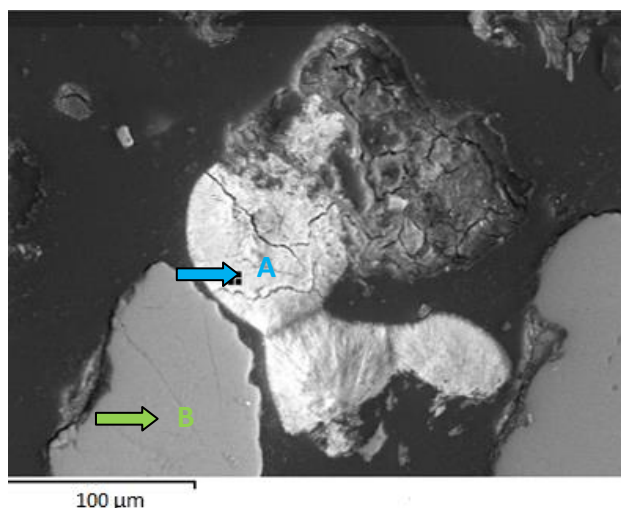
Σχήμα 7.25.: Διάγραμμα pH-Eh του συστήματος Cu-Fe-S-H₂O στους 25°C με χρήση του HSC Chemistry

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις των εξοφλημένων ενεργών υλικών από τα συστήματα GOM+RM και GOM+FA, αποκαλύπτουν την παρουσία κοβελλίτη (CuS), τενορίτη (CuO) και διαφόρων ένυδρων φάσεων του ασβεστίου, του νατρίου και του μαγγανίου, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 7.2.

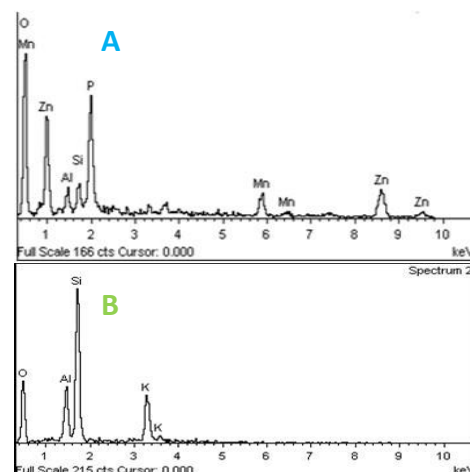
Πραγματοποιήθηκαν όπως και στην προηγούμενη σειρά, αναλύσεις με SEM-EDS, για να προσδιοριστούν καλύτερα οι μηχανισμοί που συμβάλλουν στην απομάκρυνση των μετάλλων και να εξεταστεί η μορφολογία και η χημική σύσταση των νεοσχηματισθέντων φάσεων.

Στο Σχήμα 7.26 όπου παρουσιάζεται η εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (α) και το αντίστοιχο φάσμα στοιχείων (β) από το εξοφλημένο ενεργό υλικό του συστήματος GOM. Όπως ξεκάθαρα παρατηρείται, το οργανικό υλικό περιέχει ροφημένο Zn και Mn.

Η παρουσία P και Si οφείλεται στο οργανικό υλικό και την χαλαζιακή άμμο αντίστοιχα. Αντίστοιχες εικόνες και φάσματα παρατηρούνται και στα συστήματα όπου το οργανικό υλικό αναμιγνύεται με ερυθρά ιλύ ή ιπτάμενη τέφρα.

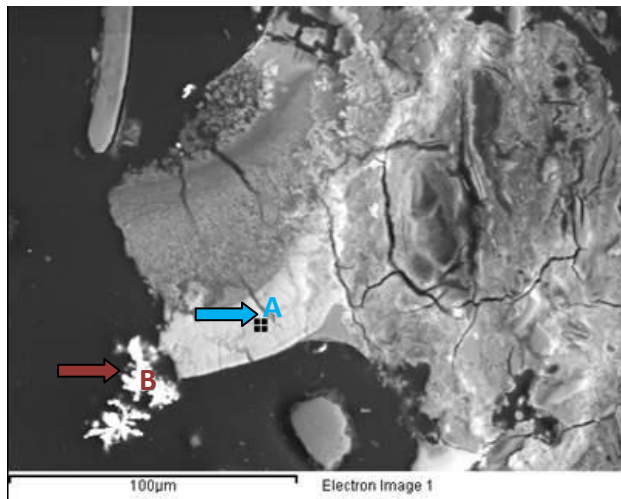


Σχήμα 7.26α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM, κλίμακα 100 μm

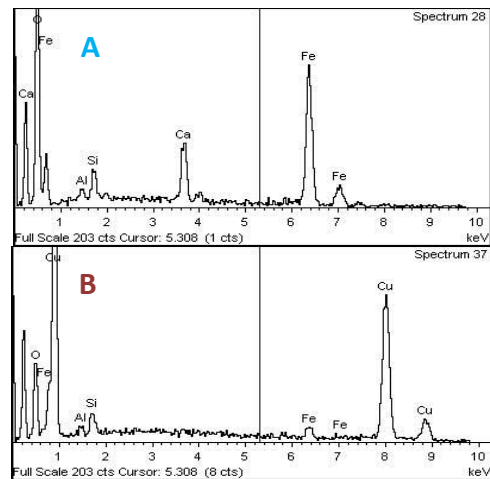


Σχήμα 7.26β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM (7.26α)

Οι αναλύσεις SEM-EDS του εξοφλημένου ενεργού μίγματος GOM+ZVI (Σχήματα 7.27-7.28), επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό στοιχειακού χαλκού (Cu^0), σύμφωνα με την αντίδραση 7.8. (Σχήμα 7.27, σημείο B, δίπλα στον μεγάλο κόκκο του στοιχειακού σιδήρου όπως φαίνεται στο σημείο A). Ο στοιχειακός χαλκός σχηματίζεται από την αναγωγή του διαλυμένου χαλκού στο διάλυμα τροφοδοσίας και εναποτίθεται στην επιφάνεια του οξειδωμένου σιδήρου (Bartzas et al, 2010). Η διάβρωση του Fe^0 , που όπως φαίνεται στα σχήματα 7.27 και 7.28 είναι εκτενής, έχει αλλάξει σημαντικά την επιφάνειά του σε σχέση με την αρχική (Σχήμα 5.1), ενώ είναι διακριτές επίσης οι ραβδώσεις/ρηγματώσεις από τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων.

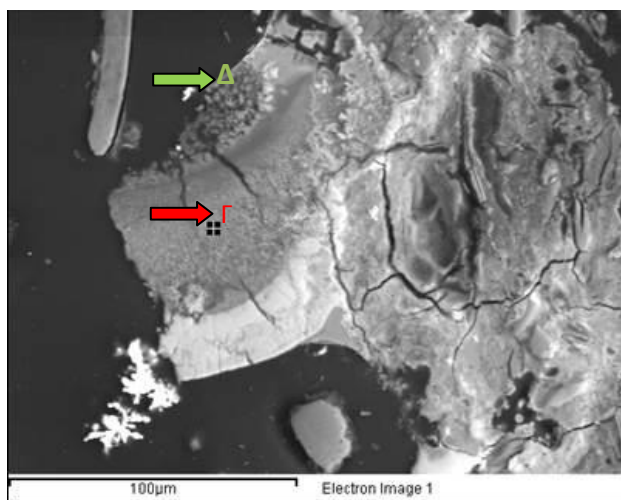


Σχήμα 7.27α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI, κλίμακα 100 μm

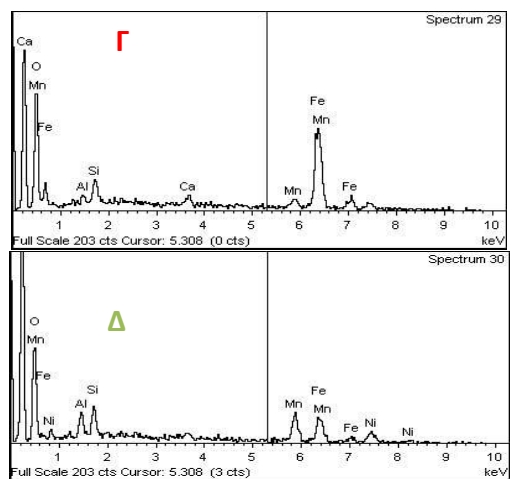


Σχήμα 7.27β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI (7.27α)

Με εστίαση του μικροαναλυτή στα σημεία Γ και Δ, όπως διακρίνονται στο Σχήμα 7.28, ανιχνεύθηκαν υψηλότερες ποσότητες δεσμευμένων μετάλλων από ότι στην υπόλοιπη επιφάνεια του Fe^0 (ανοιχτόχρωμες περιοχές). Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ένδειξη ότι η διάβρωση του μεταλλικού σιδήρου συνέβαλλε στην αύξηση των διαθέσιμων «ενεργών θέσεων δέσμευσης» των βαρέων μετάλλων όπως επίσης και την συγκέντρωση διαφόρων παραπροϊόντων (πχ οξείδια σιδήρου) που μπορούν να αυξήσουν με την σειρά τους το πλήθος των ενεργών περιοχών (Bartzas et al, 2010).



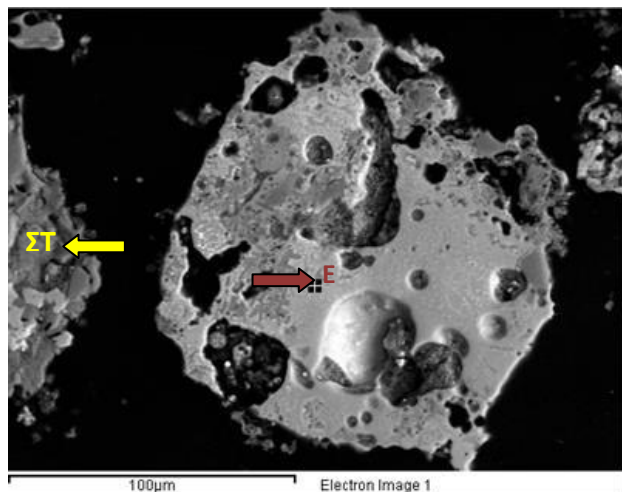
Σχήμα 7.28α.: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI, κλίμακα 100 μm



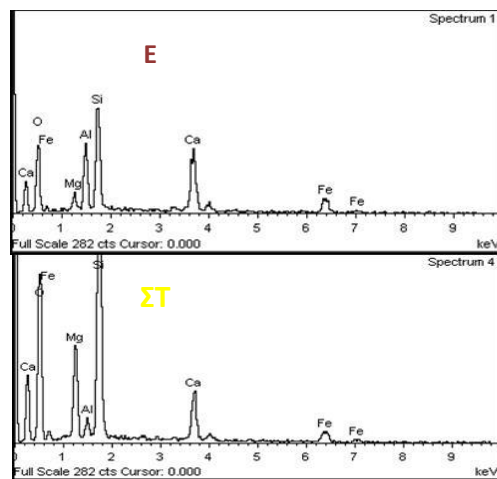
Σχήμα 7.28β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+ZVI (7.28α)

Η εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αλλά και τα αντίστοιχα φάσματα στοιχείων του ξοφλημένου ενεργού υλικού από το σύστημα που περιείχε οργανικό υλικό και ιπτάμενη τέφρα (GOM+FA), είναι αρκετά πολύπλοκη (Σχήμα 7.29) καθώς παρατηρείται σημαντική αλλαγή στη μορφολογία της επιφάνειας της ιπτάμενης τέφρας σε σχέση την αρχική της δομή όπως

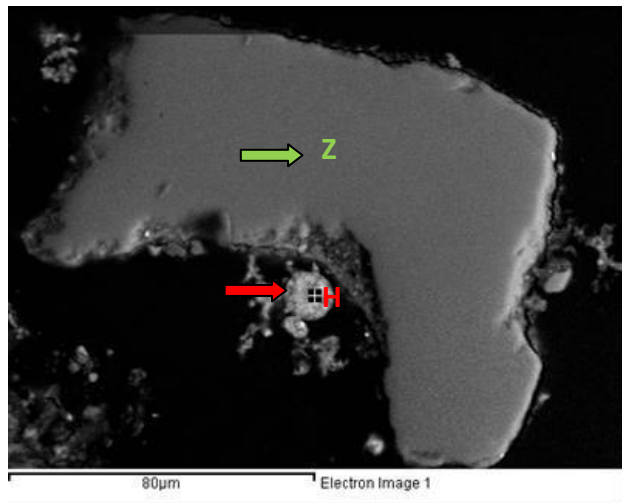
παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.8. Συγκεκριμένα, κόκκοι της ιπτάμενης τέφρας δημιουργούν μικρά «συσσωματώματα» με μέρος του οργανικού υλικού, ενώ επίσης δεν είναι διακριτές πλέον οι μαύρες περιοχές ανάμεσα στα περιεχόμενα οξείδια, πιθανόν εξαιτίας της δέσμευσης των ιόντων των μετάλλων του διαλύματος. Επιπρόσθετα, στις περιοχές αυτές ανιχνεύθηκε με εστίαση του μικροαναλυτή μεγαλύτερη ποσότητα Cu, Mn και Ni από ότι στην υπόλοιπη μήτρα της ιπτάμενης τέφρας (Σχήμα 7.30).



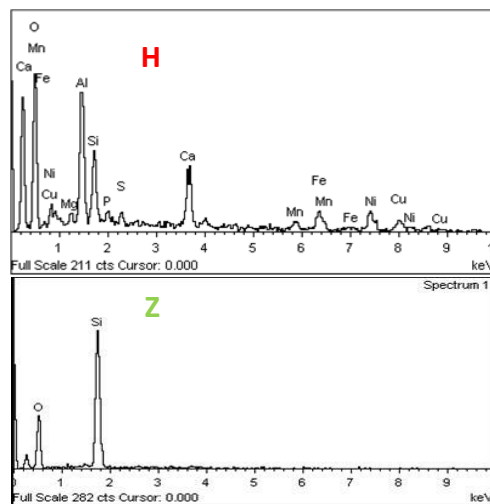
Σχήμα 7.29α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA, κλίμακα 100 μm



Σχήμα 7.29β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA(7.29α)

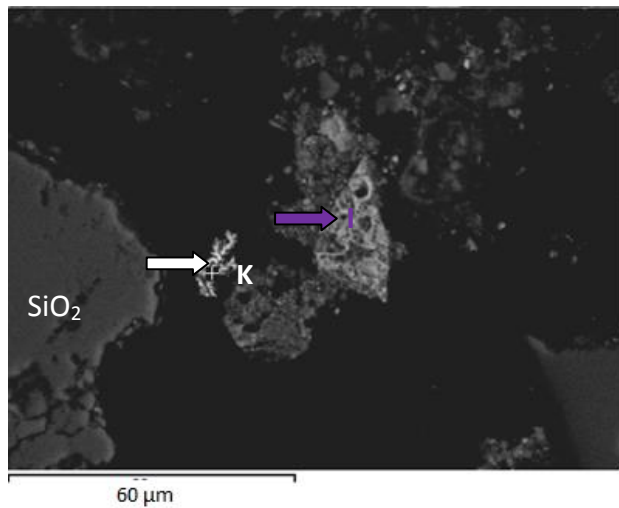


Σχήμα 7.30α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA, κλίμακα 80 μm

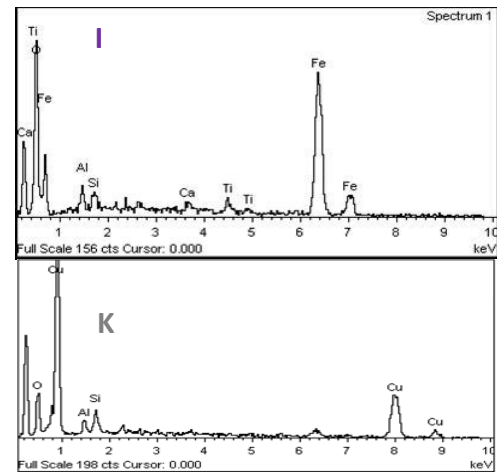


Σχήμα 7.30β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+FA(7.30α)

Η μορφολογία της αντιδρώσας επιφάνειας της ερυθράς ιλύος με το ρυπασμένο διάλυμα μετά το τέλος των πειραμάτων διακρίνεται στο Σχήμα 7.31, όπου επίσης φαίνεται καθαρά ο σχηματισμός στοιχειακού χαλκού (Σχήμα 7.31, σημείο K).



Σχήμα 7.31α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+RM, κλίμακα 60 μm



Σχήμα 7.31β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM+RM(7.31β)

Συμπερασματικά μπορεί να θεωρηθεί ότι η ρόφηση στο οργανικό υλικό είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των Zn, Mn και Ni, όταν χρησιμοποιείται είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με ερυθρά ιλύ ή ιπτάμενη τέφρα, καθώς όλα τα παραπάνω ιόντα εμφανίζονται στη μήτρα του οργανικού υλικού, ενώ η αναγωγή μετάλλων και καταβύθισή τους στη στοιχειακή μορφή, με ταυτόχρονη οξείδωση του στοιχειακού σιδήρου (όπου χρησιμοποιείται), επιβεβαιώνεται από την δημιουργία στοιχειακού χαλκού.

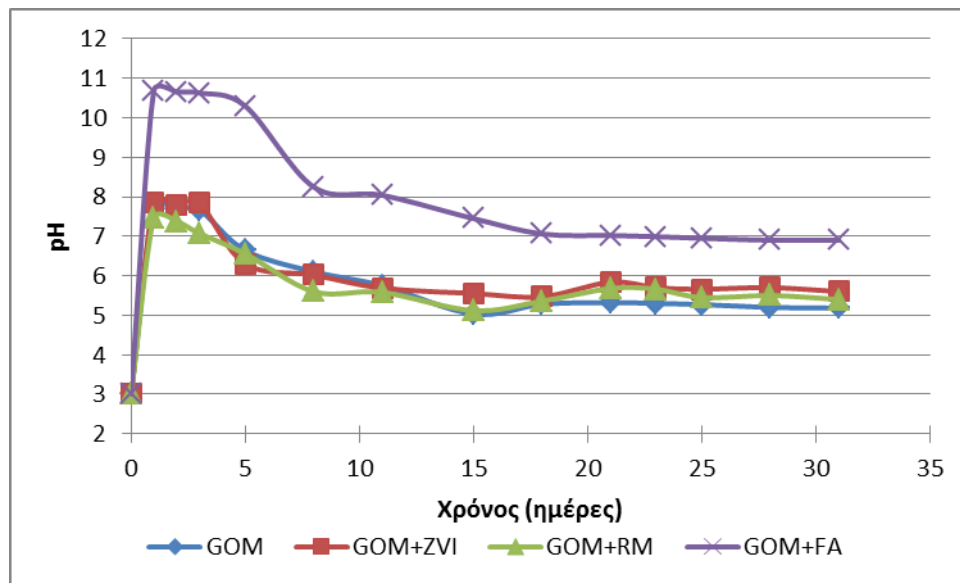
7.4 Απομάκρυνση Cu, Mn, Ni, Zn αρχικής συγκέντρωσης 250mg/L σε ρυθμισμένο pH~3

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν με χρήση διαλύματος τροφοδοσίας με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων (250 mg/L) στα ίδια ενεργά μίγματα για να εξαχθούν αρχικά συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην αποδοτικότητά τους.

Στο Σχήμα 7.32 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH των εκχυλισμάτων στην απορροφή κάθε συστήματος, συναρτήσει του χρόνου. Το pH του εισερχόμενου διαλύματος στα συστήματα GOM, GOM+ZVI και GOM+RM αυξάνεται αμέσως μόλις έρθει σε επαφή με το οργανικό υλικό, από την αρχική τιμή 3 σε τιμές πλησίον του 8, ενώ στη συνέχεια πέφτει σταδιακά και σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 5.5 και 6 στο τέλος των δοκιμών.

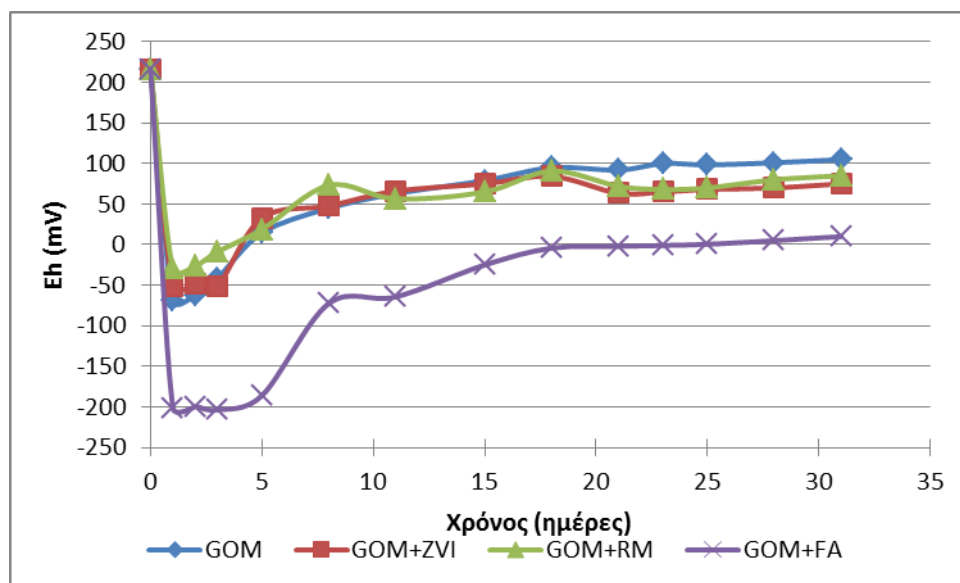
Και σε αυτή την περίπτωση, η ιπτάμενη τέφρα που περιέχεται στο σύστημα GOM+FA λόγω διαλυτοποίησης μέρους του CaO και του MgO που περιέχει, προσδίδει επιπλέον αλκαλικότητα στο

σύστημα, με αποτέλεσμα το pH στην απορροή να αγγίζει την τιμή 11 από την πρώτη ημέρα, ενώ στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά και μετά το τέλος των δοκιμών ξεπερνά ελαφρά την τιμή 7



Σχήμα 7.32: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

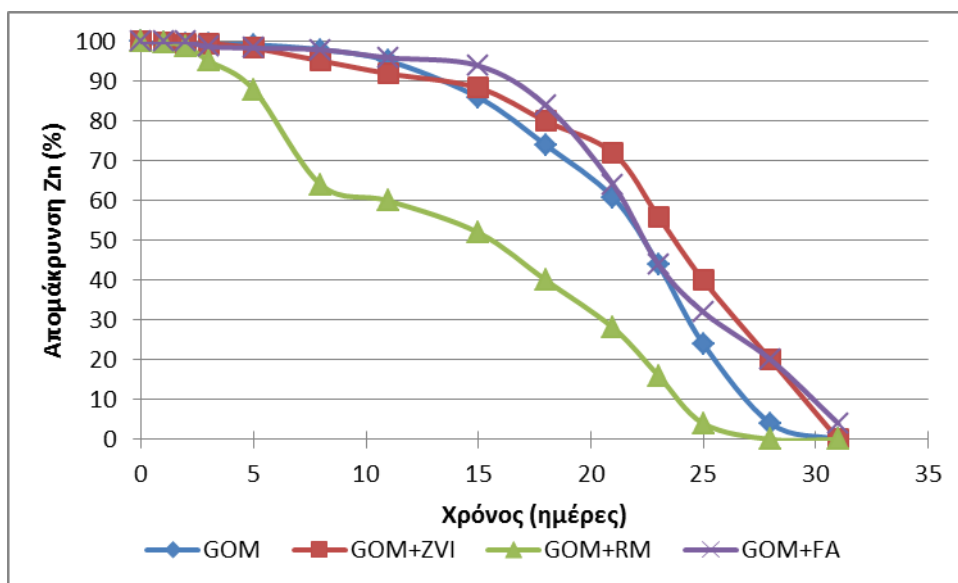
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) σε όλα τα συστήματα βρίσκεται σε αντιστοιχία με το pH, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.33. Οι τιμές του κυμαίνονται από -60 έως +100mV στα συστήματα GOM, GOM+ZVI και GOM+RM, ενώ στο σύστημα GOM+FA από -200 έως 5mV, υποδηλώνοντας ότι επικρατούν ήπιες αναγωγικές συνθήκες.



Σχήμα 7.33: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

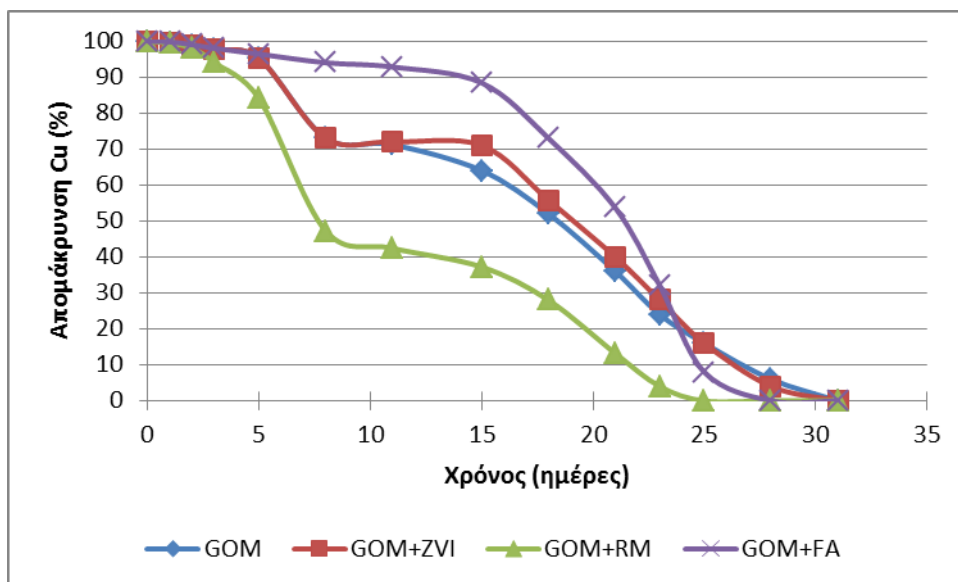
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.34, όταν το οργανικό υλικό χρησιμοποιείται είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με στοιχειακό σίδηρο ή ιπτάμενη τέφρα, επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του Zn από το διάλυμα τροφοδοσίας για περίοδο 5 ημερών. Έπειτα από αυτό το χρονικό διάστημα,

η απόδοση των συστημάτων μειώνεται σταδιακά και μετά από 30 ημέρες το ενεργό υλικό ουσιαστικά καθίσταται ανενεργό.



Σχήμα 7.34: Διακύμανση απομάκρυνσης Zn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Στο Σχήμα 7.35 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cu συναρτήσει του χρόνου. Όπως φαίνεται, η απόδοση όλων των συστημάτων είναι μειωμένη σε σχέση με τις δοκιμές με χαμηλότερη αρχική συγκέντρωση μετάλλων και δεν επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του Cu σε κανένα από τα συστήματα.

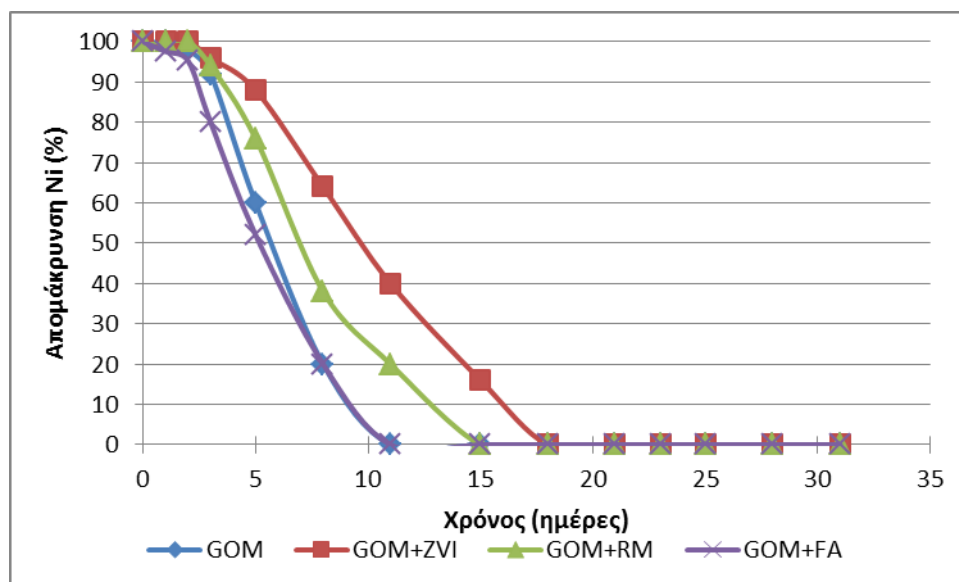


Σχήμα 7.35: Διακύμανση απομάκρυνσης Cu (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Πιο συγκεκριμένα η αποδοτικότητα των συστημάτων GOM και GOM+ZVI είναι παρόμοια και παρουσιάζει αξιόλογα ποσοστά απομάκρυνσης τις πρώτες 5 ημέρες, ενώ έπειτα μειώνεται στα-

διακά, για να μηδενιστεί μετά από 30 ημέρες. Ελαφρώς καλύτερη είναι η αποδοτικότητα του συστήματος GOM+FA όπου η απομάκρυνση του Cu είναι πάνω από 90% για 15 ημέρες. Η αποδοτικότητα του συστήματος όμως μειώνεται απότομα μετά από αυτό το χρονικό σημείο και μηδενίζεται μετά από 27 ημέρες. Τέλος, η αποδοτικότητα του συστήματος GOM+RM υποχωρεί στο 50% μετά από μόλις 7 ημέρες και μηδενίζεται μετά από 25 μέρες λειτουργίας.

