



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ASRT ΣΤΑ ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΑ ΝΕΡΑ

ΠΕΡΟΥΛΑΚΗ ΕΛΠΙΔΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ
ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ
ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2004

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Νικολαΐδη για την εξαιρετική συνεργασία, τη συνεχή καθοδήγηση και ενθάρρυνση, καθώς και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου για την παραχώρηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Ευάγγελο Γιδαράκο και κ. Νικόλαο Καλλίθρακα για τη διάθεση του πολύτιμου χρόνου τους στη διόρθωση της παρούσης εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, επίσης, ιδιαίτερα την Κωνσταντίνα Τυροβολά για την πραγματικά πολύτιμη και συνεχή βοήθειά της στην πραγματοποίηση του εργαστηριακού τμήματος της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την υποστήριξή τους και την κατανόηση που έδειξαν απέναντί μου όλο αυτό το χρονικό διάστημα που χρειάστηκε για να πραγματοποιηθεί η διπλωματική μου.

Περίληψη

Το αρσενικό είναι ένα τοξικό μεταλλοειδές στοιχείο που έχει αρνητικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην ανθρώπινη υγεία.

Στην Ελλάδα, έχει παρατηρηθεί παρουσία αρσενικού σε υπόγεια νερά, τα οποία προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, θα μελετηθεί η απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό μέσω της τεχνολογίας AsRT, η οποία βασίζεται στη χρήση ρινισμάτων σιδήρου και άμμου.

Συγκεκριμένα, επιλέγεται ως περιοχή μελέτης ο οικισμός της Τρίγλιας (Δυτική Χαλκιδική), που παρουσιάζει προβλήματα από την παρουσία αρσενικού στα υπόγεια νερά, το οποίο προέρχεται από τα γεωθερμικά πεδία της περιοχής (βουνά Κατσίκας).

Πραγματοποιούνται στο εργαστήριο πειράματα με σκοπό να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα και τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας AsRT για την απομάκρυνση του αρσενικού από το πόσιμο νερό της περιοχής, καθώς και να μελετηθούν ορισμένες παράμετροι που ενδεχόμενα την επηρεάζουν. Για το λόγο αυτό:

- Στο εργαστήριο στήθηκε μια πιλοτική μονάδα της AsRT τεχνολογίας.
- Πραγματοποιήθηκαν πειράματα τύπου batch, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της άμμου της στήλης στην απομάκρυνση του αρσενικού.
- Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εξέταση της επίδρασης κάποιων ιόντων στην απομάκρυνση του αρσενικού (PO_4^{3-} , NO_3^-).
- Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εκτίμηση του σχηματισμού προϊόντων από την αναγωγή των NO_3^- (NO_2^- , NH_3).

Στο τελευταίο τμήμα της εργασίας πραγματοποιείται μια προσεγγιστική τεχνικοοικονομική ανάλυση της AsRT τεχνολογίας για μια πόλη 6.000 κατοίκων (ισοδύναμος πληθυσμός με την περιοχή της Τρίγλιας), καθώς και σύγκριση των αποτελεσμάτων της παραπάνω ανάλυσης με οικονομικά στοιχεία που έχουν βρεθεί για άλλες τεχνολογίες απομάκρυνσης αρσενικού από το πόσιμο νερό.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή.....	σελ.1
Κεφάλαιο 1-Το πρόβλημα του αρσενικού στον κόσμο.....	σελ.2
1.1-Εισαγωγή.....	σελ.2
1.2-Περιγραφή του προβλήματος.....	σελ.4
Κεφάλαιο 2-Χημεία του αρσενικού.....	σελ.7
2.1-Φυσικές και χημικές ιδιότητες του αρσενικού.....	σελ.7
2.2-Μορφές του αρσενικού στο περιβάλλον.....	σελ.7
2.3-Φυσικές πηγές αρσενικού.....	σελ.8
2.4-Ανθρωπογενείς πηγές αρσενικού.....	σελ.12
2.5-Κατανομή των ειδών του αρσενικού στα υδάτινα σώματα.....	σελ.13
2.6-Κινητικότητα του αρσενικού στα υπόγεια νερά.....	σελ.15
2.7-Παράγοντες που επηρεάζουν τη μορφή, τύχη & μεταφορά του As.....	σελ.16
2.8-Απελευθέρωση και μεταφορά αρσενικού.....	σελ.18
2.9-Στρατηγική για τον εντοπισμό προβλημάτων As.....	σελ.22
Κεφάλαιο 3-Το πρόβλημα του αρσενικού στον ελλαδικό χώρο.....	σελ.24
3.1-Εισαγωγή.....	σελ.24
3.2-Γεωθερμική δραστηριότητα στην Ελλάδα.....	σελ.24
3.3-Κεντρική Μακεδονία.....	σελ.24
Κεφάλαιο 4-Ανθρώπινη έκθεση.....	σελ.30
4.1-Εισαγωγή.....	σελ.30
4.2-Πηγές ανθρώπινης έκθεσης.....	σελ.30
4.3-Βιοδείκτες έκθεσης σε αρσενικό.....	σελ.32
4.4-Επιπτώσεις στην υγεία.....	σελ.32
4.5-Οδηγίες και όρια για την ποιότητα του πόσιμου νερού σχετικά με το As.....	σελ.38
Κεφάλαιο 5-Τεχνολογία AsRT.....	σελ.40
5.1-Εισαγωγή.....	σελ.40
5.2-Περιγραφή της τεχνολογίας.....	σελ.40
5.3-Μοντελοποίηση της απομάκρυνσης του αρσενικού.....	σελ.41
5.4-Πειραματικές μελέτες της AsRT τεχνολογίας.....	σελ.42
5.5-In-situ και ex-situ εφαρμογή.....	σελ.47
5.6-Πιλοτική εφαρμογή της AsRT τεχνολογίας στην Τρίγλια.....	σελ.49
Κεφάλαιο 6-Φίλτρο άμμου αργής παροχής.....	σελ.52
6.1-Εισαγωγή.....	σελ.52
6.2-Σίδηρος.....	σελ.52
6.3-Φιλτράρισμα με άμμο.....	σελ.53
Κεφάλαιο 7-Άζωτο και φώσφορος.....	σελ.57
7.1-Εισαγωγή.....	σελ.57
7.2-Άζωτο-φώσφορος και απομάκρυνση αρσενικού.....	σελ.57
7.3-Άζωτο.....	σελ.58
7.4-Κύκλος φωσφόρου.....	σελ.61

Κεφάλαιο 8-Εναλλακτικές λύσεις για την απομάκρυνση του Asσελ.62	
8.1-Εισαγωγή.....σελ.62	
8.2-Αντικατάσταση της ρυπασμένης πηγής.....σελ.62	
8.3-Απομάκρυνση του αρσενικού.....σελ.64	
 Κεφάλαιο 9-Διαχείριση και τελική απόρριψη των αποβλήτωνσελ.92	
9.1-Παραγόμενα απόβλητα.....σελ.92	
9.2-Διαχείριση των υπολειμμάτων των διεργασιών.....σελ.93	
9.3-Τελική Διάθεση.....σελ.94	
 Κεφάλαιο 10-Κόστη για τεχνολογίες απομάκρυνσης του Asσελ.98	
10.1-Εισαγωγή.....σελ.98	
10.2-Μοντελοποίηση του κόστους.....σελ.99	
10.3-Τροποποιημένο αρχικό κεφάλαιο.....σελ.100	
10.4-Προκαταρκτικές διεργασίες οξείδωσης.....σελ.102	
10.5-Διεργασίες καθίζησης.....σελ.102	
10.6-Διεργασίες προσρόφησης.....σελ.103	
10.7-Διεργασίες ιοντοανταλλαγής.....σελ.105	
10.8-Διήθηση με πράσινη άμμο.....σελ.106	
 Κεφάλαιο 11-Εργαστηριακές αναλύσειςσελ.107	
11.1-Σκοπός των εργαστηριακών αναλύσεων.....σελ.107	
11.2-Υλικά.....σελ.107	
11.3-Αντιδραστήρια.....σελ.110	
11.4-Προετοιμασία της πιλοτικής μονάδας.....σελ.114	
11.5-Εκτέλεση πειραμάτων.....σελ.117	
11.6-Αναλυτικές μέθοδοι.....σελ.119	
11.7-Πειραματικά αποτελέσματα.....σελ.124	
 Κεφάλαιο 12-Τεχνικοοικονομική ανάλυση της AsRT τεχνολογίαςσελ.136	
12.1-Εισαγωγή.....σελ.136	
12.2-Σχεδιασμός μονάδας επεξεργασίας νερού με την AsRT/SSF.....σελ.136	
12.3-Λειτουργία και συντήρηση μονάδας AsRT/SSF.....σελ.141	
12.4-Οικονομική ανάλυση AsRT/SSF τεχνολογίας.....σελ.141	
12.5-Οικονομική ανάλυση άλλων τεχνολογιών.....σελ.144	
12.6-Συμπεράσματα.....σελ.146	
 Συμπεράσματασελ.148	
 Βιβλιογραφία-Αναφορέςσελ.150	
 Παράρτημα-I	
 Παράρτημα-II	

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αρσενικό είναι ένα τοξικό μεταλλοειδές στοιχείο που προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Έχει συνδεθεί με πολλές ασθένειες, όπως ο καρκίνος και οι αγγειακές παθήσεις, ενώ οξεία δηλητηρίαση με αρσενικό μπορεί να προκαλέσει άμεσο θάνατο. Οι επιπτώσεις του αρσενικού στον ανθρώπινο οργανισμό εξαρτώνται τόσο από τη συγκέντρωσή του, όσο και από το χρόνο έκθεσης. Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (Π.Ο.Υ.), για την προστασία της δημόσιας υγείας, έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπόμενο όριο του αρσενικού στο νερό τα 10μg/L. Το όριο αυτό έχει υιοθετηθεί από έναν μεγάλο αριθμό χωρών στον κόσμο και έχει ενσωματωθεί και στην ευρωπαϊκή νομοθεσία με την Οδηγία 98/83/EC.

Το αρσενικό προέρχεται τόσο από φυσικές, όσο και από ανθρωπογενείς πηγές και για αυτό η έκταση του προβλήματος, παγκόσμια, είναι πολύ μεγάλη. Οι φυσικές πηγές του αρσενικού περιλαμβάνουν πετρώματα, εδάφη και ιζήματα, γεωθερμικά πεδία, ηφαιστειακή δραστηριότητα, καθώς και πυρκαγιές δασών. Οι ανθρωπογενείς πηγές του αρσενικού περιλαμβάνουν: βιομηχανική επεξεργασία μετάλλων, διύλιση του πετρελαίου, παρασκευή φαρμάκων, παρασκευή και χρήση παρασιτοκτόνων, καύση ορυκτών καυσίμων και τέλος αποτέφρωση απορριμμάτων.

Παρουσία αρσενικού έχει παρατηρηθεί σε έναν μεγάλο αριθμό χωρών στον κόσμο. Αυτές περιλαμβάνουν το Μπαγκλαντές, την Ταϊβάν, το Μεξικό, τις Η.Π.Α., την Ινδία (Δυτική Βεγγάλη), την Αργεντινή κ.α. Στην Ελλάδα, έχει αναφερθεί παρουσία αρσενικού σε υπόγεια νερά που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση.

Αρκετοί ερευνητές από όλο τον κόσμο έχουν αναπτύξει τεχνολογίες για την αντιμετώπιση του προβλήματος του αρσενικού. Μια από αυτές τις τεχνολογίες είναι η AsRT (Arsenic Removal Technology) του δρ. Νικολαΐδη Ν. του Πολυτεχνείου Κρήτης, η οποία περιλαμβάνει επεξεργασία του ρυπασμένου νερού, για την ακινητοποίηση των ανόργανων ειδών του αρσενικού, με τη χρήση στοιχειακού σιδήρου. Ένα υδατικό διάλυμα ανόργανου αρσενικού διοχετεύεται σε ρινίσματα στοιχειακού σιδήρου κάτω από αβιοτικές και αναερόβιες συνθήκες. Τα ανόργανα είδη του αρσενικού απομακρύνονται από το διάλυμα και σχηματίζονται συγκαταβυθιζόμενα ιζήματα αρσενικού-σιδήρου. Η τεχνολογία είναι σχετικά νέα, αλλά πιλοτικές εφαρμογές που έχουν πραγματοποιηθεί σε διάφορες περιοχές του κόσμου δείχνουν ότι είναι αρκετά ελπιδοφόρα.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας AsRT, στην απομάκρυνση του αρσενικού από γεωθερμικά υπόγεια νερά, ενώ παράλληλα μελετώνται οι παράγοντες που επιδρούν σε αυτήν. Επίσης, πραγματοποιείται οικονομική σύγκριση της τεχνολογίας AsRT με άλλες τεχνολογίες απομάκρυνσης του αρσενικού από το πόσιμο νερό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΟΝ ΚΟΣΜΟ**1.1 Εισαγωγή**

Η παγκόσμια έκταση του προβλήματος της ρύπανσης των νερών με αρσενικό παραμένει ακόμη άγνωστη. Ιστορικά αναφέρεται ότι προβλήματα υγείας με αρσενικό προερχόμενο από φυσικές πηγές καταγράφηκαν πρώτη φορά στην Ταϊβάν το 1968. Στη δεκαετία του εβδομήντα ανακαλύφθηκε πρόβλημα ρύπανσης στη Χιλή, ενώ στη δεκαετία του ογδόντα, αναφέρθηκαν προβλήματα στη Δυτική Βεγγάλη, στην Ινδία, στη Γκάνα, το Μεξικό καθώς και σε άλλες χώρες. Η μεγαλύτερη, όμως, περίπτωση ρύπανσης έως σήμερα απαντάται αδιαμφισβήτητα στο Μπαγκλαντές.

Μετά τη δεκαετία του 1990, οι προσπάθειες από μέρους κυβερνήσεων, οργανισμών και πανεπιστημιακών ιδρυμάτων για τον εντοπισμό ρυπασμένων με αρσενικό περιοχών έχουν αυξηθεί σημαντικά. Παρόλο που είναι αρκετά νωρίς να σκιαγραφηθεί επακριβώς η έκταση του προβλήματος παγκοσμίως, είναι δυνατόν να δοθεί μια εικόνα των αποτελεσμάτων των προκαταρκτικών ερευνών (Πίνακας 1.1). [1]

Πίνακας 1.1-Παρουσίαση των σημαντικότερων περιπτώσεων ρύπανσης από αρσενικό στον κόσμο-Πηγή [1]

Χώρα/ Περιοχή	Εκτεθειμένος πληθυσμός	Χωρικές πληροφορίες και φύση της ρύπανσης
Ταϊβάν <i>νοτιοδυτικές & ανατολικές παράκτιες ζώνες</i>	200.000	Αγροτικές περιοχές & κομποπόλεις εξαρτώμενες από νερό γεωτρήσεων, μέσης έως και υψηλής ρύπανσης που φτάνει τα 1.800μg/L.
Κίνα <i>Κεντρική Μογγολία Shaanxi, Xinjiang</i>	600.000 1.100.000	Διασκορπισμένα περιστατικά χαμηλών, μέσων και συχνά υψηλών συγκεντρώσεων σε πηγάδια. Ορισμένες περιοχές (π.χ., Baotou, K-M): μεγάλη συχνότητα εμφάνισης ρυπασμένων πηγαδιών με υψηλές συγκεντρώσεις.
Η.Π.Α. <i>> 50 μg/L (ιδ. στο δυτικό τμήμα) > 25 μg/L</i>	200.000 2.500.000	Η προέλευση του αρσενικού ποικίλει. Το As εμφανίζεται στο υπόγειο νερό και σε ορισμένα ποτάμια (California) που τροφοδοτούνται από γεωθερμικές πηγές. Στις δυτικές & ανατολικές πεδιάδες χαμηλές συγκεντρώσεις και διασκορπισμένη εμφάνιση.

Μεξικό <i>Languera Region: Torreon, Matamoros, Viesca, Fransisco, Madero, San Pedro, Tlahualilo, Gomez Palacio, Mapimi, Lerdo, Nazas & Ceballos</i>	400.000	Σε κλειστές λεκάνες απορροής με ασβεστολιθικούς σχηματισμούς, το As αρχικά εντοπίστηκε στην ανατολική άκρη του υδροφορέα, αλλά διασκορπίστηκε και σε άλλα σημεία του, λόγω της άντλησης του υπόγειου νερού. Χαμηλές με μέσες συγκεντρώσεις σε έναν μεγάλο αριθμό πηγαδιών στην προσβεβλημένη ζώνη.
Χιλή <i>Loa & Salado Regions (νότια Χιλή): Antofagasta, Colama, Chunquicamato, Sala de Atacama, Arica Province</i>	400.000	Η παρουσία As συνδέεται με τετραγενή ηφαιστειακή δραστηριότητα στις αραιοκατοικημένες και άνδρες κεντρικές Κορδιλιέρες Άνδεις.
Αργεντινή <i>Salta Pronince: Puna & Chaco, Salteno regions</i>	200.000	Πολλά ποτάμια και λίμνες ρυπασμένα από θερμές πηγές ή διαλυτοποίηση αλάτων. Πολλές κλειστές λεκάνες απορροής με εξατμιστικές λίμνες (<i>salares</i>).
Βολιβία <i>Southern Altiplano (Dept. Potosi)</i>	50.000	Σε ορισμένες περιοχές ρυπασμένα αβαθή πηγάδια. Χαμηλές έως και υψηλές συγκεντρώσεις που μπορούν να ξεπεράσουν τα 1.000μg/L σε νερά ποταμών (Χιλή: Roa River). Στις Β-Δ πεδιάδες της Αργεντινής και σε ιζηματογενή εδάφη.
Ελλάδα <i>Θεσσαλονίκη</i>	150.000	Σε συγκεκριμένους υδροφορείς. Γεωθερμική προέλευση. Χαμηλές έως και υψηλές συγκεντρώσεις.
Ουγγαρία	400.000	Παρουσία As κυρίως σε αρτεσιανά πηγάδια σε τυρφώδη & ιζηματογενή εδάφη. Χαμηλές έως και μέσες συγκεντρώσεις.
Γκάνα <i>Obuasi</i>	100.000	Ορισμένα αβαθή πηγάδια και ρεύματα περιέχουν χαμηλές με μέσες συγκεντρώσεις. Εξόρυξη χρυσού και πιθανώς οξείδωση αρσеноπυρίτη.
Ινδία <i>Δυτική Βεγγάλη (πιθανή παρουσία στις πεδιάδες</i>	Σε 8 περιοχές, από συνολικό πληθυσμό 40 εκατομμυρίων, τα 5 εκατομμύρια 'κατοικούν	Δυτική Βεγγάλη: από 17 διοικητικές περιφέρειες, 8 έχουν προσβεβλημένα πηγάδια σε

παρουσία στις πεδιάδες Bihar, Gangetic & Brahmaputra)	κοντά σε ρυπασμένα πηγάδια'	διάφορες ζώνες. Μέσα σε αυτές τις ζώνες τα μισά πηγάδια (μέσου βάθους) περιέχουν αρσενικό σε χαμηλά έως μέσα επίπεδα. Η προέλευση δεν έχει προσδιοριστεί επακριβώς, αλλά πιθανώς δεν οφείλεται σε οξείδωση του αρσενουπιρίτη.
Μπαγκλαντές στις περισσότερες περιοχές	80-90 εκατομμύρια ανθρώπων κατοικούν σε προσβεβλημένες περιοχές, εκ των οποίων τα 20-30 εκατομμύρια 'κατοικούν κοντά σε ρυπασμένα πηγάδια'	Χαμηλές έως υψηλές συγκεντρώσεις σε πηγάδια βάθους 5-150m. Σε ορισμένες περιοχές είναι ρυπασμένα το 80-100% των πηγαδιών, ενώ σε άλλες πολύ μικρότερο ποσοστό. Κατά μήκος των προσβεβλημένων περιοχών το 30-40% των πηγαδιών είναι ρυπασμένα (>50μg/L). Οι υδροφορείς χαρακτηρίζονται από αναγωγικά αλκαλικά περιβάλλοντα, με απομάκρυνση του As από τις θέσεις προσρόφησης της αργίλου από ανιόντα, όπως τα φωσφορικά.
Βιετνάμ δέλτα του Κόκκινου ποταμού, Hanoi	Επιβεβαιωμένη παρουσία αρσενικού σε ορισμένα πηγάδια. Αριθμός εκτεθειμένου πληθυσμού άγνωστος.	Προκαταρκτικές εξετάσεις στις διοικητικές περιφέρειες της Hanoi και του Κόκκινου Ποταμού, έχουν εντοπίσει ένα σημαντικό πρόβλημα παρουσίας αρσενικού σε αβαθή πηγάδια για την παραγωγή πόσιμου νερού. Ο εκτιμώμενος αριθμός των πηγαδιών σε αυτές τις περιοχές ανέρχεται σε 150.000.

Υποσημειώσεις 1. Χαμηλή/ μέση/ υψηλή συγκέντρωση: 10-50/ 50-250/ > 250 μg/L αντίστοιχα
2. Εκτεθειμένος πληθυσμός: άτομα που κατοικούν σε άμεση γειτνίαση και/ ή καταναλώνουν πόσιμο νερό με 50 μg/L.

1.2 Περιγραφή του προβλήματος

Προβλήματα από την παρουσία αρσενικού σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 10 μg/L έχουν εντοπιστεί σε έναν αριθμό μεγάλων υδροφορέων σε διάφορα μέρη του κόσμου. Αξιοσημείωτες περιπτώσεις αφορούν περιοχές της Αργεντινής, του Μπαγκλαντές, της Χιλής, της Κίνας της Ουγγαρίας, της Ινδίας (Δυτική Βεγγάλη), του Μεξικού, της Ρουμανίας, της Ταϊβάν, του Βιετνάμ και των Η.Π.Α. Αυτές περιλαμβάνουν φυσικές πηγές, καθώς και πηγές που σχετίζονται με εξορυκτικές

δραστηριότητες. Πρόσφατες μελέτες για την ποιότητα του υπόγειου νερού σε άλλες περιοχές, όπως για παράδειγμα σε τμήματα του Νεπάλ και τη Μυανμάρ έχουν φανερώσει συγκεντρώσεις αρσενικού που υπερβαίνουν τα 50 $\mu\text{g/L}$ σε ορισμένες πηγές, παρόλο που η τεκμηρίωση της ύπαρξης προσβεβλημένων υδροφορέων είναι προς το παρόν περιορισμένη. Αρσενικό που σχετίζεται με γεωθερμικά νερά έχει, επίσης, καταγραφεί σε ορισμένα μέρη του κόσμου, συμπεριλαμβανομένων των θερμών πηγών σε περιοχές της Αργεντινής, της Ιαπωνίας, της Νέας Ζηλανδίας, της Χιλής, της Καμτσάτκα, της Ισλανδίας, της Γαλλίας, της Ελλάδας και των Η.Π.Α.

Τοπικά προβλήματα παρουσίας αρσενικού σε υπόγεια νερά καταγράφονται από έναν ολοένα αυξανόμενο αριθμό χωρών και είναι πιθανόν να ανακαλυφθούν αρκετές νέες περιπτώσεις. Μέχρι πρόσφατα, το αρσενικό δε συμπεριλαμβανόταν στη λίστα με τα στοιχεία που μετρώνται σε εργαστηριακές αναλύσεις ρουτίνας για την ποιότητα του νερού, επομένως, αρκετές πηγές νερού με υψηλά επίπεδα αρσενικού έχουν παραβλεφθεί. Η αναθεώρηση των κανονισμών και των οδηγιών για το πόσιμο νερό έχει οδηγήσει στην επανεξέταση της υφιστάμενης κατάστασης σε πολλές χώρες. Η πρόσφατη ανακάλυψη της μεγάλης κλίμακας ρύπανσης με αρσενικό στο Μπαγκλαντές, έχει τονίσει την ανάγκη για μια ταχεία εκτίμηση της παγκόσμιας κατάστασης στους αλλουβιακούς υδροφορείς. Όπως περιγράφηκε παραπάνω, προβλήματα αρσενικού εμφανίζονται και σε ορισμένες περιοχές, όπου πραγματοποιούνται δραστηριότητες εξόρυξης μετάλλων. Σε αυτές τις περιοχές, τα προβλήματα του αρσενικού μπορεί να είναι πολύ σοβαρά με συγκεντρώσεις στα προσβαλλόμενα νερά που φτάνουν τα μερικά mg/L . Παρόλα αυτά, σε αντίθεση με την παρουσία αρσενικού σε μεγάλους υδροφορείς, τα προβλήματα σε τέτοιες περιοχές είναι τοπικά. Προβλήματα αρσενικού σε νερά που συνδέονται με εξορυκτικές δραστηριότητες έχουν εντοπιστεί σε πολλά μέρη του κόσμου, συμπεριλαμβανομένων της Γκάνα, της Ελλάδας, της Ταϊλάνδης και των Η.Π.Α.

Παρόλο που υπόγεια νερά πλούσια σε αρσενικό δεν είναι ένα σπάνιο φαινόμενο, δεν αποτελούν σε καμία περίπτωση τυπικές περιπτώσεις υδροφορέων και εμφανίζονται μόνο σε ειδικές συνθήκες. Αυτές συνδέονται τόσο με το γεωχημικό περιβάλλον όσο και με την παρελθούσα και τωρινή υδρογεωλογία. Παραδόξως, υπόγεια νερά πλούσια σε αρσενικό δε συνδέονται απαραίτητως με περιοχές υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού στα πετρώματα της πηγής. Χαρακτηριστικά προβλήματα αρσενικού σε υπόγεια νερά εμφανίζονται τόσο σε αναγωγικές όσο και σε οξειδωτικές συνθήκες, επίσης εξίσου σε υγρά/ εύκρατα και ξηρά κλίματα. [2]

Χάρτης 1.1-Περιοχές με πρόβλημα παρουσίας As στα υδάτινα σώματα που οφείλεται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές-Πηγή [2]



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ

2.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Αρσενικού

Το αρσενικό (As) είναι ένα ψαθυρό κρυσταλλικό στερεό χρώματος ασημο-γκρι, το οποίο συναντάται επίσης σε μαύρους ή κίτρινους άμορφους σχηματισμούς. Το αρσενικό εμφανίζεται στην 15^η ομάδα του περιοδικού πίνακα στην πρώτη μεγάλη περίοδο με μια υποστοιβάδα πριν την κύρια στοιβάδα σθένους. Στην αέρια φάση, το αρσενικό εμφανίζεται ως τετραμερές μόριο (As₄). Σε υψηλή οξειδωτική κατάσταση, το αρσενικό παρουσιάζει ομοιοπολικές τάσεις, ενώ σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση ιοντικές τάσεις.

Οι καταστάσεις σθένους του αρσενικού είναι: -3, 0, +1, +3 και +5. Το στοιχειακό αρσενικό (σθένους 0) εμφανίζεται σπάνια σε κανονικές συνθήκες. Οι μορφές +3 και +5 εντοπίζονται σε μια ποικιλία ορυκτών και σε φυσικά νερά. Η κατάσταση σθένους επηρεάζει την τοξικότητα των ενώσεων του αρσενικού. Η αρσίνη (AsH₃) (-3) είναι η τοξικότερη μορφή αρσενικού. [3]

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αρσενικού συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 2.1- Φυσικές & Χημικές Ιδιότητες του Αρσενικού-Πηγή/[3]

Αριθμός CAS	7440-38-2
Ατομικός Αριθμός	33
Ατομικό Βάρος	74,92
Σημείο τήξεως (σε 28 atm)	817° C
Σημείο Βρασμού	613° C
Κρίσιμη Θερμοκρασία	1400° C
Θερμότητα Εξατίσεως	11,2 kcal/g-atom
Κρίσιμη Πίεση	22,3 MPa
Πυκνότητα (στους 14° C)	5,727 g/ cm ³
Σταθερότερο Ισότοπο	⁷⁵ As
Ομοιοπολική Ακτίνα	1,19 angstroms
Ατομική Ακτίνα	1,39 angstroms
Ιοντική Ακτίνα	2,22 angstroms
Πίεση Ατμών	1 mm (375° C) 10 mm (437° C) 100 mm (518° C)

2.2 Μορφές του Αρσενικού στο περιβάλλον

Οι μορφές του αρσενικού στο περιβάλλον, σε υδάτινα και χερσαία συστήματα, διαχωρίζονται σε οργανικές και ανόργανες. Γενικά, εάν υπάρχει άνθρακας στην ένωση, εκείνη θεωρείται ως οργανική μορφή αρσενικού.

2.2.1 Ανόργανο Αρσενικό

Το ανόργανο αρσενικό, με οξειδωτικές καταστάσεις +5 (αρσενικικό) και +3 (αρσενικώδες), είναι περισσότερο υδρόφιλο, από ότι το οργανικό. Το κυρίαρχο αρσενικό είδος εξαρτάται από το pH καθώς και από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Σε γενικές γραμμές, η μορφή As(V) επικρατεί υπό οξειδωτικές συνθήκες, ενώ η As(III) μορφή υπό αναγωγικές συνθήκες. Παραδείγματα ανόργανων ενώσεων αρσενικού που απαντώνται στο περιβάλλον περιλαμβάνουν θειούχες ενώσεις (As_2S_3 , AsS , HAsS_2 , HAsS^{3-}) καθώς και οξείδια (π.χ., AsO_3 , AsO_5 , $\text{R}_n\text{AsO}(\text{OH})_{3-n}$ ($n=1,2$)). Μικροβιακοί παράγοντες μπορούν, επίσης, να επηρεάσουν την οξειδωτική κατάσταση του αρσενικού στο νερό και μπορούν να μεσολαβήσουν μέσω της μεθυλίωσης του ανόργανου αρσενικού στο σχηματισμό οργανικών ενώσεων αρσενικού. Οι μικροοργανισμοί μπορούν να οξειδώσουν το αρσενικώδες σε αρσενικό, να ανάγουν το αρσενικό σε αρσενικώδες, ή να ανάγουν το αρσενικό σε αρσίνη. Η βακτηριακή δράση οξειδώνει, επίσης, ορυκτά (π.χ., As_2S_3 , FeAsS , Cu_3AsS_4), απελευθερώνοντας αρσενικό. Κάτω από αερόβιες συνθήκες, τα συνήθη υδρόβια βακτήρια *Pseudomonas fluorescens* ανάγουν το αρσενικό σε αρσενικώδες. [3]

2.2.2 Οργανικό Αρσενικό

Τα οργανικά είδη του αρσενικού, όπως το monomethylarsonic acid (MMAA), dimethylarsinic acid (DMAA) και trimethylarsine acid (TMAO) σχετίζονται γενικότερα με χερσαία περιβάλλοντα, εντούτοις, κάποια από αυτά απαντώνται και στα νερά. Το οργανικό αρσενικό παράγεται φυσικά στο περιβάλλον στο φυσικό αέριο (αιθυλο-μεθυλο-αρσίνες), σε πετρέλαιο αργίλο-σχιστολιθικής προέλευσης, στο νερό λόγω του μεταβολισμού του ανόργανου αρσενικού από τους μικροοργανισμούς και στο ανθρώπινο σώμα, ως αποτέλεσμα της ενζυματικής δραστηριότητας στο ήπαρ. Το οργανικό αρσενικό εντοπίζεται σε επιφανειακά νερά πιο συχνά από ότι σε υπόγεια νερά. [3]

2.3 Φυσικές Πηγές Αρσενικού

Το αρσενικό συναντάται στο περιβάλλον σε πετρώματα, στο έδαφος, στο νερό και στην ατμόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού σε μια σειρά περιβαλλοντικών μέσων φαίνεται στον Πίνακα-2.2 που ακολουθεί:

Πίνακας 2.2-Συγκέντρωση Αρσενικού σε Περιβαλλοντικά Μέσα-Πηγή [3]

Περιβαλλοντικά Μέσα	Εύρος Συγκέντρωσης Αρσενικού	Μονάδες
Ατμόσφαιρα	1,5-53	ng/ m ³
Βροχή από μη ρυπασμένη ατμόσφαιρα στον ωκεανό	0,019	μg/ L
Βροχή από ατμόσφαιρα σε χερσαία περιοχή	0,46	μg/ L
Ποτάμια	0,20-264	μg/ L
Λίμνες	0,38-1000	μg/ L
Υπόγεια Νερά	< 1,0 - > 1000	μg/ L
Θαλάσσια Νερά	0,15-6,0	μg/ L
Έδαφος	0,1-1000	mg/ L
Ίζημα ποταμού/ χειμάρρου	5,0-4000	mg/ L
Ίζημα λίμνης	2,0-300	mg/ kg
Πυριγενή πετρώματα	0,3-113	mg/ kg
Μεταμορφωσιγενή πετρώματα	0,0-143	mg/ kg
Προσχωσιγενή πετρώματα	0,1-490	mg/ kg
Πράσινα φύκη	0,5-5,0	mg/ kg
Καφέ φύκη	30	mg/ kg

Οι μεγαλύτερες ποσότητες αρσενικού στο περιβάλλον βρίσκονται σε πετρώματα και εδάφη. Εξαιτίας της παρουσίας φυσικών συγκεντρώσεων αρσενικού σε πετρώματα, εδάφη και ιζήματα, αυτές οι πηγές αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικούς παράγοντες στον καθορισμό των επιπέδων του αρσενικού στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. [3]

2.3.1 Γεωθερμικά Νερά

2.3.1.1 Γεωθερμικά πεδία - Γενικά

Η γεωθερμική κλίση εκφράζει την αύξηση της θερμοκρασίας με το βάθος, στο φλοιό της γης. Γεωθερμικά ενεργές περιοχές εμφανίζονται εκεί όπου μια ασυνήθιστα υψηλή γεωθερμική κλίση επιτρέπει σε θερμό νερό ή ατμό να αναδυθούν στην επιφάνεια της γης. Η θερμοκρασία των γεωθερμικών ρευστών μπορεί να είναι αυξημένη κατά λίγους ή εκατοντάδες βαθμούς σε σχέση με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Οι θερμές πηγές συνδέονται με ηφαιστειογενή ή μαγματική δραστηριότητα, μεταμορφωσιγένεια, τεκτονικά ρήγματα και ραδιενέργεια.

Η χημική σύνθεση των γεωθερμικών ρευστών, εξαρτάται από τη θερμοκρασία τους, καθώς και από τη γεωλογία της περιοχής. Ως διαλύτης, το θερμό νερό χαρακτηρίζεται

από μια υψηλή διηλεκτρική σταθερά, η οποία του επιτρέπει να διαλύει ιονικά κρυσταλλικά ορυκτά, σχηματίζοντας νέα ένυδρα ορυκτά.

Καθώς τα γεωθερμικά ρευστά ανέρχονται μέσα στο φλοιό της γης, η μείωση της πίεσης επιτρέπει στο ρευστό να διαχωριστεί σε δυο φάσεις (ατμός και νερό). Αυτή η διεργασία πραγματοποιείται συνήθως σε μικρά βάθη, αλλά μπορεί να λάβει χώρα οπουδήποτε υπάρξει μια ξαφνική μείωση στην πίεση, λόγω π.χ. κάποιας σχισμής στα γεωλογικά πετρώματα. Τα επιφανειακά χαρακτηριστικά σε περιοχές με γεωθερμική δραστηριότητα μπορούν να διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες, βασιζόμενα στη σχέση με τα ανερχόμενα γεωθερμικά ρευστά: (α) θερμές πηγές, οι οποίες περιέχουν μεγάλες ποσότητες χλωρίου και πυριτίου και ουδέτερο pH, οι οποίες αντιπροσωπεύουν άμεση απόρριψη θερμού νερού και (β) σχισμές ατμού και σχηματισμοί, όπως όξινες και πλούσιες σε θείο πηγές, οι οποίοι σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση της αέριας φάσης (ατμοί) με νερά ρηχών υδροφορέων, που οδηγεί σε καθίζηση και εξάχνωση του στοιχειακού θείου και συνεπακόλουθη μικροβιακή οξείδωσή του σε θειικό οξύ. [4]

2.3.1.2 Η παρουσία του αρσενικού στα γεωθερμικά ρευστά

Η παρουσία του αρσενικού στα γεωθερμικά ρευστά είναι γνωστή από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα. Ίχνη αρσενικού εντοπίστηκαν για πρώτη φορά σε όξινα νερά στον κρατήρα του ηφαιστείου *Popocatepetl* στο Μεξικό το 1863. Έκτοτε, έχει παρατηρηθεί παρουσία αρσενικού και σε άλλα γεωθερμικά πεδία ανά τον κόσμο, π.χ., Η.Π.Α., Νέα Ζηλανδία, Φιλιππίνες, Ιαπωνία, Ρωσία, Ιταλία, Ισλανδία, Χαβάη, Χιλή και Σιβηρία. Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στα γεωθερμικά ρευστά είναι συνήθως τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες, από εκείνες των μη ρυπασμένων υπόγειων και επιφανειακών νερών και μπορούν να κυμαίνονται από <0,1 mg/kg έως και > 20 mg/kg. [4]

Η ρύπανση των φυσικών συστημάτων απορροής με αρσενικό αποτελεί μια από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις της γεωθερμικής δραστηριότητας. Σε περιοχές κοντά σε γεωθερμικά πεδία εμφανίζεται ρύπανση του εδάφους, η οποία ως επίπτωση τοπικής κλίμακας, θεωρείται, γενικά, ανεκτή. Όμως, η επιφανειακή και υπόγεια ροή του νερού έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά του αρσενικού αρκετά μακριά από τα όρια της γεωθερμικής δραστηριότητας και τη ρύπανση υπόγειων και επιφανειακών υδάτινων αποδεκτών. [4]

2.3.2 Φλοιός της Γης

Το αρσενικό είναι το 20^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης. Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στο φλοιό της γης ποικίλουν, αλλά οι μέσες συγκεντρώσεις του αναφέρονται γενικά στην περιοχή από 1,5-5 mg/ kg. Το αρσενικό αποτελεί βασικό συστατικό πολλών ορυκτών σε πυριγενή και προσχλωσιγενή πετρώματα. Ανάμεσα σε

όλους τους τύπους πυριγενών πετρωμάτων, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στο βασάλτη. Τα προσχωσιγενή πετρώματα (ιδιαίτερα τα μεταλλεύματα σιδήρου και μαγγανίου) συχνά περιέχουν υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις αρσενικού από ότι τα πυριγενή. Κάποια από τα σημαντικότερα ορυκτά που περιέχουν αρσενικό είναι ο αρσеноπυρίτης (FeAsS), ο χλοανθίτης (NiAs_2) και ο εναργίτης ($3\text{Cu}_2\text{SAs}_2\text{S}_5$). [3]

2.3.3 Εδάφη και Ιζήματα

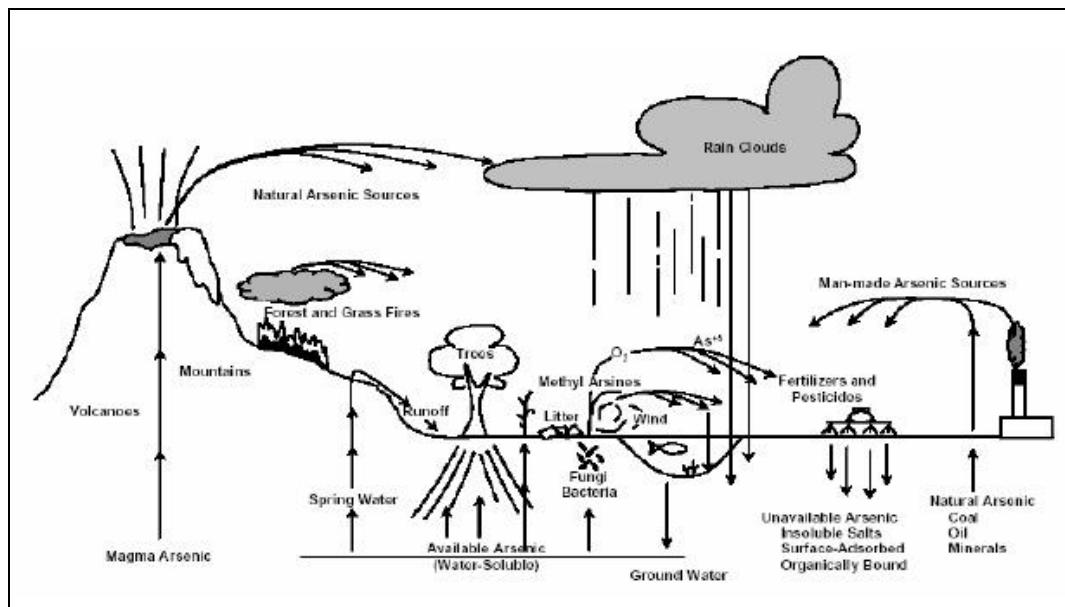
Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στα εδάφη εξαρτώνται από τα μητρικά υλικά από τα οποία προέρχονται, αλλά μπορούν να εμπλουτιστούν και από άλλες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των ανθρωπίνων. Οι τυπικές φυσικές συγκεντρώσεις ποικίλουν από 0,1-40 mg/ kg, με μια μέση συγκέντρωση 5-6 mg/ kg. Το αρσενικό βρίσκεται στο έδαφος σε ανόργανη κατάσταση ενωμένο με κατιόντα, αλλά και δεσμευμένο σε οργανικό υλικό. Το αρσενικό μπορεί να μεταφερθεί στα επιφανειακά και υπόγεια νερά μέσω της διάβρωσης και της διαλυτοποίησης. Τα φυτά μπορούν επίσης να προσλαμβάνουν αρσενικό. Επειδή το αρσενικό μπορεί να σταθεροποιηθεί σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις στο έδαφος, το έδαφος αποτελεί μια δεξαμενή για το αρσενικό.

Το αρσενικό στα εδάφη και στα ιζήματα μπορεί να υποστεί μικροβιακή διάσπαση ή μετατροπή. Στα εδάφη, το αρσενικό με τη μορφή αρσενικών, αρσενικών, MMAA ή DMAA μπορεί να βιομετατραπεί σε αρσινικά αέρια. Στα ιζήματα, η βιολογικώς πραγματοποιούμενη μεθυλίωση των αρσενικών αυξάνει τη διαλυτότητα του αρσενικού και μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των συγκεντρώσεων του αρσενικού στα νερά. Αντίστροφα, η βιολογικώς πραγματοποιούμενη απομεθυλίωση των DMAA και MMAA μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό αρσενικών, τα οποία προσροφώνται ισχυρά από τα ιζήματα. [3]

2.3.4 Άλλες Πηγές

Σποραδικές, φυσικές εκπομπές αρσενικού που συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα και πυρκαγιές δασών αναγνωρίζονται επίσης ως σημαντικές. Πράγματι, η ηφαιστειακή δραστηριότητα εμφανίζεται να είναι η μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπών αρσενικού στο περιβάλλον. Οι σχετικές συνεισφορές των ηφαιστειακών, των υπόλοιπων φυσικών καθώς και των ανθρωπογενών πηγών στην ατμόσφαιρα δεν έχουν καθοριστεί επακριβώς ακόμη. [3]

Σχήμα 2.1-Βιογεωχημικός κύκλος του As-Πηγή [3]



2.4 Ανθρωπογενείς Πηγές Αρσενικού

Το αρσενικό απελευθερώνεται από ανθρωπογενείς πηγές σε χερσαία και υδατικά οικοσυστήματα καθώς και στην ατμόσφαιρα. Η ανθρωπογενής επίδραση στα επίπεδα του αρσενικού στο περιβάλλον εξαρτάται από το μέγεθος της ανθρώπινης δραστηριότητας, την απόσταση της ρύπανσης από την πηγή και τη διασπορά και τύχη του αρσενικού που απελευθερώνεται.

Το αρσενικό μπορεί να ανακτηθεί από δύο από τα μεταλλεύματά του (arsenopyrite & lollingite) με τήξη παρουσία αέρα στους 650-700° C, ή από το τριοξείδιο του αρσενικού (As_2O_3), το οποίο συλλέγεται από τη σκόνη των καπναγωγών κατά την εξόρυξη του μολύβδου και του χαλκού. [3]

Το αρσενικό χρησιμοποιείται κυρίως για γεωργικά χημικά (80%), στην παραγωγή ύαλου και κεραμικών και το υπόλοιπο 10% για διάφορες χημικές ενώσεις. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι η καύση του κάρβουνου και πετρελαίου, η χρήση γεωργικών φαρμάκων κ.α.

Οι γεωργικές χημικές ενώσεις του αρσενικού είναι ανόργανες και οργανικές και απορροφούνται από το έδαφος ή μεταφέρονται στα ποτάμια, στις λίμνες και στη θάλασσα με τη βοήθεια της βροχής. [5]

Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού εμφανίζονται, επίσης, κοντά σε σύγχρονες ή παλαιότερες μεταλλευτικές δραστηριότητες. Θειούχα πετρώματα εξορύσσονται συχνά για χρυσό, μολύβδο, ψευδάργυρο και χαλκό και το αρσενικό βρίσκεται συχνά σαν πρόσμιξη στα θειούχα μεταλλεύματα αυτών των ορυκτών. [3]

Στον Πίνακα-2.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται μια σύνοψη των χρήσεων του αρσενικού σε συγκεκριμένους οικονομικούς τομείς. Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένες από αυτές τις χρήσεις έχουν απαγορευθεί στις Η.Π.Α.

Πίνακας 2.3-Σύνοψη των Σύγχρονων & Παλαιότερων Χρήσεων του Αρσενικού-Πηγή [3]

Τομέας	Χρήσεις
Υλοτομία	Συντηρητικά ξυλείας
Γεωργία	Παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα, αποφυλλιστικά,
Κτηνοτροφία	Συμπληρώματα διατροφής, αντιβιοτικά
Ιατρική	Αντισυφιλιδικά φάρμακα, θεραπεία της τρυπανοσωμίας και της ασθένειας του ύπνου
Βιομηχανία	Υάλινα σκεύη, καταλύτες, πυροτεχνουργία, χρωστικές ουσίες και σαπούνια, κεραμικά, φαρμακευτικές ουσίες, κράματα, πλάκες μπαταριών, φωτοηλεκτρικά κύτταρα, εφαρμογές ημιαγωγών, δίοδοι εκπομπής φωτός σε ψηφιακά ρολόγια, παραγωγή χαρτιού

2.5 Κατανομή των ειδών του αρσενικού στα υδάτινα σώματα

2.5.1 Βρόχινο νερό

Στο βρόχινο νερό, οι οξειδωτικές καταστάσεις του αρσενικού διαφοροποιούνται ανάλογα με την πηγή. Είναι πιθανόν να κυριαρχεί το $\text{As(III)}_2\text{O}_3$ όταν προέρχεται από καύση του άνθρακα και ηφαιστειακές πηγές, παρόλο που οργανικά είδη μπορεί να προέρχονται από την εξάτμιση εδαφών, όπως η τύρφη, και αρσενικό μπορεί να προέρχεται από θαλάσσια αεροζόλ. Τα αναγόμενα είδη θα υποστούν οξείδωση από το ατμοσφαιρικό O_2 , ενώ αντιδράσεις με τα ατμοσφαιρικά SO_2 και O_3 είναι πιθανές. [2]

2.5.2 Θαλάσσιο νερό

Σε όξινα θαλάσσια νερά, το κυρίαρχο είδος του αρσενικού είναι τυπικά το As(V) , παρόλο που είναι πάντοτε παρούσα ορισμένη ποσότητα As(III) , η οποία αποκτά αυξημένες συγκεντρώσεις σε ανοξικά νερά κοντά στο βυθό. Η αναλογία των $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ κυμαίνεται συνήθως από 10-100 στην ανοιχτή θάλασσα. Το As(V) είναι παρόν, κυρίως, ως HAsO_4^{2-} και H_2AsO_4^- στις τυπικές τιμές του pH των θαλασσιών νερών (pH~8,2) και το As(III) κυρίως ως το ουδέτερο είδος H_3AsO_3 . [2]

2.5.3 Νερά σε εκβολές ποταμών

Η σχετική αναλογία των ειδών του αρσενικού είναι περισσότερο διαφοροποιημένη σε νερά που βρίσκονται σε εκβολές ποταμών, εξαιτίας της ποικιλίας στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, της αλατότητας καθώς και των χερσαίων εισροών. Παρόλα αυτά, το κυρίαρχο είδος παραμένει το As(V) . Οι Andrea & Andrea (1989) βρήκαν ότι η αναλογία $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ κυμαινόταν ανάμεσα σε 5-50 στις εκβολές του ποταμού Schelde του Βελγίου με τις χαμηλότερες τιμές να εντοπίζονται σε ανοξικές ζώνες, όπου υπήρχε επίδραση από την εισροή βιομηχανικών αποβλήτων. Αυξημένες,

επίσης, ποσότητες As(III) οφείλονται σε φορτία βιομηχανικών αποβλήτων ή αποβλήτων μεταλλείων. Εποχιακές ποιοτικές και ποσοτικές διαφοροποιήσεις αρσενικού έχουν, επίσης, καταγραφεί. Σε εποχιακά ανοξικά εκβολικά νερά, οι διαφοροποιήσεις στη σχετική αναλογία των As(III) και As(V) μπορεί να είναι μεγάλες. [2]

2.5.4 Λίμνες-Ποτάμια

Σε νερά λιμνών και ποταμών το As(V) είναι γενικά το κυρίαρχο είδος, παρόλο που σημαντικές ποιοτικές και ποσοτικές εποχιακές διαφοροποιήσεις έχουν εντοπιστεί. Οι συγκεντρώσεις και η σχετική αναλογία των As(III) και As(V) ποικίλει ανάλογα με τις αλλαγές στην πηγή των φορτίων εισόδου, τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και τη βιολογική δραστηριότητα. Η παρουσία As(III) μπορεί να διατηρηθεί σε όξινα νερά από τη βιολογική αναγωγή του As(V), ιδιαίτερα κατά τους θερινούς μήνες. Υψηλότερες συγκεντρώσεις As(III) έχουν βρεθεί σε περιοχές ποταμών πλησίον εισροών βιομηχανικών αποβλήτων, που περιέχουν κάποιες ποσότητες As(III) και σε νερά των οποίων ένα ποσοστό προέρχεται από γεωθερμικές πηγές.

Η αναλογία των As(III) και As(V) είναι ιδιαίτερα διαφοροποιημένη σε στρωματοποιημένες λίμνες, όπου οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες μπορεί να μεταβάλλονται με το βάθος ή εποχιακά μέσα στο χρόνο. Η αναλογία των ειδών του As μπορεί να ποικίλει και ανάλογα με τη διαθεσιμότητα οξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου.