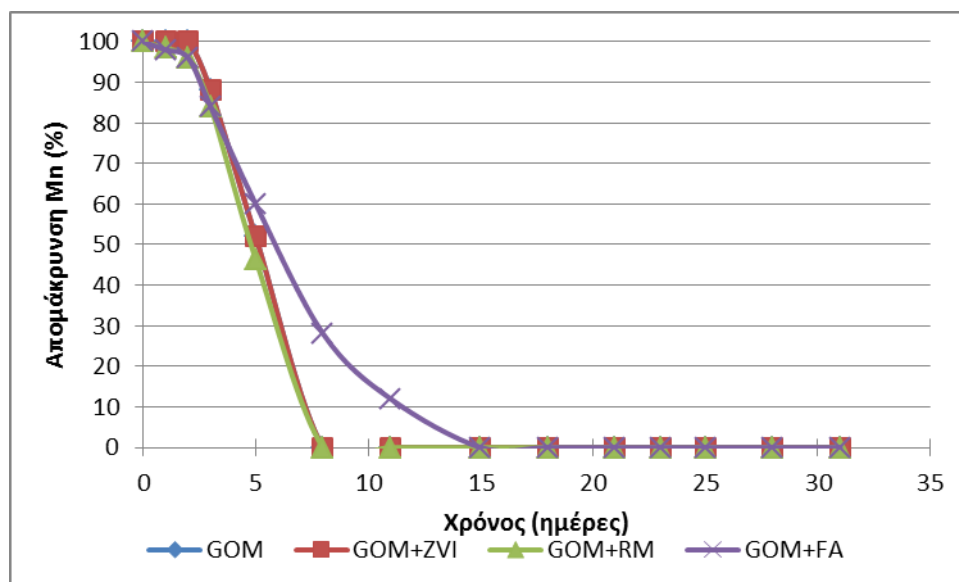
Στα Σχήματα 7.36 και 7.37 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Ni και του Mn αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου. Το Ni απομακρύνεται πλήρως μόνο την πρώτη ημέρα στο σύστημα του οργανικού υλικού και αμέσως μετά η αποδοτικότητα του συστήματος πέφτει απότομα και ουσιαστικά μηδενίζεται μετά από μόλις 11 ημέρες. Ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζεται όταν το οργανικό υλικό αναμειγνύεται με στοιχειακό σίδηρο, ερυθρά ιλύ ή ιπτάμενη τέφρα.



Σχήμα 7.36: Διακύμανση απομάκρυνσης Ni (%) συναρτήσει του χρόνου (απορρόγηση συστημάτων)

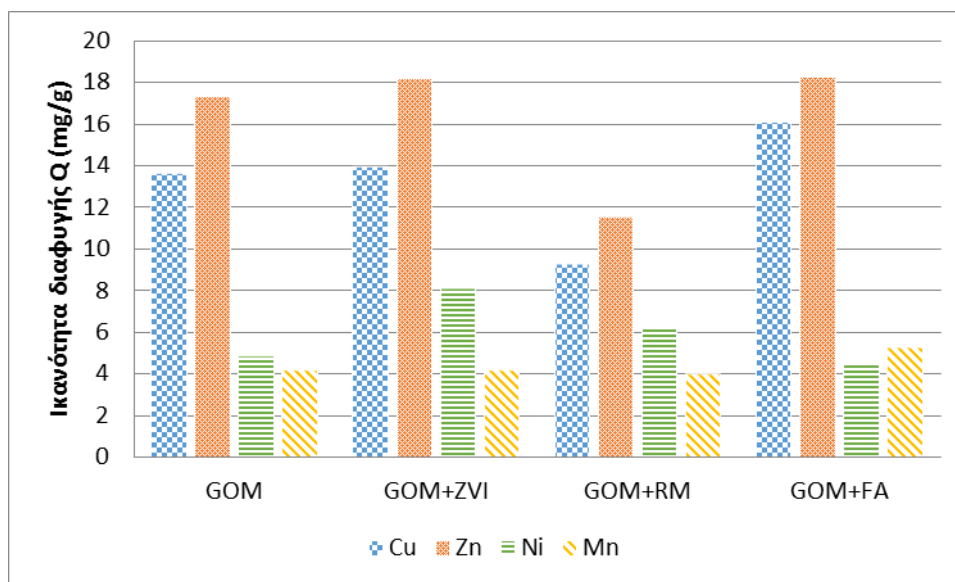
Όσον αφορά την απομάκρυνση του Mn, κανένα από τα συστήματα που μελετήθηκαν δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη αποδοτικότητα, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, όπως άλλωστε σημειώθηκε και στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση του εισερχόμενου διαλύματος ήταν μικρότερη.

Ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά, όσον αφορά την δυνατότητα απομάκρυνσης του Mn, καταγράφεται στο σύστημα του οργανικού υλικού με την ιπτάμενη τέφρα, όπου η αποδοτικότητα του συστήματος μηδενίζεται μετά από 15 ημέρες, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα συστήματα που έχουν καταστεί ανενεργά μετά από 7 ημέρες.



Σχήμα 7.37: Διακύμανση απομάκρυνσης Mn (%) συναρτήσει του χρόνου (απορροή συστημάτων)

Στο Σχήμα 7.38 παρουσιάζεται η ικανότητα διαφυγής (mg ρύπου/g ενεργού υλικού) για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, για όλη την διάρκεια των δοκιμών (έως την ισορροπία). Όπως φαίνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα, όσον αφορά τον Cu και τον Zn, το οργανικό υλικό συμπεριφέρεται αρκετά καλά και η προσθήκη στοιχειακού σιδήρου και ιπτάμενης τέφρας, δεν βελτιώνουν σημαντικά την συμπεριφορά του συστήματος, σε αντίθεση με την προσθήκη ερυθράς ιλύος, που όχι μόνο δεν βελτιώνει την απόδοση του συστήματος, αλλά την μειώνει αισθητά.



Σχήμα 7.38: Ικανότητα διαφυγής των συστημάτων που μελετήθηκαν

Όσον αφορά το Ni, η απόδοση των συστημάτων βελτιώνεται με την προσθήκη στοιχειακού σιδήρου ή ερυθράς ιλύος, ενώ δεν επηρεάζεται από την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας. Τέλος, η συ-

μπεριφορά του συστήματος, αναφορικά με τη δυνατότητα απομάκρυνσης του Mn, δεν βελτιώνεται ή βελτιώνεται ελάχιστα από την προσθήκη των παραπάνω βιομηχανικών παραπροϊόντων στο οργανικό υλικό.

7.5 Σύγκριση/αξιολόγηση αποτελεσμάτων

7.5.1 Επίδραση του pH διαλύματος

Είναι γνωστό ότι η διαλυτότητα και η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων επηρεάζονται σημαντικά από το pH του διαλύματος (Brunori et al, 2005; Bartzas et al, 2006). Συγκεκριμένα η διαλυτότητα των μετάλλων συνήθως παρουσιάζεται ιδιαίτερα αυξημένη όταν η τιμή του pH του διαλύματος κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές όπως στην περίπτωση της OAM. Όσον αφορά την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια των ενεργών υλικών (όπως της ιπτάμενης τέφρας, της ερυθράς ιλύος και του οργανικού υλικού στην περίπτωση μας), αυτή επηρεάζεται κυρίως από το είδος της φόρτισης και τον ανταγωνισμό ανάμεσα στα πρωτόνια και τα ιόντα των μετάλλων στις διαθέσιμες ενεργές περιοχές.

Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων για την επίδραση του pH του διαλύματος τροφοδοσίας στην ικανότητα απομάκρυνσης των τεσσάρων ιόντων που μελετώνται, από τα τέσσερα διαφορετικά ενεργά μίγματα, σε σχέση με τον χρόνο επεξεργασίας των συνθετικών διαλυμάτων γίνεται με την σύγκριση ποσοτικών μεγεθών όπως οι χρόνοι διαφυγής κάθε ιόντος, οι όγκοι εκροών (η ποσότητα διαλύματος σε L που απορυπάνθηκε σε κάθε σύστημα) και φυσικά η ικανότητα διαφυγής (σε mg/g ενεργού υλικού) κάθε ιόντος.

Στους Πίνακες 7.2 – 7.5 παρουσιάζονται οι χρόνοι διαφυγής των καμπυλών εξόδου και οι αντίστοιχοι όγκοι των εκροών κατά την εμφάνιση κάθε ιόντος, αλλά και την χρονική στιγμή όπου ο λόγος $C/C_0=0.5$, όπως προέκυψαν από τις εν διαλύσει συγκεντρώσεις των τεσσάρων ιόντων στην απορροή κάθε συστήματος για τα τέσσερα πληρωτικά μίγματα που μελετώνται.

Από τα παρακάτω αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι η αρχική τιμή του pH του διαλύματος δεν επιδρά σημαντικά στην ικανότητα του μεταλλικού σιδήρου, της ιπτάμενης τέφρας και της ερυθράς ιλύος να επιβραδύνουν την εμφάνιση των Zn, Mn και Ni, ενώ αντιθέτως στην περίπτωση του Cu όταν τα συστήματα τροφοδοτούνται με διάλυμα χαμηλού pH, η εμφάνισή του καθυστερεί 2, 13, 10 και 16 ημέρες για τα συστήματα GOM, GOM+ZVI, GOM+RM και GOM+FA αντίστοιχα.

Πίνακας 7.2: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Cu 50 mg/L σε συνθήκες pH_{αρχ.}=5.5 και 3

Cu	Πληρωτικό μίγμα:	Χρόνοι διαφυγής (ημέρες) κατά την:		Όγκοι εκροών (L) κατά την:	
		Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5	Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5
pH 5.5	GOM	1	50	2.10	105.0
	GOM+ZVI	1	75	2.10	157.5
	GOM+RM	1	73	2.10	153.3
	GOM+FA	1	66	2.10	138.6
pH 3	GOM	3	40	6.3	84
	GOM+ZVI	14	40	29.4	84
	GOM+RM	11	38	23.1	79.8
	GOM+FA	17	37	35.7	77.7

Πίνακας 7.3: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Zn 50 mg/L σε συνθήκες pH_{αρχ.}=5.5 και 3

Zn	Πληρωτικό μίγμα:	Χρόνοι διαφυγής (ημέρες) κατά την:		Όγκοι εκροών (L) κατά την:	
		Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5	Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5
pH 5.5	GOM	1	38	2.1	79.8
	GOM+ZVI	3	65	6.3	136.5
	GOM+RM	3	75	6.3	157.5
	GOM+FA	1	41	2.1	86.1
pH 3	GOM	3	50	6.3	105
	GOM+ZVI	3	49	6.3	102.9
	GOM+RM	5	50	10.5	105
	GOM+FA	5	50	10.5	105

Τα δεδομένα όμως διαφοροποιούνται σημαντικά όσον αφορά τους χρόνους όπου C/C₀=0.5. Στα περισσότερα συστήματα οι χρόνοι διαφυγής στο σημείο C/C₀=0.5, όταν χρησιμοποιείται διάλυμα χαμηλού pH, μειώνονται αισθητά σε σχέση σε αυτούς του υψηλότερου pH. Αντίθετα ο αντίστοιχος χρόνος του εν διαλύσει Mn στο σύστημα που περιέχει ιπτάμενη τέφρα (GOM+FA), σχεδόν διπλασιάστηκε (από 17 σε 30 ημέρες), ενώ στο ίδιο σύστημα ο χρόνος διαφυγής του εν διαλύσει Zn αυξήθηκε σημαντικά (από 41 σε 50 ημέρες) σε σχέση με τα άλλα πληρωτικά μίγματα στα οποία υπό την επίδραση του pH τροφοδοσίας οι χρόνοι μειώθηκαν αισθητά.

Πίνακας 7.4: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Mn 50 mg/L σε συνθήκες pH_{αρχ.}=5.5 και 3

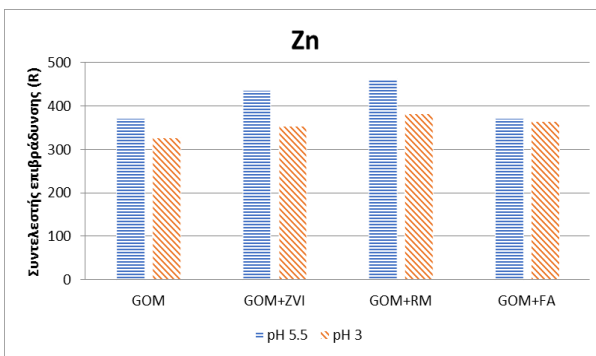
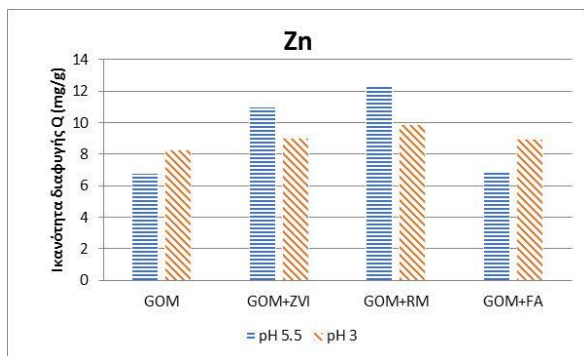
Mn	Πληρωτικό μείγμα:	Χρόνοι διαφυγής (ημέρες) κατά την:		Όγκοι εκροών (L) κατά την:	
		Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5	Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5
pH 5.5	GOM	1	18	2.1	37.8
	GOM+ZVI	1	24	2.1	50.4
	GOM+RM	1	23	2.1	48.3
	GOM+FA	1	17	2.1	35.7
pH 3	GOM	1	12	2.1	25.2
	GOM+ZVI	1	14	2.1	29.4
	GOM+RM	1	15	2.1	31.5
	GOM+FA	1	30	2.1	63

Πίνακας 7.5: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Ni 50 mg/L σε συνθήκες pH_{αρχ.}=5.5 και 3

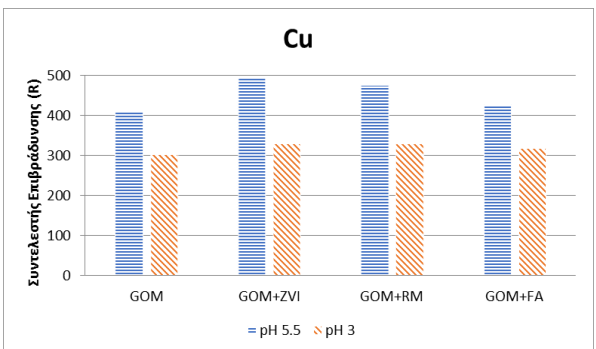
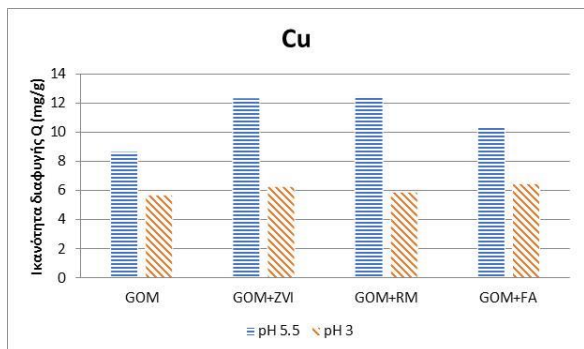
Ni	Πληρωτικό μείγμα:	Χρόνοι διαφυγής (ημέρες) κατά την:		Όγκοι εκροών (L) κατά την:	
		Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5	Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5
pH 5.5	GOM	1	17	2.1	35.7
	GOM+ZVI	1	34	2.1	71.4
	GOM+RM	1	27	2.1	56.7
	GOM+FA	1	22	2.1	46.2
pH 3	GOM	1	11	2.1	23.1
	GOM+ZVI	1	26	2.1	54.6
	GOM+RM	1	17	2.1	35.7
	GOM+FA	1	14	2.1	29.4

Στα Σχήματα 7.39 – 7.42 παρουσιάζεται η ικανότητα διαφυγής Q, αλλά και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R, όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα στην ισορροπία για το κάθε ένα εν διαλύσει μέταλλο στην απορροή κάθε συστήματος, για διαφορετικές συνθήκες αρχικού pH.

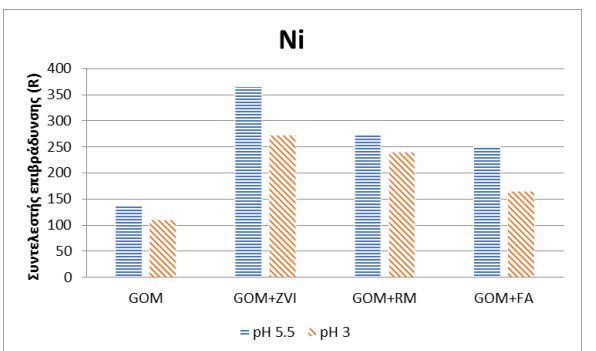
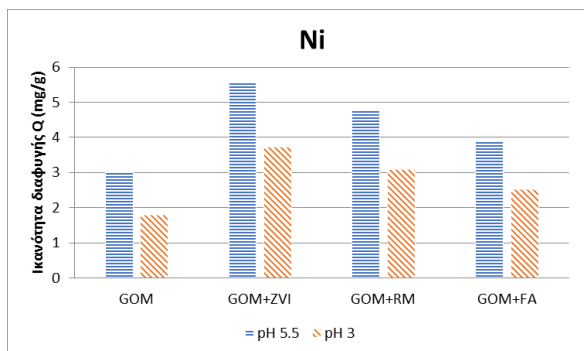
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των συντελεστών επιβράδυνσης κατά την ισορροπία, αλλά και της ικανότητας διαφυγής, η αποτελεσματικότητα και των τεσσάρων πληρωτικών μιγμάτων να επιβραδύνουν την μεταφορά των τεσσάρων ιόντων μειώνεται υπό την επίδραση της μείωσης της τιμής του pH του διαλύματος.



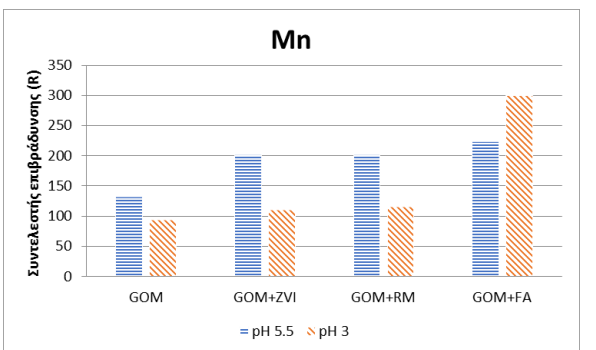
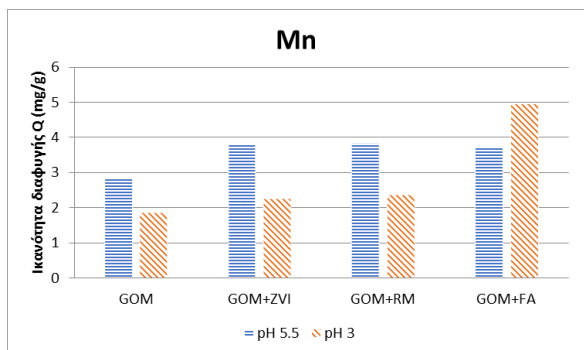
Σχήμα 7.39: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Zn



Σχήμα 7.40: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Cu



Σχήμα 7.41: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Ni



Σχήμα 7.42: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Mn

Το ποσοστό μείωσης ξεπερνά το 50% στην περίπτωση του Cu, και αγγίζει το 40% στα υπόλοιπα ιόντα. Αξιοσημείωτη είναι η διαφορετική συμπεριφορά του Mn και του Zn κυρίως στα συστήματα που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο. Τα στοιχεία αυτά, απομακρύνονται αποτελεσματικότερα στα συστήματα με ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες χαμηλότερου pH. Αυτό αποδίδεται στην «ενεργοποίηση» μέρους του CaO και του MgO που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα, λόγω της οξύτητας του εισερχομένου διαλύματος. Επακόλουθο αποτέλεσμα είναι η καταβύθιση των ιόντων με την μορφή υδροξειδίων ή η προσρόφησή τους στην επιφάνεια των οξειδίων και υδροξειδίων του Ca και του Mg.

Όμως παρόλη την μείωση της αποδοτικότητας των περισσότερων συστημάτων με την μείωση της τιμής του pH, είναι σημαντικό, ιδιαίτερα για τα πληρωτικά μίγματα της ιπτάμενης τέφρας και της ερυθράς ιλύος ότι καταγράφουν παραπλήσια ικανότητα διαφυγής (αν όχι και μεγαλύτερη) από τα αντίστοιχα συστήματα με στοιχειακό σίδηρο, υποδεικνύοντας την σαφή ικανότητά τους να διατηρούν την ενεργή δράση τους κατά την απομάκρυνση ιόντων των τεσσάρων μετάλλων, με υψηλή αρχική συγκέντρωση, σε επίπεδα αντίστοιχα της ικανότητας του μεταλλικού σιδήρου.

7.5.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης

Τα συγκριτικά αποτελέσματα της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των τεσσάρων ιόντων που μελετώνται σε σχέση με τον χρόνο επεξεργασίας των συνθετικών διαλυμάτων και για τα τέσσερα πληρωτικά μίγματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.6 έως 7.9.

Πίνακας 7.6: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Cu 50 και 250mg/L σε pH αρχ.= 3

	Cu	Χρόνοι διαφυγής (ημέρες) κατά την:		Όγκοι εκροών (L) κατά την:	
		Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5	Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5
C ₀ = 250mg/L	Πληρωτικό μίγμα:				
	GOM	1	16	2.1	33.6
	GOM+ZVI	1	23	2.1	48.3
	GOM+RM	1	18	2.1	37.8
C ₀ = 50mg/L	GOM+FA	1	23	2.1	48.3
	GOM	3	40	6.3	84
	GOM+ZVI	14	40	29.4	84
	GOM+RM	11	38	23.1	79.8
	GOM+FA	17	37	35.7	77.7

Πίνακας 7.7: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Zn 50 και 250mg/L σε $pH_{αρχ.}=3$

Zn		Χρόνοι διαφυγής (ημέρες) κατά την:		Όγκοι εκροών (L) κατά την:	
Πληρωτικό μίγμα:		Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5	Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5
C ₀ = 250mg/L	GOM	1	25	2.1	52.5
	GOM+ZVI	1	27	2.1	56.7
	GOM+RM	1	21	2.1	44.1
	GOM+FA	1	25	2.1	52.5
C ₀ = 50mg/L	GOM	3	50	6.3	105
	GOM+ZVI	3	49	6.3	102.9
	GOM+RM	5	50	10.5	105
	GOM+FA	5	50	10.5	105

Πίνακας 7.8: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Mn 50 και 250mg/L σε $pH_{αρχ.}=3$

Mn		Χρόνοι διαφυγής (ημέρες) κατά την:		Όγκοι εκροών (L) κατά την:	
Πληρωτικό μίγμα:		Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5	Εμφάνιση	C/C ₀ =0.5
C ₀ = 250mg/L	GOM	3	7	6.3	14.7
	GOM+ZVI	3	7	6.3	14.7
	GOM+RM	1	6	2.1	12.6
	GOM+FA	1	7.5	2.1	15.75
C ₀ = 50mg/L	GOM	1	12	2.1	25.2
	GOM+ZVI	1	14	2.1	29.4
	GOM+RM	1	15	2.1	31.5
	GOM+FA	1	30	2.1	63

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα τροφοδοσίας επιδρά σημαντικά στην ικανότητα όλων των ενεργών μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν να επιβραδύνουν την εμφάνιση των Cu, Zn, Mn και Ni, ενώ πιο συγκεκριμένα, η αύξηση κατά 5 φορές στην αρχική συγκέντρωση των παραπάνω ιόντων στο διάλυμα τροφοδοσίας επιφέρει μείωση της επιβράδυνσης εμφάνισής τους κατά 2 φορές.

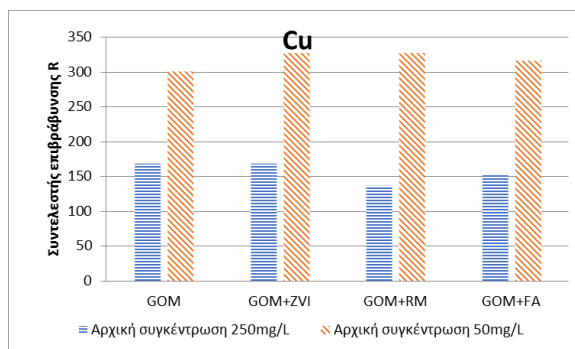
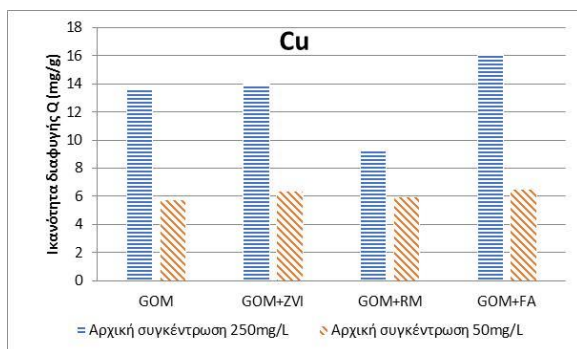
Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των παραπάνω ιόντων στο διάλυμα τροφοδοσίας επηρεάζει σημαντικά το οριακό σημείο λειτουργίας που τοποθετείται στην χρονική στιγμή όπου C/C₀=0.5. Στα πειράματα της υψηλής συγκέντρωσης, 250 mg/L, οι χρόνοι διαφυγής όλων των

μετάλλων κατά την χρονική στιγμή όπου $C/C_0=0.5$ παρουσιάζουν σημαντική μείωση (μέχρι 50%) σε σχέση με τους αντίστοιχους χρόνους που προέκυψαν για τα πειράματα με χαμηλή συγκέντρωση.

Πίνακας 7.9: Χρόνοι διαφυγής καμπυλών εξόδου και όγκοι εκροών που προέκυψαν για τα τέσσερα συστήματα ΔΕΦ απορρύπανσης Ni 50 και 250mg/L σε $pH_{αρχ.}=3$

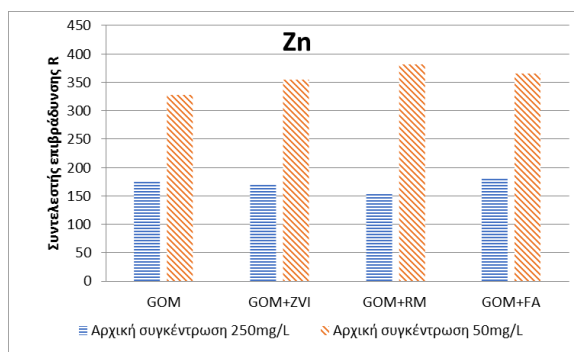
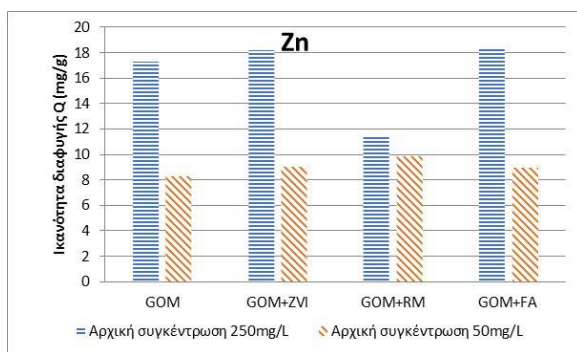
Ni	Πληρωτικό μίγμα:	Χρόνοι διαφυγής (ημέρες) κατά την:		Όγκοι εκροών (L) κατά την:	
		Εμφάνιση	$C/C_0=0.5$	Εμφάνιση	$C/C_0=0.5$
$C_0=250\text{mg/L}$	GOM	2	7	4.2	14.7
	GOM+ZVI	3	12	6.3	25.2
	GOM+RM	3	9	6.3	18.9
	GOM+FA	1	7	2.1	14.7
$C_0=50\text{mg/L}$	GOM	1	11	2.1	23.1
	GOM+ZVI	1	26	2.1	54.6
	GOM+RM	1	17	2.1	35.7
	GOM+FA	1	14	2.1	29.4

Στα Σχήματα 7.43 – 7.46 παρουσιάζεται η ικανότητα διαφυγής Q , αλλά και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R , όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία της συγκέντρωσης του κάθε ένα εν διαλύσει ιόντος στην απορροή κάθε συστήματος, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (50 και 250 mg/L).

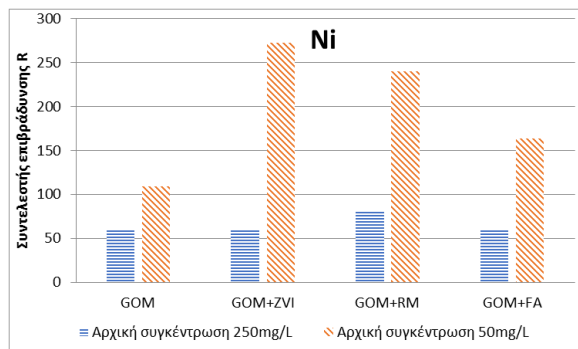
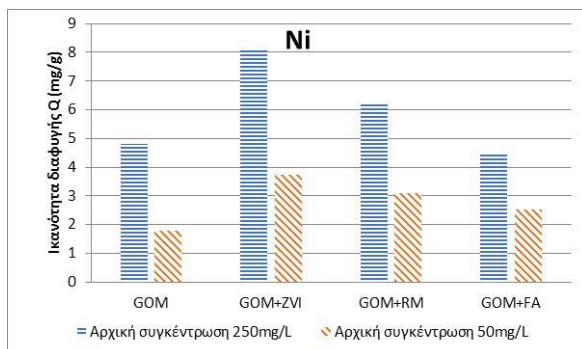


Σχήμα 7.43: Ικανότητα διαφυγής Q , (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Cu

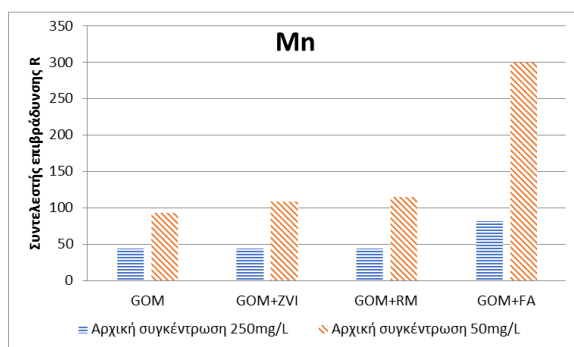
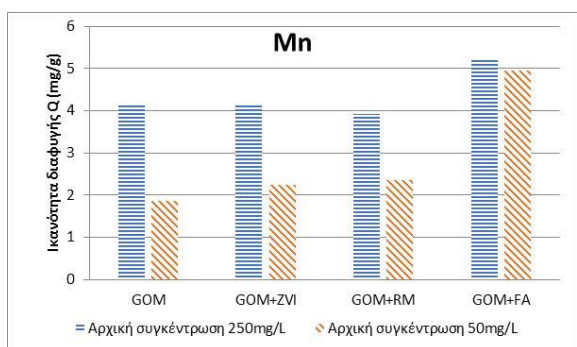
Οι τιμές της ικανότητας διαφυγής Q κατά την ισορροπία κάθε ιόντος, σε όλα τα συστήματα που μελετώνται είναι σαφώς μεγαλύτερες στην περίπτωση που χρησιμοποιείται διάλυμα τροφοδοσίας με υψηλή συγκέντρωση μετάλλων.



Σχήμα 7.44: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Zn



Σχήμα 7.45: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Ni



Σχήμα 7.46: Ικανότητα διαφυγής Q, (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων, για τα τέσσερα ενεργά μίγματα κατά την ισορροπία του Mn

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η ικανότητα διαφυγής Q (mg/g) αυξάνεται και για τα τέσσερα πληρωτικά μίγματα όταν η συγκέντρωση τροφοδοσίας των ιόντων αυξάνεται από 50 σε 250 mg/L. Αυτό είναι αναμενόμενο, διότι οι υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις προκαλούν συνήθως εντονότερες αντιδράσεις κατά την μεταφορά ενός ρύπου (Bartzas et al, 2006) και έχουν ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της κινητικής σε σχέση με την περίπτωση των χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων. Ωστόσο η αύξηση των τιμών της ικανότητας διαφυγής Q δεν είναι ίδια (ποσοστιαία) σε όλα τα συστήματα, ενώ δεν βρίσκεται σε αναλογία με την πενταπλάσια αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο διάλυμα τροφοδοσίας.

Γι' αυτό τον λόγο θεωρείται πιο χαρακτηριστική παράμετρος της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων, ο συντελεστής επιβράδυνσης R . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των συντελεστών επιβράδυνσης κατά την ισορροπία, η ικανότητα και των τεσσάρων πληρωτικών μιγμάτων να επιβραδύνουν την μεταφορά των μετάλλων μειώνεται υπό την επίδραση της συγκέντρωσης. Το ποσοστό μείωσης κυμαίνεται από 50 έως 75% για τα τέσσερα πληρωτικά μίγματα υποδεικνύοντας παρόλα αυτά την σαφή ικανότητα του οργανικού υλικού, της ιπτάμενης τέφρας και της ερυθράς ιλύος να διατηρούν την ενεργή δράση τους κατά την απομάκρυνση ιόντων Zn , Cu , Mn και Ni με υψηλή αρχική συγκέντρωση σε επίπεδα αντίστοιχα της ικανότητας του στοιχειακού σιδήρου.

7.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την αξιοπιστία των εργαστηριακών δοκιμών για τον σχεδιασμό ΔΕΦ στο πεδίο

7.6.1 Αριθμός *Peclet* και μηχανισμοί μεταφοράς

Ένα σημαντικό ζήτημα που πρέπει να ληφθεί υπόψη στις εργαστηριακές δοκιμές είναι ο βαθμός αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων όταν αυτά πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για τον σχεδιασμό ενός μεγαλύτερου Διαπερατού Ενεργού Φραγμού, με εφαρμογή στο πεδίο για την απορρύπανση πραγματικών πλουμιών. Αυτό δεν είναι πάντα εύκολο, αφού η αναπαραγωγή των υδροδυναμικών συνθηκών που επικρατούν στο πεδίο, σε εργαστηριακή κλίμακα είναι ιδιαιτέρως πολύπλοκη (Westerhoff et al, 2006).

Για να προληφθεί ή να ελαχιστοποιηθεί το φαινόμενο των προτιμητέων ροών και των τοιχίων εντός των στηλών, όταν χρησιμοποιούνται μικρές στήλες (μήκος 45 cm, διάμετρος 54 cm), πρέπει κατά κανόνα ο λόγος της διαμέτρου της στήλης προς το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του ενεργού υλικού να είναι μεγαλύτερος από 50 (Crittenden et al, 1991). Στις προηγούμενες δοκιμές, στο σύστημα οργανικού υλικού-στοιχειακού σιδήρου, όπου παρουσιάζεται το μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκων (διάμετρος: 0.5 cm), ο λόγος είναι 100.

Επίσης, σε συστήματα μικρής κλίμακας, όπως αυτά που μελετώνται σε αυτή τη διατριβή, είναι απαραίτητο να υπάρχει ένας λόγος χρόνου και ποσότητας (όγκου) νερού, συγκρίσιμος με αυτό των μεγαλύτερων πιλοτικών ή συστημάτων πεδίου. Επίσης λαμβάνεται ως υπόθεση ότι λόγω της ομοιότητας των δύο συστημάτων όσον αφορά την μεταφορά μάζας και τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά τους, οι καμπύλες διαφυγής τους αναμένεται να είναι παραπλήσιες.

Μια καλή προσέγγιση για να επιτευχθεί αυτό, είναι να γίνει προσπάθεια να εφαρμοστεί σε εργαστηριακή κλίμακα ο ρυθμός ροής και ο αριθμός Peclet του πεδίου. Ο αριθμός Peclet ποσοτικοποιεί την σχετική σημασία της μετατόπισης, της μοριακής διάχυσης και της διασποράς για την μεταφορά ρευστών ουσιών και επομένως είναι πολύ σημαντικός για να καθοριστούν οι υδροδυναμικοί παράγοντες σε εργαστηριακή κλίμακα (Ahmad et al, 2007).

Ο αριθμός Peclet μπορεί να οριστεί ως:

$$Pe = v \cdot L / D$$

Όπου: v : η ταχύτητα του υπόγειου νερού (m/s)

L : το μήκος του συστήματος ροής (m)

D : ο συντελεστής οξονικής διασποράς μιας ουσίας σε υδάτινο περιβάλλον (από την βιβλιογραφία επιλέχθηκε η τιμή $1.59 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) (Fetter 1999).

Στις συγκεκριμένες δοκιμές ο ρυθμός ροής που χρησιμοποιήθηκε (100 cm/d), είναι συγκρίσιμος με την ταχύτητα του υπόγειου νερού στο πεδίο, που μπορεί να κυμαίνεται από 0.1 έως 4.5 m την ημέρα, ανάλογα με τον τύπο του υδροφορέα (Jin suk et al, 2009; Jeon et al, 2011).

Ένας αριθμός Peclet μικρότερος από 0.4 υποδεικνύει ότι επικρατεί ελεγχόμενη διάχυση ως τρόπος μεταφοράς των εν διαλύσει ιόντων των μετάλλων, ένας αριθμός μεταξύ 0.4 και 6 υποδεικνύει εναλλαγή μεταξύ μοριακής διάχυσης, διασποράς και μεταγωγής (υδραυλική μεταφορά) (advection) ενώ ένας αριθμός μεγαλύτερος από 6 υποδεικνύει την επικράτηση της μεταγωγής και διασποράς έναντι της μοριακής διάχυσης (Fetter, 1999).

Σε αυτή τη διατριβή και συγκεκριμένα στο σύστημα GOM+ZVI που όπως αναφέρθηκε παρουσιάζεται το μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκων, ο αριθμός Peclet υπολογίστηκε ότι είναι 36.3. Αυτό δείχνει ότι στα συστήματα που μελετώνται επικρατεί η μεταγωγή και η διασπορά έναντι της μοριακής διάχυσης. Έτσι ως αποτέλεσμα συμπεραίνεται ότι η μοριακή διάχυση δεν φαίνεται να είναι σημαντικός παράγοντας, με τις συγκεκριμένες συνθήκες ροής, στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν.

Είναι προφανές όμως ότι σε συστήματα μικρής κλίμακας, όπως οι εργαστηριακές δοκιμές στα πλαίσια αυτής της διατριβής, η μέση ταχύτητα νερού που χρησιμοποιείται είναι σχετικά μεγάλη για αυτό παρατηρείται μεγάλο ύψος απωλειών υδραυλικού φορτίου (head loss). Για αυτό τον λόγο πρέπει να χρησιμοποιούνται μικρότερες ταχύτητες νερού σε αυτά τα συστήματα, εφόσον η διασπορά δεν επικρατεί στις διεργασίες μεταφοράς μάζας στο σύστημα (Westerhoff et al,

2003). Αυτός ο περιορισμός απαιτεί το γινόμενο $Re \cdot Sc$ να παραμένει μεταξύ 200- 200,000, που είναι το εύρος μηχανικής διασποράς (Re είναι ο αριθμός Reynolds και Sc είναι ο αριθμός Schmidt).

Στη παρούσα διατριβή το γινόμενο $Re \cdot Sc$ είναι 3.7, υποδεικνύοντας ότι οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των ρύπων από το διάλυμα, στα συστήματα που μελετήθηκαν και υπό τις επικρατούσες συνθήκες, δεν επηρεάζονται από τους μηχανισμούς μεταφοράς μάζας.

7.6.2 Τοξικότητα εξοφλημένων πληρωτικών μιγμάτων

Ακόμα ένα, εξίσου σημαντικό ζήτημα, που πρέπει να ληφθεί υπόψη στις εργαστηριακές δοκιμές είναι η διάθεση των εξοφλημένων ενεργών μιγμάτων και η πιθανή ανάγκη περαιτέρω επεξεργασίας τους. Ο αναλυτικός χαρακτηρισμός τους πέρα από τις αναλύσεις XRD και SEM-EDS που περιγράφηκαν στις προηγούμενες ενότητες, περιλαμβάνει και δοκιμές τοξικότητας έτσι ώστε να εκτιμηθεί αν είναι ασφαλή για απόθεση ή χρήζουν περαιτέρω επεξεργασίας.

Το Μάρτιο του 1990, η Αμερικανική υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency-EPA) παρουσίασε την μέθοδο TCLP ως πρότυπη δοκιμή τοξικότητας. Η μέθοδος αυτή είναι ευρείας αποδοχής και εφαρμόζεται κυρίως σε υλικά που διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Η δοκιμή TCLP περιλαμβάνει την εκχύλιση δείγματος με διαλύματα οξικού οξέος και τον προσδιορισμό των τοξικών στοιχείων στα στραγγίσματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν συγκρίνονται με τις τιμές αναφοράς και αν τα υπερβαίνουν, το δείγμα θεωρείται τοξικό. Τα όρια των μετάλλων που εισάγει η πρότυπη μέθοδος TCLP για χαρακτηρισμό επικίνδυνων αποβλήτων εμφανίζονται στον ακόλουθο Πίνακα 7.10.

Πίνακας 7.10: Όρια τοξικότητας δοκιμής EPA-TCLP									
Όρια τοξικότητας (mg/L)									
As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se	Ag	Zn	Ni
5	100	1	5	5	0.2	1	5	5	7

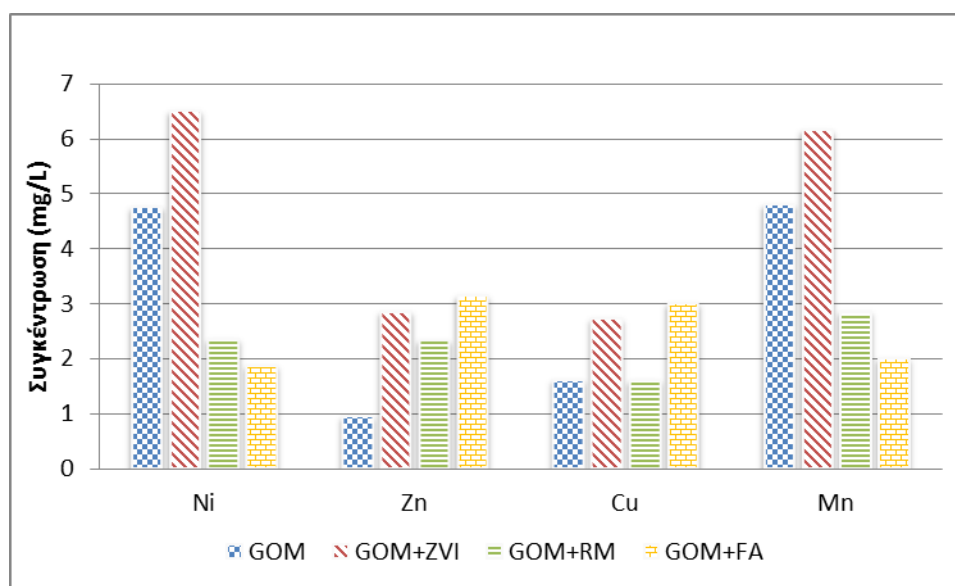
Όμως πέρα από τα παραπάνω όρια, που δεν καλύπτουν όλους τους ρύπους που μελετώνται στην παρούσα διατριβή, υπάρχουν και τα θεσμοθετημένα Καναδικά και Ολλανδικά κριτήρια για την συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε διάφορα εδάφη, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.11.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών TCLP, τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.47, φανερώνουν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα των ρύπων που έχει δεσμευθεί με διάφορους μηχανισμούς, οι οποίοι περιγράφηκαν σε προηγούμενες ενότητες, παραμένουν δεσμευμένοι και δεν εκχυλίζονται,

τουλάχιστον σε βαθμό ικανό ώστε να χαρακτηρίσει κάποιο από τα εξοφλημένα ενεργά μίγματα ως τοξικό.

Πίνακας 7.11: Ολλανδικά και Καναδικά κριτήρια για την συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε εδάφη (mg/kg)

	Ολλανδία			Καναδάς		
	Τιμές αναφοράς	Λεπτομερής εξέταση	Ανάγκη καθαρισμού	Αγροτικά εδάφη	Κατοικημένη περιοχή	Βιομηχανική περιοχή
Pb	50	150	600	375	500	1000
Zn	200	500	3000	600	800	800
Cd	1	5	20	3	4	8
Cu	50	100	500	150	200	300
As	20	30	50	20.00	25	50
Cr	100	250	800	750	1000	1000
Ni	50	100	500	150	200	200
Hg	0.5	2	10	0.8	1	2



Σχήμα 7.47: Αποτελέσματα δοκιμών TCLP στα εξοφλημένα ενεργά μίγματα που παρουσίασαν την μεγαλύτερη ικανότητα διαφυγής Q και συντελεστή επιβράδυνσης R (pH αρχ.=5.5, Co=50mg/L)

Στο Σχήμα 7.47 παρατηρείται ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων που μελετώνται, μετά την δοκιμή TCLP, δεν ξεπερνούν τις οριακές τιμές που ορίζει η παραπάνω πρότυπη μέθοδος, με εξαίρεση το Ni, που σε κάποιες περιπτώσεις η συγκέντρωσή του μπορεί να χαρακτηριστεί οριακή. Σύμφωνα με τα Ολλανδικά κριτήρια για την συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, τα υπό μελέτη εξοφλημένα ενεργά μίγματα, πλησιάζουν τις συνήθεις τιμές

αναφοράς για τα συγκεκριμένα μέταλλα ενώ αντίστοιχα είναι τα συμπεράσματα σύμφωνα και με τα Καναδικά κριτήρια, οπότε συμπεραίνεται ότι η διάθεσή τους στο περιβάλλον, σε ειδικούς χώρους, δεν εγκυμονεί ιδιαίτερους κινδύνους για ρύπανση εδαφών και νερών. Για τη συνολική επικινδυνότητά τους και τον οριστικό τρόπο ασφαλούς διαχείρισης απαιτείται περισσότερη έρευνα, η οποία είναι εκτός των στόχων της παρούσας διατριβής.

7.7 Εκτίμηση χρόνου ζωής ΔΕΦ υπό τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας

Σε αυτή την ενότητα γίνεται μια προσπάθεια να εκτιμηθεί η διάρκεια ζωής ενός ΔΕΦ σε πραγματική κλίμακα και σε συνθήκες λειτουργίας αντίστοιχες με αυτές των πειραματικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν σε στήλες.

Η διάρκεια ζωής ενός ΔΕΦ εξαρτάται κυρίως από δύο βασικούς παράγοντες:

- τα θεσπισμένα όρια απόρριψης συγκεκριμένων ρύπων
- το είδος και αλλά την χρήση των υδατικών αποδεκτών

Οι παράγοντες αυτοί καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό το χρονικό διάστημα μέχρι την πλήρη αναγέννηση του πληρωτικού υλικού και αποτελούν αναπόσπαστο μέρος κάθε τεchnοοικονομικής μελέτης για την κατασκευή και μακροχρόνια λειτουργία ενός ΔΕΦ στο πεδίο.

Από την άλλη, οι σημαντικότερες παράμετροι σχεδιασμού ενός ΔΕΦ παρέχονται κυρίως από την ακριβή μελέτη των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην ενεργή ζώνη και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της περιοχής εγκατάστασης. Προηγούμενες εργασίες έδειξαν ότι μεταφορά τεchnογνωσίας που προέκυψε από πειράματα μικρής κλίμακας (ασυνεχών και συνεχών δοκιμών) σε πιλοτικές μονάδες και εφαρμογές στο πεδίο βοήθησε στον ακριβή προσδιορισμό της διάρκειας ζωής ενός ΔΕΦ και αναγέννησης του πληρωτικού υλικού, μείωσε το κόστος παρακολούθησης ενώ περιόρισε σημαντικά την λήψη λανθασμένων αποφάσεων κυρίως ως προς την επιλογή των κατάλληλων πληρωτικών μιγμάτων (Lee et al, 2004a & b). Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 6, οι διεργασίες υποβάθμισης του ρυπαντικού φορτίου λόγω προσρόφησης, καταβύθισης ή ανταλλαγής ιόντων συνήθως προσομοιάζονται σε εφαρμογές στο πεδίο μέσω του συντελεστή επιβράδυνσης ($R > 1$), ο οποίος απομειώνει τις τιμές του συντελεστή διάχυσης/διασποράς και της ταχύτητας κατά την μεταφορά ενός ρύπου, καθώς ένα μέρος του ρυπαντικού φορτίου αδρανοποιείται στην επιφάνεια κόκκων των πληρωτικών υλικών και δεν παρακολουθεί την κίνηση του διαλύματος (ή του υπόγειου νερού) στη στήλη (ή στον υδροφορέα), αντίστοιχα.

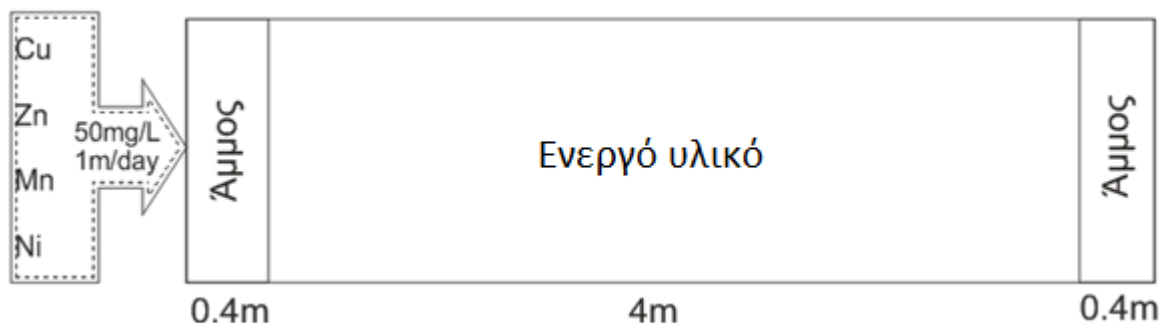
Ο προσδιορισμός του συντελεστή επιβράδυνσης R στα πολυμεταλλικά πειράματα της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους όπως περιγράφεται στον τύπο 6.1. Για την εκτίμηση του χρόνου ζωής των ΔΕΦ, για κάθε ένα από τα ιόντα που εξετάζονται, χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των τιμών που προέκυψε από τον τύπο 6.1.

Οι συντελεστές επιβράδυνσης R που προέκυψαν από τα πειράματα σε στήλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής ενός ΔΕΦ σύμφωνα με την τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης 7.1 (Μπάρτζας, 2007):

$$t_{\Delta\epsilon\Phi} = t_{RES} \cdot R = \frac{d_{\Delta\epsilon\Phi}}{v} \cdot R \quad (7.1)$$

όπου $t_{\Delta\epsilon\Phi}$ είναι η διάρκεια ζωής ενός ΔΕΦ για δεδομένες πειραματικές συνθήκες (T), t_{RES} ο χρόνος παραμονής εντός του ΔΕΦ (T), R είναι ο συντελεστής επιβράδυνσης (-), $d_{\Delta\epsilon\Phi}$ το πάχος του ΔΕΦ [L] και v είναι η μέση ταχύτητα ροής της κηλίδας ρύπανσης (L/T , L : Length, T : Time).

Αξίζει να υπογραμμιστεί ότι για τους υπολογισμούς των χρόνων ζωής, χρησιμοποιήθηκε η γραμμική ταχύτητα του υδροφορέα ίση με αυτή των πειραμάτων σε στήλες, δηλαδή $1\text{m}/\text{ημέρα}$, με αρχική συγκέντρωση $50\text{mg}/L$ για όλα τα ιόντα, ενώ το πάχος του ΔΕΦ θεωρείται ίσο με 4m , όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.48.

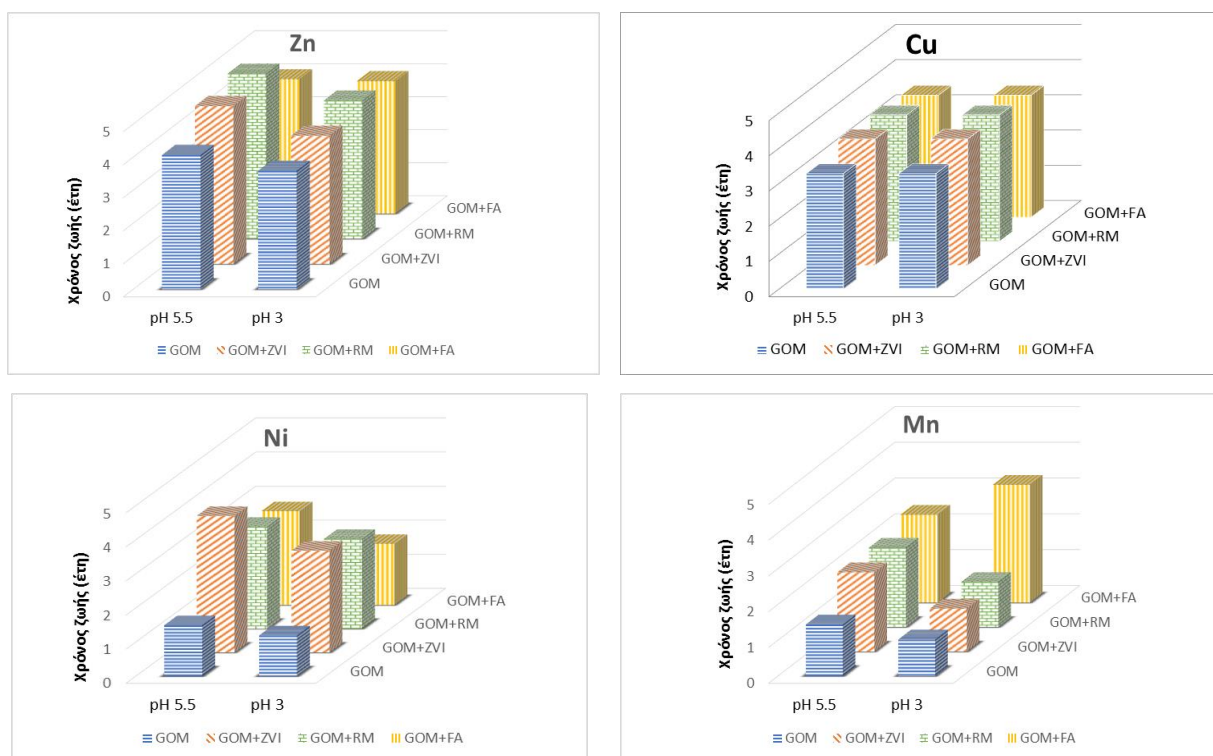


Σχήμα 7.48: Βασικό σενάριο παραμέτρων λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της διάρκειας ζωής των ΔΕΦ

Η απευθείας σύγκριση των παρακάτω πειραματικών αποτελεσμάτων μεταξύ της παρούσας και άλλων εργασιών δεν είναι εύκολη, καθώς στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν πληρωτικά μίγματα ενεργών υλικών τα οποία είναι κυρίως παραπροϊόντα από άλλες βιομηχανικές διεργασίες με πολύπλοκη χημική και ορυκτολογική σύσταση αντί για πληρωτικά υλικά του εμπορίου, με 100 % καθαρότητα, παρόλα αυτά, οι τιμές των συντελεστών επιβράδυνσης και κατανομής του Zn και του Cu που προέκυψαν στα πειράματα σε στήλες κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικές σε σχέση με αντίστοιχες προηγούμενων εργασιών για αντίστοιχα πληρωτικά μίγματα (Bartzas et al., 2006 & 2010). Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας επιβεβαιώνουν εν μέρει προη-

γούμενες μελέτες που έδειξαν εκτός άλλων, ότι η χρήση μιγμάτων άμμου και ενεργών υλικών (π.χ. ερυθρά ιλύς, στοιχειακός σίδηρος) έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική μείωση της απορρυπαντικής ικανότητάς τους σε σύγκριση με τα αποτελέσματα πειραμάτων όπου χρησιμοποιήθηκαν ως μέτρο σύγκρισης τα ίδια πληρωτικά υλικά με 100 % καθαρότητα (Μπάρτζας, 2007).

Στο Σχήμα 7.49 παρουσιάζονται οι εκτιμώμενοι χρόνοι ζωής του κάθε φραγμού για κάθε ένα από τα ιόντα που εξετάζονται, με αρχική συγκέντρωση 50mg/L, σε διαφορετικές συνθήκες pH.



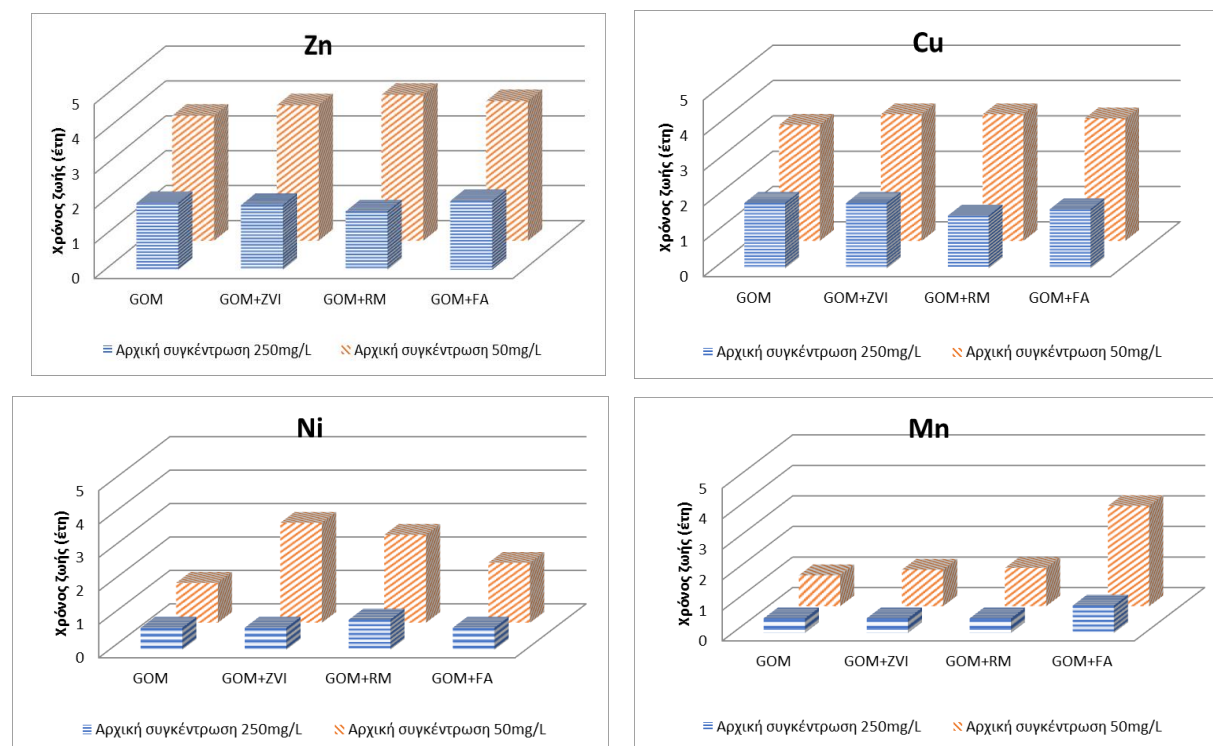
Σχήμα 7.49: Εκτιμώμενοι χρόνοι ζωής ΔΕΦ για κάθε ένα από τα ιόντα που μελετώνται

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.49, οι εκτιμώμενοι χρόνοι ζωής των ΔΕΦ της ιπτάμενης τέφρας και της ερυθράς ιλύος παρουσιάζουν μικρές διαφορές μεταξύ τους, με εξαίρεση την περίπτωση του Mn, όπου ο φραγμός της ιπτάμενης τέφρας έχει σαφώς μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από όλα τα συστήματα που εξετάζονται, ενώ είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις διάρκειας ζωής των ΔΕΦ του στοιχειακού σιδήρου που εφαρμόζονται ευρύτατα στο πεδίο μέχρι σήμερα για μεγάλο εύρος ρύπων.

Στο Σχήμα 7.50 παρουσιάζονται οι εκτιμώμενοι χρόνοι ζωής των ΔΕΦ για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων στο ρυπασμένο πλούμιο (50 και 250mg/L), για την ίδια όμως γραμμική ταχύτητα ροής (1m/ημέρα)

Από τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνεται ότι η αρχική συγκέντρωση επιδρά σημαντικά στην ικανότητα των ενεργών υλικών να επιβραδύνουν την εμφάνιση των ιόντων στο διάλυμα. Η ε-

κτιμώμενη διάρκεια ζωής των ΔΕΦ υποτριπλασιάζεται στις περισσότερες περιπτώσεις όταν η αρχική συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα τροφοδοσίας αυξάνεται κατά 5 φορές (από 50 mg/L σε 250mg/L).