Οι οργανικές μορφές του αρσενικού απαντώνται συνήθως σε μικρές ποσότητες στα επιφανειακά νερά. Παρόλα αυτά, η ποσότητα των οργανικών ειδών του αρσενικού μπορεί να αυξηθεί ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων μεθυλίωσης που καταλύονται από τη μικροβιακή δραστηριότητα. Τα κυρίαρχα οργανικά είδη που απαντώνται είναι το $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})$ (DMAA) και το $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ (MMAA), όπου το αρσενικό είναι παρόν και στις δύο περιπτώσεις με την πεντασθενή μορφή του. Οι ποσότητες των δύο αυτών ειδών αυξάνουν συνήθως το καλοκαίρι, εξαιτίας της αυξημένης μικροβιακής δραστηριότητας. Τα οργανικά είδη μπορεί, επίσης να είναι επικρατέστερα κοντά στη διεπιφάνεια ιζήματος-νερού. [2]

2.5.5 Υπόγεια νερά

Στα υπόγεια νερά η αναλογία των As(III) και As(V) μπορεί να ποικίλει σε μεγάλο βαθμό, ως αποτέλεσμα των διαφοροποιήσεων στην αφθονία οξειδοαναγωγικά ενεργών στερεών, ιδιαίτερα οργανικού άνθρακα, στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών και στο βαθμό της συμεταφοράς και διάχυσης του O_2 από την ατμόσφαιρα. Σε ισχυρά αναγωγικούς υδροφορείς το As(III) τυπικά κυριαρχεί. Αναγωγικά, πλούσια σε αρσενικό υπόγεια νερά από το Μπαγκλαντές έχουν αναλογίες As(III)/As_T που κυμαίνονται από 0,1-0,9 και τυπικά βρίσκονται στο εύρος

0,5-0,6. Οι αναλογίες σε αναγωγικά υπόγεια νερά στη Μογγολία είναι συνήθως από 0,6-0,9. Οι συγκεντρώσεις των οργανικών ειδών είναι γενικά μικρές ή αμελητέες στα υπόγεια νερά. [2]

2.5.6 Γεωθερμικά νερά

Η χημική συμπεριφορά του αρσενικού σε γεωθερμικά ρευστά πλούσια σε περιεκτικότητα θείου, έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης και αντιπαράθεσης για πάρα πολλά χρόνια, καθώς εμφανίζονται αρκετά εμπόδια στην ακριβή πρόβλεψη της μορφής του αρσενικού. Εν μέρει, αυτό αντανακλά την έλλειψη μιας ολοκληρωμένης θερμοδυναμικής βάσης δεδομένων για τα είδη του αρσενικού.

Έχει υποστηριχθεί από αρκετούς μελετητές, ότι από θερμοδυναμικής άποψης, σε αναγωγικά ρευστά με χαμηλές συγκεντρώσεις σουλφιδίων, το αρσενικό είναι περισσότερο πιθανόν να μεταφερθεί στα υδροθερμικά διαλύματα ως οξύ του As(III) ($\text{H}_3\text{As(III)O}_3^0$), παρά ως σύμπλοκο του θείου. Το H_3AsO_3 θεωρείται προϊόν της διάλυσης τόσο των οξειδίων του αρσενικού (As_2O_3), όσο και του τρισουλφιδίου του αρσενικού (As_2S_3) σε αναγωγικά ρευστά, σε όξινο έως ουδέτερο pH και σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιακών συνθηκών. Η διαλυτότητα του As_2S_3 αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ είναι ανεξάρτητη από την τιμή του pH σε όξινες συνθήκες. Καθώς, όμως, αυξάνει η απελευθέρωση σουλφιδίων από το τρισουλφίδιο του αρσενικού, η διαλυτότητά του μειώνεται.

Σε αναγωγικά υδροθερμικά διαλύματα πλούσια σε συγκεντρώσεις σουλφιδίων, η διαλυτότητα του As_2S_3 ως H_3AsO_3 περιορίζεται, ενώ αυξάνει η διαλυτοποίηση ως σύμπλοκα θείου-αρσενικών.

Γενικά, το αρσενικό κυριαρχεί στις περισσότερες θερμές πηγές και στους θερμοπίδακες που σχηματίζονται από την άμεση εκφόρτωση της υπόγειας γεωθερμικής πηγής.

Η οξείδωση του αρσενικού σε αρσενικό ευνοείται θερμοδυναμικά όταν οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες σε ρευστά με χαμηλές συγκεντρώσεις θείου, γίνουν εξαιρετικά οξειδωτικές. Η οξείδωση λαμβάνει χώρα όταν το ανερχόμενο γεωθερμικό ρευστό εκτεθεί σε ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ή αναμιχθεί με κάποιο άλλο οξειδωτικό ρευστό, όπως το υπόγειο νερό. Τα αρσενικά ιόντα σχηματίζονται με μεγάλη ταχύτητα σε υπερχειλίσσεις θερμών πηγών, καθώς και στους επιφανειακούς αποδέκτες. [4]

2.6 Κινητικότητα του αρσενικού στα υπόγεια νερά

Το αρσενικό είναι, ίσως, το μοναδικό από τα βαρέα μέταλλα και τα στοιχεία που σχηματίζουν οξυανιόντα (π.χ. As, Se, Sb, Mo, V, Cr, U, Re) το οποίο παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα σε τιμές του pH που τυπικά εμφανίζονται σε υπόγεια νερά (pH 6,5-8,5) τόσο σε οξειδωτικές όσο και σε αναγωγικές συνθήκες.

Τα περισσότερα τοξικά μεταλλικά ιχνοστοιχεία βρίσκονται εν διαλύσει ως κατιόντα (π.χ. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) και γενικά γίνονται σταδιακά αδιάλυτα καθώς το pH αυξάνει. Στην περιοχή κοντά στο ουδέτερο pH, η οποία χαρακτηρίζει τα περισσότερα υπόγεια νερά, η διαλυτότητα των περισσότερων κατιόντων των μεταλλικών ιχνοστοιχείων είναι σημαντικά περιορισμένη λόγω της καθίζησης, ή της συγκαταβύθισης με κάποιο οξείδιο, υδροξείδιο, ανθρακικό ή φωσφορικό ορυκτό, ή πιθανότερα λόγω της προσρόφησης σε κάποιο ένυδρο οξείδιο μετάλλου, σε πηλό ή οργανική ύλη. Αντιθέτως, τα περισσότερα οξυανιόντα, συμπεριλαμβανομένου και του αρσενικού, τείνουν να προσροφώνται λιγότερο ισχυρά καθώς το pH αυξάνει. Τουλάχιστον υπό ορισμένες συνθήκες, αυτά τα ανιόντα μπορούν να παραμένουν εν διαλύσει σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (δεκάδες $\mu\text{g/L}$) ακόμη και κοντά στην περιοχή του ουδέτερου pH. Επομένως, τα στοιχεία που σχηματίζουν οξυανιόντα, όπως το Cr, As, U και Se, αποτελούν και τους πιο συνηθισμένους ρυπαντές στα υπόγεια νερά.

Το αρσενικό προκαλεί τα περισσότερα προβλήματα στο περιβάλλον, εξαιτίας της σχετικής κινητικότητάς του σε ένα μεγάλο φάσμα οξειδοαναγωγικών συνθηκών. Άλλα οξυανιόντα, όπως το σελήνιο, το χρώμιο, ο μόλυβδος και το βανάδιο, εμφανίζουν μικρότερη κινητικότητα υπό αναγωγικές συνθήκες. Σε αναγωγικά περιβάλλοντα, πλούσια σε θείο, πολλά από αυτά τα μέταλλα σχηματίζουν αδιάλυτα σουλφίδια. Το αρσενικό παρουσιάζει σχετική κινητικότητα ακόμη και σε αναγωγικές συνθήκες και μπορεί να βρεθεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των mg/L , όταν τα υπόλοιπα οξυανιόντα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις της τάξης των $\mu\text{g/L}$. [2]

2.7 Παράγοντες που επηρεάζουν τη μορφή, την τύχη και τη μεταφορά του αρσενικού

Η συγκέντρωση του αρσενικού στα φυσικά νερά παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις που εξαρτώνται από τη γεωλογική σύσταση της λεκάνης απορροής και το επίπεδο των ανθρωπογενών εισροών.

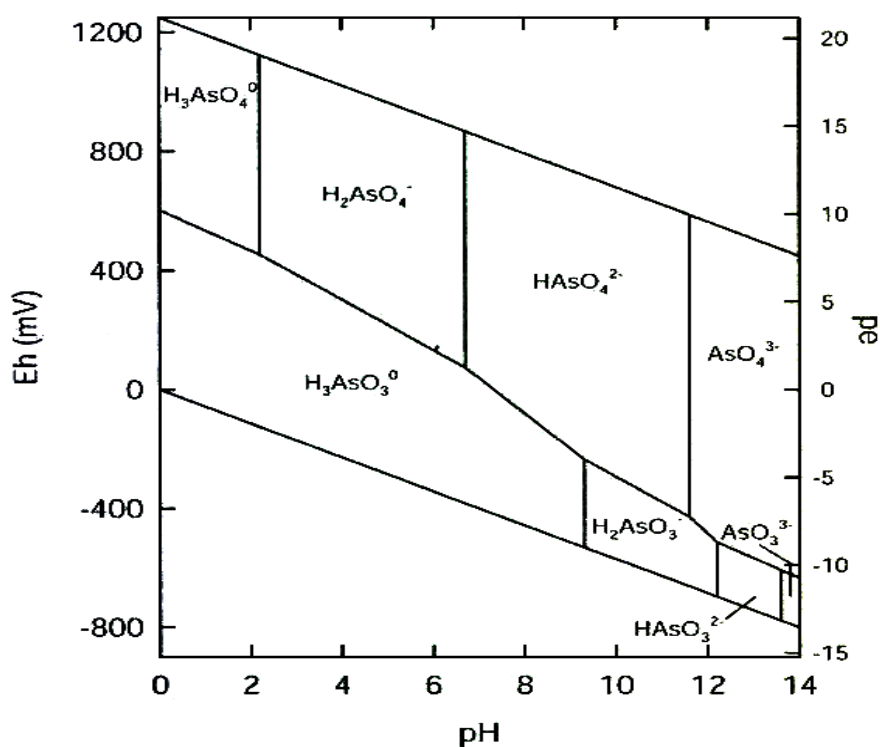
Έχουν προσδιοριστεί αρκετοί παράγοντες που επηρεάζουν την τύχη και τις διεργασίες μεταφοράς του αρσενικού στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Αυτοί περιλαμβάνουν την οξειδωτική κατάσταση του αρσενικού, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh), το pH, τη συγκέντρωση σιδήρου, τα θειούχα μέταλλα και τις συγκεντρώσεις σουλφιδίων, τη θερμοκρασία, την αλατότητα καθώς και την παρουσία και σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και κάποιοι επιπρόσθετοι παράγοντες, οι οποίοι αφορούν τα επιφανειακά νερά, και περιλαμβάνουν το ολικό αιωρούμενο ίζημα (ρόφηση και απομάκρυνση του διαλυμένου αρσενικού), τους εποχιακούς όγκους και ρυθμούς ροής του νερού (υψηλότερες συγκεντρώσεις As σε περιόδους χαμηλής ροής), καθώς και τη χρονική στιγμή της ημέρας (αύξηση των συγκεντρώσεων As, λόγω της σταδιακής αύξησης

του pH του νερού που οφείλεται στην εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία και τη φωτοσύνθεση). [3]

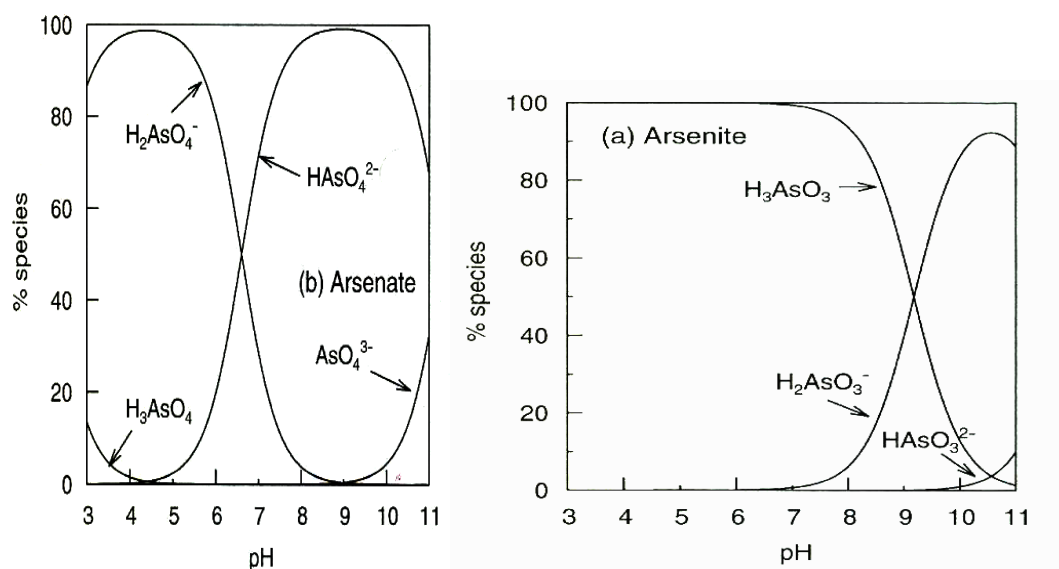
Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh) και το pH είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που ελέγχουν τη μορφή του αρσενικού. Υπό οξειδωτικές συνθήκες, το H_2AsO_4^- είναι το κυρίαρχο είδος σε χαμηλό pH (μικρότερο από 6,9), ενώ σε υψηλότερο pH, το HAsO_4^{2-} γίνεται κυρίαρχο (τα H_3AsO_4^0 και AsO_4^{3-} μπορεί να είναι παρόντα σε εξαιρετικά όξιμες και αλκαλικές συνθήκες, αντίστοιχα). Υπό αναγωγικές συνθήκες σε pH μικρότερο του 9,2, τα ουδέτερα είδη του αρσενικού, H_3AsO_3^0 θα κυριαρχήσουν (Διάγραμμα-2.1). Η μορφή των ειδών του αρσενικού και του αρσενικού φαίνονται στο Διάγραμμα -2.2. [2]

Διάγραμμα 2.1-Διάγραμμα Eh-pH για τα υδατικά είδη του As

στο σύστημα $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ στους 25°C & ολική πίεση 1 bar-Πηγή [2]



Διάγραμμα 2.2-Μορφές των As(V) & As(III), αντίστοιχα, ως συνάρτηση του pH- Πηγή [2]



2.8 Απελευθέρωση και μεταφορά αρσενικού

2.8.1 Εισαγωγή

Το όριο για το αρσενικό στο πόσιμο νερό είναι πολύ χαμηλό σε σχέση με την ολική παρουσία του στο φυσικό περιβάλλον (10 $\mu\text{g/L}$). Το περισσότερο από αυτό το αρσενικό ακινητοποιείται φυσιολογικά από διάφορα ορυκτά, κυρίως από οξείδια του σιδήρου. Παρόλα αυτά, εάν ένα μόνο μικρό ποσοστό αυτού του στερεού αρσενικού διαλυθεί ή εκροφηθεί τότε θα προκαλέσει πολύ σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης του υπόγειου νερού.

Φαίνεται ότι υπάρχουν δύο παράγοντες που συντελούν στο σχηματισμό υπόγειων νερών με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού. Πρώτον, πρέπει να υπάρχει κάποια μορφή ‘γεωχημικού εναύσματος’, το οποίο απελευθερώνει αρσενικό από τη στερεή φάση του υδροφορέα στο νερό. Δεύτερον, το απελευθερωμένο αρσενικό πρέπει να παραμείνει στο υπόγειο νερό και να μην εκπλυθεί. [2]

2.8.2 Κινητοποίηση του αρσενικού – ‘γεωχημικό έναυσμα’

Υπάρχουν αρκετά πιθανά γεωχημικά εναύσματα. Για παράδειγμα, σε περιοχές εξορύξεων, η οξείδωση των σουλφιδίων των μεταλλευμάτων μπορεί να προκληθεί από τη διεύδυση O_2 ή άλλων οξειδωτικών παραγόντων από την ατμόσφαιρα. Παρόλα αυτά, στους περισσότερους ρυπασμένους με αρσενικό υδροφορείς, το σημαντικότερο έναυσμα φαίνεται να είναι η αποβολή/ διάλυση του αρσενικού από τα οξείδια των μετάλλων, ιδιαίτερα τα οξείδια του σιδήρου. Οι παράγοντες που περιορίζουν το ρυθμό αυτής της διεργασίας είναι πιθανόν εκείνοι που ελέγχουν τις μεγαλύτερες αλλαγές του pH και του Eh και οι οποίοι συνδέονται με παραμέτρους της ποιότητας του νερού του υδροφορέα. Αυτοί, εν μέρει, συνδέονται με φυσικούς

παράγοντες, όπως ο ρυθμός της διάχυσης των αερίων διαμέσου των ιζημάτων και ο ρυθμός ιζηματοποίησης, εν μέρει με την έκταση της βιολογικής δραστηριότητας και τέλος εν μέρει με τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων.

Εάν οι διαγενετικές αλλαγές στη δομή των οξειδίων των ορυκτών είναι σημαντικές ή εάν η καθίζηση του ιζήματος είναι σημαντική, τότε θα μπορούσε να υπάρχει μια αργή απελευθέρωση του αρσενικού σε πολύ μεγαλύτερη χρονική κλίμακα. Οι λεπτομέρειες για το ρυθμό της απελευθέρωσης του αρσενικού και ο τρόπος με τον οποίο διαμορφώνεται με το χρόνο δεν είναι ακόμη γνωστοί. Είναι πιθανόν ο ρυθμός να ελαττώνεται με το χρόνο, με τις μεγαλύτερες αλλαγές να λαμβάνουν χώρα στα πρώτα στάδια. Ο τύπος των αντιδράσεων, οι οποίες μπορεί να λάβουν χώρα, είναι δυνατόν να κατανοηθούν καλύτερα όπου πραγματοποιούνται σε μικρή χωρική και χρονική κλίμακα. Οι γεωχημικές συνθήκες ή διεργασίες που μπορούν να προκαλέσουν την απελευθέρωση του αρσενικού προκαλούνται από μια σειρά πιθανών λόγων, κάποιοι από τους οποίους είναι οι εξής:

i. Εκρόφηση σε υψηλές τιμές του pH υπό οξειδωτικές συνθήκες

Κάτω από αερόβιες και όξινες έως και σχεδόν-ουδέτερες συνθήκες, τυπικές για πολλά φυσικά συστήματα, το αρσενικό προσροφάται ισχυρά από οξειδία μετάλλων ως αρσενικό ιόν. Η προσρόφηση προστατεύει πολλά φυσικά συστήματα από μεγάλης κλίμακας προβλήματα τοξικότητας από το αρσενικό. Με την αύξηση του pH, ιδιαίτερα πάνω από την τιμή 8,5, το αρσενικό εκροφάται από την επιφάνεια των οξειδίων, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αρσενικού στο διάλυμα. Η επίπτωση αυτού του φαινομένου μεγιστοποιείται από την υψηλή αναλογία στερεών/διαλύματος, η οποία είναι τυπική για τους περισσότερους υδροφορείς (3-10 kg/L).

Υπάρχουν αρκετοί λόγοι που μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση του pH, αλλά οι πιο σημαντικοί είναι πρόσληψη πρωτονίων από την αποσάθρωση των ορυκτών και τις αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, σε συνδυασμό με την επίδραση της εξάτμισης σε ξηρές και ημι-ξηρές περιοχές. Η ξηρασία διευκολύνει τη διατήρηση των υψηλών τιμών του pH και μειώνει την έκπλυση του αρσενικού. Εισροές από γεωθερμικά, υψηλά σε pH, νερά, μπορεί να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού σε ορισμένες αλκαλικές λίμνες.

Καθώς αυξάνει το pH, παρατηρείται εκρόφηση μιας μεγάλης ποικιλίας οξυανιόντων, όπως τα φωσφορικά και τα μολυβδαινικά. Αυτά τα ανιόντα αλληλεπιδρούν με τις διαθέσιμες θέσεις για προσρόφηση στην επιφάνεια των οξειδίων με ανταγωνιστικό τρόπο ως προς το αρσενικό.

Ορισμένα κατιόντα, εξαιτίας του θετικού τους σθένους, μπορεί να ευνοούν την προσρόφηση του αρνητικά φορτισμένου αρσενικού. Τα Ca και Mg είναι πιθανόν τα σημαντικότερα κατιόντα από αυτήν την άποψη, εξαιτίας της αφθονίας τους στα περισσότερα φυσικά νερά και του +2 φορτίου τους.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η εξάρτηση της προσρόφησης από το pH είναι σημαντική. Η εξάρτηση από το pH είναι πιθανόν να σχετίζεται έως κάποιο βαθμό με την ετερογένεια των υλικών του υδροφορέα. Κάποια ανιόντα, ιδιαίτερα τα PO_4^{2-} και τα HCO_3^- , ίσως να επηρεάζουν σημαντικά την εξάρτηση της δέσμευσης των As(III) και As(V) από το pH. [2]

ii. Εκρόφηση και διαλυτοποίηση λόγω κάποιας αλλαγής στις αναγωγικές συνθήκες

Η εμφάνιση ισχυρά αναγωγικών συνθηκών, ικανών να διευκολύνουν την αναγωγή των Fe(III) και SO_4^{2-} (-II), φαίνεται ότι αποτελεί άλλο ένα έναυσμα για την απελευθέρωση του αρσενικού. Η σημαντικότερη αιτία αυτού του φαινομένου είναι η ταχεία συσσώρευση και καθίζηση των ιζημάτων. Αυτό παρατηρείται σε κοιλάδες ποταμών, ή σε ακραίες περιπτώσεις σε ταχέως αναπτυσσόμενα δέλτα.

Οι αναγωγικές συνθήκες μπορούν να διατηρηθούν μόνο εφόσον η διάχυση και συμμεταφορά του διαλυμένου O_2 και των άλλων οξειδωτικών μέσων από την επιφάνεια είναι βραδύτερη από την κατανάλωσή τους. Παρόλο που οι ακριβείς αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αναγωγικές συνθήκες δεν είναι πλήρως κατανοητές, η αλλαγή από το φυσιολογικά ισχυρά προσροφούμενο As(V) στο λιγότερο ισχυρά προσροφούμενο As(III), ίσως, να αποτελεί μια από τις πρώτες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. [2]

iii. Μείωση της ελεύθερης επιφάνειας των οξειδίων των μετάλλων

Ακανόνιστα και λεπτόκοκκα οξείδια του σιδήρου, (π.χ., HFO, (ένυδρο οξείδιο του Fe(III)) και μαγνητίτης), συνήθως σχηματίζονται στα πρώτα στάδια της αποσάθρωσης. Το πρόσφατα καταβυθιζόμενο HFO είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκο και διαθέτει $600 \text{ m}^2/\text{gr}$ ή περισσότερη ειδική ελεύθερη επιφάνεια. Το HFO σταδιακά μετατρέπεται (κρυσταλλοποιείται) σε περισσότερο δομημένες μορφές, όπως ο 'goethite' και ο αιματίτης, με μεγάλα κρυσταλλικά μεγέθη και μειωμένη ελεύθερη επιφάνεια ($150 \text{ m}^2/\text{gr}$ ο 'goethite' και μικρότερη ο αιματίτης). Μια συνέπεια αυτής της μείωσης στην ειδική επιφάνεια είναι ότι η ποσότητα του As(V) που προσροφάται μπορεί να μειωθεί σε μια βάρους: βάρους βάση. Εάν η πυκνότητα του μέσου και οι δεσμοί συγγένειας των προσροφημένων ιόντων παραμείνουν σταθεροί, τότε όσο η ειδική ελεύθερη επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου μειώνεται, κάποια από τα προσροφημένα ιόντα θα εκροφηθούν. [2]

iv. Μείωση στις δυνάμεις δέσμευσης μεταξύ του αρσενικού και της επιφάνειας των ορυκτών μετάλλων

Ορισμένα από τα προσροφημένα ιόντα είναι πιθανόν να ενσωματωθούν στην αναπτυσσόμενη δομή των οξειδίων. Αυτό θα μειώσει την ποσότητα του απελευθερωμένου αρσενικού. Επίσης, εάν αλλάξει η δομή της επιφάνειας, τότε είναι πιθανόν ότι οι δεσμοί συγγένειας μεταξύ των αρσενικών ιόντων και πρωτονίων θα αλλάξουν και αυτοί, δεδομένου ότι οι δύο αυτές παράμετροι συνδέονται άμεσα μεταξύ τους.

Κάτω από ισχυρά αναγωγικές συνθήκες, φαίνεται ότι πρόσθετες διεργασίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μια μείωση της ολικής προσρόφησης του αρσενικού. Ειδικά για τα οξείδια του σιδήρου, ορισμένα τμήματα στην επιφάνεια του σιδήρου θα μπορούσαν να αναχθούν από Fe(III) σε Fe(II) και να παράγουν ένα οξείδιο μικτού-σθένους. Αυτό θα είχε την τάση να μειώσει το καθαρό θετικό φορτίο της επιφάνειας και επομένως θα μείωνε τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας και των ανιόντων. Αυτό θα οδηγούσε στην εκρόφιση του αρσενικού και σε μια μεγάλη αύξηση στη συγκέντρωση του αρσενικού στο διάλυμα. [2]

v. Διαλυτοποίηση των ορυκτών

Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης των ορυκτών τείνουν να γίνουν ταχύτερες κάτω από ακραίες τιμές των pH και Eh. Τα οξείδια του σιδήρου διαλύονται υπό ισχυρά όξινες ή ισχυρά αναγωγικές συνθήκες. Δευτερεύοντα στοιχεία, όπως το αρσενικό, θα έχουν την τάση να απελευθερωθούν κατά τη διάρκεια της διαλυτοποίησης. Αυτό το φαινόμενο, μπορεί να εξηγήσει, εν μέρει, τις υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού σε όξινες εξορυκτικές αποχετεύσεις και σε ισχυρά αναγωγικά υπόγεια νερά.

Τα οξείδια του Mn, επίσης, υπόκεινται σε αναγωγική εκρόφιση και διαλυτοποίηση και επομένως μπορούν να συνεισφέρουν στο ολικό φορτίο του αρσενικού στο υπόγειο νερό, με τον ίδιο τρόπο όπως και ο σίδηρος.

Η οξείδωση των σουλφιδίων, ιδιαίτερα του σιδηροπυρίτη, μπορεί, επίσης, να αποτελεί μια σημαντική πηγή αρσενικού, ιδιαίτερα όπου αυτά τα μέταλλα έχουν εκτεθεί πρόσφατα, εξαιτίας της πτώσης της στάθμης του νερού. Καθώς, όμως, ο διαλυμένος σίδηρος ουδετεροποιείται, τείνει να καθιζήσει ως HFO, με μια επακόλουθη προσρόφιση και συγκαταβύθιση του διαλυμένου As(V). Υπό αυτή την έννοια, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη δεν αποτελεί έναν αποτελεσματικό μηχανισμό για την απελευθέρωση αρσενικού στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. [2]

2.8.3 Μεταφορά

Οι γεωχημικές αλλαγές που περιγράφηκαν παραπάνω μπορούν να απελευθερώσουν αρσενικό στα υπόγεια νερά, αλλά δεν είναι ικανές να θεωρηθούν ως η μοναδική αιτία για τις υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού που παρατηρούνται. Ο επιπρόσθετος παράγοντας είναι ότι το απελευθερωμένο αρσενικό δεν πρέπει να έχει εκπλυθεί ή αραιωθεί από την κανονική ροή του υπόγειου νερού. Αυτό προσθέτει και τη διάσταση του χρόνου στο πρόβλημα, αφού ο ρυθμός της απελευθέρωσης πρέπει να έρχεται σε αντίθεση με τη συνολική έκπλυση από τον υδροφορέα, η οποία έχει λάβει χώρα κατά τη διάρκεια της απελευθέρωσης. Τα πετρώματα των περισσότερων υδροφορέων που χρησιμοποιούνται για πόσιμο νερό είναι αρκετών εκατομμυρίων ετών, αλλά περιέχουν νερό που μπορεί να είναι μόνο μερικές χιλιάδες ή λιγότερα χρόνια παλιό. Αυτό υποδηλώνει ότι αρκετοί όγκοι φρέσκου νερού έχουν περάσει από τους πόρους του υδροφορέα στη διάρκεια της ιστορίας του και το πιθανόν εκροφημένο αρσενικό

θα έχει εξαφανιστεί πριν από πολύ καιρό. Από την άλλη πλευρά, πολλοί δελταϊκοί ή αλλουβιακοί υδροφορείς χαρακτηρίζονται από σχετικά νεαρά ιζήματα και παλαιότερα υπόγεια νερά. Η σχετική ηλικία των πετρωμάτων και του νερού του υδροφορέα είναι σημαντική. Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού σε περιφερειακό επίπεδο παρατηρούνται όταν ένα γεωχημικής φύσης έναυσμα προκαλέσει την κινητοποίηση του αρσενικού και το υδρογεωλογικό καθεστώς της περιοχής τη διατηρήσει.

Ο χρόνος που απαιτείται για την έκπλυση ενός υδροφορέα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Ένας από τους σημαντικότερους είναι ο όγκος του νερού που έχει περάσει από τους πόρους του υδροφορέα, από την αρχική απελευθέρωση του αρσενικού. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η κατανομή του αρσενικού μεταξύ της στερεάς και υγρής φάσης του υδροφορέα.

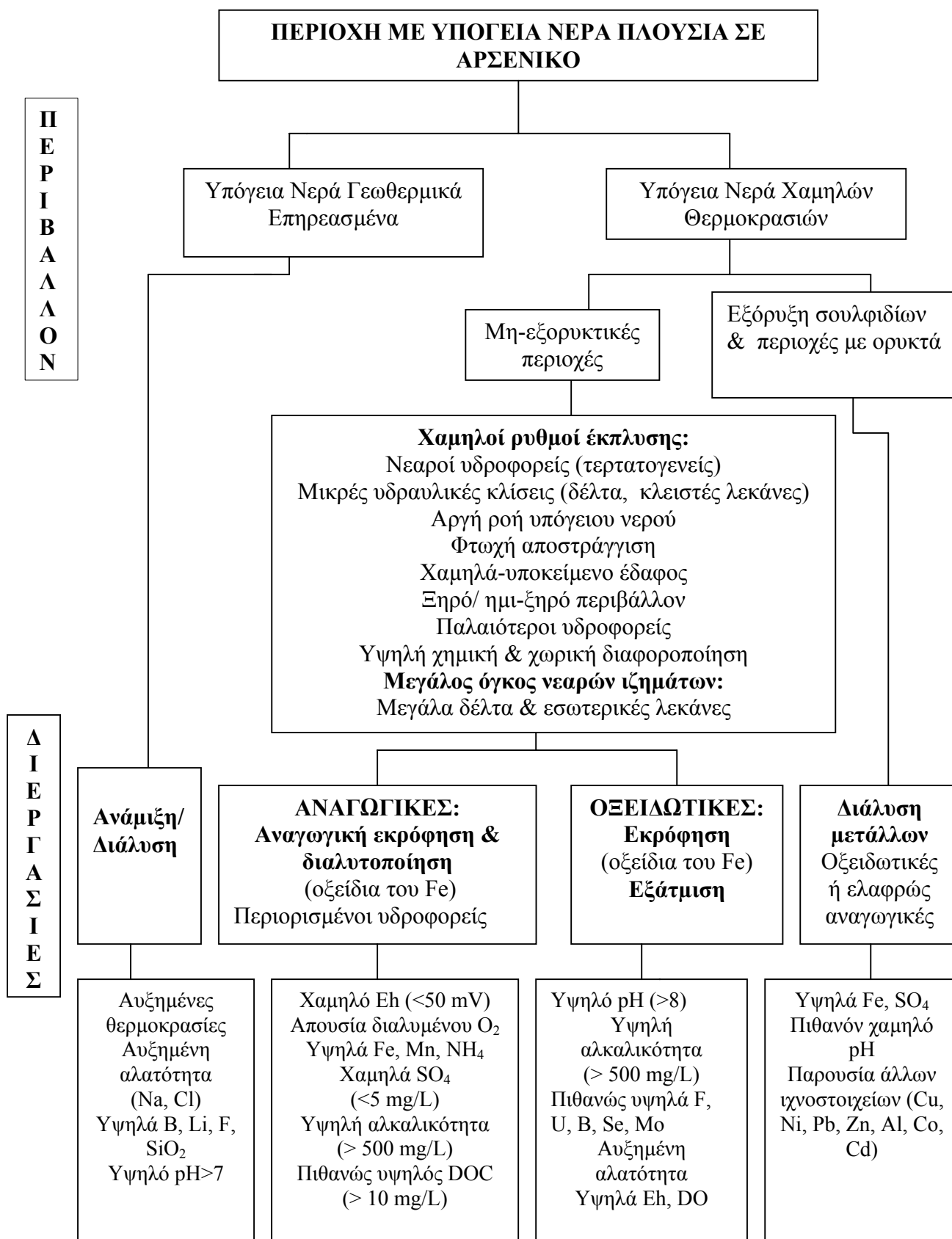
Σε τοπική κλίμακα, μικρές διαφοροποιήσεις στον εμπλουτισμό ή στην αποστράγγιση μπορεί να ελέγχουν τη μορφή της τοπικής ροής και συνεπακόλουθα την κατανομή των πλούσιων σε αρσενικό υπόγειων νερών. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, ο υψηλός βαθμός των τοπικών διαφοροποιήσεων είναι ένα χαρακτηριστικό των περιοχών με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού. Αυτό αντιστακτά τη χαμηλή ανάμιξη και το μικρό ρυθμό έκπλυσης, τυπικά φαινόμενα για τους ρυπασμένους υδροφορείς. [2]

2.9 Στρατηγική για τον εντοπισμό προβλημάτων αρσενικού στο υπόγειο νερό

Η μεγαλύτερη πρόκληση που αντιμετωπίζουν πολλοί προμηθευτές και χρήστες νερού, σε σχέση με το πρόβλημα του αρσενικού, είναι ο μεγάλος αριθμός των γεωτρήσεων που χρειάζεται να αναλυθούν για παρουσία αρσενικού. Η πρόκληση αφορά τόσο τον άμεσο εντοπισμό όσο και την έγκαιρη απορρύπανση των ρυπασμένων πηγαδιών.

Κάποιοι από τους παράγοντες, που είναι πιθανόν να ευθύνονται για την εμφάνιση και διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού σε υπόγεια νερά και οι οποίοι μπορούν να βοηθήσουν στην αναγνώριση των περιοχών που έχουν άμεση ανάγκη να εξεταστούν για τυχόν περιεκτικότητα σε αρσενικό, συνοψίζονται στο Διάγραμμα-2.3 που ακολουθεί. Αυτοί οι παράγοντες σχετίζονται με τη φύση του περιβάλλοντος, ιδιαίτερα με την πηγή του αρσενικού, την υδρογεωλογία του υδροφορέα, καθώς και με τις πιθανές διεργασίες που θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην κινητοποίηση του αρσενικού. Κανένας από αυτούς τους παράγοντες δεν μπορεί από μόνος του να αποτελέσει κριτήριο για την αναγνώριση μια περιοχής που παρουσιάζει πρόβλημα αρσενικού. Εάν, όμως, η περιοχή παρουσιάζει ταυτόχρονα πολλά από αυτά τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά και τα χαρακτηριστικά ποιότητας νερού, τότε θα πρέπει να εξεταστεί άμεσα για παρουσία αρσενικού. [2,6]

Διάγραμμα-2.3- Διάγραμμα ροής για τον εντοπισμό υπογείων νερών με πιθανές υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού-Πηγή [6]



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ

3.1 Εισαγωγή

Η έκταση του προβλήματος της ρύπανσης των υδάτινων αποδεκτών με αρσενικό στον ελλαδικό χώρο, δεν έχει σκιαγραφηθεί πλήρως. Η ρύπανση με αρσενικό συνδέεται τόσο με φυσικές όσο και με ανθρωπογενείς πηγές. Αναλυτικότερα, η ύπαρξη αρσενικού στα υπόγεια νερά συνδέεται με:

- i. Ιζηματογενείς αποθέσεις (συνήθως σε δέλτα ποταμών)
- ii. Ηφαιστειακές αποθέσεις, γεωθερμικά πεδία και σε ενεργές Νεοτεκτονικές ρηγματογενείς περιοχές του Νεοτεκτονικού ('Neotectonic active fault areas').
- iii. Περιοχές κοντά σε λιμναίες και θαλάσσιες αποθέσεις.
- iv. Βιομηχανική ρύπανση και απορροές από μεταλλεία. [7]

3.2 Γεωθερμική δραστηριότητα στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, γεωθερμικά πεδία βρίσκονται σε αρκετά ηφαιστειογενή νησιά (Μήλος, Σαντορίνη, Νίσυρος, κα) καθώς και στην ηπειρωτική Ελλάδα κατά μήκος του Ελληνικού Ηφαιστειακού Τόξου του Νοτίου Αιγαίου. Το Ελληνικό Ηφαιστειακό Τόξο εκτείνεται σε μήκος 450 km από την Κόρινθο στην ηπειρωτική Ελλάδα μέχρι το νησί της Κω στην ανατολή. Στο γεωγραφικό διαμέρισμα της Θράκης, γεωθερμικά πεδία υπάρχουν στην Αλεξανδρούπολη και στις Σάπες (νομός Ροδόπης), καθώς και στο νομό Ξάνθης. [8]

Γεωθερμικά πεδία στην Κεντρική Μακεδονία εντοπίζονται στην Αγία Παρασκευή (χερσόνησος Κασσάνδρας), στα Πετράλωνα-Τρίγλια (Δυτική Χαλκιδική), στο Λουτράκι (Αριδαία), στο Λαγκαδά και στη Νυμφοπέτρα- Απολλόνια (Μυγδονία), Θέρμα και Σιδηρόκαστρο (νομός Σερρών). Τα γεωθερμικά αυτά πεδία συνδέονται με ενεργά ρήγματα (του Μειοκένου ή νεότερης περιόδου).

Τα γεωθερμικά ρευστά περιέχουν ιόντα, όπως Cl, Na, Ca, SO₄ και CO₃, καθώς και τοξικά στοιχεία, όπως, F, B, U, Ra, τα οποία ρυπαίνουν τους ιζηματογενείς υδροφορείς, κατά την ανοδική τους πορεία. [7]

3.3 Κεντρική Μακεδονία

Από γεωλογικής άποψης, η περιοχή της Κεντρικής Μακεδονίας χαρακτηρίζεται από μεταμορφικά πετρώματα (της Παλαιοζωικής ή παλαιότερης περιόδου), τα οποία διακόπτονται από γρανιτικά (της Μεσοζωικής περιόδου) και ηφαιστειακά (της Τριτογενούς περιόδου) πετρώματα. Προσχωσιγενή πετρώματα εντοπίζονται κυρίως στις κοιλάδες των ποταμών Στρυμόνα, Αξιού, Λουδία και Αλιάκμονα, καθώς και στη λεκάνη απορροής της Μυγδονίας, στη Δυτική Χαλκιδική και σε λιμναία συστήματα. Γεωλογικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί στην Κεντρική Μακεδονία (Βόρεια Ελλάδα) από το Ινστιτούτο Έρευνας Γεωλογίας και Ορυκτών Πόρων και το Αριστοτέλειο

Πανεπιστήμιο της Θεσσαλονίκης, έδειξαν ότι η ρύπανση με αρσενικό που σχετίζεται με φυσικές πηγές είναι ένα σύνηθες φαινόμενο, το οποίο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Οι πηγές αυτές είναι: (α) ιζηματογενείς δελταϊκές αποθέσεις (δέλτα Αξιού, Λουδία) και (β) γεωθερμικά πεδία που σχετίζονται με νεοτεκτονική δραστηριότητα στην Κεντρική Μακεδονία (Πετράλωνα-Τρίγλια, Θέρμα-Νιγρίτα, Λουτράκι-Αριδαία). Οι ανθρωπογενείς πηγές συνδέονται με επιφανειακές απορροές από τα μεταλλεία της ΒΑ Χαλκιδικής. Ο Πίνακας-3.1 παρουσιάζει τις περιοχές, που έχουν εντοπιστεί συγκεντρώσεις αρσενικού μεγαλύτερες από το όριο των 10 µg/L, καθώς και σύσταση του υπόγειου νερού.

Υπολογίζεται ότι περίπου 30.000 άνθρωποι στην Κεντρική Μακεδονία καταναλώνουν πόσιμο νερό που υπερβαίνει το όριο των 10 µg/L που ορίζεται από την Οδηγία 98/83/EC. [7]

Πίνακας 3.1-Χημική σύσταση των νερών με υψηλές συγκεντρώσεις As στη Βόρεια Ελλάδα- Πηγή: [7]

ΝΟΜΟΣ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ							ΝΟΜΟΣ ΘΕΣ/ΝΙΚΗΣ
Καρστικό υπόγειο νερό					Πορώδεις περιορισμένοι υδροφορείς παρακείμενοι με αρσενικό σε καρστικές περιοχές		Κοιλάδα ποταμού Αξιού
Ημερ/νια	22/4/93	10/3/89	10/3/89	10/3/89	11/3/97	5/7/97	
α/α	PE-1	EI-1	G-3	TE-6	E-94	TE-40	P-5 (χωριό Πύργος)
θ° C	27	27	33	33	17	20	20
pH	6,5	6,5	6,3	6,6	6,7	7,5	8,26
Αγωγιμότητα (µS/cm)	1340	1700	1900	1450	1417	900	998
Ολική σκληρότητα	34,2- 30,4	78	41,7	69,2			34,4
mg/L							
Na	79,6- 60,0	136,8	110,9	109,2	86,7	88,5	120,0
K	11,70- 11,73	11,1	17,2	14,8	12,7	9,0	5,9
Ca	204,0- 177,6	245,3	230,0	209,2	207,7	108,0	63,0
Mg	32,0- 24,0	40,85	40,1	41,3	41,2	64,9	45,5
NH ₄	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,02
Cl	112,0- 82,0	192,0	156,2	138,2	141,0	122,5	265,0
SO ₄	23,0- 25,2	24,5	23,5	25,4	17,0	20,2	5,0
NO ₃	4,3	1,00	1,00	1,00	10,0	36,7	2,5
NO ₂	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HCO ₃	788,0- 657,0	984,0	921,0	884,0	860,1	621,0	268,4
CO ₂	264,0	250,0	781	n.d.			
P ₂ O ₅	n.d.	2,50	n.d.	2,8	2,0	1,5	0,4
SiO ₂	26,0- 35,7	46,0	43,8	40,0	34,0	33,0	23,0
mg/L							

Cr	2	<5		<5	<5	<5	<5
Ni	<30				<30	<30	<5
Zn	400	70		<50	50	<50	160
Pb	10	<50		<50	<50	<50	<20
Cd	<1	<1		<1	<1	<1	<5
J	45	<100		<100	<100	<100	<100
As	1060	1960	1920	2000	760	300	160
B	1200-1600	4000	2400	3400	5100	1200	n.d.
F	750-1100	1100	960	1000	560	350	300
Fe	630	<50	<50	<50	<50	<50	570
Mn	260	30	35	50	<50	<50	430

- Χαλάστρα

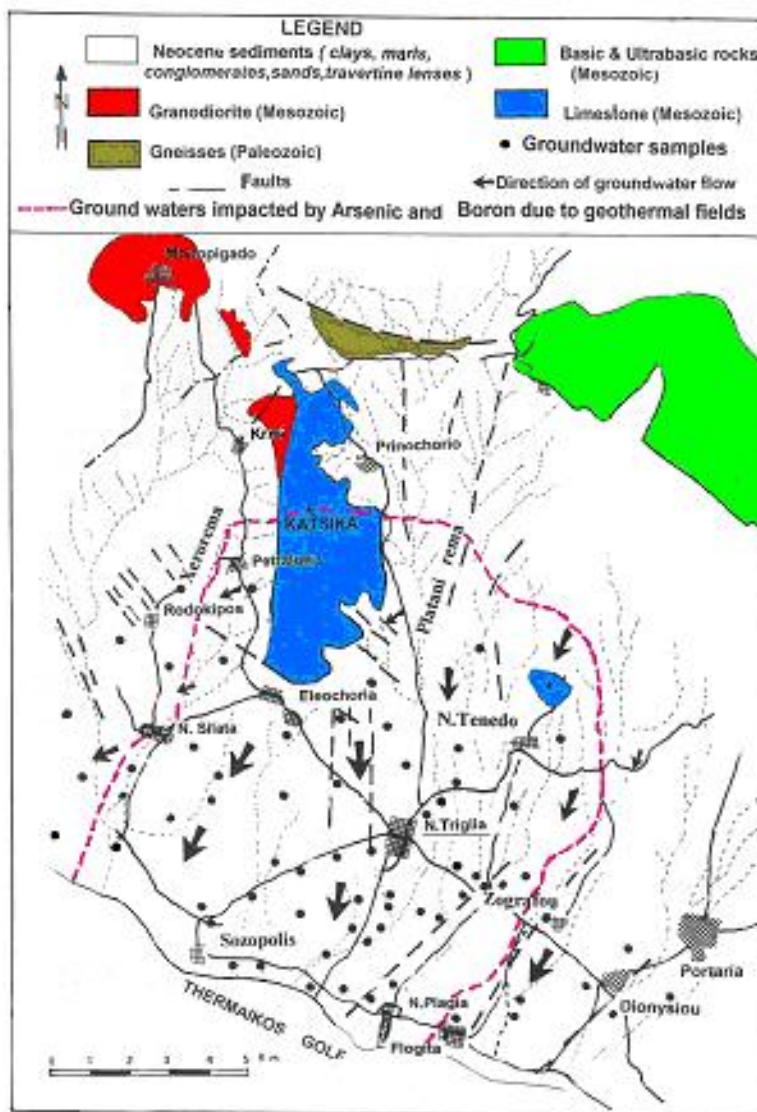
Η πόλη της Χαλάστρας απαριθμεί 10.000 κατοίκους, οι οποίοι καταναλώνουν περίπου 2500 m³/day πόσιμο νερό από τέσσερις γεωτρήσεις, που περιέχουν υψηλά ποσοστά αρσενικού (40-180 µg/L). Νερά με μεγάλη περιεκτικότητα σε αρσενικό έχουν εντοπιστεί σε πολλές αρδευτικές γεωτρήσεις στην ευρύτερη περιοχή της Χαλάστρας. Η πηγή της ρύπανσης είναι οι δελταϊκές αποθέσεις στην κοιλάδα του ποταμού Αξιού (άργιλοι, άμμοι, φακοί οργανικών ιζημάτων). Αυτά τα ιζήματα περιέχουν αργίλους που φέρουν αρσενικό, οι οποίες σταδιακά απελευθερώνουν αρσενικό στο νερό. Νερά με ταυτόχρονες υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού και φωσφορικών ιόντων, έχουν επίσης, παρατηρηθεί, όπως και νερά με αρσενικό και μεγάλες ποσότητες σιδήρου και μαγγανίου. [7]

- Τρίγλια - Δυτική Χαλκιδική-Περιοχή μελέτης

Η πόλη της Τρίγλιας, σύμφωνα με την τελευταία απογραφή (2001) έχει 6073 κατοίκους. Η πόλη καταναλώνει νερό από πέντε γεωτρήσεις. Λόγω, όμως, των υψηλών συγκεντρώσεων σε αρσενικό (40-160 ppb) που βρέθηκαν, δυο υδρευτικά πηγάδια έχουν τεθεί εκτός λειτουργίας. Η πηγή της παρουσίας αρσενικού στα υπόγεια νερά της περιοχής οφείλεται στο καρστικό γεωθερμικό νερό (29-41° C) της περιοχής Κατσίκια, όπου η συγκέντρωση αρσενικού κυμαίνεται από 1000 έως 2000 µg/L. Το θερμό νερό διεισδύει στα περιβάλλοντα νεογενή ιζήματα και μέσω διεργασιών ανάμιξης, ρυπαίνει τα υπόγεια νερά στα παράκτια ιζήματα (Σχήμα-3.1). Τα πηγάδια άρδευσης, τα οποία βρίσκονται εντός ελεύθερου υδροφορέα, περιέχουν αρσενικό σε συγκεντρώσεις 60-70 ppb. Νερά με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού έχουν, επίσης, συνδεθεί με υψηλές συγκεντρώσεις βορίου. Ο Χάρτης-3.1 δείχνει τις περιοχές που έχουν ρυπανθεί με αρσενικό (> 20 ppb) και βόριο (> 1000 ppb), εξαιτίας των γεωθερμικών πεδίων στο βουνό Κατσίκια. Στα γεωθερμικά νερά οι συγκεντρώσεις του αρσενικού κυμαίνονται από 1000-3000 ppb και μετά την ανάμιξη με τα κρύα νερά του πορώδους υδροφορέα, οι συγκεντρώσεις του αρσενικού μειώνονται σταδιακά.