Σχήμα 7.50: Εκτιμώμενοι χρόνοι ζωής ΔΕΦ για κάθε ένα από τα ιόντα που μελετώνται συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

8. Απομάκρυνση Cr(VI) από συνθετικά διαλύματα

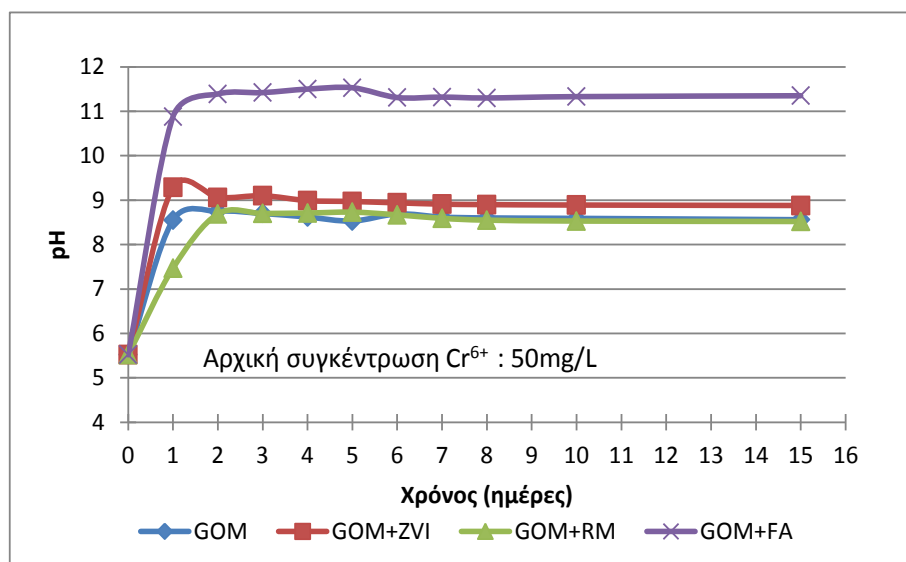
Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάζεται η ικανότητα χρήσης οργανικού υλικού, είτε ως έχει, είτε σε συνδυασμό με στοιχειακό σίδηρο, ιπτάμενη τέφρα, ερυθρά ιλύ και στοιχειακό θείο ως υποψήφιων πληρωτικών υλικών για την απορρύπανση διαλυμάτων που περιέχουν χρώμιο με χρήση ΔΕΦ. Για τον σκοπό αυτό:

- Πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση των πληρωτικών υλικών σε πειράματα σε στήλες για την απομάκρυνση ιόντων εξασθενούς χρωμίου
- Μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου και του pH των διαλυμάτων τροφοδοσίας στην αποδοτικότητα των εργαστηριακών ΔΕΦ
- Μελετήθηκε η πρόοδος του μετώπου αντίδρασης κατά μήκος της ενεργής ζώνης
- Προσδιορίστηκε η διάρκεια ζωής των ΔΕΦ σε εφαρμογές πεδίου με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα σε στήλες

8.1 Απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) 50mg/L

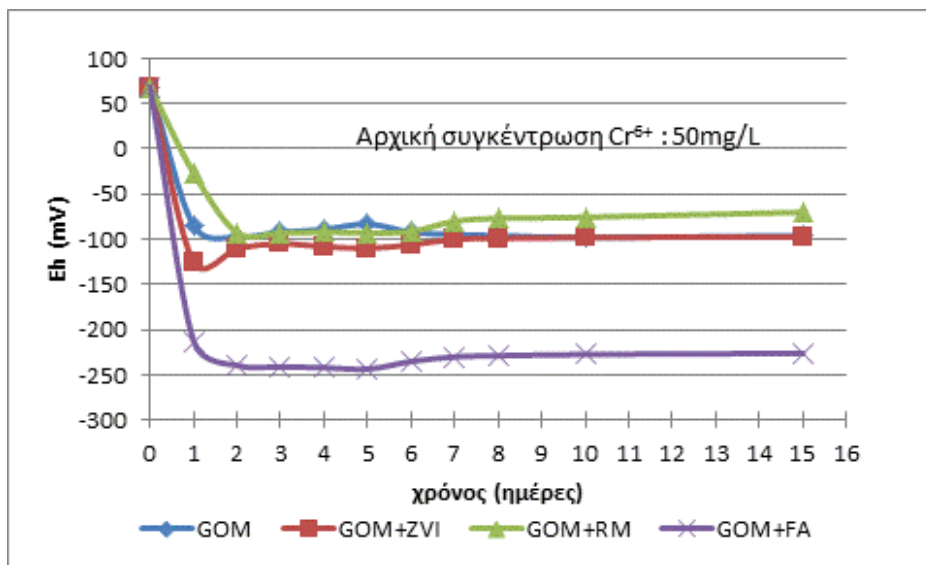
Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν με τροφοδοσία διαλύματος Cr(VI) 50mg/L σε στήλες που περιέχουν οργανικό υλικό μόνο (GOM) ή σε ανάμιξη με στοιχειακό σίδηρο 30% (GOM+ZVI) ή με ερυθρά ιλύ 30% (GOM+RM) ή με ιπτάμενη τέφρα 30% (GOM+FA). Στα Σχήματα 8.1-8.3 που ακολουθούν, παρουσιάζεται η διακύμανση των pH, Eh και της απομάκρυνσης (%) του Cr στην απορροή κάθε συστήματος, συναρτήσει του χρόνου.

Παρατηρείται σημαντική αύξηση του pH του διαλύματος τροφοδοσίας, όταν αυτό έρχεται σε επαφή με το ενεργό υλικό, από την αρχική τιμή του 3, σε τιμές πλησίον του 9, στις στήλες GOM, GOM+ZVI και GOM+RM. Ακόμα μεγαλύτερη αύξηση του pH παρατηρείται στην στήλη που περιέχει μίγμα οργανικού υλικού με ιπτάμενη τέφρα (GOM+FA), όπου λόγω διαλυτοποίησης μέσους του CaO που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα, το pH κυμαίνεται σε τιμές πάνω από 11, για όλη την διάρκεια των δοκιμών.



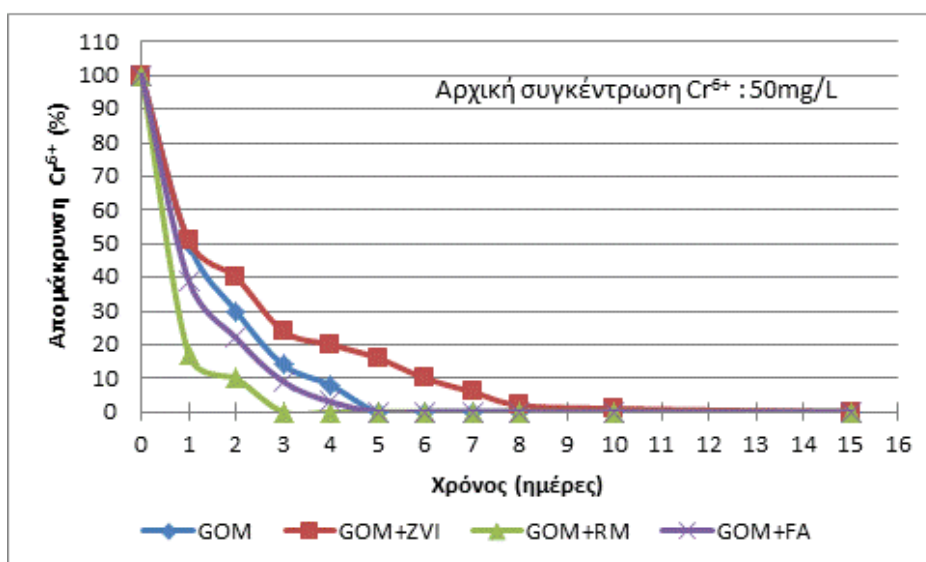
Σχήμα 8.1: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Σχήμα 8.2) βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH και κυμαίνονται μεταξύ -125 και -75 mV για τις στήλες GOM, GOM+ZVI και GOM+RM, ενώ οι τιμές του Eh της στήλης GOM+FA είναι σχεδόν σταθεροποιημένες πλησίον των -250 mV.



Σχήμα 8.2: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου

Η απομάκρυνση του Cr(VI) που παρατηρείται, σε όλα τα συστήματα, δεν μπορεί να σημειωθεί ως ιδιαίτερα αξιόλογη. Από την πρώτη ημέρα το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) είναι κάτω από 50% και μηδενίζεται μετά από 3, 4, 5 και 8 ημέρες για τα συστήματα GOM+RM, GOM+FA, GOM και GOM+ZVI αντίστοιχα.



Σχήμα 8.3: Απομάκρυνση Cr(VI) (%) συναρτήσει του χρόνου

Η ικανότητα διαφυγής του κάθε συστήματος (mg Cr/g) στο σημείο ισορροπίας, καθώς και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης (R) παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.1.

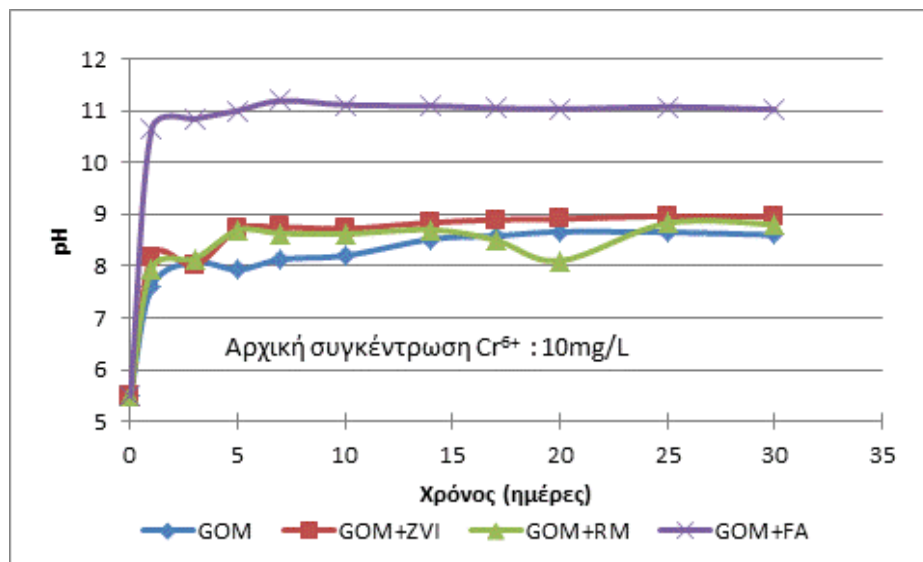
Η ικανότητα διαφυγής που επιτυγχάνεται είναι 0.12, 0.2, 0.25 και 0.36 mg/g για τα συστήματα GOM+RM, GOM+FA, GOM και GOM+ZVI αντίστοιχα, σε συνδυασμό με τους εξίσου χαμηλούς συντελεστές επιβράδυνσης, καθιστούν ουσιαστικά όλα τα συστήματα όχι κατάλληλα για την απορρύπανση του εισερχόμενου διαλύματος.

Πίνακας 8.1: Ικανότητα διαφυγής κάθε συστήματος (mg Cr/g) και αντίστοιχοι συντελεστές επιβράδυνσης κατά την ισορροπία

Σύστημα	Ικανότητα διαφυγής Q (mg/g)	Συντελεστής επιβράδυνσης R
GOM+ZVI	0,36	81,4
GOM	0,25	27,3
GOM+FA	0,20	27,5
GOM+RM	0,12	16,4

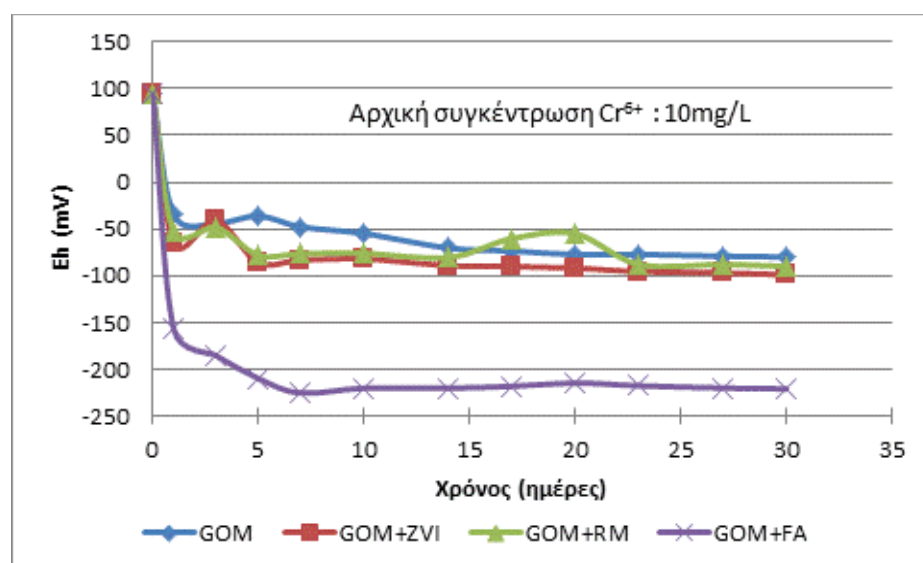
8.2 Απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) 10mg/L

Λόγω της περιορισμένης απόδοσης των ενεργών υλικών στην απομάκρυνση του Cr(VI) από διάλυμα συγκέντρωσης 50 mg/L, η οποία εκτιμάται ότι οφείλεται στην ιδιαίτερα αυξημένη αρχική συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας, όπως επίσης και του μικρού χρόνου επαφής με το ενεργό υλικό, αποφασίστηκε η επανάληψη των δοκιμών με τα ίδια ενεργά υλικά και χαμηλότερη συγκέντρωση Cr(VI) που αυτή τη φορά ήταν 10 mg/L, για να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα.



Σχήμα 8.4: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου

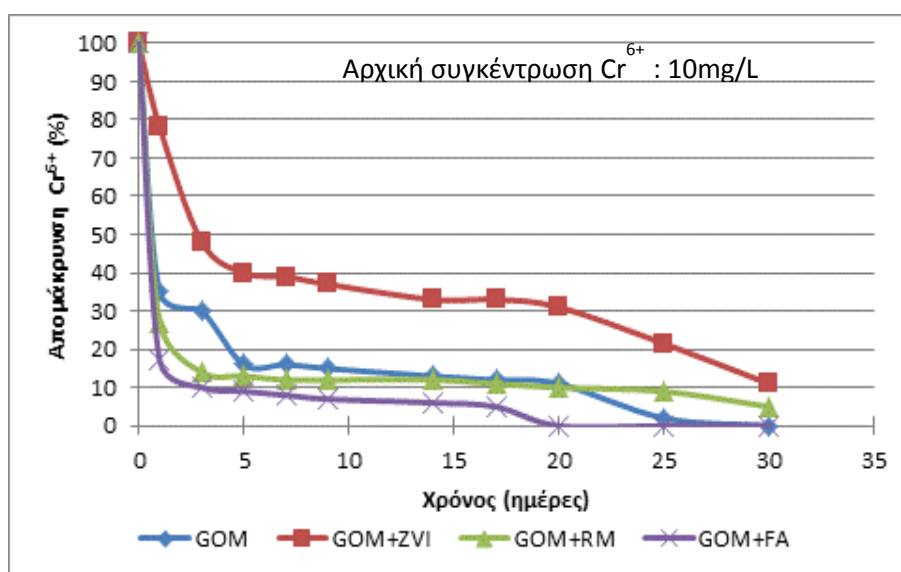
Η συμπεριφορά του pH και σε αυτές τις συνθήκες (Σχήμα 8.4) είναι παραπλήσια με την προηγούμενη δοκιμή. Παρατηρείται αύξηση του pH του διαλύματος τροφοδοσίας, όταν αυτό έρχεται σε επαφή με το ενεργό υλικό, από την αρχική τιμή του 4, σε τιμές μεταξύ του 8 και 9, στις στήλες GOM, GOM+ZVI και GOM+RM. Και σε αυτή τη περίπτωση μεγαλύτερη αύξηση του pH παρατηρείται στην στήλη που περιέχει μίγμα οργανικού υλικού με ιπτάμενη τέφρα (GOM+FA), όπου λόγω διαλυτοποίησης μέρους του CaO που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα, το pH κυμαίνεται σε τιμές πάνω από 11, καθόλη την διάρκεια των δοκιμών. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Σχήμα 8.5) βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH και κυμαίνονται μεταξύ -100 και -50mV για τις στήλες GOM, GOM+ZVI και GOM+RM, ενώ οι τιμές του Eh της στήλης GOM+FA είναι σχεδόν σταθεροποιημένες πλησίον των -225mV.



Σχήμα 8.5: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου

Από τα ενεργά υλικά/μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν, καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το μίγμα οργανικού υλικού και στοιχειακού σιδήρου (GOM+ZVI), στο οποίο η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI) πέφτει στο 50% μετά από 3 μέρες και έπειτα φθίνει συνεχώς για να φθάσει το 10% μετά από 30 ημέρες. Στα υπόλοιπα συστήματα η απομάκρυνση του Cr(VI) πέφτει κάτω από το 40% ήδη από την πρώτη ημέρα και κυμαίνεται από 0-15% για τις υπόλοιπες μέρες.

Ο μηχανισμός που συμβάλλει στην απομάκρυνση του Cr(VI) στο σύστημα που περιέχεται ο στοιχειακός σίδηρος (GOM+ZVI), πέραν της ρόφησης στο ενεργό υλικό που είναι και ο σημαντικότερος, παρουσιάζεται στις αντιδράσεις (2.28-2.29). Η εμφάνιση Fe και Cr(III) στην απορροή του συστήματος σε συγκεντρώσεις έως 6 και 2.5 mg/L αντίστοιχα, ενισχύει τον παραπάνω ι-σχυρισμό.



Σχήμα 8.6: Απομάκρυνση Cr(VI) (%) συναρτήσει του χρόνου

Στα υπόλοιπα συστήματα, η μικρή απομάκρυνση του Cr(VI) οφείλεται κυρίως στην δυνατότητα ρόφησης του οργανικού υλικού, ενώ παρά το σχετικά υψηλό pH, δεν παρατηρείται αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) τουλάχιστον σε συγκεντρώσεις που να ανιχνεύεται στις απορροές των συστημάτων.

Η απομάκρυνση του Cr(VI) και υπό αυτές τις συνθήκες (Σχήμα 8.6) δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ιδιαίτερα αξιόλογη, αφού ναι μεν η διεργασία συνεχίζεται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, προφανώς και λόγω της χαμηλότερης αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος τροφοδοσίας, αλλά η ικανότητα διαφυγής του συστήματος (mg/g) παραμένει στα ίδια ή μικρότερα επίπεδα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.2.

Πίνακας 8.2: Ικανότητα διαφυγής (mg/g) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης (R) κατά την ισορροπία

Σύστημα		Ικανότητα διαφυγής Q (mg/g)	Συντελεστής επιβράδυνσης R
C ₀ = 10mg/L	GOM+ZVI	0,34	190,9
	GOM	0,14	163,6
	GOM+RM	0,13	169,1
	GOM+FA	0,07	109,1
C ₀ = 50 mg/L	GOM+ZVI	0,36	81,4
	GOM	0,25	27,3
	GOM+FA	0,20	27,5
	GOM+RM	0,12	16,4

Οι υψηλότερες τιμές της ικανότητας διαφυγής των συστημάτων στην περίπτωση των πειραμάτων με την υψηλότερη αρχική συγκέντρωση, σε σχέση με αυτές με την χαμηλότερη αρχική συγκέντρωση, αποδίδονται στο γεγονός ότι για υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις οι αντιδράσεις που αφορούν μεταφορά ρύπων είναι εντονότερες, όπως αναφέρθηκε εκτενώς στην ενότητα 7.5.2 και έχουν ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της κινητικής. Γι' αυτό τον λόγο πιο χαρακτηριστικός δείκτης για την αξιολόγηση της ικανότητας των ενεργών μιγμάτων να απορρυπάνουν το διάλυμα τροφοδοσίας θεωρείται ο συντελεστής επιβράδυνσης.

Είναι ξεκάθαρο ότι ο συντελεστής επιβράδυνσης σε όλα τα μελετώμενα συστήματα αυξάνεται από 2 έως 5 φορές όταν μειώνεται η αρχική συγκέντρωση του Cr στο διάλυμα.

8.3 Απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) 10mg/L με χρήση «επεξεργασμένου» οργανικού υλικού

Σύμφωνα με παλαιότερες δημοσιευμένες έρευνες, κάποια από τα θειοαναγωγικά βακτήρια (SRBs) τα οποία ανάγουν απευθείας το Cr(VI) σε Cr(III) (Vainshtein et al, 2003, Gibert et al, 2004, Cravo-Laureau et al, 2004) όπως τα *Desulfati aliphaticivorans* μπορούν να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν με χρήση συγκεκριμένου θρεπτικού υλικού, η σύσταση του οποίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.3.

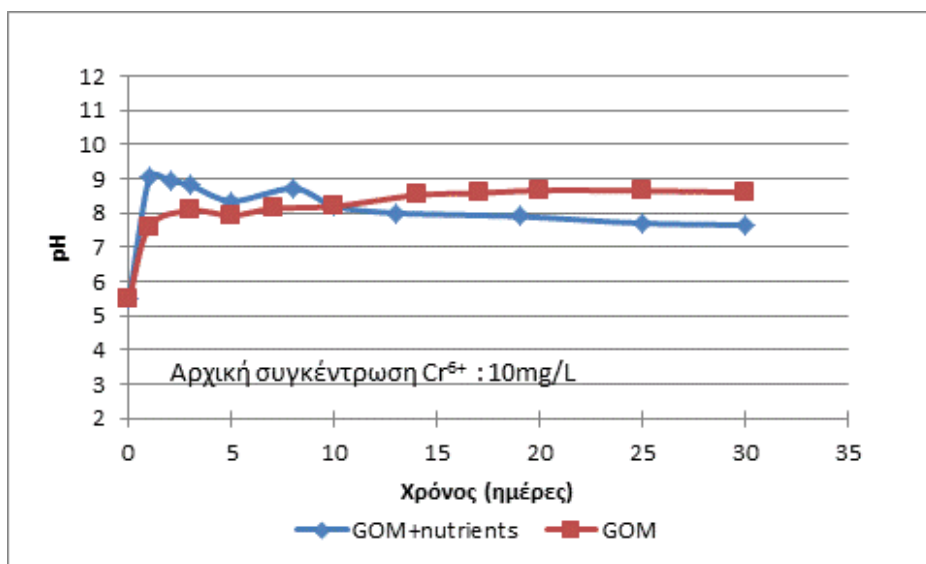
Με αυτό το θρεπτικό υλικό εμπλουτίστηκε το οργανικό υλικό που χρησιμοποιείται ως ενεργό υλικό. Μετά από 30 ημέρες παραμονής στο θρεπτικό υλικό, μετρήθηκαν οι συνολικές αποικίες μικροοργανισμών (αυτότροφοι και ετερότροφοι) και καταγράφηκε αύξηση αυτών από $1.6 \cdot 10^8$ σε $7.9 \cdot 10^9$ αποικίες/g. Το νέο «επεξεργασμένο» οργανικό υλικό που προέκυψε, χρησιμοποιήθηκε στην επόμενη σειρά, ως ενεργό υλικό, με τροφοδοσία διαλύματος Cr(VI) 10 mg/L.

Πίνακας 8.3: Σύσταση θρεπτικού υλικού για την ανάπτυξη θειοαναγωγικών βακτηρίων

Αντιδραστήριο	g/L απιονισμένου νερού
Na ₂ SO ₄	3
KH ₂ PO ₄	0.2
NH ₄ Cl	0.3
NaCl	24
MgCl ₂ ·6H ₂ O	4.46
KCl	0.5
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.15
NaHCO ₃	2
Na ₂ S·9H ₂ O	0.3

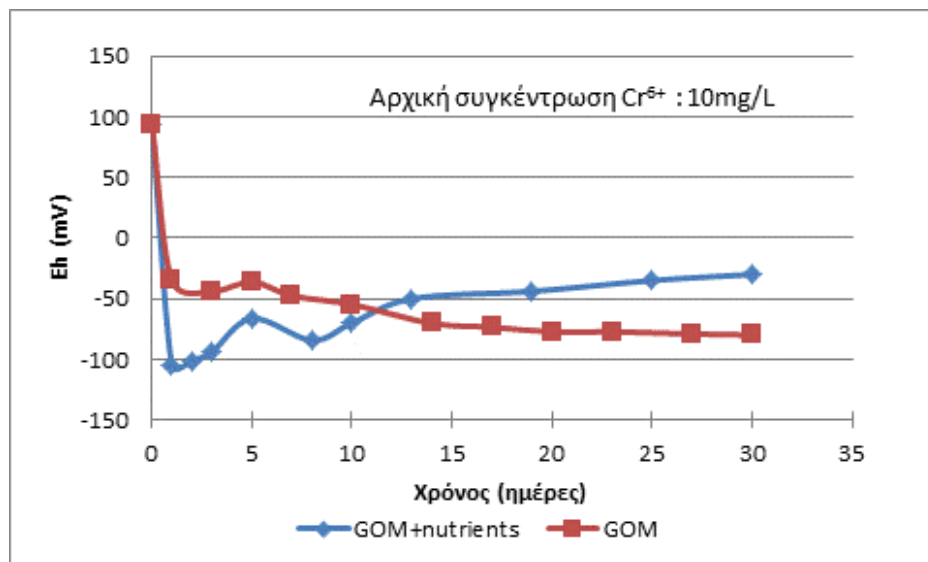
Στα Σχήματα 8.7-8.9 παρουσιάζονται η διακύμανση του pH, του Eh και της απομάκρυνσης (%) του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου, για τα συστήματα με επεξεργασμένο ενεργό υλικό και μη. Όσον αφορά το pH και το Eh, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο συστημάτων.

Το pH και στα δύο συστήματα, GOM και GOM+θρεπτικά, μετά από μια αύξηση από την αρχική τιμή 4,5 σε τιμές 8 και 9 αντίστοιχα, παραμένει σε αυτές τις τιμές μέχρι το τέλος των δοκιμών.



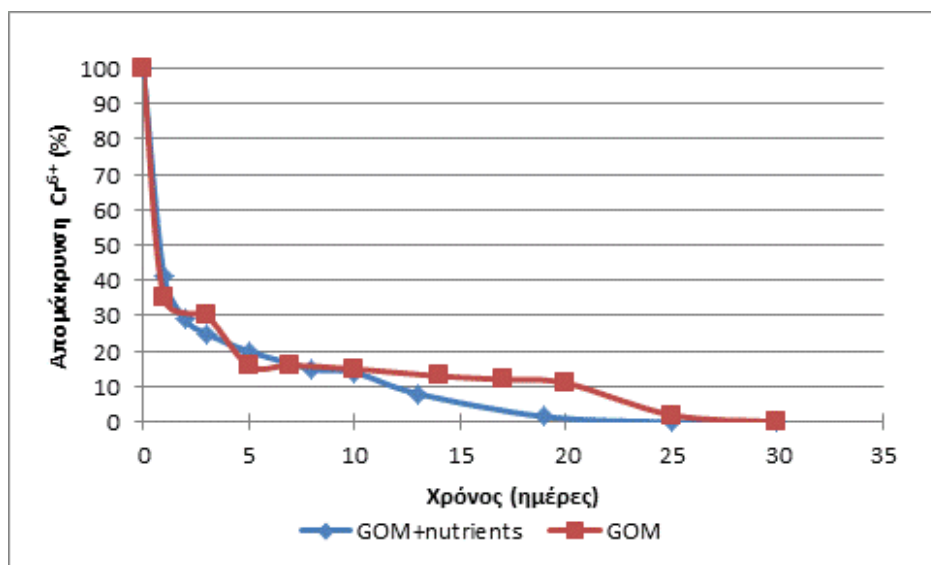
Σχήμα 8.7: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου

Οι τιμές του Eh βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH και κυμαίνονται από -100 έως -50mV και στα δύο συστήματα.



Σχήμα 8.8: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρά την προσδοκία για βελτίωση της συμπεριφοράς των επεξεργασμένου υλικού αναφορικά με την απομάκρυνση του Cr(VI) , τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα με αυτά του μη επεξεργασμένου υλικού και κρίνονται ως όχι ιδιαίτερα αξιόλογα.

Σχήμα 8.9: Απομάκρυνση Cr(VI) (%) συναρτήσει του χρόνου

8.4 Απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) 10mg/L για διαφορετικές συγκεντρώσεις COD

Στη συγκεκριμένη σειρά το ενεργό υλικό αναμίχθηκε με στοιχειακό θείο ή/και ασβεστόλιθο, ενώ στο διάλυμα τροφοδοσίας προστέθηκε οξικό οξύ, το οποίο παρουσία στοιχειακού θείου και νερού αναμένεται να προκαλέσει την παραγωγή υδρόθειου (H_2S) σύμφωνα με τις αντιδράσεις

(8.1-8.2). Το υδρόθειο όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, μπορεί και συμβάλλει στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) σύμφωνα με την αντίδραση 2.30.



Η εφαρμογή της παραπάνω μεθοδολογίας εξετάζεται για πρώτη φορά σε ΔΕΦ, ενώ πρόσφατα εφαρμόστηκε με επιτυχία στην απομάκρυνση χρωμίου σε βιοαντιδραστήρες (Sahinkaya et al, 2012a&b). Το διάλυμα τροφοδοσίας των στηλών περιέχει Cr(VI) σε συγκέντρωση 10 mg/L, ενώ σε αυτό προστέθηκε οξικό οξύ σε συγκέντρωση 0.01-0.1M (COD 0.6 και 6 g/L αντίστοιχα).

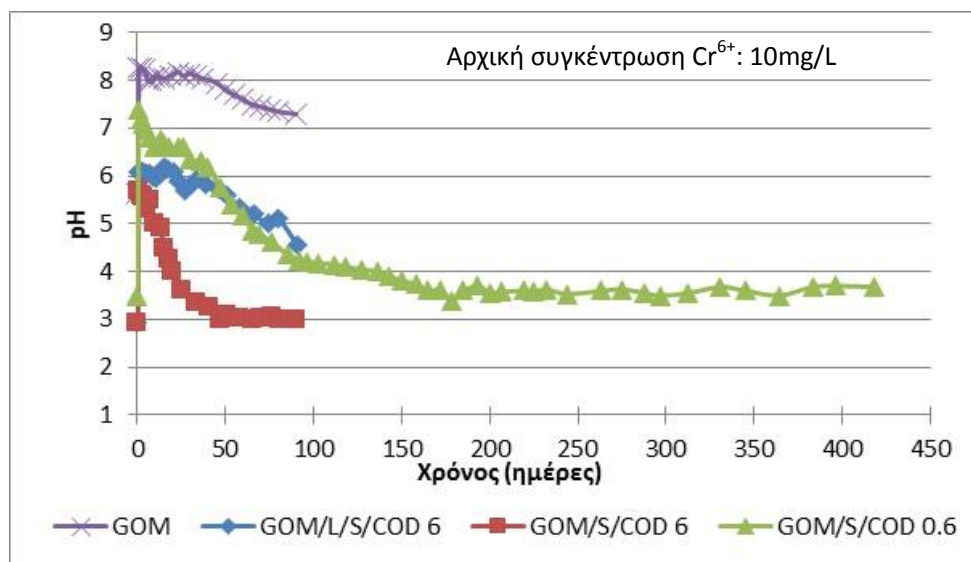
Λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης των ενεργών υλικών σε θείο, προστέθηκε στο ενεργό μίγμα στοιχειακό θείο (30% κ.β. ή 195 g/στήλη) σε σκόνη, το οποίο παίζει τον ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων. Η παρουσία βακτηρίων στο οργανικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι δεδομένη ($7.9 \cdot 10^9$ αποικίες/g υλικού), όμως δεν προσδιορίστηκε κάποιο συγκεκριμένο είδος αυτότροφου οργανισμού.

Για την αύξηση του pH του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε διάταξη δύο στηλών σε σειρά, με την πρώτη στήλη να περιέχει ασβεστόλιθο και 30% κ.β. S και τη δεύτερη στήλη οργανικό υλικό επίσης με 30% S κ.β. Περισσότερες πληροφορίες για τον εργαστηριακό σχεδιασμό παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.4.

Πίνακας 8.4: Πειραματικός σχεδιασμός προσομοίωσης ΔΕΦ για την απορρύπανση διαλύματος Cr(VI) υπό την επίδραση του αρχικού COD

Διάλυμα τροφοδοσίας	Ενεργό υλικό/μείγμα ενεργών υλικών	Κωδικός στήλης	Οργανικό υλικού (g)	Θείο (g)	Ασβεστόλιθος (g)
Cr(VI) 10mg/L COD 6 g/L 75mL/h	Οργανικό υλικό +30% S	GOM/S/COD 6	910	390	0
	1 ^η στήλη: ασβεστόλιθος +30% S 2 ^η στήλη: Οργανικό υλικό +30% S	GOM/L/S/COD 6	910	195	195
Cr(VI) 10mg/L COD 0.6 g/L 75mL/h	Οργανικό υλικό +30% S	GOM/F/S/COD 0.6	910	390	0

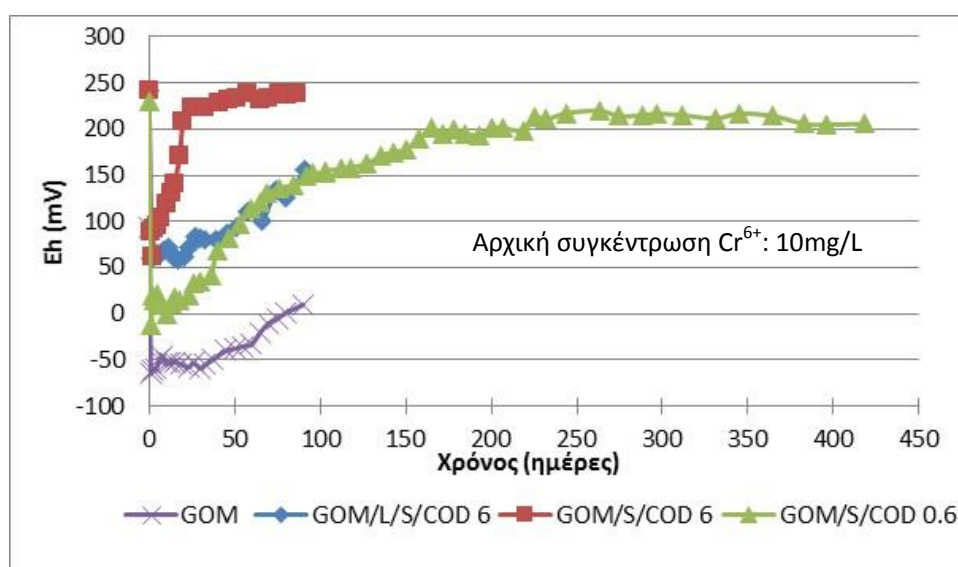
Στα Σχήματα 8.10-8.13 παρουσιάζονται η διακύμανση του pH, του Eh, της συγκέντρωσης του Cr και του COD στην απορροή του συστήματος, συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 8.10: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι το pH του διαλύματος αυξάνεται απότομα μόλις έρχεται σε επαφή με το ενεργό υλικό, σε όλα τα συστήματα, ενώ στη συνέχεια συνεχώς μειώνεται. Σαφώς μεγαλύτερες τιμές pH καταγράφονται στην περίπτωση που το οργανικό υλικό τροφοδοτείται με διάλυμα που δεν περιέχει οξικό οξύ, προφανώς λόγω της αρχικής τιμής του pH στο διάλυμα τροφοδοσίας.

Στην περίπτωση που το οργανικό υλικό συνδυάζεται με στοιχειακό θείο και τροφοδοτείται με διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης COD (GOM/S/COD 6) το pH του διαλύματος αυξάνεται από την αρχική τιμή 3 σε 5.8 μόλις έρχεται σε επαφή με το ενεργό υλικό και διατηρείται τις πρώτες μέρες σε τιμές μεγαλύτερες από 5. Έπειτα αρχίζει μια πτωτική πορεία και μετά από 45 ημέρες το pH της απορροής είναι ίδιο με αυτό της τροφοδοσίας, και παραμένει εκεί μέχρι το τέλος της δοκιμής.



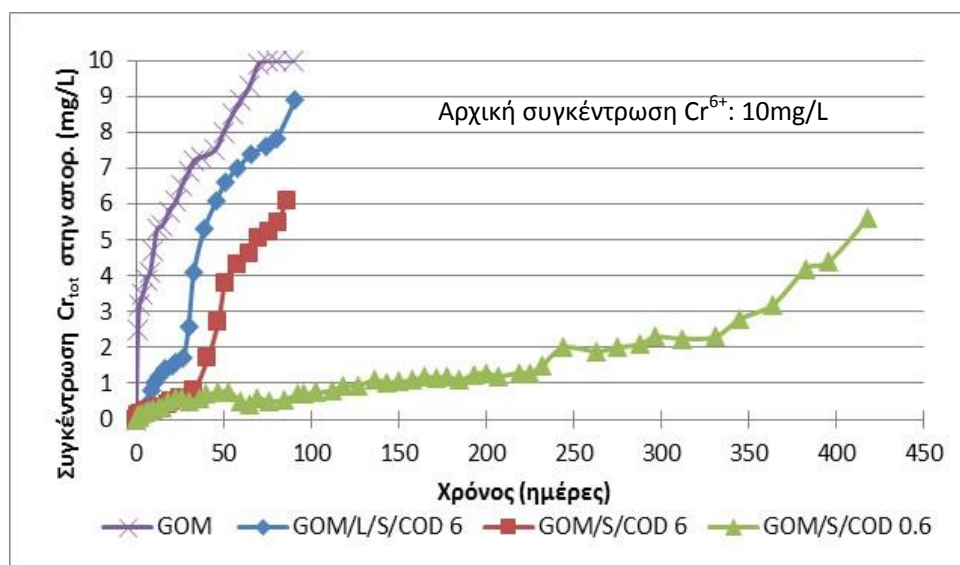
Σχήμα 8.11: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου

Αντίθετα, στο σύστημα που περιέχει ασβεστόλιθο (GOM/L/S/COD 6) το pH αυξάνεται από την αρχική και ξεπερνά την τιμή 6 και έπειτα μειώνεται σταδιακά για να φτάσει το 4.5 μετά από 90 ημέρες. Δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών pH των δύο στηλών. Στην περίπτωση που το ενεργό μίγμα τροφοδοτείται με διάλυμα χαμηλότερου COD (GOM/S/COD 0.6), το pH αυξάνεται και ξεπερνά την τιμή 7.5 από την πρώτη ημέρα και έπειτα φθίνει σταδιακά και αγγίζει την αρχική τιμή μετά από 150 ημέρες.

Αντίστοιχες με τις τιμές του pH είναι και οι τιμές Eh. Μετά από μια απότομη μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε όλα τα συστήματα από την πρώτη ημέρα, παρατηρείται σταδιακή αύξηση και τελικά καταγράφονται θετικές τιμές σε όλα τα συστήματα.

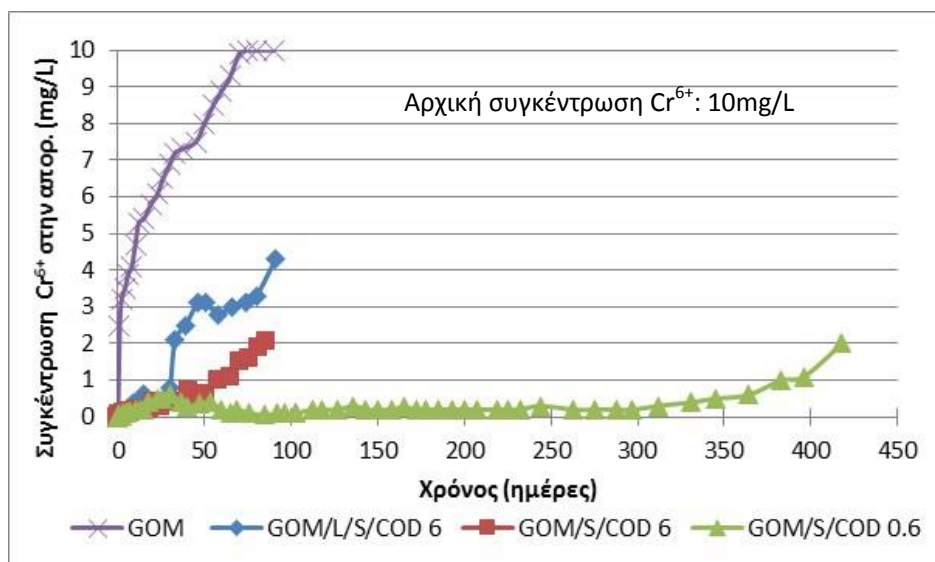
Η απομάκρυνση του Cr (Σχήμα 8.12), στα συστήματα με υψηλή συγκέντρωση COD, μπορεί να χωριστεί σε 2 διαφορετικές περιόδους, όπου παρατηρείται εμφανώς διαφορετικός ρυθμός απομάκρυνσης.

Την πρώτη περίοδο, τις πρώτες 28 ημέρες, η συνολική απομάκρυνση του Cr είναι 90 και 80% για τα συστήματα GOM/S/COD 6 και GOM/L/S/COD 6 αντίστοιχα, ενώ το Cr στην απορροή εμφανίζεται κυρίως σε μορφή Cr(III) (σε συγκεντρώσεις έως 0.8 και 1.4 mg/L αντίστοιχα).



Σχήμα 8.12: Συγκέντρωση Cr_{total} σε κάθε απορροή συναρτήσει του χρόνου

Μετά τις 28 ημέρες η απομάκρυνση του Cr μειώνεται απότομα και μετά από 50 ημέρες μόλις ξεπερνά το 60 και 30% αντίστοιχα. Το Cr εμφανίζεται στην απορροή του συστήματος και με τα δύο συνήθη σθένη του (Cr(III) και Cr(VI)), όπως φαίνεται και από τις συγκεντρώσεις του Cr(VI) στο Σχήμα 8.13. Μετά τις 50 ημέρες και έως το τέλος των δοκιμών, η αποτελεσματικότητα και των δύο συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του Cr μειώνεται περαιτέρω και καθίστανται ανενεργά μετά από 100 ημέρες.



Σχήμα 8.13: Συγκέντρωση Cr(VI) σε κάθε απορροή συναρτήσει του χρόνου

Στην περίπτωση που το διάλυμα τροφοδοσίας περιέχει χαμηλότερη συγκέντρωση COD, η απόδοση του συστήματος είναι εμφανώς καλύτερη αφού μετά από 200 ημέρες η συγκέντρωση του $\text{Cr}_{(\text{total})}$ μόλις ξεπερνά το 1 mg/L. Η συγκέντρωση του ολικού Cr στην απορροή του συστήματος αυξάνεται σταδιακά και μετά από 400 ημέρες, ξεπερνά τα 4.5 mg/L (απομάκρυνση 55%).

Η παραγωγή υδρόθειου εντός των εργαστηριακών στηλών, επιβεβαιώνεται από την πρώτη μέρα λειτουργίας του συστήματος, ακόμα και μακροσκοπικά, με την εμφάνιση φυσαλίδων του συγκεκριμένου αερίου εντός των στηλών (Σχήμα 8.14β). Η παραγωγή υδρόθειου συνεχίστηκε καθ' όλη τη διάρκεια των δοκιμών αλλά με μειωμένο ρυθμό τις τελευταίες εβδομάδες.



Σχήμα 8.14α: Πειραματική διάταξη με δύο εργαστηριακές στήλες σε σειρά

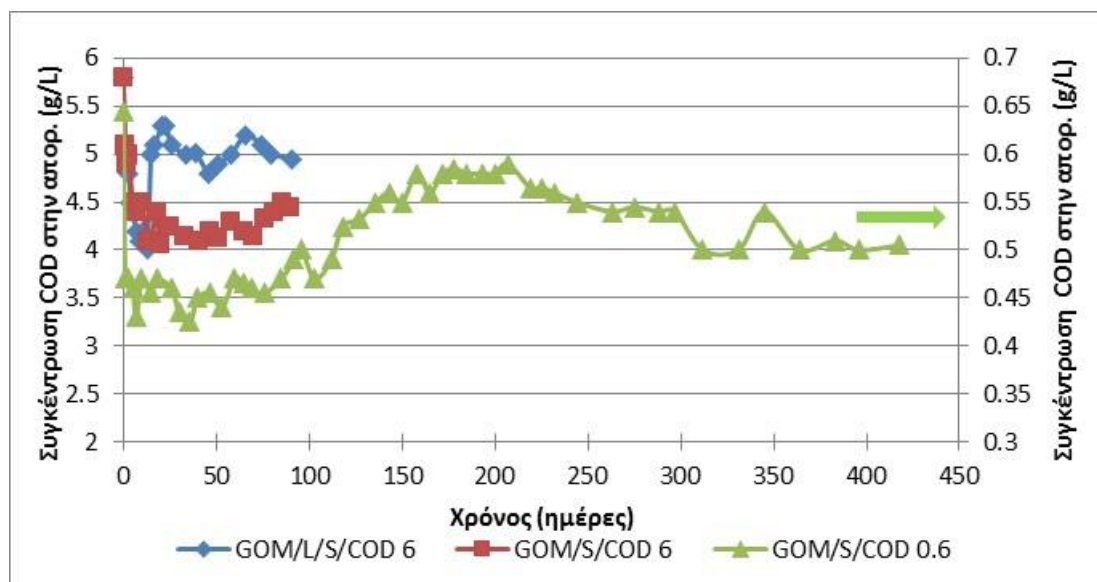
Σχήμα 8.14β: Λεπτομέρεια από την έξοδο εργαστηριακής στήλης όπου παρατηρείται η εμφάνιση φυσαλίδων H_2S

Τα αποτελέσματα όσον αφορά την συνολική απομάκρυνση του Cr από το διάλυμα, μέσω της παραγωγής υδρόθειου και της επακόλουθης αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III), μπορούν να χαρακτηριστούν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά σε σχέση με τις προηγούμενες δοκιμές όπου χρησιμοποιήθηκε μόνο το ίδιο οργανικό υλικό. Η ικανότητα διαφυγής του κάθε συστήματος (mg Cr/g ενεργού υλικού), καθώς και οι αντίστοιχοι συντελεστές επιβράδυνσης (R) παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.5.

Πίνακας 8.5: Ικανότητα διαφυγής (mg/g) και αντίστοιχοι συντελεστές επιβράδυνσης κατά την ισορροπία των συστημάτων

Σύστημα	Ικανότητα διαφυγής Q (mg/g)	Συντελεστής επιβράδυνσης R
GOM	0,34	190,9
GOM/S/COD 6	1,01	267,3
GOM/L/S/COD 6	0,72	259,1
GOM/S/COD 0.6	6,50	1080,0

Τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr, είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, εξακολουθεί όμως να υπάρχει μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να βελτιωθεί και αυτή δεν είναι άλλη από το COD του διαλύματος στην έξοδο της στήλης, που κυμαίνεται σε υψηλές τιμές (λόγω της προσθήκης του οξικού οξέος) και δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη μεταβολή με την πάροδο του χρόνου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.15.



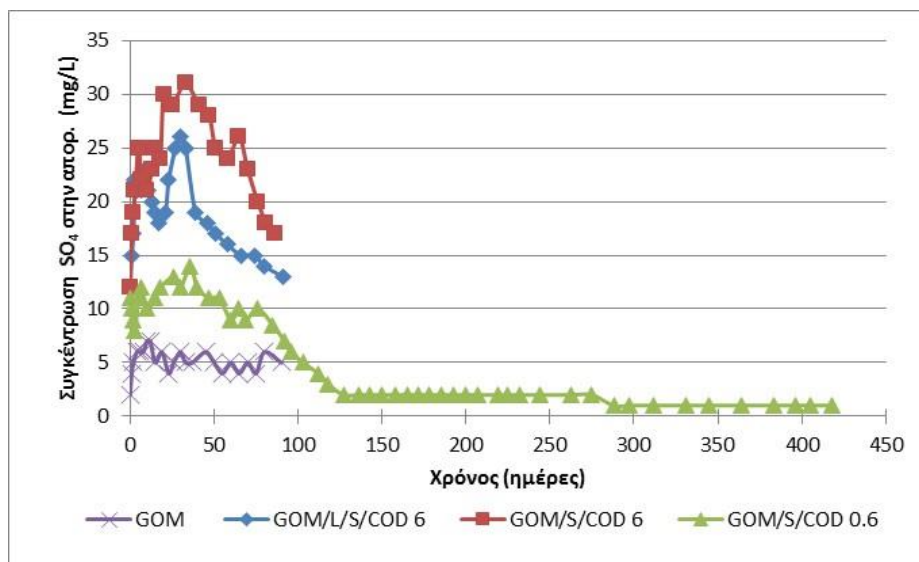
Σχήμα 8.15: Διακύμανση COD συναρτήσει του χρόνου

Όταν το COD του διαλύματος τροφοδοσίας είναι 6 g/L, παρατηρείται αρχικά μια πτώση της συγκέντρωσής του για 15 ημέρες, ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται, έτσι ώστε η οξείδωση του να κυμαίνεται από 25 έως 30%. Στο πιο ενεργό σύστημα, όπου το αρχικό COD είναι 0.6 g/L, η συγκέντρωσή του πέφτει από την αρχή της δοκιμής και παραμένει σχεδόν σταθερή για μια περίο-

δο 75 ημερών (0.35 g/L). Τις επόμενες 100 ημέρες καταγράφει σταθερή αύξηση και αγγίζει τα 0.6 g/L μετά από 200 ημέρες λειτουργίας, για να μειωθεί με την πάροδο του χρόνου και να σταθεροποιηθεί σε τιμές πλησίον των 0.5 g/L μέχρι το τέλος των δοκιμών. Σημειώνεται ότι το μετρούμενο COD στην απορροή του συστήματος GOM (όπου δεν υπάρχει COD στο διάλυμα τροφοδοσίας) δεν ξεπερνά τα 45 mg/L.

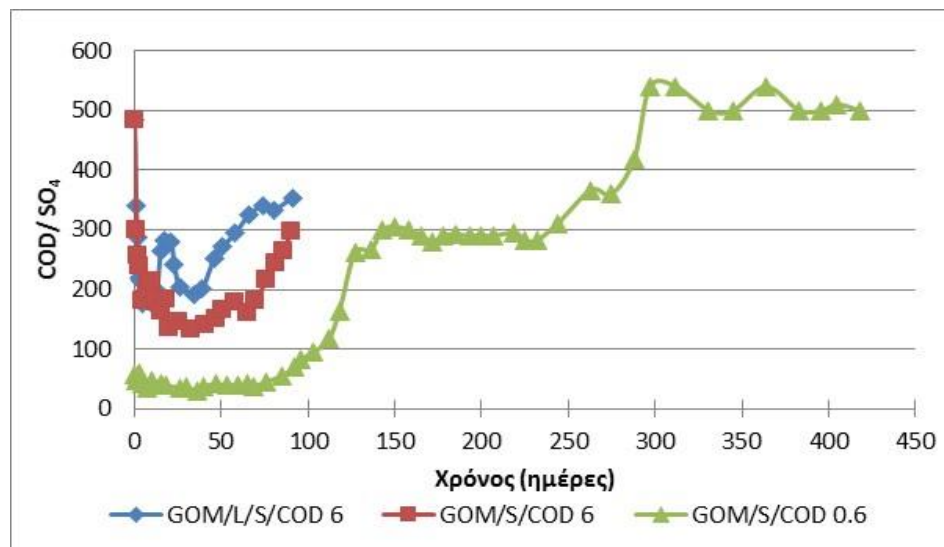
Ένα σημαντικό ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί είναι η εμφανώς καλύτερη συμπεριφορά του συστήματος με την χαμηλότερη αρχική συγκέντρωση COD σε σχέση με αυτό με την υψηλότερη. Το ζήτημα αυτό δεν έχει ερευνηθεί εκτενώς έως τώρα, αν και είναι γνωστό ότι το οξικό οξύ σε συγκεντρώσεις πάνω από 15 mmol/L (900 mg/L) «εμποδίζει» την αναγωγή των θειικών, ενώ σε συγκέντρωση πάνω από 94 mmol/L (5640 mg/L) την αναστέλλει πλήρως (Koschorreck et al, 2004).

Στο Σχήμα 8.16 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών στην απορροή κάθε συστήματος, συναρτήσει του χρόνου, ενώ στο Σχήμα 8.17 φαίνεται ο λόγος της συγκέντρωσης COD/SO₄ στην απορροή κάθε συστήματος που περιείχε COD στο διάλυμα τροφοδοσίας. Το διάλυμα τροφοδοσίας περιέχει ελάχιστα θειικά ιόντα που προέρχονται μόνο από το απιονισμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του. Αντίστοιχα, και τα θειικά ιόντα στην απορροή του συστήματος είναι σχετικά χαμηλά και σε ελάχιστες περιπτώσεις ξεπερνούν τα 25 mg/L. Τα ιόντα αυτά προέρχονται κυρίως από την οξείδωση του στοιχειακού θείου που έχει προστεθεί σε μεγάλη ποσότητα στις στήλες.



Σχήμα 8.16: Διακύμανση συγκέντρωσης SO₄ συναρτήσει του χρόνου

Όσον αφορά τον λόγο COD/SO₄ στο ίδιο σύστημα, καταγράφονται αρχικά χαμηλές τιμές (~40 τις πρώτες 80 ημέρες), ενώ έπειτα αυξάνεται σταδιακά και ξεπερνά την τιμή 500 μετά από 300 ημέρες.



Σχήμα 8.17: Διακύμανση λόγου COD/SO₄ συναρτήσει του χρόνου

Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, συμφωνούν με αποτελέσματα άλλων εργασιών που πραγματοποιούνται την απομάκρυνση Cr από εκχυλίσματα και υγρά απόβλητα (Velasco et al, 2008). Και σε αυτές τις εργασίες αναφέρεται ότι η αύξηση του λόγου COD/SO₄ στα υγρά απόβλητα, βελτιώνει την παραγωγή υδρόθειου, το οποίο συμβάλλει στην καταβύθιση του μετάλλου. Άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι η πολύ μεγάλη αύξηση του λόγου COD/SO₄ λόγω της υπέρμετρης αύξησης της συγκέντρωσης του COD, έχει ως αποτέλεσμα τον μειωμένο ρυθμό παραγωγής υδρόθειου (Jeong et al., 2008).

8.5 Μορφολογία εξαντλημένων ενεργών υλικών

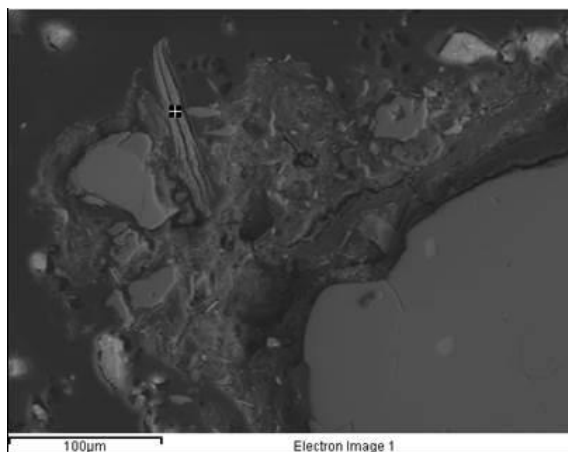
8.5.1 SEM – EDS

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται αναλύσεις από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με τα αντίστοιχα EDS και παρατηρείται αν έχει επέλθει αλλαγή στη μορφολογία της επιφάνειας των ενεργών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ή έχουν δημιουργηθεί νέες φάσεις, σε ποσότητα επαρκή ώστε να ανιχνευθούν με την παρούσα τεχνική.

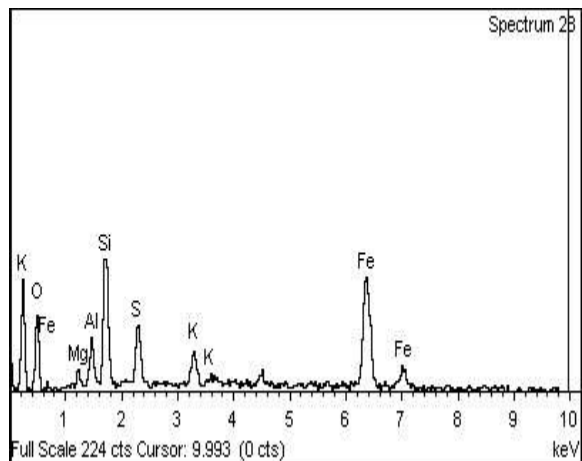
Στα Σχήματα 8.18 -8.21 παρουσιάζεται η ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού από το σύστημα GOM/S/COD 6.

Συγκεκριμένα φαίνεται η μήτρα του οργανικού υλικού, η οποία παρουσιάζει αρκετές διαφορές σε σχέση την αρχική δομή της, όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.5. Το οργανικό υλικό είναι σαφώς διαβρωμένο ενώ σε κάποια σημεία έχει συσσωματωθεί με κόκκους χαλαζιακής άμμου. Το pH του εισερχόμενου διαλύματος, σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση COD παίζουν

σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση και την επακόλουθη εξάντληση του οργανικού υλικού (Chung et al, 2006).



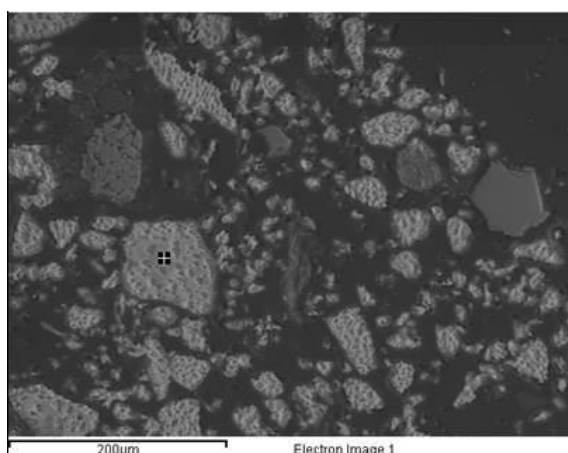
Σχήμα 8.18α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6, κλίμακα 100 μm



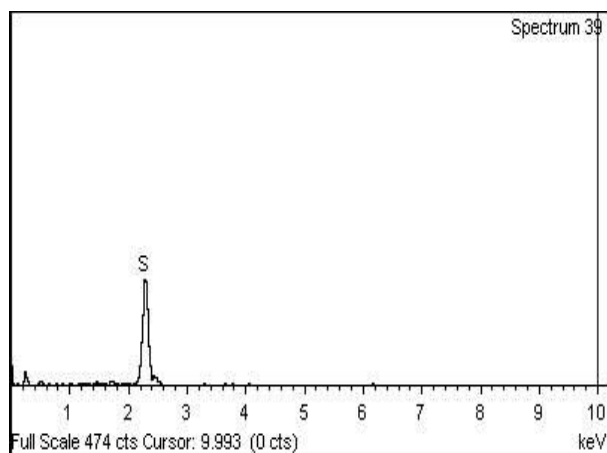
Σχήμα 8.18β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.18α)

Η διάβρωση του στοιχειακού θείου, που αναμίχθηκε με το οργανικό υλικό, είναι εκτενής και φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 8.19α. Νέες φάσεις στο εν λόγω υλικό δεν κατέστη δυνατό να ανιχνευθούν, πιθανόν λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης του Cr στη μάζα του ενεργού υλικού (ικανότητα διαφυγής 1.01mg/g).

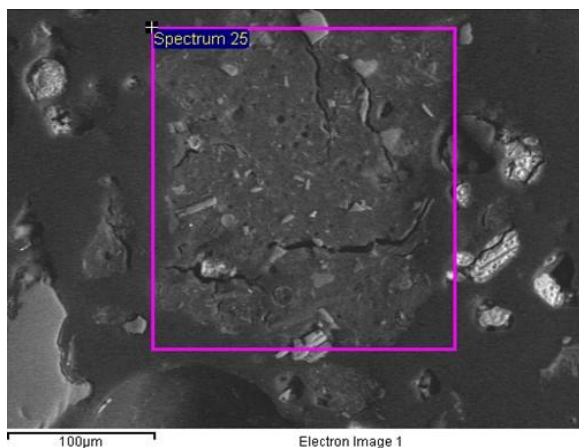
Όμως είναι εμφανές σε πολλές αναλύσεις ότι υπάρχει Cr δεσμευμένο στην μήτρα του οργανικού υλικού και σε κάποιες περιπτώσεις η συγκέντρωσή του ξεπερνά το 4% (Σχήματα 8.20 και 8.21). Το παραπάνω εύρημα, επιβεβαιώνει εν μέρει τον ισχυρισμό ότι μεγάλο μέρος του Cr δεσμεύεται μέσω της ρόφησης στο οργανικό υλικό.