Στις παράκτιες περιοχές το αρσενικό κυμαίνεται από 20-150 ppb. Η μείωση του αρσενικού δεν είναι πάντοτε γραμμική, καθώς εξαρτάται από το βάθος της γεώτρησης, τις διαρροές των επιφανειακών νερών καθώς και τη στρωματογραφία της περιοχής. [7,8]

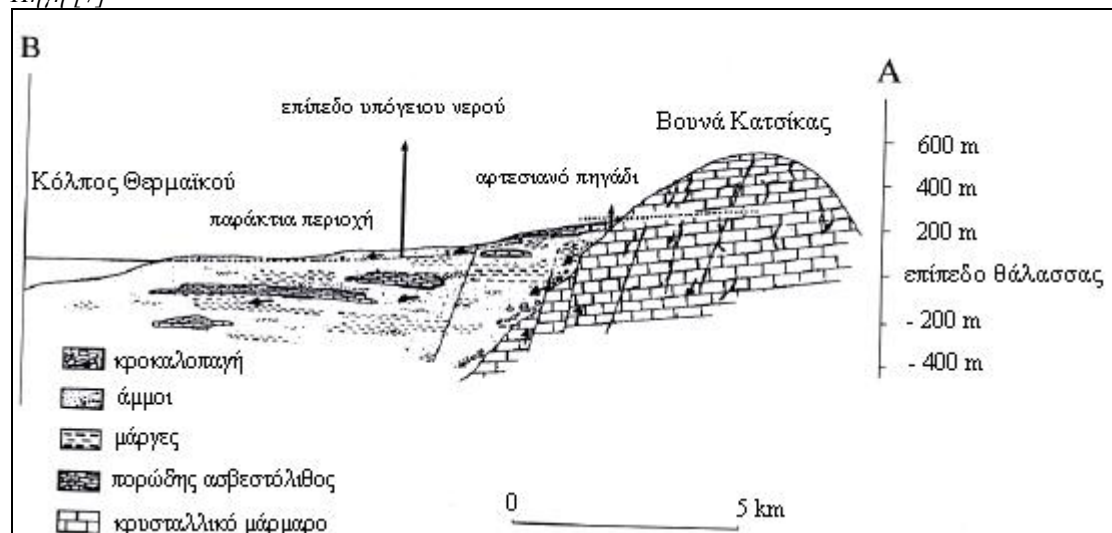
Χάρτης 3.1-Υπόγεια νερά με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού και βορίου εξαιτίας της γεωθερμικής δραστηριότητας-Πηγή [8]



Η ευρύτερη περιοχή της Δυτικής Χαλκιδικής παρουσιάζει ραγδαία αστικοποίηση, γεγονός που συνεπάγεται άμεση ανάγκη για εύρεση και παροχή πόσιμου νερού. Κάθε χρόνο τα υπόγεια νερά εμπλουτίζονται με $4,96 \cdot 10^6$ m³ νερού πλούσιο σε αρσενικό. Επομένως, είναι εξαιρετικά δύσκολο να βρεθεί πόσιμο νερό με συγκεντρώσεις αρσενικού μικρότερες από 10 ppb (που ορίζεται από την Π.Ο.Υ. και την Ε.Ε.) στις περιοχές της Τρίγλιας και της Χαλάστρας. Αυτό που προέχει είναι η εξεύρεση μιας

αποτελεσματικής και ταυτόχρονα οικονομικής τεχνολογίας για την απομάκρυνση του αρσενικού από το ρυπασμένο πόσιμο νερό. [7]

Σχήμα 3.1-Ροή υπογείων νερών με αυξημένα επίπεδα αρσενικού ή/και βορίου στη Δυτική Χαλκιδική-Πηγή [7]



- Γεωθερμικά Πεδία

Τα γεωθερμικά πεδία στη Θέρμα (νομός Σερρών), στην Αγία Παρασκευή στη χερσόνησο Κασσάνδρα (νομός Χαλκιδικής) και στο Λουτράκι (νομός Πέλλας) έχουν ιαματικά νερά με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού (80-2000 ppb). Το νερό αυτό, μετά τη χρήση του απορρίπτεται άμεσα στο περιβάλλον, όπου καταλήγει σε επιφανειακούς υδροφορείς, ρυπαίνοντας το υπόγειο νερό. [7]

- Απορροές από μεταλλεία των πολυμεταλλικών θεικών αποθέσεων

Η τροφοδοσία νερού στο χωριό Ολυμπία (~ 10.000 κάτοικοι), εντοπίζεται κοντά σε ένα ορυχείο πολυμεταλλικών αποθέσεων. Το νερό που αντλείται προέρχεται από πηγές (10-30 m³/h) με περιεχόμενο αρσενικό σε συγκεντρώσεις από 20-30 ppb. Περίπου 400 m³/h υγρών αποβλήτων από το ορυχείο, με αρσενικό συγκέντρωσης 80 ppb αποβάλλεται στο ποτάμι του Μαυρόλακκου και εξαιτίας της διήθησής τους στα αλλουβιακά ιζήματα, προκαλείται ρύπανση στα παράκτια υπόγεια νερά, σε απόσταση 250 m από το ποτάμι του Μαυρόλακκου. Στο ορυχείο του Μαντόλακκου, το οποίο βρίσκεται 2,5 km δυτικά του χωριού Στρατώνι, το νερό του ορυχείου σε ορισμένες στοές είναι όξινο (pH=2,5-4,0) με υψηλή αγωγιμότητα (2000-7000 μS/cm) και περιέχει σημαντικές ποσότητες τοξικών στοιχείων, βαρέων μετάλλων και θεικών ιόντων. Οι απορροές υγρών αποβλήτων από το ορυχείο (50-100 m³/h), με τα περιεχόμενα σε αυτές SO₄²⁻, Pb, Zn, Fe, Mn, As, Cd, Cr, Co και Ni, έχουν συγκεντρώσεις αρσενικού από 50-70 ppb. Κατά τη διάρκεια, όμως, δυνάτων

βροχοπτώσεων, οι απορροές από το ορυχείο (το περιεχόμενο σε αρσενικό σε κάποια όξινα νερά του μεταλλείου φθάνει τα 2000 ppb) καταλήγει άμεσα στο ποτάμι του Κοκκινόλακκου και έχουν συντελέσει σε σοβαρή ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών σε απόσταση 10 km κατά μήκος της στενής λεκάνης του κολπίσκου του Κοκκινόλακκου. Προς το παρόν, τα όξινα νερά των ορυχείων επεξεργάζονται με άσβεστο, αλλά υπολογίζεται ότι (εξαιτίας των περιορισμένων αποθεμάτων) το ορυχείο του Μαντόλακκου θα κλείσει σε τρία χρόνια. Μια τεχνολογία πιο οικονομική και φιλικότερη προς το περιβάλλον πρέπει να εφαρμοστεί, ώστε να υπάρξει μια ουσιαστική λύση στο πρόβλημα του αρσενικού στην περιοχή των μεταλλείων στη ΒΑ Χαλκιδική. [7]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΈΚΘΕΣΗ

4.1 Εισαγωγή

Η έκθεση σε περιβαλλοντικούς ρυπαντές, συμπεριλαμβανομένου και του αρσενικού, πραγματοποιείται μέσω ενός ή και περισσότερων από τα παρακάτω μονοπάτια:

- i. την εισπνοή
- ii. την κατάποση και
- iii. τη δερματική απορρόφηση.

Στην περίπτωση του αρσενικού, τα υπάρχοντα στοιχεία δείχνουν ότι η έκθεση σε μη εργασιακούς χώρους λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο μέσω της κατάποσης τροφής και νερού, ενώ το μονοπάτι της εισπνοής εμφανίζεται να είναι λιγότερο σημαντικό. Η τροφή αποτελεί συνήθως το βασικότερο συντελεστή στην ολική πρόσληψη αρσενικού, εκτός από τις περιοχές όπου το πόσιμο νερό περιέχει σχετικά υψηλά ποσοστά αρσενικού. Η απορρόφηση μέσω του δέρματος, γενικά, θεωρείται αμελητέα, εκτός από τους χώρους εργασίας. [9]

4.2 Πηγές ανθρώπινης έκθεσης

4.2.1 Ατμόσφαιρα

Η ανθρώπινη έκθεση σε αρσενικό σε αστικά περιβάλλοντα αφορά κυρίως τις ανόργανες μορφές του αρσενικού. Οι συγκεντρώσεις των οργανικών μορφών του αρσενικού, γενικά, θεωρούνται αμελητέες στα σωματίδια της ατμόσφαιρας, εκτός από περιοχές με σημαντική χρήση παρασιτοκτόνων, ή σε περιοχές με υψηλή βιολογική δραστηριότητα. Έως έναν βαθμό, η έκθεση εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, με τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια να θεωρούνται τα σημαντικότερα. Εκτιμάται ότι η εισπνοή των σωματιδίων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα θα είχε ως αποτέλεσμα μια έκθεση των πνευμόνων της τάξης του 1 ug/ημέρα για τους μη-καπνιστές. [9]

4.2.2 Τροφές και ποτά

Το αρσενικό βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις σε όλες τις τροφές. Η ολική συγκέντρωση του αρσενικού στις τροφές διαφέρει από χώρα σε χώρα και εξαρτάται από το είδος της τροφής, τις συνθήκες ανάπτυξης (τύπος εδάφους, νερό, γεωχημικές δραστηριότητες, χρήση παρασιτοκτόνων που περιέχουν αρσενικό) καθώς και από τις διαδικασίες επεξεργασίας. Γενικά, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού εντοπίζονται στα θαλασσινά και ακολουθούν το κρέας και τα σιτηρά. Τα φρούτα, τα λαχανικά και τα γαλακτοκομικά προϊόντα παρουσιάζουν μικρότερες ολικές συγκεντρώσεις. Το αρσενικό στις τροφές βρίσκεται ως ένα μίγμα ανόργανων ειδών και λιγότερο τοξικών οργανικών ενώσεων του αρσενικού. Προκαταρκτικά στοιχεία δείχνουν ότι οι ανόργανες μορφές του αρσενικού αποτελούν το 75% της ολικής

συγκέντρωσης αρσενικού στο κρέας, το 65% στα πουλερικά, το 75% στα γαλακτοκομικά προϊόντα και το 65% στα δημητριακά. Αντιθέτως, στα φρούτα, στα λαχανικά, καθώς και στα ψάρια και τα θαλασσινά, κυρίαρχα είδη είναι τα οργανικά, με τα ανόργανα να συνεισφέρουν μόλις στο 10%, 5% και 0-10% αντιστοίχως. Προκαταρκτικές μελέτες, επίσης, δείχνουν ότι περίπου το 25% της ημερήσιας πρόσληψης αρσενικού είναι ανόργανο. Αυτό, όμως, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος και το εύρος της καταναλωμένης τροφής. [9]

4.2.3 Πόσιμο νερό

Παρόλο που τα επίπεδα του αρσενικού στα φυσικά νερά είναι συνήθως χαμηλά (της τάξης των μερικών $\mu\text{g/L}$), το πόσιμο νερό σε ορισμένες περιοχές του κόσμου περιέχει συγκεντρώσεις ολικού αρσενικού υψηλότερες των $100 \mu\text{g/L}$. Αυτές οι αυξημένες συγκεντρώσεις είναι γενικά το αποτέλεσμα της φυσικής γεωχημικής δραστηριότητας. Το αρσενικό αποτελεί συνήθως το κυρίαρχο είδος. Εντούτοις, ορισμένα υπόγεια νερά περιέχουν έως και 50% αρσενικόδες. Οι συγκεντρώσεις των μεθυλιωμένων μορφών σε φυσικά νερά είναι συνήθως χαμηλές, μικρότερες από $0,3 \mu\text{g/L}$.

Οι σημαντικότερες από αυτές τις παρουσίες αρσενικού βρίσκονται σε περιοχές της Αργεντινής, του Μπαγκλαντές, της Χιλή, της βόρειας Κίνας, της Ουγγαρίας, της Ινδίας (Δυτική Βεγγάλη), του Μεξικού, της Ρουμανίας, της Ταϊβάν και των νοτιοδυτικών κυρίως Η.Π.Α. [9]

4.2.4 Έδαφος

Παρόλο που η κατάποση εδάφους ή λάσπης είναι πολύ δύσκολο να αποτελεί σημαντική πηγή πρόσληψης αρσενικού από τους ενήλικες, μπορεί, εντούτοις να είναι σημαντική για τα παιδιά, ιδιαίτερα σε περιοχές κοντά σε χώρους απόθεσης βιομηχανικών και επικίνδυνων αποβλήτων. Η βιοδιαθεσιμότητα του αρσενικού σε αυτά τα εδάφη είναι συνήθως χαμηλή. [9]

4.2.5 Έκθεση σε εργασιακούς χώρους

Σε ορισμένες βιομηχανίες το δυναμικό της έκθεσης στο αρσενικό είναι σημαντικό. Η έκθεση πραγματοποιείται κυρίως μέσω της εισπνοής των σωματιδίων που περιέχουν αρσενικό. Παρόλα αυτά, η κατάποση και η δερματική απορρόφηση μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντικές σε αυτές τις περιπτώσεις. Είναι σπάνια η έκθεση στο αρσενικό και μόνο, συνήθως το αρσενικό βρίσκεται σε συνδυασμό με άλλες ουσίες. Ορισμένες βιομηχανικές διεργασίες που παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά έκθεσης σε αρσενικό είναι η παραγωγή αρσενικού, η παρασκευή ύαλου καθώς και η παραγωγή και εφαρμογή παρασιτοκτόνων που περιέχουν αρσενικό. Προς το παρόν, ορισμένα κράτη έχουν θεσπίσει όρια για τα επιτρεπόμενα επίπεδα του ανόργανου αρσενικού σε χώρους εργασίας. Αυτά ποικίλουν από $0,01$ έως $0,1 \text{ mg/m}^3$. [9]

4.2.6 Άλλες μορφές έκθεσης

Οι καπνιστές εκτίθενται στο αρσενικό μέσω της εισπνοής του καπνού του τσιγάρου. Έχει εκτιμηθεί ότι εάν ένα άτομο καπνίζει 40 τσιγάρα την ημέρα, εισπνέει περίπου 10 μg αρσενικού. Επίσης κάποια συμπληρώματα διατροφής μπορεί να περιέχουν ανεπιθύμητες συγκεντρώσεις αρσενικού. [9]

4.3 Βιοδείκτες έκθεσης σε αρσενικό

Όταν το αρσενικό εισάγεται στον ανθρώπινο οργανισμό μεταφέρεται μέσω του αίματος σε διάφορα όργανα του σώματος και αποβάλλεται με τα ούρα. Είναι πιθανή η ανίχνευση της έκθεσης σε αρσενικό μέσω της εξέτασης βιολογικών δειγμάτων από τα μαλλιά, τα νύχια και το αίμα. Η παρουσία αρσενικού στα μαλλιά και στα νύχια αποτελεί ένδειξη παλαιότερης έκθεσης, ενώ η παρουσία αρσενικού στο αίμα και στα ούρα φανερώνει πρόσφατη έκθεση.

Ο καταλληλότερος τρόπος για τον καθορισμό της ολικά απορροφούμενης ποσότητας αρσενικού, είναι η μέτρηση των ειδών του αρσενικού στα ούρα. Στην ανάλυση ούρων, οι υψηλές ολικές συγκεντρώσεις αρσενικού μπορεί να είναι αποτέλεσμα μιας υψηλής λαμβανόμενης δόσης, αλλά μπορεί να οφείλεται και σε λήψη οργανικού αρσενικού (π.χ., από θαλασσινά), το οποίο είναι σχετικά μη-τοξικό. Επομένως, είναι απαραίτητη η προσεκτική χρήση μεθόδων ικανών να κάνουν διάκριση μεταξύ των ανόργανων και οργανικών μορφών του αρσενικού καθώς και ταυτοποίηση των οργανικών και ανόργανων μορφών που είναι παρούσες.

Για το λόγο αυτό, για την απεικόνιση του επιπέδου της πρόσληψης ολικού και ανόργανου αρσενικού, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις του ολικού αρσενικού καθώς και των μεταβολιτών του ανόργανου αρσενικού στα ούρα (MMAA, DMAA), αντίστοιχα.

Καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις μεταβολιτών ανόργανου αρσενικού στα ούρα βρίσκονται γενικά σε επίπεδα μικρότερα των 10 $\mu\text{g/L}$ στις Ευρωπαϊκές χώρες. Παρόμοιες ή ελαφρώς αυξημένες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στις Η.Π.Α. και στην Ιαπωνία. Εντούτοις, έχουν παρατηρηθεί πολύ συχνά συγκεντρώσεις αρσενικού να ξεπερνούν το 1 mg/L , σε άτομα που κατοικούν στη Δυτική Βεγγάλη και στο Μπαγκλαντές. [9,10]

4.4 Επιπτώσεις στην υγεία

Το αρσενικό έχει συσχετισθεί με τοξικές επιπτώσεις, οι οποίες ποικίλουν από τον άμεσο θάνατο έως και χρόνιες επιπτώσεις, όπως ο καρκίνος και οι παθήσεις του αγγειακού συστήματος. Έρευνες σε πειραματόζωα έχουν δείξει ότι η τοξικότητα του αρσενικού εξαρτάται από τη μορφή και την οξειδωτική του κατάσταση. Γενικά θεωρείται ότι οι διαλυτές μορφές του ανόργανου αρσενικού είναι πιο τοξικές από τις

οργανικές, καθώς και ότι το αρσενικόδες (AsIII) είναι πιο τοξικό από το αρσενικό (AsV). Τα διαφορετικά όργανα που επηρεάζονται, συμπεριλαμβάνουν το δέρμα καθώς και το αναπνευστικό, το καρδιαγγειακό, το ανοσοποιητικό, το αναπαραγωγικό και το νευρικό σύστημα. [9]

4.4.1 Άμεσες επιπτώσεις

Η κατάποση υψηλών δόσεων αρσενικού συνήθως προκαλεί συμπτώματα που εκδηλώνονται εντός 30 έως 60 λεπτών, τα οποία, όμως, μπορεί να καθυστερήσουν εφόσον η κατάποση γίνεται μέσω της τροφής. Η οξεία δηλητηρίαση με αρσενικό ξεκινά με μια μεταλλική γεύση ή γεύση σκόρδου, κάψιμο στα χείλη και δυσφαγία, ενώ μπορεί να επακολουθήσουν βίαιες κρίσεις εμετού. Αυτά τα γαστροεντερικά συμπτώματα είναι το αποτέλεσμα εντερικών τραυματισμών που προκαλούνται από την διαστολή των σπλαγχνικών αγγείων.

Θανατηφόρες δηλητηριάσεις με αρσενικό έχουν καταγραφεί μετά από στοματική λήψη σε ποσότητες των 2, 8 και 21 g. Μη θανατηφόρες δηλητηριάσεις έχουν παρατηρηθεί μετά από στοματικές δόσεις των 1-4 g έως και των 8-16 g. Για τα παιδιά, μη θανατηφόρα, αλλά πολύ επικίνδυνη άμεση δηλητηρίαση έχει παρατηρηθεί σε πολύ μικρότερη συγκέντρωση, της τάξης των 0,7 mg As₂O₃. Περιστατικά με συνεχή ή επαναλαμβανόμενη έκθεση σε υψηλά επίπεδα αρσενικού για ένα σύντομο χρονικό διάστημα έχουν επίσης καταγραφεί. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι επιζώντες από οξεία δηλητηρίαση με αρσενικό, παρουσιάζουν μακροχρόνια ή μόνιμα προβλήματα υγείας. [9]

4.4.2 Χρόνια έκθεση

Η χρόνια έκθεση σε χαμηλότερα επίπεδα αρσενικού έχει συσχετισθεί με δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Οι παλαιότερες καταγραφές τοποθετούνται στα τέλη του 19^{ου} αιώνα όταν η εκδήλωση δερματικών παθήσεων (συμπεριλαμβανομένων των αλλαγών στη φυσική χρωμάτωση των ιστών, την υπερκεράτωση και τον καρκίνο του δέρματος) συνδέθηκε με την κατανάλωση αρσενικού στα φάρμακα και στο πόσιμο νερό. Στις αρχές του προηγούμενου αιώνα, καταγράφηκαν αρκετές δερματικές δυσλειτουργίες, οι οποίες αποδόθηκαν στην έκθεση σε αρσενικό, μέσω του πόσιμου νερού. Από τις παλαιότερες καταγεγραμμένες περιπτώσεις χρόνιας δηλητηρίασης με αρσενικό είναι εκείνη της BFD (Blackfoot disease), η οποία ίσως να είναι και η πιο γνωστή. Αυτή η αγγειακή ασθένεια, που οδηγεί σε σταδιακά αναπτυσσόμενη γάγγραινα στα πόδια, έχει παρατηρηθεί στην Ταϊβάν από τη δεκαετία του '20. [9]

α Αγγειακές Παθήσεις

Η έκθεση σε αρσενικό έχει συνδεθεί με διάφορες αγγειακές παθήσεις, που επηρεάζουν τόσο τα μικρά όσο και τα μεγάλα αιμοφόρα αγγεία. Οι παλαιότερες

έρευνες για το αρσενικό και τις αγγειακές παθήσεις επικεντρωνόταν μόνο στα μικρά αγγεία (π.χ., BFD), ενώ οι πιο πρόσφατες εστιάζονται κυρίως στις επιπτώσεις στα μεγαλύτερα αγγεία (π.χ., καρδιοαγγειακές παθήσεις). [9]

Εικόνα 4.1-Επιπτώσεις του As στην ανθρώπινη υγεία (BFD) – Μπαγκλαντές-Πηγή [Νικολαΐδης,2001]



Εικόνα 4.2-Επιπτώσεις του As στην ανθρώπινη υγεία (BFD) – Μπαγκλαντές-Πηγή [Νικολαΐδης,2001]



α(ι). Παθήσεις του περιφερειακού αγγειακού συστήματος

Όπως προαναφέρθηκε, το αρσενικό έχει συνδεθεί με την εμφάνιση της ασθένειας BFD, η οποία είναι ενδημική σε κάποιες περιοχές της Ταϊβάν. Τα συμπτώματά της χαρακτηρίζονται από κρυάδες και μούδιασμα στα πόδια, που ακολουθούνται από εξέλκωση και μαύρο χρωματισμό και συνεπακόλουθα οδηγούν σε γάγγραινα στα προσβαλλόμενα μέρη. Μελέτες στην Ταϊβάν έχουν δείξει καθαρά ότι η έκθεση σε αρσενικό μέσω του πόσιμου νερού συνδέεται με την BFD, με σημαντικές σχέσεις έκθεσης-απόκρισης, που συσχετίζονται με τη διάρκεια και το επίπεδο της έκθεσης. Η ακραία μορφή και η μεγάλη εξάπλωση που παρουσιάζεται στην Ταϊβάν δεν έχει παρατηρηθεί σε άλλες περιοχές. Είναι πιθανό, επομένως, και άλλοι παράγοντες, όπως

υποσιτισμός ή η ταυτόχρονη έκθεση σε άλλες επικίνδυνες ουσίες να παίζουν κάποιο ρόλο στη μορφή της πάθησης. [9]

α(ii). Καρδιο- αγγειακές παθήσεις

Οι Engel και Smith (1994), διεξήγαγαν μια έρευνα, στην οποία η θνησιμότητα που σχετίζεται με καρδιοαγγειακές παθήσεις σε 30 επαρχίες των Η.Π.Α. συγκρίθηκε με τον αναμενόμενο αριθμό θανάτων, όπως αυτός προέκυπτε από τον εκτιμώμενο ρυθμό θνησιμότητας στις Η.Π.Α. Τα αποτελέσματα έδειξαν υπέρβαση του ρυθμού θνησιμότητας για αρτηριακές παθήσεις και ανωμαλίες του κυκλοφοριακού συστήματος. [9]

α(iii). Υπέρταση

Υπάρχουν περιορισμένα στοιχεία ότι χρόνια έκθεση σε αρσενικό σχετίζεται με την υπέρταση. Προς το παρόν έχουν διεξαχθεί μόνο τρεις μελέτες, δύο εκ των οποίων αφορούν περιβαλλοντική έκθεση ενώ η τρίτη αφορά έκθεση σε εργασιακό χώρο, οι οποίες συνδέουν την αυξημένη πίεση του αίματος με την έκθεση στο αρσενικό. [9]

β. Καρκίνος

Οι πρώτες ενδείξεις ότι η έκθεση σε αρσενικό και ο καρκίνος συνδέονται, χρονολογούνται στα τέλη της δεκαετίας του 1930. Το 1948 είχε παρατηρηθεί μια αύξηση του ρυθμού θνησιμότητας από καρκίνο των πνευμόνων ή του δέρματος σε άτομα που απασχολούνταν σε ένα εργοστάσιο παραγωγής αρσενικόδους νατρίου. Άλλες κατηγορίες εργαζομένων οι οποίοι εμφάνισαν σημάδια δηλητηρίασης από αρσενικό και καρκίνο του δέρματος ή των πνευμόνων, στα τέλη της δεκαετίας του 1950, ήταν οι οινοπαραγωγοί και οι εργάτες σε ορυχεία χρυσού. [9]

β(i). Έκθεση μέσω του πόσιμου νερού

Τα τελευταία 20-30 χρόνια, η ερευνητική προσπάθεια έχει επικεντρωθεί στην πιθανή σχέση μεταξύ διάφορων μορφών καρκίνου και της έκθεσης σε αρσενικό μέσω της κατανάλωσης πόσιμου νερού. Αρκετή από αυτή τη δουλειά έχει εστιαστεί σε περιοχές της Ταϊβάν, όπου εμφανίζεται και η αγγειακή πάθηση BFD, αλλά υπάρχουν στοιχεία και για άλλες περιοχές στον κόσμο που παρουσιάζουν έκθεση του πληθυσμού σε αρσενικό, όπως η Ιαπωνία και η Αργεντινή. Τα στοιχεία που προέκυψαν δείχνουν μια αύξηση στην εμφάνιση καρκίνου κυρίως του πνεύμονα, της ουροδόχου κύστης, του νεφρού και του ήπατος. Από αυτές τις μελέτες, επίσης, προέκυψε ότι ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου αυξάνει, όσο αυξάνει και ο χρόνος και η συγκέντρωση έκθεσης. Τέλος, ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα και της ουροδόχου κύστης είναι σημαντικός, ανεξάρτητα από την ηλικία, το φύλλο και τις διατροφικές συνήθειες των εξεταζόμενων ατόμων.