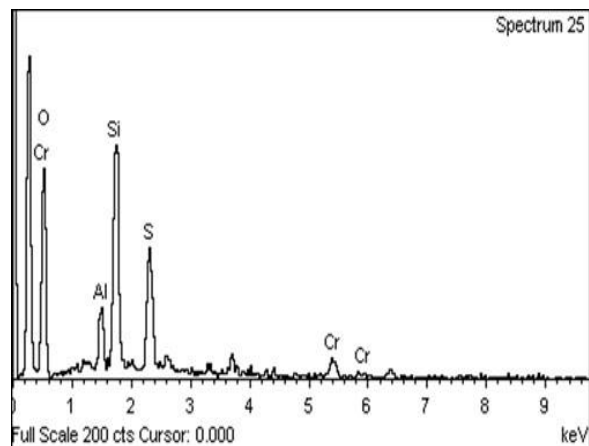
Σχήμα 8.19α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6, κλίμακα 200 μm



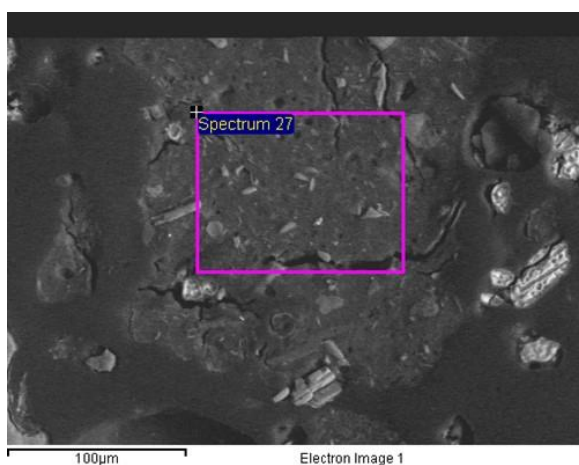
Σχήμα 8.19β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.19α)



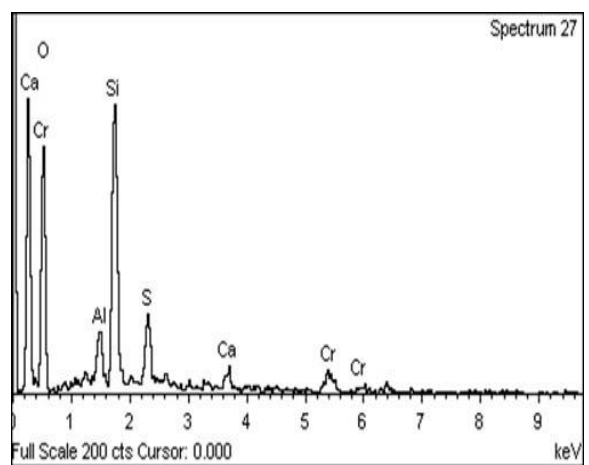
Σχήμα 8.20α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 100 μm



Σχήμα 8.20β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.20α)



Σχήμα 8.21α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 100 μm

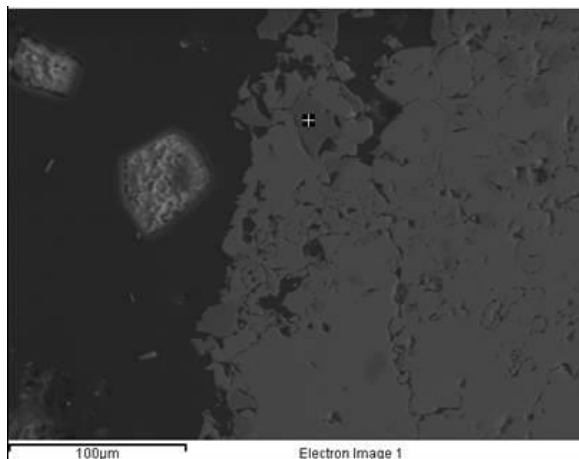


Σχήμα 8.21β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.21α)

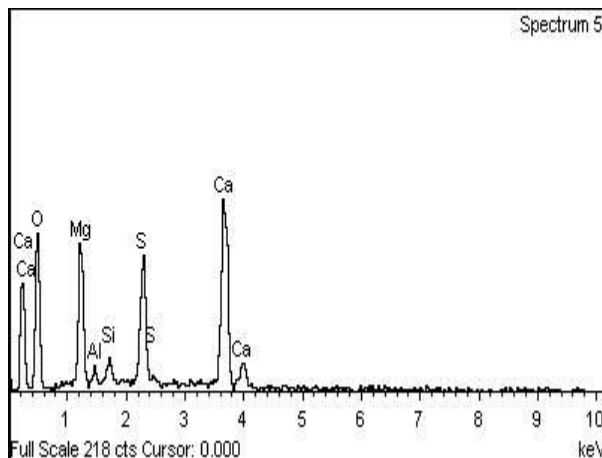
Στο Σχήμα 8.22 παρουσιάζεται η ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού από το σύστημα GOM/L/S/COD 6. Σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζει ενδιαφέρον η εμφάνιση γύψου στην επιφάνεια του ασβεστόλιθου. Ο σχηματισμός της νέας φάσης, αποδίδεται στην ταυτόχρονη παρουσία ασβεστίου και θειικών που σε συνδυασμό με το χαμηλό pH του εισερχόμενου διαλύματος είναι δυνατόν να παράγουν γύψο και παράλληλα να καταναλώσουν θειικά ιόντα που είναι απαραίτητα όμως για την απομάκρυνση του Cr από το διάλυμα. Ταυτόχρονα η επικάλυψη του ασβεστόλιθου, με το νεοσχηματιζόμενο υλικό, τον «παθητικοποιεί» και ουσιαστικά τον καθιστά ανενεργό. Η μειωμένη λοιπόν αποτελεσματικότητα του συστήματος, μπορεί εν μέρει να αποδοθεί και στον σχηματισμό της γύψου.

Στα Σχήματα 8.23-8.25 παρουσιάζεται η ανάλυση SEM και τα αντίστοιχα EDS του εξοφλημένου ενεργού υλικού από το σύστημα GOM/S/COD 0.6. Η ικανότητα διαφυγής του συστήματος είναι 6.6 mg/g και σε αντίθεση με την περίπτωση του συστήματος με το υψηλότερο COD

(GOM/S/COD 6), όπου παρατηρήθηκε δέσμευση του Cr μόνο στην μήτρα του οργανικού υλικού, εντοπίζεται Cr σε μια νέα φάση με συγκέντρωση που σε κάποιες περιπτώσεις ξεπερνά το 20%.

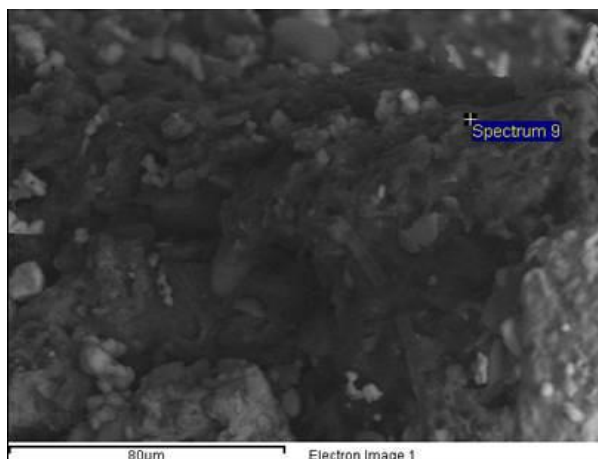


Σχήμα 8.22α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/L/S/COD 6, κλίμακα 100 μm

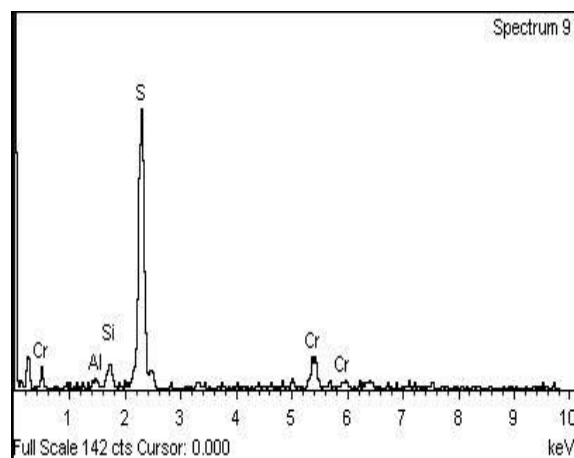


Σχήμα 8.22β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/L/S/COD 6 (8.22α)

Η εμφάνιση των συγκεκριμένων νέων φάσεων συσχετίζεται με την σταδιακή αλλαγή του χρώματος του διαλύματος τροφοδοσίας εντός των στηλών, από κίτρινο ανοιχτό σε άχρωμο και με την παράλληλη εμφάνιση πράσινου/βιολετί ιζήματος στα εσωτερικά τοιχώματα των εργαστηριακών στηλών, που όπως επισημαίνουν και άλλοι ερευνητές πρόκειται για υδροξείδια του Cr(III) (Kim et al, 2001; Chung et al, 2006; Boni and Saffoni, 2009).



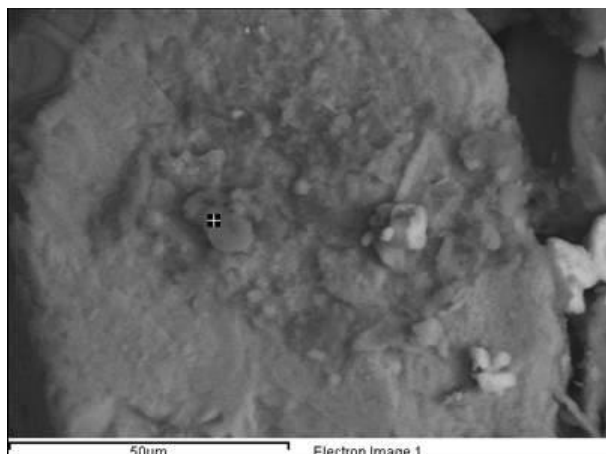
Σχήμα 8.23α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 80 μm



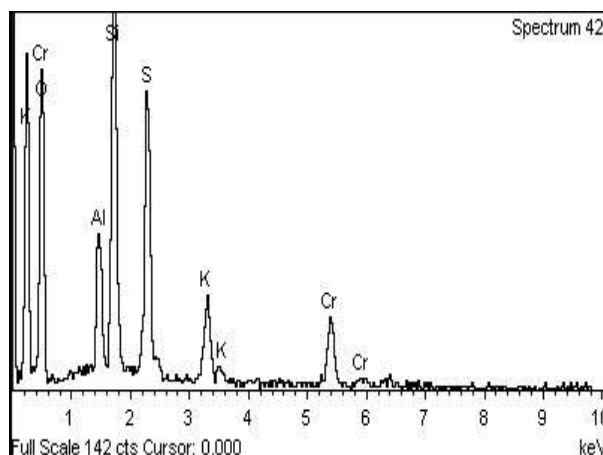
Σχήμα 8.23β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.23α)

Οι ίδιοι ερευνητές εξετάζοντας στοιχειομετρικά την κινητική της αντίδρασης (αναγωγής) του Cr(VI) σε Cr(III), υποστηρίζουν ότι το αναγόμενο Cr εμφανίζεται ως Cr(OH)₃, ενώ μέρος του υδροθείου οξειδώνεται και εμφανίζεται ως στοιχειακό θείο σύμφωνα με την αντίδραση 2.30. Το ίζημα του Cr(III) που προκύπτει αναφέρεται ότι είναι χημικά σταθερό ακόμα και σε συνθήκες

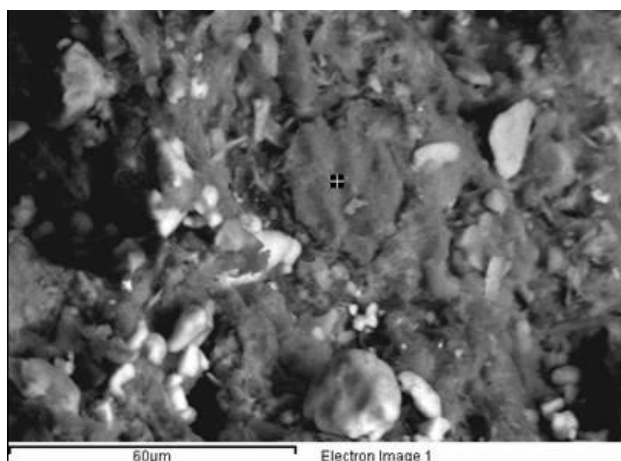
pH<3. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται καθώς μειώνεται το pH σε τιμές μικρότερες από 8, παρατήρηση που συσχετίζεται με την συγκέντρωση του παραγόμενου υδρόθειου.



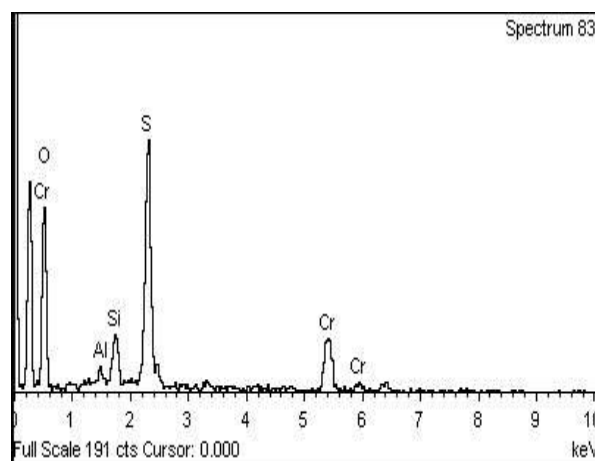
Σχήμα 8.24α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 50 μm



Σχήμα 8.24β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.24α)



Σχήμα 8.25α: Ανάλυση SEM-BSI του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6, κλίμακα 50 μm



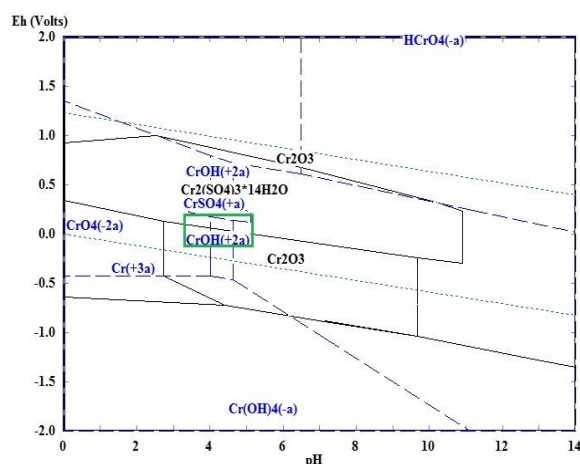
Σχήμα 8.25β: Στοιχειακή ανάλυση του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 6 (8.25α)

Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις η μεγάλη αποτελεσματικότητα του συστήματος GOM/S/COD 0.6, μπορεί να αποδοθεί και στις συνθήκες pH που επικρατούν και είναι καθ' όλη την διάρκεια <8. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ενισχύουν τον ισχυρισμό των Kim και Chung, αφού όπως παρουσιάστηκε σε προηγούμενα σχήματα (8.11-8.17) η αναγωγή του Cr(VI) λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον πλούσιο σε υδρόθειο, με ταυτόχρονη έντονη οξείδωση του οργανικού υλικού (δηλαδή πραγματοποιείται χημική αναγωγή του Cr(VI)). Επίσης η άμεση αναγωγή του Cr(VI) που παρατηρείται από την πρώτη ημέρα λειτουργίας του συστήματος ενισχύει τη χημική φύση της διεργασίας.

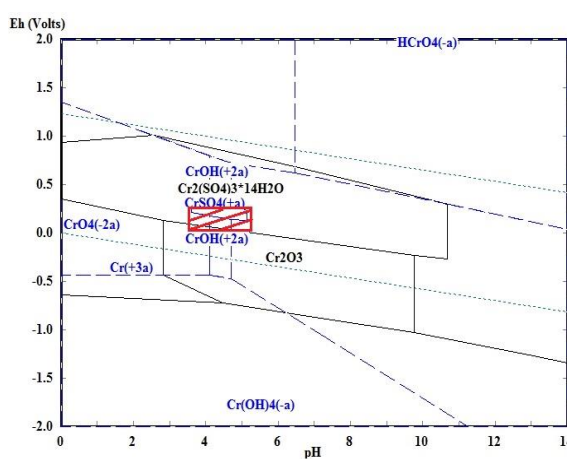
Ο παραπάνω ισχυρισμός επιβεβαιώνεται και από τα θερμοδυναμικά διαγράμματα που προέκυψαν από το λογισμικό *HSC Chemistry* της *Outotec* (Σχήμα 8.26).

Στα διαγράμματα pH-Eh (Σχήμα 8.26) παρουσιάζονται τα επικρατέστερα πιθανά προϊόντα για τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος GOM/S/COD 0.6, ενώ αντίστοιχα διαγράμματα, που δημοσιεύουν άλλοι ερευνητές, παρουσιάστηκαν στα Σχήματα 1.2α & β και αφορούν στις κυριότερες φάσεις που επικρατούν σε διαλύματα Cr γενικότερα.

Στα δύο σχήματα φαίνεται ξεκάθαρα ότι το Cr υπό τις δεδομένες συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα GOM/S/COD 0.6 (σημειωμένες πράσινες και κόκκινες περιοχές) δύναται να εμφανιστεί με σθένος (III) και μάλιστα υπό την μορφή υδροξειδίων (CrOH^{2+}) ή θεικών αλάτων (CrSO_4^+) $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 8.26α: Θερμοδυναμικό διάγραμμα pH-Eh με χρήση του λογισμικού HSC Chemistry κατά την λειτουργία του συστήματος GOM/S/COD 0.6 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

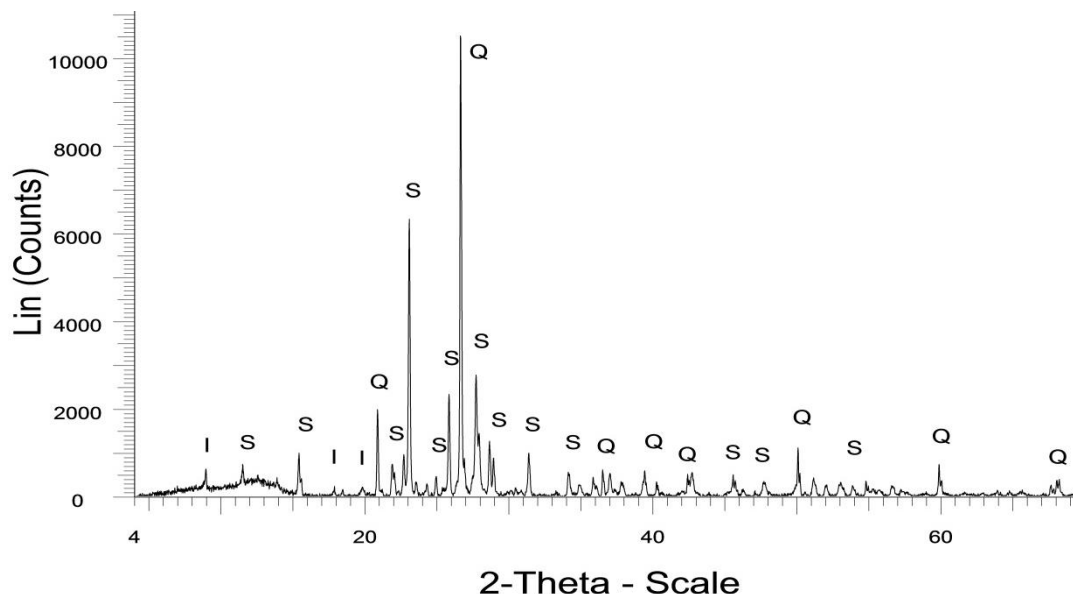


Σχήμα 8.26β: Θερμοδυναμικό διάγραμμα pH-Eh με χρήση του λογισμικού HSC Chemistry κατά την λειτουργία του συστήματος GOM/S/COD 0.6 ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

8.5.2 Ορυκτολογικές Αναλύσεις XRD

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις των εξαντληθέντων δειγμάτων (ενεργών υλικών) με XRD (Σχήμα 8.27), σε ολόκληρο το προφίλ του ενεργού υλικού των συστημάτων, επιβεβαιώνουν την παρουσία χαλαζία, ασβεστίτη και ιλλίτη, ενώ η ύπαρξη ενώσεων του Cr λόγω της μικρότερης ποσότητάς τους και πιθανότατα λόγω της άμορφης δομής τους επιβεβαιώνεται μόνο στο σύστημα GOM/S/COD 6 όπου και επαληθεύεται ο σχηματισμός $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Ο χαλαζίας προέρχεται από την άμμο που χρησιμοποιείται σε δύο στρώσεις, πάνω και κάτω από το ενεργό υλικό, ο ιλλίτης προέρχεται από το οργανικό υλικό το οποίο περιέχει και εδαφικό υλικό από την διαδικασία ανάμιξης και φόρτωσής του ενώ το θείο είναι μέρος του χρησιμοποιούμενου ενεργού υλικού.

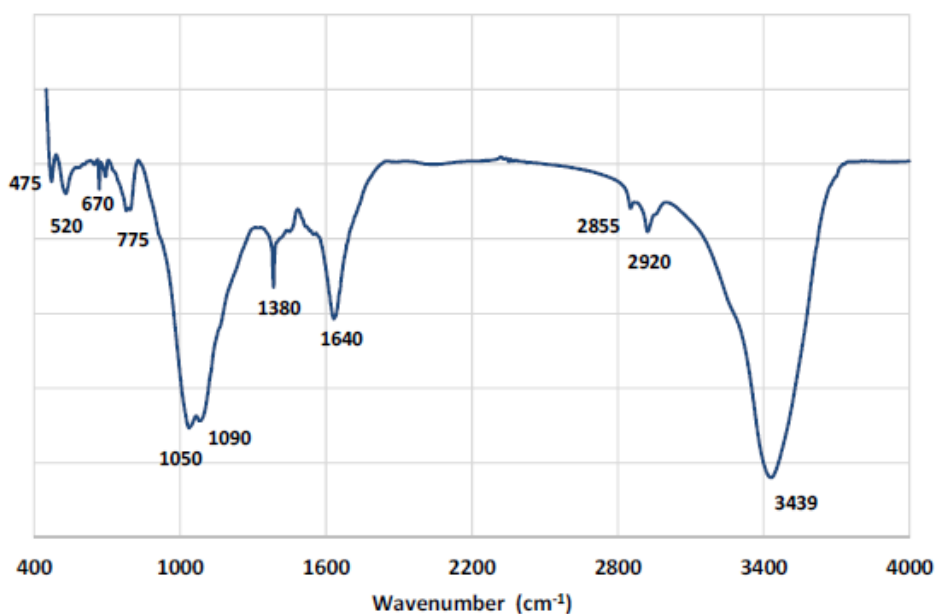


Σχήμα 8.27: Ανάλυση με χρήση XRD του εξοφλημένου ενεργού υλικού του συστήματος GOM/S/COD 0.6 (Q: χαλαζίας SiO_2 , S: θείο, I: ιλλίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)

8.5.3 Φάσματα FTIR

Η φασματοφωτομετρία μετασχηματισμών Fourier (FTIR) χρησιμοποιήθηκε για να εξεταστεί ποιοτικά η δομή των εξοφλημένων ενεργών υλικών και κυρίως του οργανικού υλικού. Οι ταινίες/ζώνες του φάσματος υπερύθρου (IR) οφείλονται σε φωτόνια, τα οποία απορροφώνται από τα μόρια, προκαλώντας μεταπτώσεις από μία ενεργειακή στάθμη ταλάντωσης σε μία άλλη. Η φασματοφωτομετρία FTIR αποτιμά το είδος και το βαθμό αυτής της απορρόφησης για να προβλέψει την δομή των εξεταζόμενων ενώσεων. Στο Σχήμα 8.28 παρουσιάζεται το διάγραμμα/φάσματα FTIR του εξοφλημένου ενεργού υλικού από το σύστημα GOM/S/COD 0.6, ενώ στον Πίνακα 8.6 φαίνονται οι λειτουργικές ομάδες των ζωνών απορρόφησης που εντοπίζονται στο διάγραμμα 8.28.

Στα φάσματα FTIR που παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.28 διακρίνεται ξεκάθαρα το κοίλο στη συχνότητα 3439 cm^{-1} υποδεικνύοντας την παρουσία ομάδων $-\text{OH}$ ή/και $-\text{NH}$, γεγονός που αποδίδεται στην ύπαρξη και υδροξειδίων του Cr(III) , όπως αναφέρθηκε εκτενώς στις προηγούμενες ενότητες. Η ζώνη απορρόφησης (κοίλο) με συχνότητα 2920 cm^{-1} , όπως και αυτή πλησίον της στα 2855 cm^{-1} , υποδηλώνουν την παρουσία ομάδων C-H (Yaman, 2004; Liu et al., 2013). Η ζώνη απορρόφησης στα 1639 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις τάσης (stretching mode) του δεσμού CO και σε συνδυασμό με τις δονήσεις κάμψης (deformation ή bending mode) του δεσμού NH είναι ενδεικτικά της ομάδας 1 των αμιδίων. Επίσης η ζώνη απορρόφησης στα 1090 cm^{-1} οφείλεται σε ομάδες CO ή CN .



Σχήμα 8.28: Διάγραμμα FTIR εξοφλημένου ενεργού υλικού από το σύστημα GOM/S/COD 0.6

Πίνακας 8.6: Λειτουργικές ομάδες ζωνών απορρόφησης φασμάτων FTIR ενεργού υλικού από το σύστημα GOM/S/COD 0.6

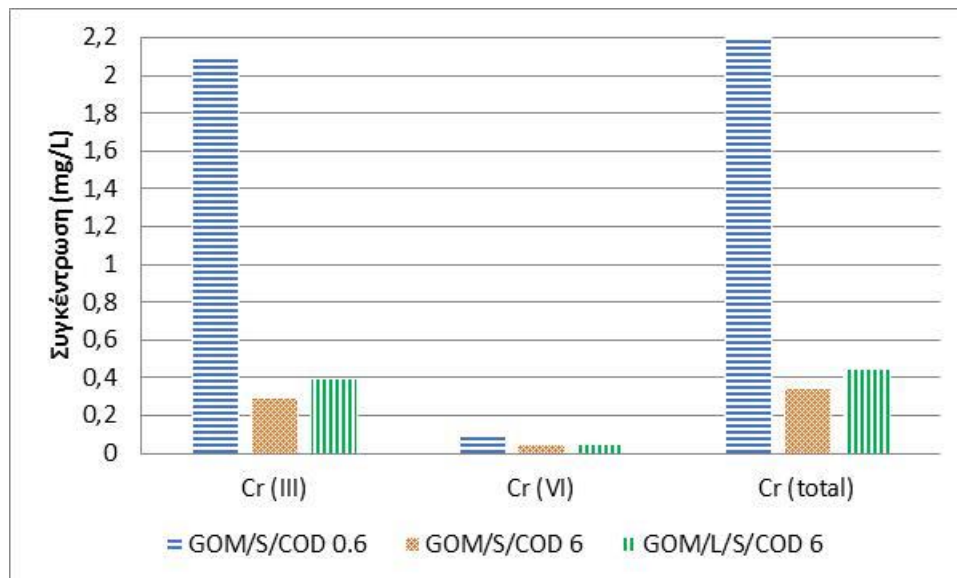
Συχνότητα (cm ⁻¹)	Λειτουργική ομάδα
3439	-OH, -NH
2920	-CH
2855	-CH
1639	-COO ⁻ , -C=O
1090	-C-O, C-N
475-775	-CH

Όλα τα παραπάνω ενισχύουν τον ισχυρισμό της χημικής αναγωγής του Cr(VI) και επακόλουθης καταβύθισης του Cr(III) με την μορφή υδροξειδίων, αλλά παράλληλα φανερώνουν την παρουσία αρκετών λειτουργικών ομάδων για την δέσμευση ιόντων Cr(VI) και Cr(III) στην μήτρα του οργανικού υλικού όπως αναφέρουν και άλλοι ερευνητές σε αντίστοιχες εργασίες (Halya et al, 2005; Singh et al, 2011).

8.6 Τοξικότητα εξοφλημένων πληρωτικών μιγμάτων

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών τοξικότητας (TCLP tests) που πραγματοποιήθηκαν στα εξοφλημένα ενεργά υλικά των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την απορρόπηση διαλυμάτων με Cr(VI).

Τα αποτελέσματα των δοκιμών TCLP, τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.29, φανερώνουν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα των ρύπων που έχει δεσμευθεί με διάφορους μηχανισμούς, οι οποίοι περιγράφηκαν σε προηγούμενες ενότητες, παραμένουν δεσμευμένοι και δεν εκχυλίζονται, τουλάχιστον σε βαθμό ικανό ώστε να χαρακτηρίσει κανένα από τα εξοφλημένα ενεργά μίγματα ως τοξικό.



Σχήμα 8.29: Αποτελέσματα δοκιμών TCLP στα εξοφλημένα ενεργά μίγματα που παρουσίασαν την μεγαλύτερη ικανότητα διαφυγής Q και συντελεστή επιβράδυνσης R

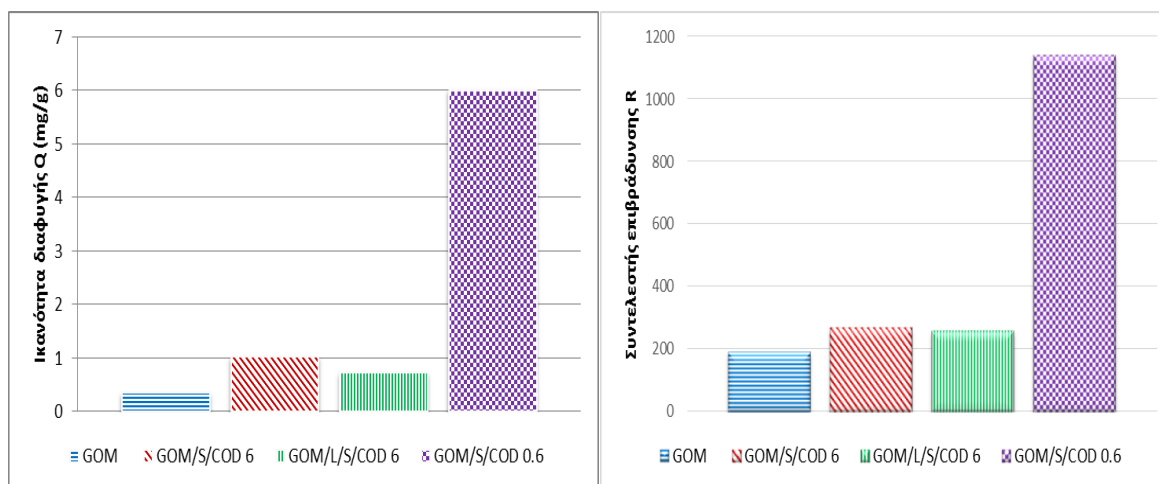
Στο Σχήμα 8.29 παρατηρείται ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων που μελετώνται, μετά την δοκιμή TCLP, δεν ξεπερνούν τις οριακές τιμές που εισάγει η παραπάνω πρότυπη μέθοδος. Σύμφωνα με τα Ολλανδικά κριτήρια για την συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, τα υπό μελέτη εξοφλημένα ενεργά μίγματα, πλησιάζουν τις συνήθεις τιμές αναφοράς για τα συγκεκριμένα μέταλλα ενώ αντίστοιχα είναι και τα συμπεράσματα που εξάγονται σύμφωνα με τα Καναδικά κριτήρια, οπότε συμπεραίνεται ότι η διάθεση τους στο περιβάλλον, σε ειδικούς χώρους δεν εγκυμονεί ιδιαίτερους κινδύνους για ρύπανση εδαφών και νερών. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η συνολική εκτίμηση της επικινδυνότητάς τους, όπως και ο οριστικός τρόπος ασφαλούς διαχείρισής τους, απαιτεί περισσότερη έρευνα, η οποία είναι εκτός των στόχων της παρούσας διατριβής.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνεται η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και η επακόλουθη δέσμευσή του σε αυτό το σθένος, σε όλα τα μελετώμενα συστήματα. Το Cr(III) είναι σαφώς πιο σταθερό από το Cr(VI) , παρόλα αυτά διαλυτοποιείται ένα ποσοστό του, που είναι περίπου 34 %, κατά την διάρκεια των δοκιμών TCLP.

8.7 Εκτίμηση χρόνου ζωής ΔΕΦ υπό τις δεδομένες συνθήκες

Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο, έτσι και στο παρόν, γίνεται μία προσπάθεια να εκτιμηθεί ο πιθανός χρόνος ζωής των ΔΕΦ στο πεδίο, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε στήλες.