Όμως, δεν έχουν καταγραφεί από όλες τις μελέτες θετικά συμπεράσματα για την αύξηση του καρκίνου σε πληθυσμούς που καταναλώνουν πόσιμο νερό με αρσενικό. Κάποιες έρευνες σε περιοχές των Η.Π.Α., του Βελγίου και της Αυστραλίας, έδειξαν ότι δεν παρουσιάστηκε στατιστικά σημαντική αύξηση στη θνησιμότητα από καρκίνο του πνεύμονα, της ουροδόχου κύστης και του νεφρού, με την πρόσληψη αρσενικού μέσω του νερού. [9]

β(ii). Έκθεση μέσω της αναπνευστικής οδού

Μελέτες σε πληθυσμούς που εκτίθενται σε αρσενικό στον εργασιακό τους χώρο, όπως οι εργαζόμενοι σε βιομηχανίες παρασκευής παρασιτοκτόνων και οι μεταλλωρύχοι, έχουν επιδείξει μια σταθερή αύξηση στον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί δείχνουν μια στατιστικά σημαντική αύξηση του κινδύνου εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα σε επίπεδα έκθεσης σε αρσενικό περίπου $> 75 \text{ mg/m}^3$ / έτος. Ο κίνδυνος φαίνεται να αυξάνει ταχύτερα με την πρόσληψη αρσενικού σε μικρές αθροιστικές δόσεις και όχι με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έκθεσης. Παρόλο που αυτές οι ομάδες των εργατών έχουν εκτεθεί και σε άλλα χημικά, εκτός του αρσενικού, θεωρείται σχεδόν απίθανο να έχουν επηρεάσει με κάποιον επιπλέον παράγοντα τα αποτελέσματα. Ο ρόλος του καπνίσματος έχει μελετηθεί, επίσης, αλλά δε βρέθηκε ότι αποτελεί την αιτία για την αύξηση στα κρούσματα καρκίνου του πνεύμονα. Βρέθηκε, πάντως, ότι αποτελεί συνεργιστικό παράγοντα του αρσενικού στην αύξηση του κινδύνου εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα. Τέλος, ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του νεφρού ή της ουροδόχου κύστης δε φαίνεται να αυξάνει σταθερά σε άτομα που εκτίθενται στο αρσενικό στον εργασιακό τους χώρο. [9]

β(iii). Καρκίνος του δέρματος

Κάποιες πρώτες μελέτες έχουν δείξει ότι το αρσενικό από τη φαρμακευτική χρήση, το πόσιμο νερό και την έκθεση σε χώρους εργασίας, μπορεί να σχετίζεται με δερματικές παθήσεις, συμπεριλαμβανομένου και του καρκίνου του δέρματος. Έκτοτε, η έκθεση σε αρσενικό μέσω του πόσιμου νερού έχει συνδεθεί με την αύξηση του κινδύνου εμφάνισης καρκίνου καθώς και άλλων ασθενειών στο δέρμα. Ο καρκίνος του δέρματος συχνά προκαλείται από μια κερωτική αλλαγή, οι ανεπτυγμένες μορφές της οποίας χαρακτηρίζονται ως “Bowen’s disease”. Η κεράτωση μπορεί να προκληθεί από διαταραχές στη φυσική χρωμάτωση των ιστών του δέρματος. Ο καρκίνος του δέρματος που προκαλείται από το αρσενικό είναι συνήθως λεπιδωτός και εμφανίζεται πρωταρχικά σε μη εκτεθειμένα μέρη του σώματος, όπως τα πόδια ή οι παλάμες. [9]

β(iv). Άλλες μορφές καρκίνου

Αρκετές μελέτες στην Ταϊβάν έχουν δείξει ότι το αρσενικό μπορεί να συνδέεται με τον καρκίνο του οισοφάγου, του στομάχου, του λεπτού εντέρου, του λάρυγγα, των οστών και του προστάτη, καθώς και με τη λευχαιμία. Σε άλλες μελέτες, η αύξηση στην εμφάνιση καρκίνου του ήπατος συνδέθηκε με έκθεση υψηλές ποσότητες αρσενικού, μέσω του πόσιμου νερού. Η σχέση του αρσενικού με την εμφάνιση καρκίνου αυτών των μορφών δεν έχει μελετηθεί εκτενώς σε άλλες περιοχές του κόσμου. [9]

γ Διαβήτης

Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην Ταϊβάν, στο Μπαγκλαντές και στη Σουηδία προέκυψε ότι η έκθεση σε αρσενικό μέσω του πόσιμου νερού ή στον εργασιακό χώρο μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο εμφάνισης μιας μορφής διαβήτη ('diabetes mellitus'). Παρόλα αυτά χρειάζεται να γίνουν περισσότερες μελέτες ώστε να μπορέσουν να διεξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα. [9]

δ Νευρολογικές επιπλοκές

Είναι γενικά παραδεκτό ότι η άμεση δηλητηρίαση από αρσενικό προκαλεί αρνητικές νευρολογικές επιπτώσεις, ιδιαίτερα στο περιφερειακό νευρικό σύστημα. Εντούτοις, δεν έχει ερευνηθεί σε βάθος το ενδεχόμενο ότι η μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλότερα επίπεδα αρσενικού μπορεί επίσης να προκαλέσει νευρολογικά προβλήματα. Από τις περιορισμένες αριθμητικά μελέτες πάνω σε αυτό το θέμα, έχει περιγραφεί η εκδήλωση διαφόρων νευρολογικών συμπτωμάτων σε άτομα που είχαν εκτεθεί σε αρσενικό. Για παράδειγμα, έχει εξεταστεί η συσχέτιση της έκθεσης σε τριοξείδιο του αρσενικού με την εμφάνιση νευροπάθειας του περιφερειακού συστήματος. Από τα δεδομένα έχει προκύψει ότι η έκθεση στο αρσενικό συνδέεται με μια αύξηση σε νευροπαθολογικές δυσλειτουργίες (αισθητήρια και κινητική νευροπάθεια) και με ανωμαλίες όπως π.χ., μειωμένη ταχύτητα μετάδοσης νευρικών ρευμάτων. Από την άλλη πλευρά, οι αποδείξεις για μια σχέση μεταξύ της έκθεσης σε αρσενικό και στις επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα είναι προς το παρόν περιορισμένες. [9]

ε Επιπτώσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα

Εκτός από τις προαναφερόμενες επιπτώσεις στην υγεία, η έκθεση σε αρσενικό έχει επίσης συνδεθεί με δυσμενείς επιπτώσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα. Ένας αριθμός μελετών έχει προσπαθήσει να ερευνήσει αυτήν την πιθανή συσχέτιση, τα αποτελέσματα των οποίων προτείνουν μια αύξηση στην εμφάνιση εμβρυϊκής, θνησιμότητας καθώς και σε αποβολές και εκ γενετής δυσμορφίες. Παρόλα αυτά, οι μελέτες που έχουν εκπονηθεί συνολικά παρουσιάζουν αντιφατικά αποτελέσματα. Επομένως, προς το παρόν είναι γενικά αποδεκτό ότι δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις

ότι το αρσενικό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αναπαραγωγικότητας στον άνθρωπο. [9]

4.5 Οδηγίες και όρια για την ποιότητα του πόσιμου νερού σχετικά με το αρσενικό

4.5.1 Γενικά

Η προέλευση των ‘Κατευθυντήριων Γραμμών για την Ποιότητα του Πόσιμου Νερού της Π.Ο.Υ.’ (WHO Guidelines for Drinking-Water Quality) χρονολογείται στη δεκαετία του 1950. Εκείνη την εποχή, οι απαιτήσεις για ασφαλή πόσιμα αποθέματα νερού έγιναν αρκετά έντονες, λόγω των αυξημένων ταξιδιωτικών μετακινήσεων, ιδιαίτερα των αεροπορικών. Το 1953 η Π.Ο.Υ. (Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας) διένειμε ένα ερωτηματολόγιο σε όλα τα κράτη μέλη, με στόχο να εκτιμήσει την ύπαρξη και αποτελεσματικότητα των μονάδων επεξεργασίας για την παραγωγή νερού αποδεκτής ποιότητας. Οι απαντήσεις στο ερωτηματολόγιο έδειξαν ξεκάθαρα το μέγεθος του προβλήματος καθώς και την ανάγκη για την εγκαθίδρυση ορίων για το πόσιμο νερό. [11]

4.5.2 Η θέση της Π.Ο.Υ. για το αρσενικό

Η Π.Ο.Υ. είχε λάβει δημόσια θέση για το αρσενικό στο πόσιμο νερό από το 1958. Η πρώτη έκδοση των ‘Διεθνών Ορίων για το Πόσιμο Νερό’ (‘International Standards for Drinking Water’) του 1958 περιελάμβανε το αρσενικό στην κατηγορία των τοξικών ουσιών, του οποίου η παρουσία στα αποθέματα πόσιμου νερού εφόσον υπερέβαινε κάποια επίπεδα, θα μπορούσε να προκαλέσει σοβαρό κίνδυνο για την υγεία. Η επιτρεπόμενη συγκέντρωση αρσενικού η οποία καθιερώθηκε ήταν 0,20 mg/L. Τα αναθεωρημένα όρια του 1963 διατήρησαν το αρσενικό στην ίδια κατηγορία και καθιέρωσαν ως ανώτερη επιτρεπόμενη την αυστηρότερη συγκέντρωση των 0,05 mg/L, παρόλο που δε γνωστοποιήθηκε κάποιος συγκεκριμένος λόγος που να δικαιολογεί αυτή τη μείωση. Μια νέα αναθεώρηση το 1971 διατήρησε το αρσενικό στην κατηγορία των τοξικών ουσιών και επιβεβαίωσε την οριακή συγκέντρωση των 0,05 mg/L. Οι επεξηγηματικές σημειώσεις αναφέρονταν στο γεγονός ότι συγκεντρώσεις υψηλότερες από το όριο βρίσκονταν σε έναν αριθμό χωρών της Λατινικής Αμερικής και ότι δεν είχε ποτέ αναφερθεί επίπεδα έως και 0,2 mg/L να έχουν προκαλέσει προβλήματα στο πόσιμο νερό. Επίσης, έκαναν αναφορά σε κάποιες επιδημιολογικές μελέτες, οι οποίες πρότειναν ότι το αρσενικό είναι καρκινογόνο, όμως ανέφεραν ότι δεν υπήρχαν στοιχεία που να πιστοποιούν καρκινογένεση σε ανθρώπους. Η έκθεση συμπέρανε ότι θα ήταν σοφό να διατηρούνται τα επίπεδα του αρσενικού στο πόσιμο νερό όσο πιο χαμηλά γίνεται.

Οι ‘Κατευθυντήριες Γραμμές για την Ποιότητα του Πόσιμου Νερού της Π.Ο.Υ.’ το 1984 εκδόθηκαν με σκοπό να αποτελέσουν μια βάση για την ανάπτυξη εθνικών ορίων μέσα στα πλαίσια των εκάστοτε εθνικών περιβαλλοντικών, κοινωνικών,

οικονομικών και πολιτισμικών συνθηκών. Εισήχθηκαν νέες κατηγορίες στις οδηγίες για το πόσιμο νερό. Οι κατηγορίες των τοξικών ουσιών καταργήθηκαν από τις προηγούμενες δημοσιεύσεις και το αρσενικό κατατάχθηκε ανάμεσα στα ανόργανα συστατικά με σημασία για την υγεία. Προτάθηκε η συγκέντρωση των 0,05 mg/L ως καθοδηγητική τιμή, με την αιτιολόγηση ότι, βάσει διαθέσιμων δεδομένων για την ανθρώπινη υγεία, μια συγκέντρωση της τάξης των 0,05 mg/L αρσενικού στο πόσιμο νερό δεν είχε συνδεθεί ποτέ με μη αντιστρεπτές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Η έκδοση των 'Κατευθυντήριων Γραμμών για την Ποιότητα του Πόσιμου Νερού της Π.Ο.Υ.' του 1993 καθιέρωσε την 0,01 mg/L ως προσωρινή καθοδηγητική τιμή για το αρσενικό στο πόσιμο νερό. Το γεγονός ότι ανόργανες ενώσεις του αρσενικού έχουν ταξινομηθεί από την IARC (International Agency for Research on Cancer) στην Κατηγορία 1 (καρκινογόνες για τον άνθρωπο) στη βάση σημαντικών αποδείξεων για καρκινογένεση σε ανθρώπους καθώς και περιορισμένων αποδείξεων για καρκινογένεση σε ζώα, εξετάστηκε σοβαρά και λήφθηκε υπόψη. [11]

4.5.3 Εθνικά όρια για το αρσενικό

Ορισμένες χώρες έχουν υιοθετήσει την τιμή των 0,01 mg/L, που προτείνει η Π.Ο.Υ. , ως την ανώτατη επιτρεπόμενη συγκέντρωση αρσενικού στο νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Αυτές περιλαμβάνουν την Ευρωπαϊκή Ένωση (1998, Οδηγία 98/83/EC), τις Η.Π.Α. (2001), την Ιαπωνία (1993), την Ιορδανία (1991), το Λάος (1999), τη Μογγολία (1998), τη Ναμίμπια και τη Συρία (1994).

Στον Καναδά το όριο για το αρσενικό είναι 0.025 mg/L (μικρότερο των 0,05 mg/L αλλά μεγαλύτερο των 0,01 mg/L). Η Αυστραλία, αντιθέτως, έχει υιοθετήσει ένα μικρότερο των 0,01 mg/L όριο (0.007 mg/L).

Χώρες στις οποίες το όριο για το αρσενικό στο πόσιμο νερό παρέμεινε στην τιμή των 0,05 mg/L περιλαμβάνουν το Μπαγκλαντές, την Κίνα, την Ινδία, την Ινδονησία, τη Βολιβία, την Αίγυπτο, το Ομάν, τις Φιλιππίνες, τη Σαουδική Αραβία, τη Σρι Λάνκα, το Βιετνάμ και τη Ζιμπάμπουε.

Σε αναπτυσσόμενα εθνικά όρια που βασίζονται σε κατευθυντήριες τιμές, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη και οι διάφορες γεωγραφικές, κοινωνικοοικονομικές, διαιτητικές και άλλες συνθήκες που επηρεάζουν το δυναμικό της έκθεσης. Αυτές οι παράμετροι είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε εθνικά όρια που διαφέρουν αρκετά από τα προτεινόμενα. [11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ASRT

5.1 Εισαγωγή

Η τεχνολογία AsRT αποτελεί μια *in-situ* ή *ex-situ* μέθοδο επεξεργασίας ρυπασμένου νερού ή εδάφους, για την ακινητοποίηση των ανόργανων ειδών του αρσενικού, όπως είναι το αρσενικόδες και το αρσενικό, με τη χρήση στοιχειακού σιδήρου. Ένα υδατικό διάλυμα ανόργανου αρσενικού διοχετεύεται σε ρινίσματα στοιχειακού σιδήρου κάτω από αβιοτικές και αναερόβιες συνθήκες. Τα ανόργανα είδη του αρσενικού απομακρύνονται από το διάλυμα και σχηματίζονται συγκαταβυθιζόμενα ιζήματα αρσενικού-σιδήρου. [12]

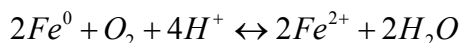
5.2 Περιγραφή της τεχνολογίας

Σύμφωνα με την AsRT τεχνολογία, ένα υδατικό διάλυμα ανόργανων ειδών αρσενικού διέρχεται από ένα υπόστρωμα αποτελούμενο από ένα στοιχειακό μέταλλο (μηδενικού σθένους), κατά προτίμηση σίδηρο, ανάγοντας τα ανόργανα είδη του αρσενικού και σχηματίζοντας μικτά κατακρημνίσματα αρσενικού-μετάλλου. Το υδατικό διάλυμα μπορεί να περιέχει και άλλα συστατικά σε μικρότερες ποσότητες, τα οποία ελέγχουν το πορώδες και τη χημεία του. Επίσης, το υδατικό διάλυμα μπορεί πρώτα να διέλθει από βαρίτη, ώστε να παραχθούν θεϊκά ιόντα πριν τη διέλευση του διαλύματος από το υπόστρωμα που αποτελείται από το στοιχειακό μέταλλο. Όταν εφαρμόζεται αυτό το προαιρετικό πρώτο βήμα, τα είδη του αρσενικού μπορεί επίσης να αναχθούν από το σίδηρο σε ιζήματα αρσενοπυρίτη. Αυτή η διαδικασία είναι αβιοτική και επομένως δεν απαιτεί την παρουσία μικροοργανισμών ή άλλων βιοτικών παραγόντων.

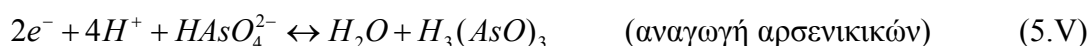
Σε κάποιες εφαρμογές της τεχνολογίας AsRT, το ρυπασμένο με ανόργανο αρσενικό νερό διέρχεται από μια πηγή θείου (βαρίτη) ή εξουδετερώνεται με ισοδύναμες συγκεντρώσεις θεϊκών για την παραγωγή ενός υδατικού διαλύματος. Το υδατικό διάλυμα των ανόργανων ειδών του αρσενικού διέρχεται από ένα υπόστρωμα που αποτελείται από στοιχειακό σίδηρο (Fe^0) σε μορφή ρινισμάτων καθώς και άμμο με αναλογία 1:1 κατά βάρος. Αυτό το υπόστρωμα του σιδήρου και της άμμου ενεργεί ως 'φίλτρο' και απομακρύνει αποτελεσματικά όλα τα ανόργανα είδη του αρσενικού από το διάλυμα.

Η σταθεροποίηση του αρσενικού από το στοιχειακό σίδηρο λαμβάνει χώρα ως εξής:

Ο στοιχειακός σίδηρος μπορεί, με την παρουσία του υδατικού διαλύματος, να οξειδωθεί τόσο αερόβια όσο και αναερόβια και να παράσχει ηλεκτρόνια για την αναγωγή άλλων οξειδοαναγωγικά ευαίσθητων χημικών ειδών, όπως τα αρσενικά και τα θεϊκά. Πρώτα, ο στοιχειακός σίδηρος οξειδώνεται σε σιδηρούχο σίδηρο (Fe(II)), παρουσία οξυγόνου. Υπό αερόβιες συνθήκες, το οξυγόνο καταναλώνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Αυτή η αντίδραση απομακρύνει όλο, ή σχεδόν όλο, το οξυγόνο από το υδατικό διάλυμα, συντελώντας, συνεπακόλουθα, σε μια προσωρινή μείωση στο pH του διαλύματος. Όταν όλο το οξυγόνο έχει καταναλωθεί, το υδατικό διάλυμα γίνεται αναερόβιο. Υπό αναερόβιες συνθήκες, η οξειδωση του σιδήρου συνδυάζεται με την υδρόλυση του νερού και την αναγωγή των θεικών και των αρσενικών ιόντων:



Καθώς οι αντιδράσεις συνεχίζονται, τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων σχηματίζουν κατακρημνίσματα, π.χ. $Fe(OH)_3$, $FeAsO_4$, $FeAsS$ κ.α. Τα είδη του ανόργανου αρσενικού μπορούν επίσης να απομακρυνθούν από το υδατικό διάλυμα μέσω του σχηματισμού συγκαταβυθιζόμενων ιζημάτων, μικτών ιζημάτων και μέσω της προσρόφησης στο στερεό υδροξείδιο του σιδήρου ($Fe(III)$). [12]

5.3 Μοντελοποίηση της απομάκρυνσης του αρσενικού σε μια AsRT στήλη

Οι Nikolaidis, Dobbs & Lackovic (2003) μοντελοποίησαν την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό, μέσω μιας AsRT στήλης, με στόχο την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών βάσει των οποίων συντελείται η απομάκρυνση του αρσενικού από την υδατική φάση, μέσω του Fe^0 .

Το αρσενικό μεταφέρεται σε μια AsRT στήλη μέσω των διεργασιών της συμμεταφοράς και της διασποράς. Οι δυο μηχανισμοί συγκράτησης του αρσενικού είναι η επιφανειακή προσρόφηση και καθίζηση στην επιφάνεια του σιδήρου και της άμμου. Η επιφανειακή προσρόφηση θεωρήθηκε ότι είναι μια γρήγορη αντίδραση που φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας σε ένα κλάσμα του υδραυλικού χρόνου παραμονής στη στήλη. Για την απλούστευση της προσέγγισης, αυτή η διεργασία μοντελοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός συντελεστή κατανομής, K_d . Η καθίζηση και συγκαταβύθιση του αρσενικού στο διάλυμα, ή η διάχυση μέσω των οξειδίων του σιδήρου (προϊόντα διάβρωσης) και η επιφανειακή καθίζηση είναι πιο αργές διεργασίες και μοντελοποιήθηκαν ως αντιδράσεις πρώτου βαθμού. Η μονοδιάστατη εξίσωση του ισοζυγίου μάζας του αρσενικού που προκύπτει από τις παραπάνω παραδοχές είναι η εξής:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \frac{\rho_s(1-n)}{n} - kC \quad (4.1)$$

όπου, C: η συγκέντρωση του αρσενικού στο διάλυμα [ML⁻³]

S: η συγκέντρωση του ροφημένου στο πορώδες μέσο αρσενικού [MM⁻¹]

$$S = K_d C$$

K_d: ο γραμμικός συντελεστής κατανομής [L³M⁻¹]

ρ_s: η πυκνότητα των στερεών σωματιδίων [ML⁻³]

n: το ενεργό πορώδες

k: ο συντελεστής μεταφοράς-μείωσης μάζας πρώτης τάξης [T⁻¹]

D_x: ο συντελεστής διασποράς στον x-άξονα [LT⁻¹]

$$D_x = \alpha U_x$$

U_x: η ταχύτητα του νερού [LT⁻¹]

α: σταθερά υδροδυναμικής διασποράς [L]

$$\alpha = 0,0175 \text{ L}^{1.46}$$

Εισάγοντας τις οριακές συνθήκες:

$$C(0,t) = C_0, t > 0$$

$$C(x,0) = 0, x \geq 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, x = \infty$$

προκύπτει μια αναλυτική λύση για συνεχή μονοδιάστατη εισροή αρσενικού σε μια AsRT στήλη με 1^{ης} τάξης μεταφορά-μείωσης μάζας, [13]:

$$C = \frac{C_0}{2} \exp\left(\frac{(U_x - V)X}{2D_x}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{RX - Vt}{2\sqrt{D_x R t}}\right] + \frac{C_0}{2} \exp\left(\frac{(U_x + V)X}{2D_x}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{RX + Vt}{2\sqrt{D_x R t}}\right] \quad (4.2)$$

όπου, C₀: η αρχική συγκέντρωση του αρσενικού [ML⁻³]

$$R: \text{συντελεστής επιβράδυνσης}, R = 1 + \frac{K_d \rho_s (1-n)}{n} \text{ και } V = u_x (1 + 4kD_x / u_x^2)^{1/2}$$

5.4 Πειραματικές μελέτες της AsRT τεχνολογίας

Η τεχνολογία AsRT είναι μια νέα τεχνολογία, της οποίας οι μηχανισμοί λειτουργίας, καθώς και οι παράγοντες που καθορίζουν το σχεδιασμό ή την αποτελεσματικότητά της δεν είναι, ακόμη πλήρως γνωστοί. Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια έχουν δημοσιευθεί αρκετές μελέτες που έχουν ως στόχο τη διερεύνηση των παραπάνω διεργασιών και παραμέτρων.

- Οι Lackovic, Nikolaidis & Dobbs (2000) πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων στο εργαστήριο και στο πεδίο με στόχο να εξετάσουν την αποτελεσματικότητα του

στοιχειακού σιδήρου στην απομάκρυνση του ανόργανου αρσενικού από υδατικά διαλύματα, δίχως να προηγηθεί οξείδωση του αρσενικώδους σε αρσενικό. Τα πειράματα στο πεδίο πραγματοποιήθηκαν για να επιβεβαιώσουν την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας AsRT σε μη ιδανικές συνθήκες. Επίσης, μελετήθηκε η ικανότητα των θεικών ιόντων να δρουν ανταγωνιστικά ή να ενισχύουν την απομάκρυνση του αρσενικού. Οι αρχικές υποθέσεις ήταν ότι το αρσενικό θα απομακρυνόταν πιο ικανοποιητικά από ότι το αρσενικόδες, ενώ τα θεικά ιόντα θα βοηθούσαν στην απομάκρυνση του αρσενικού, λόγω της δημιουργίας καταβυθιζόμενων στερεών αρσενικού-θείου.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειράματα και τις αναλύσεις παρουσιάζονται παρακάτω:

- i. Τόσο το αρσενικόδες (As(III)) όσο και το αρσενικό (As(V)) μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά από το υδατικό διάλυμα υπό ανοξικές συνθήκες, χωρίς να χρειαστεί να προηγηθεί οξείδωση του As(III) σε As(V).
 - ii. Η διεργασία της απομάκρυνσης είναι μια διεργασία που συνδέεται με τη διαθέσιμη περιοχή της επιφάνειας και τον τύπο των ρινισμάτων σιδήρου, το ρυθμό της διάλυσης του σιδήρου, το pH και τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες.
 - iii. Η διεργασία της απομάκρυνσης βελτιώνεται με την πάροδο του χρόνου, πιθανόν λόγω της διάβρωσης της επιφάνειας του σιδήρου και της αυξημένης επιφάνειας για ρόφηση λόγω της διάβρωσης του σιδήρου και της προσρόφησης/καθίζησης του σιδηρούχου σιδήρου.
 - iv. Επίπεδα απομάκρυνσης κάτω από το κριτήριο των 4 ppb για την προστασία των επιφανειακών υδάτων μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλο σχεδιασμό (μικτή μήτρα) στο πεδίο.
 - v. Πειράματα διαλυτοποίησης δείχνουν ότι μόνο ένα μικρό κλάσμα των παραγόμενων κατακρημνισμάτων σιδήρου-αρσενικού θα διαλυθούν ξανά στην υδατική φάση, καθιστώντας τα υπόλοιπα στερεά ακινητοποιημένα. Αυτό το αποτέλεσμα οδηγεί στο συλλογισμό ότι εάν η χρησιμοποιημένη στήλη αφεθεί να ωριμάσει για κάποιο χρονικό διάστημα, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της απόρριψής της μπορούν να ελαχιστοποιηθούν.
 - vi. Ο μηχανισμός της απομάκρυνσης του αρσενικού από τα ρινίσματα σιδήρου φαίνεται να αποτελεί συνδυασμό αβιοτικής επιφανειακής καθίζησης και προσρόφησης. Η επιφανειακή καθίζηση ή συμπλοκοποίηση του αρσενικού με το σίδηρο φαίνεται να αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό, γεγονός που ενισχύεται από τα αποτελέσματα της SEM/EDX ανάλυσης (Scanning Electron Microscopy/ X-ray Electron Diffraction).
- [14]

- Οι Nikolaidis, Dobbs & Lackovic (2003), επίσης, πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων στο πεδίο και στο εργαστήριο, με σκοπό να διασαφηνίσουν τους

σχεδιαστικούς παράγοντες και τους μηχανισμούς που ακολουθεί η απομάκρυνση του αρσενικού από το υπόγειο νερό με τη χρήση της AsRT τεχνολογίας. Αναλυτικότερα, οι στόχοι της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η διεξαγωγή:

1. Μιας μεγάλης διάρκειας πιλοτικής εφαρμογής, ώστε να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά της 'breakthrough' καμπύλης και η λειτουργική ζωή του στοιχειακού σιδήρου για την επεξεργασία του ρυπασμένου με αρσενικό υπόγειου νερού.
2. Πειραμάτων μικρότερης χρονικής διάρκειας, με σκοπό να εκτιμηθούν οι παράμετροι της διεργασίας που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας.
3. Εργαστηριακών και φασματοσκοπικών μελετών για την εκτίμηση της αντιστρεψιμότητας της διεργασίας ακινητοποίησης του αρσενικού.