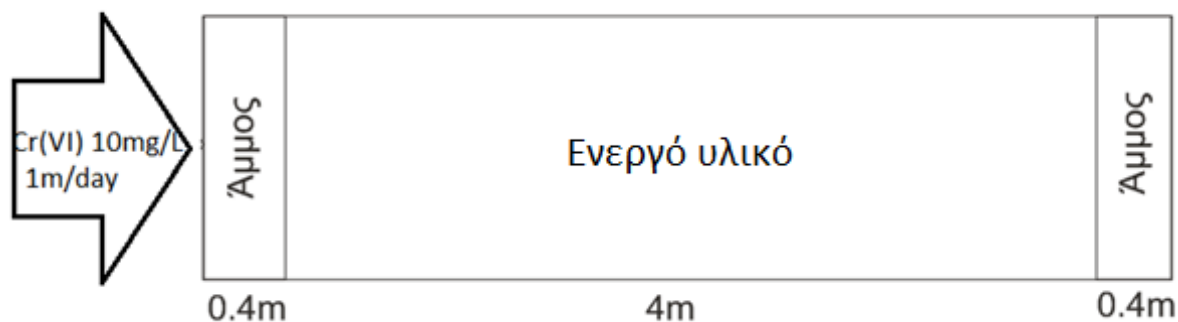
Ο προσδιορισμός του συντελεστή επιβράδυνσης R και σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους όπως περιγράφεται στον τύπο 6.1. Για την εκτίμηση του χρόνου ζωής των ΔΕΦ, σε κάθε ένα από τα ενεργά μίγματα που εξετάζονται, χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των τιμών που προέκυψε από τον τύπο 6.1, όπως παρουσιάστηκε στον Πίνακα 8.5 και φαίνεται και στο Σχήμα 8.30.



Σχήμα 8.30: Ικανότητα διαφυγής Q , (α) και ο αντίστοιχος συντελεστής επιβράδυνσης R (β), όλων των συστημάτων

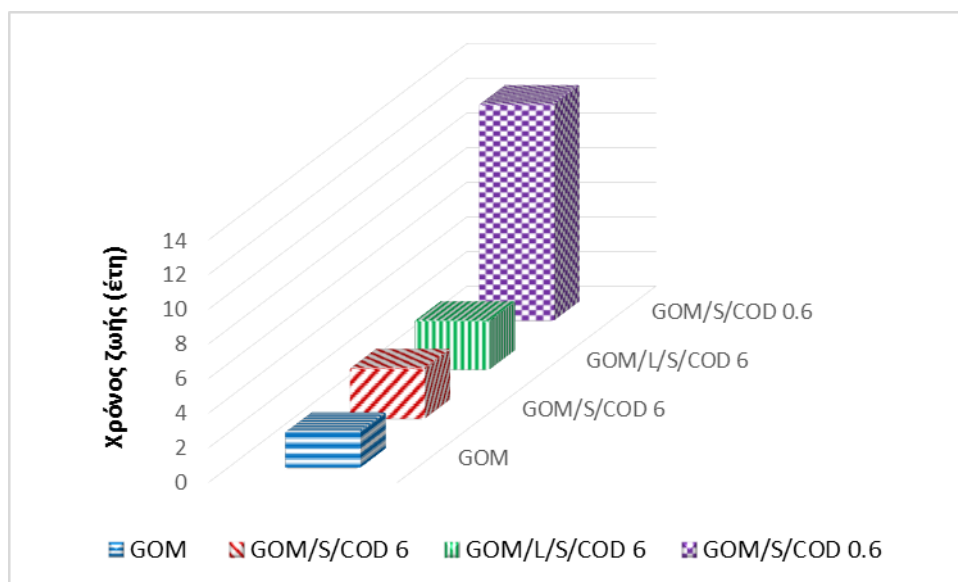
Οι συντελεστές επιβράδυνσης R που προέκυψαν από τα πειράματα σε στήλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της διάρκειας ενός ΔΕΦ σύμφωνα με την τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης 7.1

Τέλος, αξίζει να υπογραμμιστεί ότι για τους υπολογισμούς των χρόνων ζωής, χρησιμοποιήθηκε γραμμική ταχύτητα του υδροφορέα ίση με αυτή των πειραμάτων σε στήλες, δηλαδή 1m/ημέρα, με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 10 mg/L και πάχος φραγμού ίσο με 4 m όπως και στην προηγούμενη ενότητα (Σχήμα 8.31).



Σχήμα 8.31: Βασικό σενάριο παραμέτρων λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της διάρκειας ζωής των ΔΕΦ

Στο Σχήμα 8.32 παρουσιάζονται ο εκτιμώμενος χρόνος ζωής του κάθε φραγμού για κάθε ένα από τα ενεργά μίγματα που εξετάζονται.



Σχήμα 8.32: Εκτιμώμενος χρόνος ζωής του κάθε φραγμού για κάθε ένα από τα ενεργά μίγματα που εξετάζονται

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.32, οι εκτιμώμενες τιμές της διάρκειας ζωής των ΔΕΦ μόνο με οργανικό υλικό (GOM) και οργανικό υλικό με ή χωρίς ασβεστόλιθο και στοιχειακό θείο σε υψηλή συγκέντρωση COD (GOM/S/COD 6 και GOM/L/S/COD 6) δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερα σημαντικές μεταβολές και κυμαίνονται από 2.1 έως 2.9 έτη. Αντίθετα, η εκτιμώμενη διάρκεια ζωής του ΔΕΦ που περιέχει οργανικό υλικό και στοιχειακό θείο με χαμηλή συγκέντρωση COD (GOM/S/COD 0.6), υπό τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας, αγγίζει τα 12 έτη, κάτι το οποίο καθιστά και μακροχρόνια το συγκεκριμένο σύστημα ιδιαίτερος αποτελεσματικό ως προς την απομάκρυνση του Cr από τα υπόγεια ύδατα.

8.8 Συμπεράσματα

Από τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, μόνο το οργανικό υλικό με την προσθήκη θείου και οξικού οξέος στο διάλυμα τροφοδοσίας έδειξε αξιόλογη ικανότητα απορρύπανσης του Cr(VI). Η μέγιστη εκτιμώμενη διάρκεια ζωής του βέλτιστου συστήματος αγγίζει τα 12 έτη.

Με την συγκεκριμένη μεθοδολογία, το οξικό οξύ που υπάρχει στο διάλυμα αντιδρά με το θείο που είναι αναμεμειγμένο με το οργανικό υλικό της στήλης παράγοντας υδρόθειο, το οποίο με την σειρά του ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III). Το υδρόθειο είναι εμφανές στο εσωτερικό των εργαστηριακών στηλών, καθώς ως αέριο συγκεντρώνεται στο πάνω μέρος αυτών. Το αναχθέν Cr μπορεί να εμφανίζεται ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$, (CrOH^{2+}) ή και (CrSO_4^+) .

Ένα ζήτημα που χρήζει περαιτέρω μελέτης είναι οι πολύ αυξημένες τιμές COD που παρουσιάζονται στην απορροή των στηλών (έως 5 g/L στην περίπτωση με αυξημένο COD στο διάλυμα τροφοδοσίας) και οφείλονται στο οξικό οξύ που προστίθεται στο διάλυμα τροφοδοσίας και δεν μειώνεται σημαντικά από το ενεργό υλικό.

Ακόμα ένα σημαντικό ζήτημα είναι ο σχεδιασμός του ΔΕΦ που θα υποστηρίξει την παραπάνω μεθοδολογία, καθώς είναι η πρώτη φορά που αυτή μελετάται σε συστήματα που προσομοιάζουν ΔΕΦ είναι η παρουσία του υδρόθειου μπορεί να προκαλέσει λειτουργικά προβλήματα, δημιουργώντας «θύλακες αερίου» εντός του ενεργού υλικού, καθιστώντας απαραίτητο τον εκτενή υδραυλικό χαρακτηρισμό των στηλών και κατ' επέκταση των ΔΕΦ στο πεδίο.

Τα υπόλοιπα ενεργά υλικά ή μίγματα αυτών που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζουν πολύ χαμηλή αποτελεσματικότητα υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες. Η απομάκρυνση του Cr(VI) σε αυτά οφείλεται κυρίως στην ρόφηση του από το οργανικό υλικό, ενώ η αναγωγή του σε Cr(III) είναι σαφώς περιορισμένη και λαμβάνει χώρα στα συστήματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ιπτάμενη τέφρα και ερυθρά ιλύ.

9. Γενικά συμπεράσματα-Προτάσεις

9.1 Γενικά συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της δυνατότητας χρησιμοποίησης νέων «φθηνών» παραπροϊόντων / αποβλήτων μεταλλευτικών, μεταλλουργικών και χημικών διεργασιών, αλλά και αγροτικών παραπροϊόντων για την επεξεργασία εκχυλισμάτων επιβαρυνμένων με βαρέα μέταλλα και τον καθαρισμό ρυπασμένων υπόγειων υδάτων με την χρήση Διαπερατών Ενεργών Φραγμών (ΔΕΦ).

Η έρευνα επικεντρώθηκε στην χρήση εγχώριων «φθηνών» υλικών όπως είναι η κατσίικισια κοπριά (βασικό γεωργικό απόβλητο) αλλά και η ιπτάμενη τέφρα και η ερυθρά ιλύς, τα οποία παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, αποτίθενται στο περιβάλλον και επομένως προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση. Ως υλικό σύγκρισης και αναφοράς για την αξιολόγηση της απορρυπαντικής ικανότητάς τους επιλέχθηκε ο μεταλλικός σίδηρος που χρησιμοποιείται ευρέως μέχρι σήμερα και με μεγάλη αποδοτικότητα σε εφαρμογές διαπερατών ενεργών φραγμών στο πεδίο.

Για την μακροχρόνια μελέτη της απόδοσης των απορρυπαντικών αυτών συστημάτων σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν ειδικά σχεδιασμένοι ΔΕΦ εργαστηριακού τύπου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε στήλες χρησιμοποιώντας συνθετικά μονοστοιχειακά και πολυστοιχειακά διαλύματα αντίστοιχης ή/και μεγαλύτερης συγκέντρωσης με υπόγεια νερά ρυπασμένα από βαρέα μέταλλα και εκχυλίσματα όξινης απορροής μεταλλείων.

Αρχικά, μελετήθηκε η απομάκρυνση χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου και μαγγανίου από υδατικά διαλύματα με χρήση μιγμάτων οργανικού υλικού και ιπτάμενης τέφρας, ερυθράς ιλύος και μεταλλικού σιδήρου σε πειραματικές στήλες. Οι κυριότερες παράμετροι που μελετήθηκαν, ήταν η αρχική συγκέντρωση των παραπάνω ιόντων (50 και 250 mg/L) και το αρχικό pH του διαλύματος τροφοδοσίας (3 και 5.5).

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων (καμπύλες εξόδου κατά το σημείο $C/C_0=0.5$ και κατά την ισορροπία) προέκυψε αύξηση της ικανότητας όλων των πληρωτικών μιγμάτων να επιβρα-

δύνουν την μεταφορά των μετάλλων με τη αύξηση του pH. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των περισσότερων μετάλλων (ικανότητα διαφυγής Q) αυξήθηκε σημαντικά όταν οι αρχικές συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες, αν και οι αντίστοιχοι συντελεστές επιβράδυνσης ήταν σαφώς μειωμένοι. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των συντελεστών επιβράδυνσης κατά την ισορροπία, η αποτελεσματικότητα και των τεσσάρων πληρωτικών μιγμάτων να επιβραδύνουν την μεταφορά των τεσσάρων ιόντων μειώνεται υπό την επίδραση της μείωσης της τιμής του pH του διαλύματος. Το ποσοστό μείωσης ξεπερνά το 50% στην περίπτωση του Cu, και αγγίζει το 40% στα υπόλοιπα ιόντα. Αξιοσημείωτη είναι η διαφορετική συμπεριφορά του Mn και του Zn κυρίως στα συστήματα που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα. Τα στοιχεία αυτά, απομακρύνονται αποτελεσματικότερα, στα συστήματα με ιπτάμενη τέφρα, σε συνθήκες χαμηλότερου pH. Αυτή η έντονη προσροφητική ικανότητα της ιπτάμενης τέφρας και της ερυθράς ιλύος μαζί με την μικρή σχετικά ικανότητα του οργανικού υλικού, σε σχέση με τα ρινίσματα του μεταλλικού σιδήρου για διάφορες τιμές pH αποδίδεται κυρίως στις ενεργές περιοχές (θέσεις δέσμευσης) που υπάρχουν στα περιεχόμενα οξείδια τους (Al, Ca, Mg).

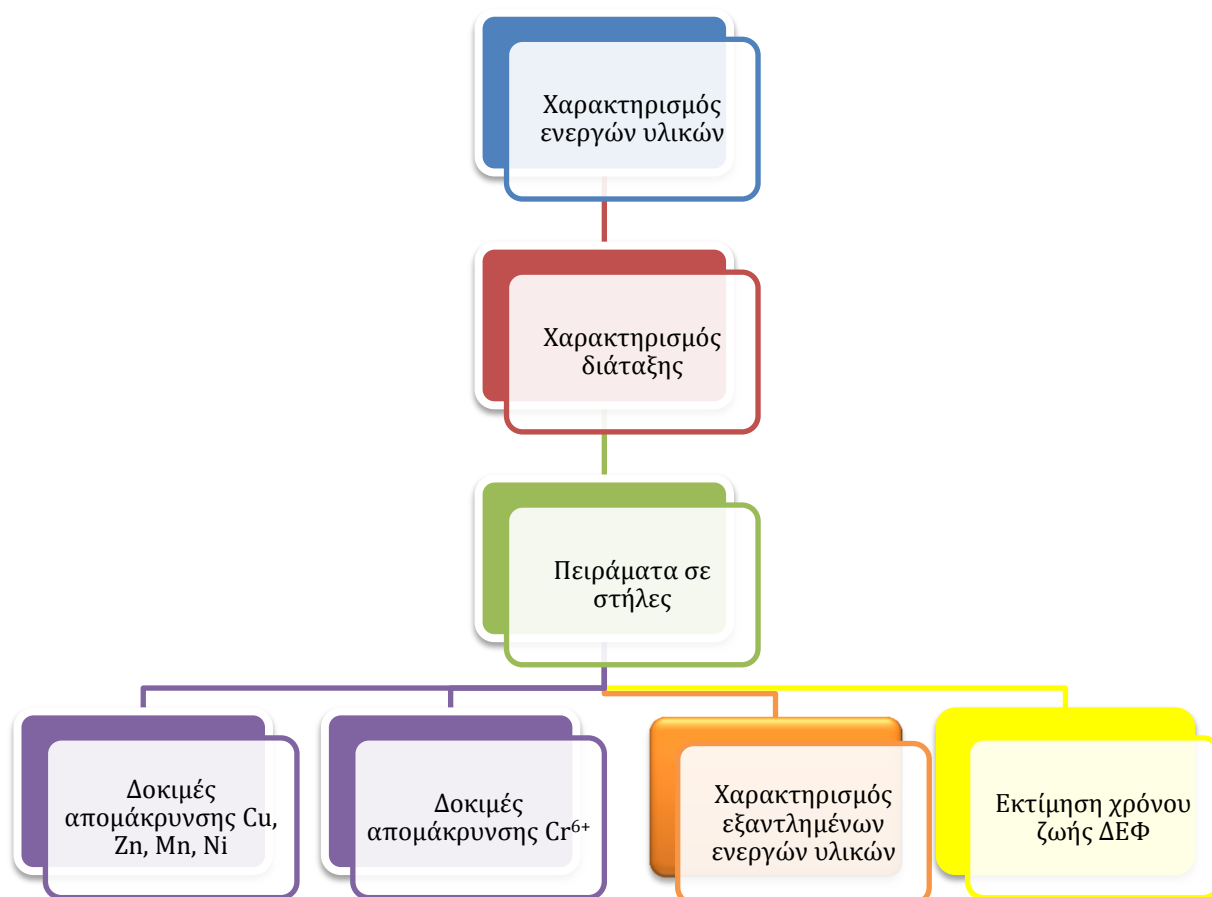
Με βάση τις τιμές του συντελεστή επιβράδυνσης R (αριθμητική μοντελοποίηση) εκτιμήθηκε η διάρκεια ζωής των τριών ΔΕΦ στο πεδίο σύμφωνα με τις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν. Η εκτιμώμενη διάρκεια ζωής των ΔΕΦ της ιπτάμενης τέφρας και της ερυθράς ιλύος παρουσιάζει μικρές διαφορές ενώ είναι συγκρίσιμη με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις διάρκειας ζωής των ΔΕΦ του στοιχειακού σιδήρου που εφαρμόζονται στο πεδίο για μεγάλο εύρος ρύπων. Επιβεβαιώνεται επίσης ότι η αρχική συγκέντρωση επιδρά σημαντικά στην ικανότητα των ενεργών υλικών να επιβραδύνουν την εμφάνιση των ιόντων στο διάλυμα. Η εκτιμώμενη διάρκεια ζωής των ΔΕΦ υποτριπλασιάζεται στις περισσότερες περιπτώσεις όταν η αρχική συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα τροφοδοσίας αυξάνεται κατά 5 φορές (από 50 mg/L σε 250 mg/L).

Για την επεξεργασία των μονοστοιχειακών διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν δύο στήλες τοποθετημένες σε σειρά. Το ενεργό υλικό αναμίχθηκε με στοιχειακό θείο ή/και ασβεστόλιθο, ενώ στο διάλυμα τροφοδοσίας προστέθηκε οξικό οξύ, το οποίο με παρουσία στοιχειακού θείου και νερού προκαλεί την παραγωγή υδροθείου. Το υδρόθειο με την σειρά του ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III) που είναι πολύ πιο σταθερό.

Η εφαρμογή της παραπάνω μεθοδολογίας εξετάζεται για πρώτη φορά σε ΔΕΦ. Το διάλυμα τροφοδοσίας των στηλών περιείχε Cr(VI) σε συγκέντρωση 10 mg/L, ενώ σε αυτό προστέθηκε οξικό οξύ σε συγκέντρωση 0.1 και 0.01M. Λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης των ενεργών υλικών σε θείο, προστέθηκε στο ενεργό μίγμα στοιχειακό θείο (30% κ. β.) σε σκόνη, το οποίο παίζει τον ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων.

Τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά και σε ορισμένα συστήματα, η απομάκρυνση του Cr(VI) από το διάλυμα τροφοδοσίας αγγίζει το 90% για 250 ημέρες λειτουργίας. Εκτίμηση της διάρκειας ζωής των ΔΕΦ που πραγματοποιήθηκε με βάση τους υπολογιζόμενους συντελεστές επιβράδυνσης R από τις καμπύλες εξόδου του χρωμίου επιβεβαίωσε την μεγάλη αποτελεσματικότητα του ενεργού μίγματος με οργανικό υλικό και στοιχειακό θείο όταν αυτό τροφοδοτείται με διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης COD. Η μεγαλύτερη μακροπρόθεσμη αποδοτικότητα (χημική και υδραυλική) του εν λόγω συστήματος σε σχέση με τα άλλα που τροφοδοτούνται με την υψηλότερη συγκέντρωση COD, αποδίδεται κυρίως στο γεγονός ότι το οξικό οξύ σε συγκεντρώσεις πάνω από 900mg/L «εμποδίζει» την αναγωγή των θειικών, ενώ σε συγκέντρωση πάνω από 5640mg/L την αναστέλλει πλήρως. Το αναχθέν Cr μπορεί να εμφανίζεται ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$, (CrOH^{2+}) ή και (CrSO_4^+) .

Η εργαστηριακή μεθοδολογία (Σχήμα 9.1) που εφαρμόστηκε στην παρούσα διατριβή μπορεί να εφαρμοσθεί για την μελέτη και τον σχεδιασμό και άλλων ΔΕΦ με στόχο την απομάκρυνση διαφορετικών ρύπων λαμβάνοντας υπόψη τις αντίστοιχες συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περίπτωση.



Σχήμα 9.1: Εργαστηριακή μεθοδολογία διατριβής

9.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Κατά την προσπάθεια να απαντηθούν τα αρχικά ερωτήματα που τέθηκαν κατά την έναρξη της διατριβής, δημιουργήθηκε πληθώρα νέων ερωτημάτων. Πολλά από τα ερωτήματα αυτά αναζητούν ακόμα απάντηση, καθώς δεν θα μπορούσαν να απαντηθούν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής. Αυτό άλλωστε αναδεικνύει την ευρύτητα και την πολυπλοκότητα του θέματος.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής προτείνονται τα ακόλουθα θέματα για περαιτέρω μελέτη:

- Εκτενέστερη και σε βάθος μελέτη των επιδράσεων των διαφορετικών παραμέτρων στην απόδοση των εργαστηριακών διατάξεων. Εκτός της τιμής του pH και της αρχικής συγκέντρωσης μπορούν να μελετηθούν παράγοντες όπως η διαφορά πίεσης και η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου κατά μήκος των εργαστηριακών στηλών.
- Θα είναι πολύ χρήσιμο, και αρκετά ενδιαφέρον (από θεωρητική και πειραματική άποψη) να μελετηθεί η μικροβιακή δραστηριότητα των θειϊκο-αναγωγικών βακτηρίων μέσω καλλιέργειας τους στο οργανικό υλικό.
- Αναγέννηση των εξαντληθέντων πληρωτικών υλικών και ανάκτηση των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων μετά το πέρας των πειραμάτων σε στήλες. Η μελέτη αυτή επίσης μπορεί να προσφέρει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη καθώς θα συμβάλλει σε σημαντικό βαθμό στην μείωση του ρυπαντικού φορτίου των εξαντληθέντων πληρωτικών υλικών (πρόληψη δευτερογενούς ρύπανσης), με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οι κατάλληλες προϋποθέσεις διάθεσής τους ή ακόμη και επαναχρησιμοποίησής τους.
- Επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής με χρήση πραγματικών διαλυμάτων όξινης απορροής μεταλλείων ή/και υψηλού ρυπαντικού φορτίου υπόγειων νερών σε πειράματα πεδίου σε μεγαλύτερες στήλες (in-situ field column tests). Είναι γνωστό ότι η επιτόπου μελέτη των ΔΕΦ σε στήλες προσφέρει περισσότερο ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας σε σχέση με το εργαστήριο καθώς μπορεί να μελετηθεί επίσης η χρονική και η εποχική μεταβολή διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων όπως της τιμής του pH, της ροής, της ποιότητας του ρυπασμένων υδάτων ή εκχυλισμάτων OAM αλλά και της επικρατούσας βακτηριακής δραστηριότητας στη ρυπασμένη περιοχή.
- Εκτίμηση του κόστους κατασκευής και λειτουργίας ΔΕΦ στο πεδίο, με τα υλικά που ερευνηθήκαν.

- Τέλος, προτείνεται ο βέλτιστος σχεδιασμός πιλοτικής διάταξης διαπερατών ενεργών φραγμών με χρήση διαφόρων παραπροϊόντων/αποβλήτων.

Βιβλιογραφία

Διεθνής

1. Acar F.N., and Malkoc E., (2004). The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. *Bioresource Technology*, 94, 13–15.
2. Ahmad F., Schnitker S. P., Newell C. J., (2007). Remediation of RDX- and HMX-contaminated groundwater using organic mulch permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 90, 1–2, 1-20.
3. Ahmaruzzaman M., (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48-67.
4. Alcolea A., Vázquez M., Caparrós A., Ibarra I., García C., Linares R., Rodríguez R., (2012). Heavy metal removal of intermittent acid mine drainage with an open limestone channel. *Minerals Engineering*, 26, 86-98.
5. Alowitz M.J. and Scherer M.M., (2002). Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environmental Science and Technology*, 36, 3, 299–306.
6. Amos P.W. and Younger P.L., (2003). Substrate characterization for a subsurface reactive barrier to treat colliery spoil leachate. *Water Research*, 37, 108-120.
7. Apak R., Tütem E., Hügül M., Hizal J., (1998). Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red mud and fly ashes). *Water Research*, 32, 2, 430-440.
8. 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.
9. ATSDR, (2001). Chromium toxicity, ATSDR-HE-CS-2001-0005.
10. Bartzas G. and Komnitsas K., (2010). Solid phase studies and geochemical modelling of low-cost permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 301-308.
11. Bartzas G., Komnitsas K., Paspaliaris I., (2006). Inorganic contaminant fate assessment in zero valent iron treatment walls. *Environmental Forensics*, 7, 3, 207-217.
12. Bartzas G., Komnitsas K., Paspaliaris I., (2006). Laboratory evaluation of Fe⁰ barriers to treat acidic leachates. *Minerals Engineering*, 19, 5, 505-514.
13. Benatti C. T., Tavares C.R.G, Lenzi E., (2009). Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. *Journal of Environmental Management*, 90, 504-511.
14. Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., (2002). “Transport Phenomena”, second edition, John Wiley & Sons, 2002.
15. Bishnoi N.R., Bajaj M., Sharma N., Gupta A., (2004). Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology*, 91, 305–307.

16. Boni M.R. and Sbaffoni S., (2009). The potential of compost-based biobarriers for Cr (VI) removal from contaminated groundwater: Column test. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1087-1095.
17. Bower J., Savage K.S., Weinman B., Barnett M.O., Hamilton W.P., Harper W.F., (2008). Immobilization of mercury by pyrite (FeS₂). *Environmental Pollution*, 156, 504-514.
18. Brunori C., Cremisini C., Massanisso P., Pinto V., Torricelli L., (2005). Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials*, 117, 55-63.
19. Caccavo F., Ramsing N.B., Costerton J.W., (1996). Metabolic responses to starvation by the dissimilatory metal-reducing bacterium *Shewanella alga* BrY. *Applied and Environmental Microbiology*, 62, 4678-4682.
20. Cao M., Wang L., Wang Li, Chen J., Lu X., (2013). Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valent iron. *Chemosphere*, 90, 8, 2303-2308.
21. Carniato L., Schoups G., Seuntjens P., Van Nooten T., Simons Q., Bastiaens L., (2012). Predicting longevity of iron permeable reactive barriers using multiple iron deactivation models. *Journal of Contaminant Hydrology*, 142-143, 93-108.
22. Castro J.M., Wielinga B.W., Gannon J.E., Moore J.N., (1999). Stimulation of sulfate-reducing bacteria in lake water from a former open-pit mine through addition of organic wastes. *Water Environment Research*, 71, 218-223.
23. Catalfamo P., Arrigo I., Primerano P., Corigliano F., (2006). Efficiency of a zeolitized pumice waste as a low-cost heavy metals adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 1-3, 140-143.
24. Cavaco S.A., Fernandes S.L., Quina M.M., Augusto C.M., Quina M.J., Ferreira L.M.G., (2009). Evaluation of chelating ion-exchangeresins for separating Cr(III) from industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1-3, 516-523.
25. Cavaco S.A., Fernandes S.L., Quina M.M., Ferreira L.M.G., (2007). Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 634-638.
26. Cazoir D., Fine L., Ferronato C., Chovelon J.-M., (2012). Hydrocarbon removal from bilge water by a combination of air-stripping and photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 235-236, 159-168.
27. Chan P. Y., El-Din M. G., Bolton J. R., (2012). A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process. *Water Research*, 46-17, 5672-5682.
28. Chang I.S., Shin P.K., Kim B.H., (2000). Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Research*, 34, 1269-1277.

29. Chen G., Hoag G.E., Chedda P., Nadim F., Woody B.A., Dobbs G.M., (2001). The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 87, 1-3, 171-186.
30. Chojnacki A., Chojnack 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.
31. Chung J., Nerenberg R., Rittmann B.E., (2006). Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water Research*, 40, 1634-1642.
32. Cooper G.R.C.(2002). Oxidation and toxicity of Chromium in ultramafic soils in Zimbabwe. *Applied Geochemistry*, 17, 981-986.
33. Cortina J.-L., Lagreca I., De Pablo J., Cama J., Ayora C., (2003). Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: evidence from column experiments. *Environmental Science & Technology*, 37, 1971-1977.
34. Coulton R., Bullen C., Dolan J., Hallet C., Wright J., Marsden C., (2003). Wheal Jane mine water active treatment plant-design, construction and operation. *Land Contamination and Reclamation*, 11, 245-252.
35. Cravo-Laureau C., Hirschler-Réa A., Matheron R., Grossi V., (2004). Growth and cellular fatty-acid composition of a sulphate-reducing bacterium, *Desulfatibacillum aliphaticivorans strain CV2803T*, grown on n-alkenes. *Comptes Rendus Biologies*, 327, 7, 687-694.
36. Crittenden J. C., Reddy P. S., Arora H., Trynoski J., Hand D.W., Perram D.L., Summers,R.S., (1991). Predicting GAC performance with Rapid Small-Scale Column Tests. *Journal American Water Works Association*, 83, 1, 77-87.
37. Das S., Mishra J., Das S. K., Pandey S., Rao D. S., Chakraborty A., Sudarshan M., Das N., Thatoi H., (2014). Investigation on mechanism of Cr(VI) reduction and removal by *Bacillus amyloliquefaciens*, a novel chromate tolerant bacterium isolated from chromite mine soil. *Chemosphere*, 96, 112-121.
38. Di Nardo A., Di Natale M., Erto A., Musmarra D., Bortonea I., (2010). Permeable reactive barrier for groundwater PCE remediation: the case study of a solid waste landfill pollution. *Computer Aided Chemical Engineering*, 28, 1015-1020.
39. Di Natale F., Di Natale M., Greco R., Lancia A., Laudante C., Musmarra D., (2008). Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 2-3, 428-434.
40. Dries J., Bastiaens L., Springael D., Kuypers S., Agathos S.N, Diels L., (2006). Effect of humic acids on heavy metal removal by zero-valent iron in batch and continuous flow column systems. *Water Research*, 39, 3531-3540.

41. Du G., Li Z., Liao L., Hanson R., Leick S., Hoeppner N., Jiang W-T., (2012). Cr(VI) retention and transport through Fe(III)-coated natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 221–222, 118-123.
42. Eary, L.E. and Rai, D., (1987). Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science & Technology*, 21, 1187-1193.
43. Economou-Eliopoulos M, Megremi I, Vasilatos Ch., (2011). Factors controlling the heterogeneous distribution of Cr(VI) in soil, plants and groundwater: Evidence from the Assopos basin, Greece. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 71, 39–52.
44. Evangelou V.P. and Zhang Y.L., (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25, 2, 141–199.
45. Eykholt G.R., Elder C.R., Benson C.H., (1999). Effects of aquifer heterogeneity and reaction mechanism uncertainty on a reactive barrier. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 78–101.
46. Fan W., Yang Y.S., Lu Y., Du X.Q., Zhang G.X., (2013). Hydrogeo-chemical impacts of air sparging remediation on a semi-confined aquifer: Evidences from field monitoring and modeling. *Chemosphere*, 90, 4, 1419–1426.
47. Fantoni D., Brozzo G., Canepa M., Cipolli F., (2002). Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, 42, 871-882.
48. Faulkner D.W.S., Hopkinson L., Cundy A.B., (2005). Electrokinetic generation of reactive iron-rich barriers in wet sediments: implications for contaminated land management. *Mineralogical Magazine*, 69, 749-757.
49. Fetter C.W., (1999). Contaminant Hydrogeology, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ pp.135–144.
50. Fine P., Scagnossi A., Chen Y., Mingelgrin U., (2005). Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat. *Environmental Pollution*, 138, 358-367.
51. First E. L., Gounaris C. E., Wei J., Floudas C. A., (2011). Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 38, 17339–17358.
52. Folch A., Vilaplana M., Amado L., Vicent T., Caminal G., (2013). Fungal permeable reactive barrier to remediate groundwater in an artificial aquifer, *Journal of Hazardous Materials*, 262, 554-560.
53. Fryar A.E. and Schwartz F.W., (1998). Hydraulic-conductivity reduction, reaction-front propagation, and preferential flow within a model reactive barrier. *Journal of Contaminant Hydrology*, 32, 333–351.

54. Gavaskar A.R., (1999). Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 41-71.
55. Gavrilescu M., (2014). The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection, Chapter 17 - *Colloid-Mediated Transport and the Fate of Contaminants in Soils*, edited by Monzer Fanun, Elsevier, Amsterdam, 397-451, ISBN 9780444632838, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00017-X>.
56. Gazea B., Adam K., Kontopoulos A., (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 9, 1, 23-42.
57. Ghejua M. and Balcub I., (2011). Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 131– 138.
58. Gibert O.J., de Pablo J., Cortina J.L., Ayora C., (2002). Treatment of acid mine drainage by sulfate-reducing bacteria using permeable reactive barrier: A review from laboratory to full-scale experiments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1, 327- 333.
59. Gibert O.J., Rotting T., de Pablo J., Cortina J.L., Ayora C., Carrera J., Bolzicco J., (2011). In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcóllar (Sw Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 191, 287–295.
60. Gibert O.J., de Pablo J., Cortina J. L., Ayora C., (2004) Chemical characterization of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage. *Water Research*, 38, 4186–4196.
61. Gidarakos E. and Aivalioti M., (2007). Large scale and long term application of bioslurping: The case of a Greek petroleum refinery site. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 3, 574-581.
62. Gidarakos E., (1999). Plan and technical protocol for bioventing and bioslurping, *Battelle report*.
63. Goldoni M., Caglieri A., Poli D., Vettori M.V., Corradi M., Apostoli P., Mutti A., (2006). Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and environmental air among chrome plating workers. *Analitica Chimica Acta*, 562, 229–235.
64. Gonzalez A.R., Ndung'u K., Flegal A.R., (2005). Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas red sands aquifer, California. *Environmental Science and Technology*, 39, 5505-5511.
65. Goode D.J. and Konikow L.F., (1989). "Modification of a Method-of-Characteristics Solute-Transport Model to Incorporate Decay and Equilibrium-Controlled Sorption or Ion Exchange". *U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Water-Resources Investigations Report*, 89-4030.

66. 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.
67. Guertin J., Jacobs J. A., Avakian C. P., (2005). Chromium (VI) handbook. *CRC Press, Boca Raton*, 2.
68. Guo Q. and Blowes D. W., (2009). Biogeochemistry of two types of permeable reactive barriers, organic carbon and iron-bearing organic carbon for mine drainage treatment: Column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 107, 3–4, 128-139.
69. Gupta N., (1999). Hydrogeologic modeling for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 285-297.
70. Gupta V.K. and Sharma S., (2002). Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. *Environmental Science & Technology*, 36, 3612-3617.
71. Halya N; Kanamadi R.D, Ramachandra T.V., (2005). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic Journal of Biotechnology*, 8, 3.
72. Han D., Halada Gary P., Spalding B., Brooks Scott C., (2009). Electrospun and Oxidized Cellulosic Materials for Environmental Remediation of Heavy Metals in Groundwater. *Model Cellulosic Surfaces, American Chemical Society*, 243-257.
73. Han I., Schlautman M.A., Batchelor B., (2000). Removal of hexavalent chromium from groundwater by granular activated carbon. *Water Environmental Research*, 72, 29-39.
74. Hanan S. I., Tarek S. J., Eman Z. H., (2010). Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 1–3, 842-847.
75. Hansen H., Núñez P., Raboy D., Schippacasse I., Grandon R., (2006). Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs. *Electrochimica Acta*, 52, 3464–3470.
76. Harris M.A. and Ragusa S., (2000). Bacterial mitigation of pollutants in acid drainage using decomposable plant material and sludge. *Environmental Geology*, 40, 195-215.
77. Hasan M.A., Selim Y.T., Mohamed K.M. (2009). Removal of chromium from aqueous waste solution using liquid emulsion membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 2-3, 1537-1541.
78. Hasan S., Hashim M.A., Gupta B.S., (2000). Adsorption of $\text{Ni}(\text{SO}_4)$ on Malaysian rubberwood ash. *Bioresource Technology*, 72, 153-158.
79. Hashim M.A., Mukhopadhyay S., Sahu J.N., Sengupta B., (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, 92, 10, 2355-2388.

80. Henderson D.A. and Demond H. A., (2013). Permeability of iron sulfide (FeS)-based materials for groundwater remediation. *Water Research*, 47, 3, 1267-1276.
81. Héquet V., Ricou P., Lecuyer I., Le Cloirec P., (2001). Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash. *Fuel*, 80, 851-856.
82. Herbert R.B., (2003). Zinc immobilization by zero-valent iron: Surface chemistry and mineralogy of reaction products. *Mineralogical Magazine*, 67, 1285-1298.
83. Hu M.J., Wei Y.L., Yang Y.W., Lee J.F., (2003). Immobilization of Chromium (VI) with debris of aquatic plants. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 71, 840-847.
84. Huttenloch P., Roehl K.E., Czurda K., (2001). Sorption of nonpolar aromatic contaminants by chlorosilane surface modified natural minerals. *Environmental Science & Technology*, 35, 4260-4264.
85. Incropera F. P. and De Witt D.P., (2002). "Fundamentals of Heat and Mass Transfer", Fifth edition, John Wiley & Sons.
86. Indraratna B., Pathirage P. U., Rowe R. K., Banasiak L., (2014). Coupled hydro-geochemical modelling of a permeable reactive barrier for treating acidic groundwater. *Computers and Geotechnics*, 55, 429-439.
87. Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (2003). Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr(III) on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 49-54.
88. ITRC, (2001). Technical and regulatory guidance for In-situ chemical oxidation for contaminated soil and groundwater. Prepared by Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group, In Situ Chemical Oxidation Work Team.
89. Jarvis A.P., Moustafa M., Orme P.H.A., Younger P.L., (2006). Effective remediation of grossly polluted acidic and metal-rich, spoil heap drainage using a novel, low-cost, permeable reactive barrier in Northumberland, UK. *Environmental Pollution*, 143, 261-268.
90. Jeen S.W., Gillham R.W., Przepiora A., (2011). Predictions of long-term performance of granular iron permeable reactive barriers: field-scale evaluation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 123, 50-64.
91. Jeen S-W., Bain G. J., Blowes W. D., (2014). Evaluation of mixtures of peat, zero-valent iron and alkalinity amendments for treatment of acid rock drainage. *Applied Geochemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.02.004>.
92. Jeen S-W., Yang Y., Gui L., Gillham W. R., (2013). Treatment of trichloroethene and hexavalent chromium by granular iron in the presence of dissolved CaCO_3 . *Journal of Contaminant Hydrology*, 144, 1, 108-121.

93. Jeong T.Y., Cha G.-C., Seo Y.C., Jeon C., Choi S.S., (2008). Effect of COD/sulfate ratios on batch anaerobic digestion using waste activated sludge. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 693-697.
94. Jeyasingh J., Somasundaram V., Philip L., Bhallamudi S.M., (2011). Pilot scale studies on the remediation of chromium contaminated aquifer using biobarrier and reactive zone technologies. *Chemical Engineering Journal*, 167, 206-214.
95. Jin suk O, Jeon S-W, Gillham R. W., Gui L., (2009). Effects of initial iron corrosion rate on long-term performance of iron permeable reactive barriers: Column experiments and numerical simulation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 103, 3-4, 145-156.
96. Jin X., Peldszus S., Huck P. M., (2012). Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. *Water Research*, 46, 6519-6530.
97. Jing-Jian P., Jun J., Ren-kou X., (2014). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{FeSO}_4$ combined with peanut straw biochar. *Chemosphere*, 101, 71-76.
98. Johnson B. D. and Hallberg K. B., (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of The Total Environment*, 338, 1-2, 3-14.
99. Jun D., Yongsheng Z., Weihong Z., Mei H., (2009). Laboratory study on sequenced permeable reactive barrier remediation for landfill leachate-contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 224-230.
100. Jung H.G., Mertens D.R., Payne A.J., (1997). Correlation of acid detergent lignin and Klason lignin with digestibility of forage dry matter and neutral detergent fiber. *Journal of Dairy Science*, 80, 1622-1628.
101. Kamolpornwiji W., Liang L., West O.R., Moline G.R., Sullivan B.A., (2003). Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: column study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66, 161-178.
102. Kaprara E., Seridou P., Tsiamili V., Mitrakas M., Vourlias G., Tsiaoussis I., Kaimakamis G., Pavlidou E., Andritsos N., Simeonidis K., (2013). Cu-Zn powders as potential Cr(VI) adsorbents for drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 606-613.
103. Kim C., Zhou Q., Geng B., Thornton E.C., Xu H., (2001). Chromium (VI) reduction by hydrogen sulphide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. *Environmental Science and Technology*, 35, 2219-2225.
104. Kim S. A., Kamala-Kannan S., Lee K-J., Park Y-J., Shea P. J., Lee W-H., Kim H-M., Oh B-T., (2013). Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite. *Chemical Engineering Journal*, 217, 54-60.
105. Kleinmann D. G. and Erickson P. M., (1983). Control of Acid Drainage from Coal refuse using anionic surfactants. *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*, 8847.

106. Kobya M., (2004). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, 91, 317–321.
107. 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.
108. Komnitsas K., Bartzas G., Paspaliaris I., (2004). Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals Engineering*, 17, 2, 183-194.
109. Komnitsas K., Bartzas G., Paspaliaris I., (2006). Modeling of reaction front progress in fly ash permeable reactive barriers. *Environmental Forensics*, 7, 3, 219-231.
110. Kongsricharoern N. and Polprasert C. (1999). Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process. *Water Science and Technology*, 33, 19, 109-116.
111. Korus I. and Loska K. (2009). Removal of Cr (III) and Cr (VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration. *Desalination*, 247, 2-3, 390-395.
112. Koschorreck M., Kunze T., Luther G., Bozau E., Wendt-Potthoff K., (2004). Accumulation and inhibitory effects of acetate in a sulphate reducing in situ reactor for the treatment of an acidic pit lake. *Proceedings of International Mine Water Association Symposium "Mine Water 2004"*, Newcastle Upon Tyne, UK 2004.
113. Krauter P., Martinelli R., Williams K., Martins S., (1996). Removal of Cr (VI) from ground water by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biodegradation*, 7, 277–286.
114. Lamsal R., Walsh M. E, Gagnon G. A., (2011). Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Research*, 45- 10, 3263-3269.
115. Ledin M. and Pedersen K. (1996). The environmental impacts of mine wastes – Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews*, 41, 67-108.
116. Lee J., Graettinger A.J., Moylan J., Reeves H.W., (2009). Directed site exploration for permeable reactive barrier design. *Journal of Hazardous Materials*, 162-1, 222-229.
117. Lee T., Benson C., Eykholt G., (2004b). Waste Green Sands as Reactive Media for Groundwater Contaminated with Trichloroethylene. *Journal of Hazardous Materials*, 109, 1-3, 25-36.
118. Lee T.Y., Lim H.J., Lee Y.H., Park J.W., (2003). Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water. *Chemosphere*, 53, 5, 479–485.
119. Lee T.Y., Park J.W., Lee J.H., (2004a). Waste green sands as a reactive media for the removal of zinc from water. *Chemosphere*, 56, 571–581.

120. Liang L., Moline G., Kamolpornwijit W., West O. (2005). Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: A field investigation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78, 4, 291-312.
121. Lien H.L. and Wilkin R.T., (2005). High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere*, 59, 377-386.
122. Liu S-J., Zhao Z-Y., Li J., Wang J., Qi Y., (2013). An anaerobic two-layer permeable reactive biobarrier for the remediation of nitrate-contaminated groundwater. *Water Research*, 47, 16, 5977-5985.
123. Liu Z., Quek A., Hoekman S.K., Balasubramanian R., (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943-949.
124. Logan M.V., Reardon K.F., Figueroa L.A., McLain J.E.T., Ahmann D.M., (2005). Microbial community activities during establishment, performance, and decline of bench-scale passive treatment systems for mine drainage. *Water Research*, 39, 4537-4551.
125. López E., Soto B., Arias M., Nunez A., Rubinos D., Barral M.T., (1998). Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research*, 32, 4, 1314- 1322.
126. Ludwig R.D., Smyth D.J.A., Blowes D.W., Spink L.E., Wilkin R.T., Jewett D.G., Weisener C.J., (2009). Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-Compost PRB. *Environmental Science & Technology*, 43, 1970-1976.
127. Lv G., Li Z., Jiang W-T., Ackley C., Fenske N., Demarco N., (2014). Removal of Cr(VI) from water using Fe(II)-modified natural zeolite. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 2, 384-390.
128. Macías F., Caraballo M. A., Nieto J.M., Tobias S. Rötting T. S., Ayora C. (2012). Natural pre-treatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*, 104, 93-100.
129. Medina B.Y., Torem M.L., L.M.S. de Mesquita, (2005). On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol. *Minerals Engineering*, 18-2, 225-231.
130. Mehta P.K., (1986). Concrete: Structure, Properties and Materials. Prentice-Hall international series in civil engineering & engineering mechanics, Prentice-Hall, Inc.
131. Meier W.M., (1986). The crystal structure of a sodium gallosilicate sodalite, *Pure and Applied Chemistry*, 58, 10, 1323-1332.
132. 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
133. Meunier N., Drogui P., Montané C., Hausler R., Mercier G., Blais J.-F., (2006). Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 581-590.

134. Mitrakas M., Tzoupanos N.D., Kazakis N., Kaprara E., Simeonidis K., Samaras P., Zouboulis A.I., (2012). Cr(VI) in drinking water of Greece-Estimation of origin. *3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, Crete, Greece.
135. Mohan D. and 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.
136. Mohan D., Singh K.P., Singh V.K., (2005). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 1027-1042.
137. Mohan D., Singh K.P., Singh V.K., (2006). Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 280-295.
138. Molina M., Aburto F., Calderón R., Cazanga M., Escudey M., (2009). Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. *Soil Sediment Contamination*, 18, 497-511.
139. Mon J., Deng Y., Flury M., Harsh J.B., (2005). Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86, 277-286.
140. Moraetis D., Nikolaidis N.P., Karatzas G.P., Dokou Z., Kalogerakis N., Winkel L.H.E., Palaogianni-Bellou A., (2012). "Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece". *Applied Geochemistry*, 27, 1170-1178.
141. Morrison J.M., Goldhaber M.B, Lee L., Holloway J. M., Wanty R. B., Wolf R. E., Ranville J. F., (2009). A regional-scale study of chromium and nickel in soils of northern California, USA. *Applied Geochemistry*, 24, 1500- 1511.
142. Mouedhena G., Fekia M., De Petris-Weryb M., Ayedi H.F., (2009). Electrochemical removal of Cr (VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 983-991.
143. Mountrakis D., (1984). Structural evolution of the Pelagonian zone in Northwestern Macedonia. *Journal of the Geological Society of London*, 17, 581-590.
144. Mountrakis D., (1986). The Pelagonian zone in Greece. A polyphase-deformed fragment of the Cimmerian Continent and its role in the geotectonic evolution of the Eastern Mediterranean. *Journal of Geology*, 94, 335-347.
145. Nadaroglu H., Kalkan E., Demir N., (2010). Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, 251, 90-95.
146. Oze C., Bird D.K., Fendorf S., (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104, 6544-6549.

147. Pagnanelli F., Viggi C.C., Mainelli S., Toro L., (2009). Assessment of solid reactive mixtures for the development of biological permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 998–1005.
148. Park J.B., Lee S.H., Lee J.W., Lee C.Y., (2002). Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 1–2, 65-79.
149. Perego C., Bagatin R., Tagliabue M., Vignola R., (2013). Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, 37-49.
150. Phillips D.H., (2009). Permeable reactive barriers: A sustainable technology for cleaning contaminated groundwater in developing countries. *Desalination*, 248, 352-359.
151. Puls R.W., Paul C.J., Powell R.M., (1999). The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromatecontaminated groundwater: a field test. *Applied Geochemistry*, 14, 989-1000.
152. 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.
153. Ricou P., Lécuyer I., Le Cloirec P., (1998). Influence of pH on removal of heavy metallic cations by fly ash in aqueous solution. *Environmental Science and Technology*, 19, 1005-1016.
154. Rio S., Delebarre A., Hequet V., Le Cloirec P., Blondin J., (2002). Metallic ion removal from aqueous solutions by fly ashes: multicomponent studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 382–388.
155. Roehl K.E., Meggyes T., Simon F.G., Stewart D.I., (2005). Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 7, Elsevier Publishers.
156. Rötting T.S., Cama J., Ayora C., Cortina J.-L., De Pablo J., (2006). Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment Systems: column experiments. *Environmental Science & Technology*, 40, 6438-6443.
157. Ruggieri F., Marín V., Gimeno D., Fernandez-Turiel J.L., García-Valles M., Gutierrez L., (2008). Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Engineering Geology*, 101, 245-250.
158. Ruhl A.S., Franz G., Gernert U., Jekel M., (2014). Corrosion product and precipitate distribution in two-component Fe(0) permeable reactive barriers. *Chemical Engineering Journal*, 239, 1, 26-32.
159. Sahinkaya E., Altun M., Bektas A., Komnitsas K., (2012a). Bioreduction of Cr (VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR. *Minerals Engineering*, 32, 38–44.

160. Sahinkaya E., Kilic A., Altun M., Komnitsas K., Piet N.L. Lens (2012b). Hexavalent chromium reduction in a sulfur reducing packed-bed bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 219–220, 253–259.
161. Sahu J.N., Acharya J., Meikap B.C., (2009a). Response surface modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solution using tamarind wood activated carbon in batch process. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 818-825.
162. Sahu J.N., Agarwal S., Meikap B.C., Biswas M.N., (2009b). Performance of a modified multi-stage bubble column reactor for lead(II) and biological oxygen demand removal from wastewater using activated rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 317-324.
163. Samuel J., Pulimi M., Paul M., Maurya A., Chandrasekaran N., Mukherjee A., (2013). Batch and continuous flow studies of adsorptive removal of Cr(VI) by adapted bacterial consortia immobilized in alginate beads. *Bioresource Technology*, 128, 423-430.
164. Santona L., Castaldi P., Melis P., (2006). Evaluation of the interaction mechanisms between redmuds and heavymetals. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 324-329.
165. Sasaki K., Takamori H., Moriyama S., Yoshizaka H., Hirajima T., (2011). Effect of saw dust on borate removal from groundwater in bench-scale simulation of permeable reactive barriers including magnesium oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1440–1447.
166. Shevade S. and Ford R.G., (2004). Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. *Water Research*, 38, 3197-3204.
167. Shokes T.E. and Möller G., (1999). Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal. *Environmental Science and Technology*, 33, 282–287.
168. Sierra-Alvarez Reyes (2009). Removal of copper, chromium and arsenic from preservative-treated wood by chemical extraction-fungal bioleaching, *Waste Management*, 29, 6, 1885-1891.
169. Simons N., Menzies B., Matthews M., (2002). A short course in geotechnical site investigation. *Thomas Telford*, London. 353p.
170. Sineva A., (2014). The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection, Chapter 6 - Adsorption of Synthetic Surfactants from Aqueous Solutions on Natural Adsorbents, edited by Monzer Fanun, Elsevier, Amsterdam, 143-171, ISBN 9780444632838, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00006-5>.
171. Singh R., Kumar A., Kirrolia A., Kumar R., Yadav N., Bishnoi N. R, Lohchab R.K., (2011). Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study. *Bioresource Technology*, 102, 677–682.
172. Starr R.C. and Cherry J.A., (1994). In situ remediation of contaminated groundwater: The funnel-and gate system. *Ground Water*, 32, 3, 465-476.

173. Steven R.D., Stephanie F.H., Lloyd M., (1999). Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, B67, 285-297.
174. Su C. and Puls R.W., (2001). Arsenate and arsenite removal by zero valent iron: kinetics, redox, transformation, and implications for in situ ground water remediation. *Environmental Science and Technology*, 35, 7, 1487-92.
175. Su C. and Puls R.W., (2003). In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate. *Environmental Science & Technology*, 37, 2582-2587.
176. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P., (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a review. *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.
177. Sumathi K.M.S., Mahimairaja S., Naidu R., (2005). Use of low-cost biological waste and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology*, 96, 309-316.
178. Sun H., Wang L., Zhang R., Sui J., Xu G., (2006). Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 129, 297-303.
179. Tabakci M., Erdemir S., Yilmaz M., (2007). Preparation, characterization of cellulosegrafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 428-435.
180. Thiruvengkatachari R., Vigneswaran S., Naidu R., (2008). Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 145-156.
181. Vainshtein M., Kuschik P., Mattusch J., Vatsourina A., Wressner A., (2003). Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater. *Water Research*, 37, 1401-1405.
182. 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.
183. Vasilatos Ch., Megremi I., Economou-Eliopoulos M., Mitsis I., (2008). Hexavalent chromium and other toxic elements in natural waters in the Thiva-Tanagra-Malakasa Basin, Greece. *Hellenic Journal of Geosciences*, 43, 57-66.
184. Velasco A., Ramírez M., Volke-Sepúlveda T., González-Sánchez A., Revah S., (2008). Evaluation of feed COD/sulfate ratio as a control criterion for the biological hydrogen sulfide production and lead precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 407-413.
185. Vermaak S.S., Potgieter P., Monama J.H., Van Grieken R., (2006). Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 19, 5, 454-462.

186. Vignola R., Bagatin R., Alessandra De Folly D'Auris, Flego C., Nalli M., Ghisletti D., Millini R., Sisto R., (2011a). Zeolites in a permeable reactive barrier (PRB): One year of field experience in a refinery groundwater—Part 1: The performances. *Chemical Engineering Journal*, 178, 204-209.
187. Vignola R., Bagatin R., Alessandra De Folly D'Auris, Flego C., Nalli M., Ghisletti D., Millini R., Sisto R., (2011b). Zeolites in a permeable reactive barrier (PRB): One-year of field experience in a refinery groundwater. Part 2: Zeolite characterization. *Chemical Engineering Journal*, 178, 210-216.
188. Wang Y. and Reardon E.J., (2001). A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters. *Applied Geochemistry*, 16, 1241-1249.
189. Waybrant K.R., Blowes D.W., Ptacek C.J., (1998). Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environmental Science and Technology*, 32, 1972-1979.
190. Waybrant K.R., Ptacek C.J., Blowes D.W., (2002). Treatment of mine drainage using permeable reactive Barriers: column experiments. *Environmental Science & Technology*, 36, 1349-1356.
191. Wendling A. L., Douglas B. G., Coleman S., Yuan Z., (2012). Nutrient and dissolved organic carbon removal from water using mining and metallurgical by-products. *Water Research*, 46, 8, 2705-2717.
192. Westerhoff, P. (2003). Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron (Fe⁰). *Journal of Environmental Engineering*, 129, 1, 10-16.
193. Wilkin R. T. and McNeil M. S., (2003). Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere*, 53, 7, 715-725.
194. Wilkin R.T., Acree S.D., Ross R.R., Puls R.W., Lee T.R., Woods L.L., (2014). Fifteen-year assessment of a permeable reactive barrier for treatment of chromate and trichloroethylene in groundwater. *Science of The Total Environment*, 468-469, 186-194.
195. Wingenfelder U., Nowack B., Furrer G., Schulin R., (2005). Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *Water Research*, 39, 3287-3297.
196. Wionczyk B., Apostoluk W., Charewicz W.A., Adamski Z., (2011). Recovery of chromium(III) from wastes of uncolored chromium leathers. Part II. Solvent extraction of chromium(III) from alkaline protein hydrolyzate. *Separation and Purification Technology*, 81-2, 237-242.
197. Wols B.A. and Hofman-Caris C.H.M., (2012). Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research*, 46, 9, 2815-2827.

198. Xenidis A., Stouraiti C., Papassiopi N., (2010). Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 929-937.
199. Yaman S., (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671.
200. Zhang Y., Li Y., Li J., Sheng G., Zhang Y., Zheng X. (2012). Enhanced Cr(VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 243-249.
201. Zoumis T., Calmano W., Förstner U., (2000). Demobilization of Heavy Metals from Mine Waters. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 28, 212-218.

Ελληνική

202. Γιδαράκος Ε. και Αϊβαλιώτη Μ., (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις «Ζυγός».
203. Καββαδάς Μ., (2000). Σημειώσεις περιβαλλοντικής γεωτεχνικής, Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
204. Κομνίτσας Κ., (2008) Τεχνολογίες προστασίας και αποκατάστασης περιβάλλοντος, διδακτικές σημειώσεις, Σχολή Μηχ. Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης.
205. Μπάρτζας Γ., (2007). Απομάκρυνση ρύπων από εκχυλίσματα μεταλλευτικών στερεών αποβλήτων σε ενεργούς διαπερατούς φραγμούς ιπτάμενης τέφρας και ερυθράς ιλύος, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ.

Ιστοσελίδες

206. <http://www.epa.gov> (πρόσβαση 1/2013)
207. <http://www.eti.ca> (πρόσβαση 1/2013)
208. <http://www.guardian.co.uk> (πρόσβαση 9/2013)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πρώτες σελίδες δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά

Εργασία Νο 1:



Desalination and Water Treatment

www.deswater.com

doi: 10.1080/19443994.2012.748456

51 (2013) 3052–3059
March



Removal of heavy metals from leachates using organic/inorganic permeable reactive barriers

Kostas Komnitsas^{a,*}, Georgios Bazdanis^a, Georgios Bartzas^b, Erkan Sahinkaya^c, Dimitra Zaharaki^a

^aDepartment of Mineral Resources Engineering, Technical University Crete, Chania 73100, Greece
Tel. +30 28210 37686; Fax: +30 28210 69554; Email: komni@med.tuc.gr

^bSchool of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Athens 15780, Greece

^cBioengineering Department, Istanbul Medeniyet University, Göztepe, Istanbul, Turkey

Received 2 December 2011; Accepted 13 June 2012

ABSTRACT

In the present experimental study, the efficiency of permeable reactive barriers (PRBs) containing organic material mixed with zero-valent iron, fly ash or red mud to remove heavy metals from leachates was assessed. Upflow laboratory column experiments were carried out to assess system efficiency in terms of Cu, Zn, Ni and Mn removal. The initial concentration of each metal ion in the feed was 50 mg/L. X-ray diffraction as well as scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry were used to identify new mineral phases and to identify metal removal mechanisms. Results and analyses show that sorption and precipitation of metals as sulphides, hydroxides and other hydrated phases are the dominant metal removal mechanisms.

Keywords: Heavy metals; Permeable reactive barriers; Organic material

1. Introduction

Reactive materials are used for the cleanup of contaminated wastewaters, groundwater, industrial effluents and acidic leachates such as acid mine drainage (AMD) [1]. Inorganic reactive materials include, among others, zero-valent iron (ZVI), limestone, red mud (RM), activated carbon, zeolite, volcanic ash and coal fly ash (FA) [2–6]. Organic materials, used to induce sulphate reduction, may include agricultural

by-products, sewage sludge and organic wastes [7–10]. Combined use of reactive organic and inorganic materials may be beneficial in terms of provision of alkalinity/buffering of pH and activation of more than one removal mechanisms (e.g. precipitation, co-precipitation and/or sorption) [11–13]. Organic material (CH₂O) is used as electron donor in the dissimilatory reduction of sulphates to sulphides and the alkalinity generated enables metal precipitation according to reactions (1) and (2).



*Corresponding author.

Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, 19–24 June 2011, Skiathos Island, Greece

1944-3994/1944-3986 © 2013 Balaban Desalination Publications. All rights reserved.

Εργασία Νο 2:

Page 1 of 29

CLEAN - Soil, Air, Water

HEXAVALENT CHROMIUM REMOVAL IN PERMEABLE REACTIVE BARRIERS CONTAINING SULPHUR AMENDED ORGANIC MATERIAL

K. Komnitsas^{1*}, G. Bazdanis¹, G. Bartzas²¹ School of Mineral Resources Engineering, Technical University Crete, 73100
Chania, Greece, Email: komni@ured.tuc.gr*² School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University
of Athens, 15780 Greece

Abstract

The present paper explores the potential of composite permeable reactive barriers (PRBs) containing organic material and elemental sulphur for the clean up of contaminated plumes containing Cr(VI) and acetate. Elemental sulphur acts as electron acceptor while acetate as electron donor and carbon source. The paper also aims to identify the main mechanisms involved in the removal of Cr(VI). Experiments were carried out in laboratory plexiglas columns, with a diameter of 5 cm and length of 50 cm. The feed contained 10 mg L⁻¹ Cr(VI) and COD (0.6 or 6 g L⁻¹). COD enhances the production of hydrogen sulphide within the reactive bed which in turn causes the reduction of Cr(VI). Under the optimum experimental setup, the PRB exhibited excellent Cr(VI) reduction potential over a period of 420 days. X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometry (EDS) as well as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were used to characterize the exhaustive reactive material and identify newly formed mineral phases.

Keywords

Cr(VI) removal; permeable reactive barriers; sulphur; hydrogen sulphide

1

Wiley-VCH

Η διατριβή μεαριθμούς:

❖ Συνολική διάρκεια πειραμάτων (καθαρός χρόνος σε ημέρες):	765
❖ Συνολικός όγκος συνθετικών διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν (L):	3339
❖ Συνολικός αριθμός αναλύσεων ιόντων που πραγματοποιήθηκαν:	1817
❖ Συνολικός αριθμός μετρήσεων pH-Eh-EC που πραγματοποιήθηκαν:	681
❖ Διαφορετικά συστήματα στηλών που χρησιμοποιήθηκαν:	26
❖ Συνολικός αριθμός στηλών που χρησιμοποιήθηκαν:	40