Τα αποτελέσματα από την παραπάνω εργασία δείχνουν την αποτελεσματικότητα των ρινισμάτων σιδήρου στην απομάκρυνση του αρσενικού. Συγκεκριμένα:

- i. Μιας μεγάλης κλίμακας πιλοτική μονάδα στο πεδίο (Maine, Η.Π.Α.), κατέδειξε ότι τα φίλτρα ρινισμάτων σιδήρου μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά το αρσενικό από τα υδατικά διαλύματα σε επίπεδα μικρότερα των 10 $\mu\text{g/L}$, χωρίς συντήρηση για περισσότερο από 8 μήνες.
 - ii. Τα AsRT φίλτρα απελευθέρωσαν στην έξοδό τους σημαντικές ποσότητες σιδήρου (70% του συνολικού σιδήρου). Επομένως, κρίνεται απαραίτητη η τοποθέτηση μιας μονάδας απομάκρυνσης σιδήρου, αμέσως μετά τη μονάδα απομάκρυνσης του αρσενικού.
 - iii. Μια κρίσιμη σχεδιαστική παράμετρος είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής του νερού στο φίλτρο. Το μέγεθος των φίλτρων μπορεί να σχεδιαστεί βάσει την ογκομετρική φόρτιση και όχι με βάση την επιφανειακή φόρτιση. Άλλες σημαντικές σχεδιαστικές παράμετροι σχετίζονται με την ποιότητα του επεξεργαζόμενου νερού και την ικανότητά της να διαβρώνει το σίδηρο.
 - iv. Μετά από TCLP ανάλυση (Toxicity Leaching Characteristic Procedure) των χρησιμοποιούμενων μέσων βρέθηκε ότι η συγκέντρωση του αρσενικού στα στραγγίσματα ήταν δυο τάξεις μεγέθους μικρότερη από το όριο των 5 mg/L TCLP για το αρσενικό. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι τα χρησιμοποιημένα φίλτρα δεν χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα και μπορούν να διατεθούν σε έναν κοινό Χ.Υ.Τ.Α.
 - v. Τα αποτελέσματα από τη φασματοσκοπική ανάλυση σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από τα εργαστηριακά πειράματα, δείχνουν ότι το επιφανειακό ίζημα του αρσενικού σχετίζεται με το θείο. Η διαδικασία της γήρανσης (λόγω της μακροζωίας του μηχανισμού απομάκρυνσης) καθιστά τη διεργασία της καθίζησης ουσιαστικά μη αντιστρεπτή. [13]
- Οι Su & Puls (2001) πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων με σκοπό (1) να αξιολογήσουν την αποτελεσματικότητα τεσσάρων Fe^0 μετάλλων στην απομάκρυνση

των As(V) και As(III) από το νερό, (2) να εξετάσουν τις οξειδοαναγωγικές μετατροπές του ροφημένου αρσενικού στην επιφάνεια του σιδήρου και (3) να εκτιμήσουν τη δυνατότητα χρησιμοποίησης του στοιχειακού σιδήρου ως μέσου για τον καθαρισμό του υπόγειου νερού από το αρσενικό.

Κάποια από τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών που ακολουθήθηκαν συνοψίζονται στα παρακάτω:

- i. Όπως είχε επισημανθεί και στην εργασία των Lackovic, Nikolaidis & Dobbs (2000), η απομάκρυνση του αρσενικού επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το χρόνο αντίδρασης και τον τύπο του Fe^0 . Επίσης, σε μικρότερο βαθμό, εξαρτάται και από τα αρχικά είδη του αρσενικού. Η διαθέσιμη ελεύθερη επιφάνεια δεν αποτελεί πρωταρχικό παράγοντα για τον έλεγχο της αντίδρασης του αρσενικού με το στοιχειακό σίδηρο.
- ii. Επειδή τα οξείδια του σιδήρου αποτελούν πιθανά προϊόντα της διάβρωσης του σιδήρου, η αντίδρασή τους με το αρσενικό μπορεί να είναι επικρατέστερη από την αντίδραση με τον Fe^0 . Επομένως, ίσως, το οξειδωμένο στρώμα του σιδήρου να αποτελεί την κυρίαρχη περιοχή ρόφησης και για τα δύο είδη του αρσενικού.
- iii. Η διεργασία της προσρόφησης του αρσενικού είναι συνάρτηση του pH. Η εξάρτηση της προσρόφησης του αρσενικού από το pH εξηγείται συνήθως μέσω του ιοντισμού τόσο των προσροφητών όσο και των προσροφόμενων ουσιών. Το H_3AsO_4 έχει τρεις τιμές pK_a : $pK_1 = 2,20$, $pK_2 = 6,97$ και $pK_3 = 11,53$. Για τιμές του pH που κυμαίνονται από 3-6, το H_2AsO_4^- αποτελεί το κυρίαρχο είδος και συνεπακόλουθα το βασικότερο είδος που προσροφάται. Η επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου παρουσιάζουν ένα καθαρά θετικό φορτίο σε αυτό το εύρος του pH και η προσρόφηση του ανιονικού As(V) ενισχύεται από δυνάμεις Coulomb. Μια πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι το As(III) προσροφάται σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες από ότι το As(V) σε $\text{pH} > 7,5$, ή σε υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στο διάλυμα.
- iv. Υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις για μερική οξείδωση του As(III) σε As(V) στα διαλύματα και των τεσσάρων τύπων Fe^0 που εξετάστηκαν, ενώ δεν υπάρχει καμία απόδειξη για σημαντική αναγωγή του As(V), υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.
- v. Για την εκτίμηση της αναστρεψιμότητας της συγκράτησης του αρσενικού με την πάροδο του χρόνου, χρησιμοποιήθηκαν φωσφορικά ιόντα για να αντικαταστήσουν το ροφημένο στην επιφάνεια του σιδήρου αρσενικό. Η αντικατάσταση υποκαταστατών θεωρείται ως ο πιθανότερος μηχανισμός της αντικατάστασης, εξαιτίας της παρόμοιας χημείας του αρσενικού και του φωσφόρου. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, ένα μέρος του αρσενικού αντικαταστήθηκε από το φώσφορο. Η ποσότητα του ροφημένου αρσενικού, όμως, που διαφεύγει στην υγρή φάση μειώνεται με το χρόνο παραμονής, γεγονός που σημαίνει είτε ότι το ροφημένο στα στερεά της επιφάνειας αρσενικό σχηματίζει ισχυρότερα σύμπλοκα, είτε ότι μέρος του διαχέεται στα ενδότερα τμήματα των στερεών, καθιστώντας περισσότερο δύσκολη την

αντικατάστασή του από το φώσφορο. Αξίζει, όμως, να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις του φωσφόρου και του αρσενικού που χρησιμοποιήθηκαν (μοριακή αναλογία P:As = 187:1) ήταν σε πολύ μεγαλύτερη αναλογία από τις τυπικές συγκεντρώσεις του φωσφόρου στα περισσότερα υπόγεια νερά. Επομένως, ίσως τα αποτελέσματα που προέκυψαν να είναι υπερβολικά ως προς την ικανότητα του ροφημένου αρσενικού να διαφεύγει πίσω στο διάλυμα στο πεδίο.

vi. Από αυτή τη μελέτη επιβεβαιώνεται η αποτελεσματικότητα του Fe^0 να απομακρύνει τα As(III) και As(V) από τα υδατικά διαλύματα. Η διαθεσιμότητα του Fe^0 σε λογικό κόστος καθιστά την τεχνολογία AsRT μια ελπιδοφόρο μέθοδο για την εξυγίανση των μολυσμένων με αρσενικό υπόγειων υδάτων. [15]

- Πολλοί μεταλλικοί ρυπαντές των υπογείων νερών μπορούν να απομακρυνθούν από την υδατική φάση μέσω της αναγωγής σε μικρότερες καταστάσεις σθένους, στις οποίες είναι λιγότερο υδατοδιαλυτοί. Στην απομάκρυνση μετάλλων μέσω του σιδήρου, ο σίδηρος μπορεί να δρα ως δότης ηλεκτρονίων για την αναγωγή και τελική καθίζηση των αναγομένων μετάλλων. Σε πολλές περιπτώσεις, τα αναγόμενα είδη μπορεί να είναι περισσότερο από τρεις τάξεις μεγέθους λιγότερο διαλυτά από τα οξειδωμένα είδη του μετάλλου. Η αναγωγή των αρσενικών συστατικών του νερού σε στοιχειακό αρσενικό έχει παρατηρηθεί σε όξινα διαλύματα.

Επιπλέον, εκτός από τις διεργασίες απομάκρυνσης που περιλαμβάνουν την αναγωγή, το As(V) μπορεί να απομακρυνθεί και μέσω της προσρόφησης στα προϊόντα της διάβρωσης του σιδήρου. Το As(V) σχηματίζει σύμπλοκα με τα οξείδια του τρισθενούς σιδήρου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η προσρόφηση του αρσενικού στα οξείδια του σιδήρου μπορεί να είναι μη αντιστρεπτή, λόγω του σχηματισμού σταθερών στερεών φάσεων. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εμφανιστεί κατά τη διάρκεια της aging του προσροφημένου As(V) σε κάποιο ένυδρο οξείδιο του σιδήρου, το οποίο μπορεί να παράγει το σταθερό ορυκτό, $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Οι Farrell et al. (2001) ερεύνησαν ηλεκτροχημικά και φασματοσκοπικά την απομάκρυνση των αρσενικών ιόντων μέσω του στοιχειακού σιδήρου, με στόχο να εντοπίσουν τους μηχανισμούς που την προκαλεί.

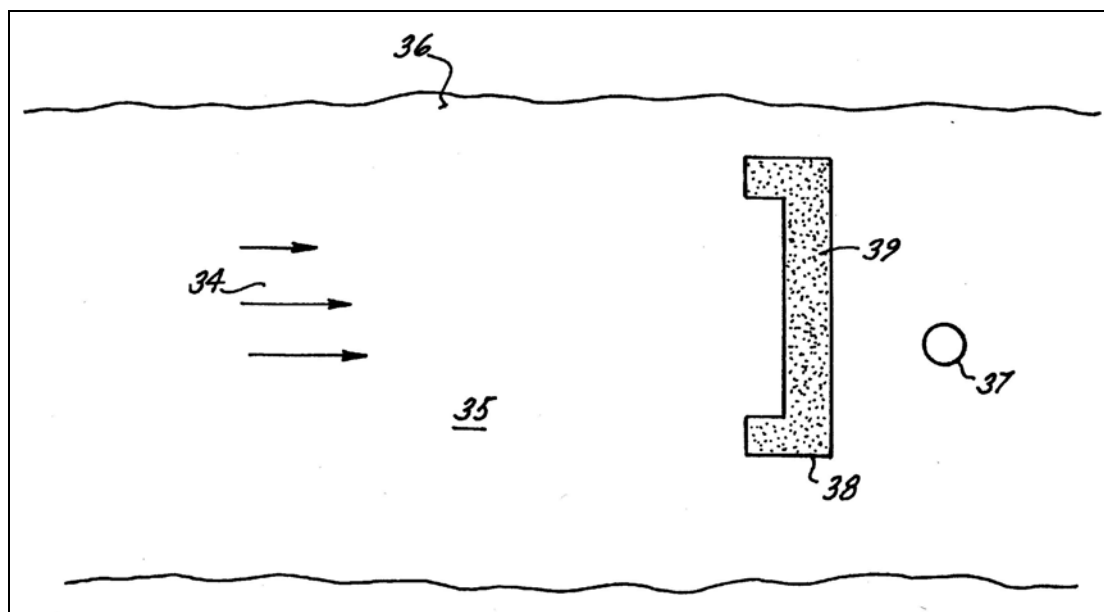
Οι μελετητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απομάκρυνση των αρσενικών ιόντων μέσω του Fe^0 περιλαμβάνει μόνο επιφανειακή συμπλοκοποίηση και δεν σχετίζεται με την αναγωγή τους στη μεταλλική μορφή. [16]

5.5 *In-situ* και *ex-situ* εφαρμογή

Ένα πλεονέκτημα της τεχνολογίας AsRT είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικές τοποθεσίες. Για παράδειγμα, μπορεί να εφαρμοστεί *in-situ* χωρίς να χρειαστεί η απομάκρυνση του μολυσμένου νερού από το έδαφος, τη λίμνη ή το ποτάμι. Οι ρυπαντές μπορούν να σταθεροποιηθούν επί τόπου, καθώς τα προϊόντα των αντιδράσεων δεν είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον και επομένως δε χρειάζεται να απομακρυνθούν. Η τεχνολογία AsRT, όμως, μπορεί να εφαρμοστεί και *ex-situ* με διάφορους τρόπους, όπως είναι οι διεργασίες σε αντιδραστήρες batch, ή η διέλευση του ρυπασμένου διαλύματος μέσω στήλης. Στις batch διεργασίες, το ρυπασμένο υδατικό διάλυμα οδηγείται για επεξεργασία σε ένα ξεχωριστό δοχείο, όπου αναμειγνύεται με τα αντιδραστήρια. Στην επεξεργασία μέσω στηλών, ένα στοιχειώδες μέταλλο, όπως τα ρινίσματα σιδήρου, και άμμος τοποθετούνται ως ενεργό υπόστρωμα στη στήλη, ενώ το μολυσμένο διάλυμα διαπερνά τη στήλη. Η διέλευση του υδατικού διαλύματος πρώτα από βαρίτη, πριν από τη διοχέτευσή του στη στήλη, εξαρτάται από τα εκάστοτε επιθυμητά συγκαταβυθιζόμενα ιζήματα.

Στη συνέχεια παρατίθενται δυο σχηματικά θεωρητικά παραδείγματα εφαρμογής της τεχνολογίας AsRT τόσο *in-situ* όσο και *ex-situ*.

Σχήμα 5.1- In-situ επεξεργασία μολυσμένου υδροφορέα με τη μέθοδο AsRT-Πηγή [12]

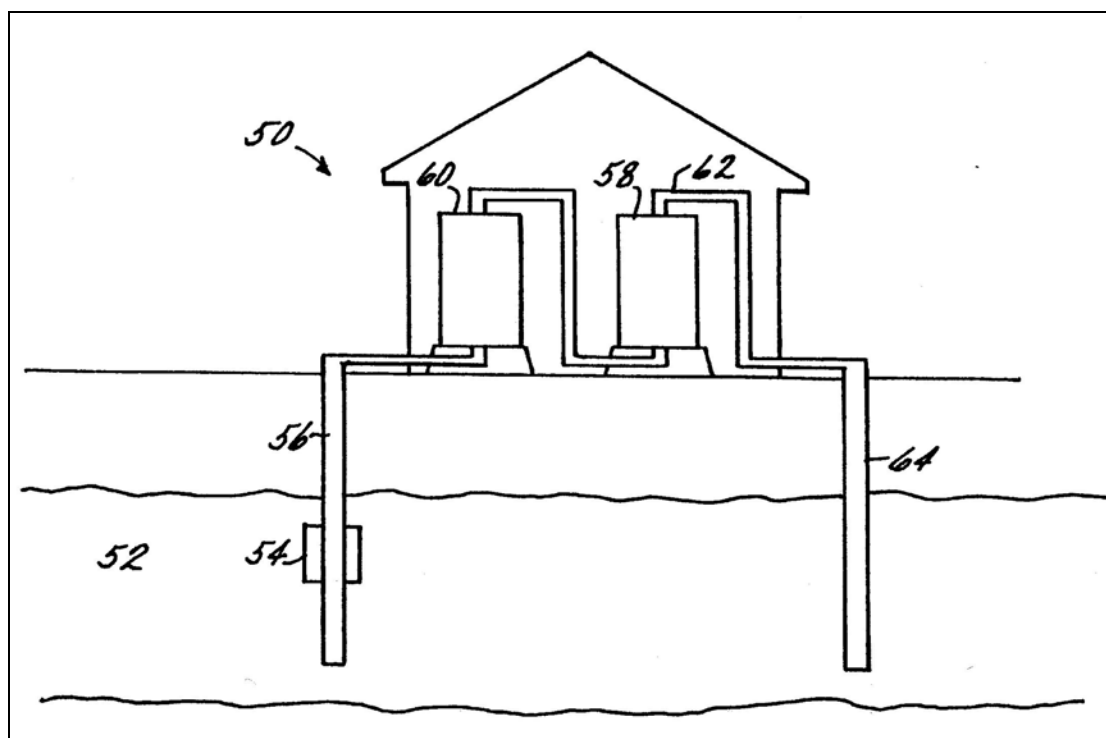


Το Σχήμα-5.1 δείχνει μια ποσότητα ρυπασμένου με αρσενικό νερού '34', το οποίο έχει εισχωρήσει σε έναν υπόγειο υδροφορέα '35' και έχει μολύνει το υπόγειο νερό '36'. Η διαπερατότητα του υδροφορέα είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει στο ρυπαντή να κινείται μέσα σε αυτόν σε ορισμένη διεύθυνση, σχηματίζοντας ένα πλούμιο. Εάν το

πλούμιο κινείται προς μια πηγή πόσιμου νερού, όπως π.χ. ένα πηγάδι, τότε είναι αναγκαίο να ληφθούν προληπτικά μέτρα για την προστασία του πόσιμου νερού.

Μια τάφρος ‘38’ εκσκάπτεται στο μονοπάτι που ακολουθεί το πλούμιο και μια ποσότητα ‘39’ αναμεμειγμένων ρινισμάτων σιδήρου και άμμου τοποθετείται στο εσωτερικό του. Ο όγκος των ρινισμάτων σιδήρου και άμμου έχει διαστασιολογηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε ουσιαστικά όλη η ποσότητα του πλουμίου να διέρχεται μέσα από αυτόν. Ο όγκος αυτός δεν πρέπει να αποτελεί εμπόδιο στη ροή του νερού, επομένως, η διαπερατότητα του μίγματος σιδήρου-άμμου δεν θα πρέπει να είναι μικρότερη από εκείνη του υδροφορέα. Οι διαστάσεις της τάφρου καθώς και η ποσότητα του σιδήρου και της άμμου που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα και θα τοποθετηθούν μέσα στην τάφρο πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να διασφαλίζουν έναν επαρκή χρόνο παραμονής του ρυπασμένου νερού σε επαφή με το υπόστρωμα, ο οποίος εμπειρικά καθορίζεται από παράγοντες όπως ο ρυθμός ροής του πλουμίου, η αρχική συγκέντρωση του ρυπαντή και η επιτρεπόμενη τελική συγκέντρωση του ρυπαντή.

Σχήμα 5.2- Ex-situ επεξεργασία μολυσμένου υδροφορέα με τη μέθοδο AsRT-Πηγή [12]



Το Σχήμα-5.2 απεικονίζει ένα σύστημα άντλησης και επεξεργασίας (pump –and–treat system) ‘50’, το οποίο κάνει χρήση της τεχνολογίας AsRT. Το ρυπασμένο με αρσενικό υπόγειο νερό ‘52’ αφαιρείται από το έδαφος με τη βοήθεια αντλίας ‘54’ μέσω της οποίας το ρυπασμένο νερό οδηγείται σε ένα πηγάδι εξαγωγής ‘56’. Το ρυπασμένο νερό οδηγείται σε ένα σύστημα επεξεργασίας που αποτελείται από μια

δεξαμενή με ρινίσματα σιδήρου και άμμο ‘58’ και προαιρετικά περιλαμβάνει και μια πηγή θεικών ιόντων (κατά προτίμηση βαρίτη) σε μια δεύτερη δεξαμενή ‘60’. Εάν χρησιμοποιηθεί η πηγή των θεικών ιόντων, τότε το ρυπασμένο νερό οδηγείται πρώτα σε αυτή τη δεξαμενή και στη συνέχεια διέρχεται από τη δεξαμενή με το μίγμα σιδήρου-άμμου. Το ρυπασμένο νερό διηθείται αργά μέσα από τις δυο δεξαμενές των οποίων οι διαστάσεις καθώς και η ποσότητα των ρινισμάτων σιδήρου και της άμμου είναι τέτοιες ώστε να παρέχουν έναν επαρκή χρόνο παραμονής για την αποτελεσματική απομάκρυνση του αρσενικού. Το νερό εξέρχεται από τη δεξαμενή μέσω μιας δεύτερης αντλίας ‘62’, από την οποία το νερό οδηγείται σε ένα πηγάδι εισαγωγής ‘64’, από το οποίο το νερό τελικά καταλήγει πίσω στον υπόγειο υδροφορέα. [12]

Η AsRT τεχνολογία μπορεί, όπως προαναφέρθηκε, να είναι μια σχετικά νέα τεχνολογία, όμως οι μέχρι τώρα εργαστηριακές και πιλοτικές εφαρμογές της, επιδεικνύουν ότι είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την επεξεργασία του ρυπασμένου με αρσενικό νερού. Συγκεκριμένα, πιλοτικές μονάδες έχουν κατασκευασθεί και λειτουργήσει σε διάφορες περιοχές στον κόσμο, όπως οι Η.Π.Α. (Maine [13], New Jersey [17]), Μπαγκλαντές [18] και Ελλάδα (Χαλάστρα [7], Τρίγλια [8]). Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά και δείχνουν ότι τα ρινίσματα σιδήρου μπορούν να απομακρύνουν το αρσενικό από το νερό, σε μια ποικιλία συνθηκών πεδίου, σε επίπεδα μικρότερα του ορίου των 10 ppb που ορίζει η Π.Ο.Υ.

5.6 Πιλοτική εφαρμογή της τεχνολογίας AsRT στην Τρίγλια (δυτική Χαλκιδική)

Στα πλαίσια ενός Προγράμματος Ελληνο-Ουγγρικής Συνεργασίας και με τη συνεργασία της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας και του Υπουργείου Ανάπτυξης, ανατέθηκε σε μια ομάδα ερευνητών (Νικολαΐδης Ν., Τυροβολά Κ., Βεράνης Ν.) η εκτίμηση της έκτασης του προβλήματος του αρσενικού στη Χαλκιδική. Για αυτό το σκοπό, πραγματοποιήθηκε η εγκατάσταση μιας πιλοτικής μονάδας AsRT σε ένα πηγάδι στην Τρίγλια, το μήνα Σεπτέμβριο του 2002, η οποία λειτούργησε συνεχόμενα για 30 ημέρες. Η πιλοτική μονάδα περιελάμβανε μια μονάδα απομάκρυνσης αρσενικού σε σειρά με μια μονάδα απομάκρυνσης σιδήρου. Η ποιότητα του νερού στην είσοδο και στην έξοδο από την πιλοτική μονάδα φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί:

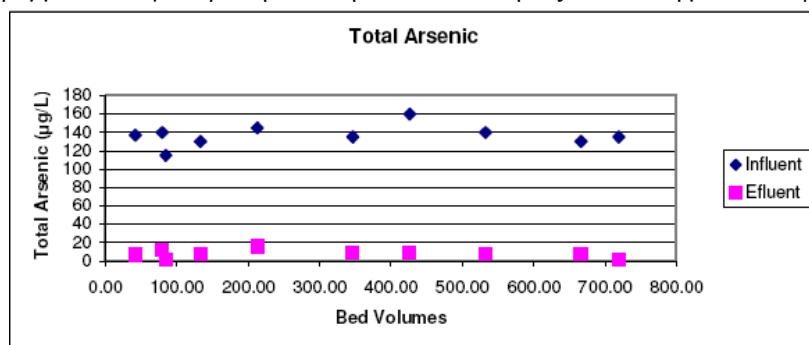
Πίνακας 5.1-Τυπική ποιότητα νερού στην είσοδο & στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας-Πηγή [8]

Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος
pH	6,94	7,29
Αγωγιμότητα ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1386	1330
Ca^{2+} (mg/L)	108,21	93,78
Mg^{2+} (mg/L)	81,50	79,01
Na^{+} (mg/L)	100,0	110,0
K^{+} (mg/L)	7,0	6,0
NH_4^{+} (mg/L)	0,026	-
HCO_3^{-} (mg/L)	634,4	622,2
Cl^{-} (mg/L)	163,1	173,7
SO_4^{-} (mg/L)	42,6	41,3
NO_3^{-} (mg/L)	43,8	40,0
NO_2^{-} (mg/L)	<0,001	-
PO_4^{-} (mg/L)	0,478	0,045
B (mg/L)	1,8	1,6
F (mg/L)	0,25	0,36
SiO_2 (mg/L)	24,3	11,0
Fe (mg/L)	0,04	0,018
Mn (mg/L)	<0,001	0,130
As (total) (mg/L)	140	8

-: ατύχημα εργαστηρίου

Από την πρώτη ημέρα λειτουργίας της μονάδας παρατηρήθηκε διάβρωση των ρινισμάτων σιδήρου και απομάκρυνση του αρσενικού. Το pH του νερού στην έξοδο από τη μονάδα παρουσίασε αύξηση, ενώ το δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώθηκε. Στην έξοδο της μονάδας, η συγκέντρωση του αρσενικού ήταν κάτω από το όριο των 10 $\mu\text{g}/\text{L}$, γεγονός που αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Τα φωσφορικά ιόντα, επίσης, μειώθηκαν. Τέλος, παρουσιάστηκε μείωση των NO_3^{-} και αύξηση στη συγκέντρωση των NH_4^{+} . Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η συγκέντρωση του αρσενικού στην είσοδο και στην έξοδο της μονάδας σε σχέση με τον όγκο νερού που έχει επεξεργαστεί, εκφρασμένου σε αριθμό όγκων του αντιδραστήρα (BV).

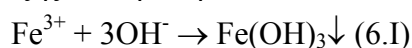
Διάγραμμα 5.1-Συγκέντρωση As στην είσοδο & στην έξοδο από τη μονάδα-Πηγή [8]



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6-ΦΙΛΤΡΟ ΑΜΜΟΥ ΑΡΓΗΣ ΠΑΡΟΧΗΣ

6.1 Εισαγωγή

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα στο AsRT φίλτρο, έχουν ως αποτέλεσμα τη διάβρωση του σιδήρου και την απελευθέρωση ενός μέρους του στο υδατικό διάλυμα. Η παρουσία σιδήρου, γενικά, στο πόσιμο νερό, δεν αποτελεί απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Παρόλα αυτά, κυρίως για αισθητικούς λόγους (ο σίδηρος προσδίδει ένα καφέ χρώμα στο νερό), κρίνεται απαραίτητη η τοποθέτηση ενός φίλτρου με άμμο αργής παροχής (slow sand filter) σε σειρά με την AsRT στήλη, για τη συγκράτηση του σιδήρου. Κατά την έξοδο του Fe^{2+} από την AsRT στήλη, έρχεται σε επαφή με το ατμοσφαιρικό O_2 και οξειδώνεται σε Fe^{3+} . Στη συνέχεια, στη επιφάνεια του SSF φίλτρου λαμβάνει χώρα, η εξής αντίδραση:



Το στερεό $\text{Fe}(\text{OH})_3$ κατακρατείται στο επάνω μέρος του SSF φίλτρου και πρέπει να απομακρύνεται περιοδικά.

6.2 Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι ένα από τα αφθονότερα μέταλλα στο φλοιό της γης. Βρίσκεται σε φυσικά νερά σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,5 έως και 50 mg/L. Ο σίδηρος μπορεί να είναι παρόν και στο πόσιμο νερό, ως αποτέλεσμα της χρήσης πηκτικών παραγόντων του σιδήρου ή της διάβρωσης των αγωγών χάλυβα και χυτοσίδηρου στο υδρευτικό σύστημα.

Ο σίδηρος είναι ένα απαραίτητο στοιχείο στην ανθρώπινη διατροφή. Οι εκτιμήσεις για την ελάχιστη ημερήσια απαίτηση για σίδηρο εξαρτώνται από την ηλικία, το φύλο, τη φυσική κατάσταση καθώς και τη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου και κυμαίνονται από περίπου 10 έως 50 mg/d.

Για προληπτικούς λόγους και για προστασία από συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων σιδήρου στο ανθρώπινο σώμα, το 1983 η JECFA καθόρισε μια προαιρετική μέγιστη ανεκτή ημερήσια πρόσληψη σιδήρου της τάξης των 0,8 mg/kg σωματικού βάρους, η οποία αναφέρεται σε σίδηρο από όλες τις πιθανές πηγές, εκτός από τα οξείδια του σιδήρου που χρησιμοποιούνται σε χρώματα και τα συμπληρώματα σιδήρου που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, της περιόδου θηλασμού ή για άλλους συγκεκριμένους κλινικούς λόγους. Μια κατανομή του 10% του ορίου για το πόσιμο νερό, δίνει μια τιμή γύρω στα 2 mg/L, η οποία δεν αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Όμως, η γεύση, καθώς και η εμφάνιση του πόσιμου νερού επηρεάζονται, συνήθως, πάνω από αυτό το όριο.

Δεν υπάρχουν κατευθυντήρια όρια για τη συγκέντρωση του σιδήρου στο πόσιμο νερό, που να βασίζονται στην ανθρώπινη υγεία. [19]

6.3 Φιλτράρισμα με άμμο (Sand filtration)

Η διεργασία της διήθησης μέσω άμμου (sand filtration, SF) μπορεί να είναι είτε ταχεία είτε βραδεία. Η διαφορά μεταξύ των δυο δεν αφορά μόνο την ταχύτητα της διήθησης, αλλά γενικότερα, τη χρησιμοποιούμενη διεργασία επεξεργασίας. Η διήθηση μέσω άμμου αργής παροχής (slow sand filtration, SSF) απομακρύνει την οργανική ύλη και τους μικροοργανισμούς μέσω βιολογικών διεργασιών, όπως η βιοδιάσπαση και επομένως, δε στηρίζεται αποκλειστικά στη διήθηση ή στη φυσικοχημική ρόφηση. Αποτελεί ουσιαστικά μια βιολογική διεργασία, σε αντίθεση με τη διήθηση μέσω άμμου ταχείας παροχής (rapid sand filtration, RSF) η οποία είναι μια φυσική διεργασία επεξεργασίας.

Τα SSF φίλτρα έχουν το πλεονέκτημα ότι παράγουν μικροβιολογικά καθαρό νερό, το οποίο δεν απαιτεί περαιτέρω απολύμανση για την αδρανοποίηση των βακτηρίων, παρόλο που η πρόσθεση ενός απολυμαντικού συνιστάται για την απομάκρυνση των τυχόν υπολειμμάτων στο σύστημα διανομής. Παρόλα αυτά, εξαιτίας του χαμηλού ρυθμού ροής τους, τα SSF φίλτρα απαιτούν μεγάλες εκτάσεις γης εάν πρόκειται να προμηθεύουν μεγάλους πληθυσμούς και μπορεί να απαιτούν σχετικά εντατική εργασία για τη λειτουργία και συντήρησή τους. Καθώς η επαναδημιουργία του 'shmutzdecke' χρειάζεται μερικές ημέρες, η εγκατάσταση πρέπει να έχει αρκετή χωρητικότητα ώστε να είναι σε θέση να καλύπτει τις απαιτήσεις σε νερό ακόμη και όταν ένα ή περισσότερα φίλτρα είναι εκτός λειτουργίας.

Η RSF χρησιμοποιείται ευρύτερα και είναι πιο δημοφιλής από τη SSF. Οι βασικότεροι παράγοντες για αυτό το φαινόμενο είναι οι μικρότερες απαιτήσεις σε γη για τα RSF φίλτρα και το μικρότερο κόστος εργασίας. Εντούτοις, τα RSF φίλτρα δεν παράγουν νερό της ίδιας ποιότητας με τα SSF φίλτρα με αποτέλεσμα να δίνεται μεγαλύτερο βάρος στην απολύμανση για την αδρανοποίηση των βακτηρίων. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι τα RSF φίλτρα δεν απομακρύνουν αποτελεσματικά τους ιούς. [20,21]

6.3.1 Διήθηση μέσω άμμου αργής παροχής (SSF)

Η SSF είναι μια από τις παλαιότερες τεχνολογίες για την επεξεργασία των επιφανειακών υδάτων.

Το πρώτο στάδιο στη SSF περιλαμβάνει ένα είδος προκαταρκτικής διήθησης (συχνά μέσω χαλικιού ή φλοιού καρύδας) για την απομάκρυνση της μεγαλύτερης σωματιδιακής μάζας. Η εκροή του προκαταρκτικού φίλτρου οδηγείται στην κύρια δεξαμενή, που περιέχει ένα παχύ στρώμα άμμου. Το επίπεδο του νερού στη δεξαμενή διατηρείται πάντοτε αρκετά επάνω από τον όγκο της άμμου, παρέχοντας στο σύστημα μια κινητήρια πίεση και προστατεύοντας το φίλτρο από ενδεχόμενη ξήρανση. Τα SSF φίλτρα λειτουργούν με μικρούς ρυθμούς ροής, 0,1-0,3 m/h. Τα ανώτερα στρώματα της άμμου γίνονται βιολογικώς ενεργά με τη δημιουργία μιας

μικροβιακής κοινότητας στο ανώτερο στρώμα της άμμου. Το στρώμα αυτό ονομάζεται *schumtzdecke* (‘μαύρο-στρώμα’, ή ‘βιολογικώς-ενεργό στρώμα’), και μπορεί να αναπτυχθεί έως και 2 cm σε πάχος πριν να χρειαστεί να καθαριστεί το φίλτρο. Οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται σε αυτό συνήθως προέρχονται από το εισρέον νερό και αναπτύσσονται σε κοινότητα μέσα σε μερικές μόνο ημέρες. Η λεπτόκοκκη άμμος και ο αργός ρυθμός διήθησης είναι οι κύριοι παράγοντες που συμβάλλουν σε αυτό το φαινόμενο. Η πλειονότητα των βακτηρίων αυτών είναι ετερότροφα και τρέφονται με εγγενή μικρόβια του νερού, τα οποία διέρχονται μέσα από το φίλτρο, όπως ιούς, βακτήρια, πρωτόζωα (συμπεριλαμβανομένων των *Giardia* και *Cryptosporidium*, τα οποία είναι ανθεκτικά στη χλωρίωση) καθώς και αυγά ελμινθών. Σε ένα SSF φίλτρο που λειτουργεί σωστά η απομάκρυνση των παθογόνων μπορεί να υπερβεί το 99%. Παρόλα αυτά, η SSF ακολουθείται τυπικά για λόγους ασφαλείας και από ένα στάδιο χλωρίωσης.

Όταν το *schumtzdecke* γίνει αρκετά παχύ προκαλώντας μείωση στο ρυθμό διήθησης, αποξάινεται. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται περίπου κάθε δυο μήνες ή και περισσότερο ανάλογα με την ποιότητα του εισρέοντος στη μονάδα επεξεργασίας νερού καθώς και τη θερμοκρασία. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας, το SSF φίλτρο δε θα είναι πλήρως λειτουργικό έως ότου αναπτυχθεί ένα νέο *schumtzdecke*. Η περίοδος ωρίμανσης του φίλτρου μπορεί να διαρκέσει από έξι ώρες έως και δυο εβδομάδες, αλλά συνήθως απαιτεί λιγότερο από δυο ημέρες. Η διεργασία είναι δυνατόν να επιταχυνθεί με την τροφοδοσία του φίλτρου με βακτήρια από το απορριφθέν *schumtzdecke*.

Ο σωστός σχεδιασμός των παραμέτρων, όπως ο ρυθμός διήθησης, το βάθος του στρώματος άμμου καθώς και η κοκκομετρία της άμμου είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την αποτελεσματικότητα ενός SSF φίλτρου. Η αποτελεσματικότητα των SSF φίλτρων, αντιθέτως, εξαρτάται σε πολύ μικρότερο βαθμό από το χειριστή της μονάδας, ο οποίος διαθέτει περιορισμένα εργαλεία ώστε να βελτιώσει την απόδοση του συστήματος. Επομένως, εάν η διεργασία αποδειχθεί αναποτελεσματική, τα SSF φίλτρα θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή και ποτέ χωρίς κάποια προεπεξεργασία ή τροποποίηση, εκτός και αν το ανεπεξέργαστο νερό παρουσιάζει χαμηλή θολότητα, χρώμα και συγκέντρωση αλγών. Τα SSF φίλτρα απαιτούν χαμηλή εισρέουσα θολότητα, μικρότερη των 20 NTU και κατά προτίμηση μικρότερη των 10 NTU. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται αποτελεσματική προεπεξεργασία, ώστε να προστατευθεί το φίλτρο από την εισροή σε αυτό υπερβολικών φορτίων. Τα SSF φίλτρα μπορούν να λειτουργήσουν με ακραίες τιμές θολότητας έως και 50 NTU, αλλά μόνο για μικρές χρονικές περιόδους πριν φράξουν. Η άμμος που χρησιμοποιείται στα SSF φίλτρα είναι λεπτόκοκκη, επομένως η αυξημένη θολότητα προκαλεί ταχύτερο φράξιμο του στρώματος και απαιτεί συχνότερο καθαρισμό και συνεπακόλουθα περισσότερο χρόνο εκτός λειτουργίας. Παρόλα αυτά, SSF φίλτρα

χρησιμοποιούνται ακόμη στο Λονδίνο και ήταν σχετικά συνηθισμένα στη Δυτική Ευρώπη μέχρι σχετικά πρόσφατα, ενώ απαντώνται συχνά στον υπόλοιπο κόσμο. Η απομάκρυνση από τη SSF είναι αποτέλεσμα της αύξησης της αξίας της γης και του κόστους εργασίας, τα οποία αυξάνουν το κόστος του παραγόμενου νερού από τα SSF φίλτρα, παρόλο που τα SSF φίλτρα αντιπροσωπεύουν ακόμη μια οικονομικά αποτελεσματική μέθοδο επεξεργασίας του νερού. [20,21,22,23]

Πίνακας 6.1-Τυπικές ικανότητες απομάκρυνσης της SSF-Πηγή [22,23]

Παράμετροι ποιότητας νερού	Εκροή ή ικανότητα απομάκρυνσης	Σχόλια
Θολότητα	< 1 NTU	Το επίπεδο της θολότητας καθώς και η φύση και η κατανομή των σωματιδίων επηρεάζουν το βαθμό επεξεργασίας
Enterobacteria	90 έως 99%	Εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το ρυθμό φιλτραρίσματος, το μέγεθος, την ομοιομορφία και το βάθος του όγκου της άμμου και τον καθαρισμό
Enteroviruses & Giardia cysts	99 έως 99,99%	Υψηλοί ρυθμοί απομάκρυνσης, ακόμη και μετά τον καθαρισμό (αφαίρεση του <i>shmutzdecke</i>)
Cercaria	100%	Σε καλές συνθήκες λειτουργίας και συντήρησης επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης απομάκρυνση
Πραγματικό χρώμα	25 έως 30%	Χρώμα που συνδέεται με την οργανική ύλη και τα χουμικά οξέα
TOC	< 15-25%	TOC (Total Organic Carbon)- Ολικός Οργανικός Άνθρακας
BDOC	< 50%	BDOC (Biodegradable Dissolved Organic Carbon)- Βιοδιασπώμενος Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας
THM πρόδρομοι	< 25%	Πρόδρομοι των τριαλογονομεθανίων
Σίδηρος, μαγγάνιο	30 έως 90%	Επίπεδα άνθρακα υψηλότερα από 1 mg/L μειώνουν τη ροή κατά μήκος του φίλτρου
Βαρέα μέταλλα	95 έως 99%	Zn, Cu, Cd, Pb

Πίνακας 6.2-Συνοπτική παρουσίαση των πλεονεκτημάτων & περιορισμών της SSF-Πηγή [23]

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
▪ Απλότητα στο σχεδιασμό και στη συντήρηση. ▪ Ελάχιστη ενέργεια και χημικές απαιτήσεις. ▪ Απομάκρυνση της αιωρούμενης οργανικής και ανόργανης ύλης, καθώς και παθογόνων μικροοργανισμών. ▪ Ελάττωση της ανάγκης για απολύμανση, επομένως και της παρουσίας των παραπροϊόντων της απολύμανσης στο τελικό νερό. ▪ Ελαχιστοποίηση των προβλημάτων διαχείρισης της λάσπης. ▪ Μη αναγκαία η στενή παρακολούθηση από το χειριστή. ▪ Χρήση των τοπικά διαθέσιμων υλικών και εργατικού δυναμικού. ▪ Εξαιρετική ποιότητα τελικού νερού (Πίνακας 6.1).	▪ Απαίτηση μεγάλων εκτάσεων γης, μεγάλων ποσοτήτων μέσου πλήρωσης του φίλτρου, καθώς και χειρωνακτικής εργασίας για τον καθαρισμό. ▪ Γρήγορο φράξιμο της λεπτόκοκκης άμμου από νερό με υψηλά επίπεδα θολότητας. ▪ Μείωση της απομάκρυνσης της θολότητας σε νερά με πολύ μικρό θρεπτικό περιεχόμενο. ▪ Όχι ολοκληρωτική απομάκρυνση του συνόλου των οργανικών και ανόργανων συστατικών, όπως τα βαρέα μέταλλα. ▪ Δύσκολη η επεξεργασία πολύ λεπτόκοκκων αργίλων. ▪ Μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης μικροοργανισμών με τη μείωση της θερμοκρασίας του νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7-ΑΖΩΤΟ & ΦΩΣΦΟΡΟΣ

7.1 Εισαγωγή

Το άζωτο και ο φώσφορος, όπως είναι γνωστό, αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των οργανισμών. Η ρύπανση, όμως, των υδάτινων σωμάτων με αυτά τα στοιχεία, λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, οδηγεί στην εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού.

Η χρησιμοποίηση λιπασμάτων σε ποσότητες μεγαλύτερες από τις δυνατότητες πρόσληψης των φυτών οδηγεί στη μεταφορά της περίσσειας του ανόργανου αζώτου και φωσφόρου στα επιφανειακά και υπόγεια υδάτινα σώματα μέσω επιφανειακής απορροής και διήθησης. Τα δημοτικά και κτηνοτροφικά λύματα και πολλά βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικού και ανόργανου αζώτου και φωσφόρου. Με την παρέμβαση των αποσυνθετικών μικροοργανισμών σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων καθώς και στη φύση το οργανικό άζωτο αμμωνιοποιείται και ο οργανικός φώσφορος μετατρέπεται σε φωσφορικά. [24]

7.2 Άζωτο-Φώσφορος και απομάκρυνση αρσενικού

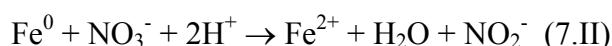
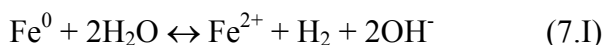
Ο λόγος που εξετάζονται τα δυο αυτά στοιχεία στην παρούσα ενότητα, είναι η ενδεχόμενη ανταγωνιστική δράση που μπορεί να παρουσιάζουν τα φωσφορικά και νιτρικά ιόντα στην απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό, μέσω της AsRT τεχνολογίας.

7.2.1 Άζωτο και αρσενικό

Το αμμωνιακό άζωτο εμφανίζεται για τις συνήθεις τιμές του pH ως αμμώνιο κυρίως, το οποίο συγκρατείται από τα αρνητικά κolloειδή του εδάφους. Υπό αερόβιες, όμως συνθήκες νιτροποιητικά βακτηρίδια το μετατρέπουν σε νιτρικά ιόντα. [24]

Τα νιτρικά ιόντα μπορεί να δρουν ανταγωνιστικά στην απομάκρυνση του αρσενικού, μέσω της ενδεχόμενης αντίδρασής τους με τον Fe^{3+} , που σχηματίζεται από την οξείδωση του Fe^0 , μέσα στην AsRT στήλη. Η πιθανότητα αυτή εξετάζεται παρακάτω μέσω πειραματικών διαδικασιών.

Παράλληλα, μέσα στην AsRT στήλη είναι πολύ πιθανόν να λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [25]:



7.2.2 Φώσφορος και αρσενικό

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν με τα συνήθη κατιόντα Ca^{2+} , Al^{3+} και Fe^{3+} αδιάλυτες ενώσεις, πράγμα που περιορίζει πολύ την κίνηση του ανόργανου φωσφόρου από το έδαφος προς τα επιφανειακά και ιδιαίτερα προς τα υπόγεια υδάτινα σώματα. [24]

Επίσης, οι Smedley και Kinniburgh αναφέρουν ότι ενδεχόμενη αύξηση του pH στο έδαφος προκαλεί την εκρόφιση μιας μεγάλης ποικιλίας οξυανιόντων, όπως τα φωσφορικά ιόντα, καθώς και τα ιόντα βαναδίου, ουρανίου και μολύβδου, τα οποία έχουν την τάση να συσσωρεύονται. Τα ιόντα αυτά αλληλεπιδρούν με τις θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια των οξειδίων με ανταγωνιστικό τρόπο και συνεπακόλουθα επηρεάζουν την δέσμευσή τους. Αναφέρεται συγκεκριμένα ότι τα φωσφορικά ιόντα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη δέσμευση ('binding') του αρσενικού, καθώς συνήθως είναι περισσότερο άφθονο από ότι το αρσενικό κατά έναν παράγοντα 50 ή μεγαλύτερο (σε μοριακή βάση) και προσροφάται ισχυρά στην επιφάνεια των οξειδίων. Σε pH 7 τα αρσενικά ιόντα προσροφώνται το ίδιο ισχυρά με τα φωσφορικά ιόντα. [2]

Η τεχνολογία AsRT βασίζεται στην απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό, μέσω σχηματισμού αδιάλυτων ενώσεων με τον Fe^{3+} . Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η παρουσία φωσφορικών ιόντων στο νερό, μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την απόδοση της διεργασίας απομάκρυνσης.

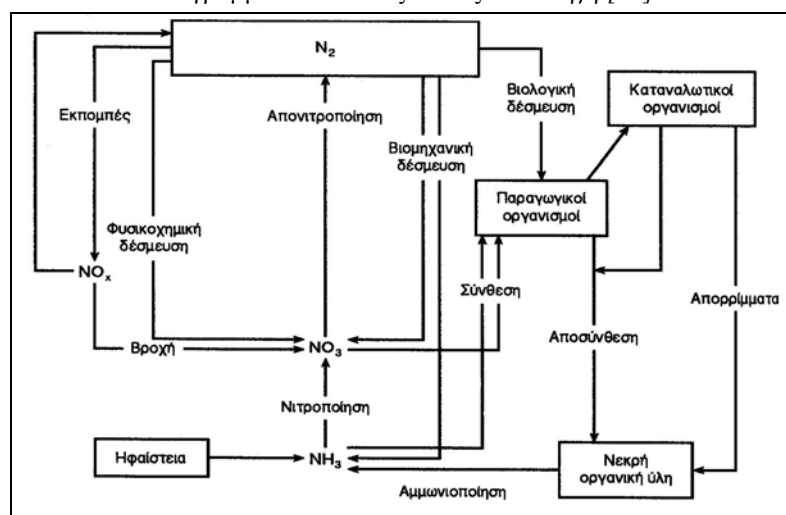
7.3 Αζωτο

7.3.1 Κύκλος αζώτου

Οι βασικοί ταμιευτές του κύκλου του αζώτου είναι η θάλασσα, η ατμόσφαιρα, οι οργανισμοί, η νεκρή οργανική ύλη και οι αποθέσεις.

Οι κύριες γραμμές ροής του N_2 είναι: (α) η δέσμευση, (β) η αμμωνιοποίηση, (γ) η νιτροποίηση και (δ) η απονιτροποίηση.

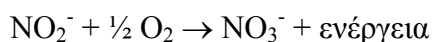
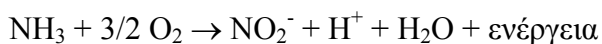
Διάγραμμα 7.1-Κύκλος του αζώτου-Πηγή [26]



α. Δέσμευση είναι η μετατροπή του μοριακού N_2 στις χρησιμοποιήσιμες μορφές του αμμωνιακού αζώτου και των νιτρικών. Φυσική δέσμευση πραγματοποιείται είτε με φυσικοχημικές διεργασίες, κυρίως με την επίδραση ηλεκτρικών εκκενώσεων των καταιγίδων, είτε με βιολογικές διεργασίες. Κατά μια εκτίμηση, η ετήσια βιολογική δέσμευση είναι 54×10^6 τόνοι ατμοσφαιρικού N_2 και η αντίστοιχη φυσικοχημική είναι $7,6 \times 10^6$ τόνοι. Η βιολογική δέσμευση πραγματοποιείται από ετεροτροφικούς, αλλά και από κάποιους αυτοτροφικούς-φωτοσυνθετικούς μικροοργανισμούς. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του ριζόβιου που αναπτύσσεται στις ρίζες των ψυχανθών, όπως το τριφύλλι, το φασόλι ή το μπιζέλι. Το βακτήριο αυτό δεσμεύει N_2 που χρησιμοποιείται από τα ψυχανθή, ενώ το ίδιο παίρνει από τα φυτά αυτά την απαιτούμενη ενέργεια (συμβίωση). Υπάρχουν, επίσης, και μη συμβιωτικά βακτήρια που πραγματοποιούν δέσμευση, όπως το αερόβιο αζωτοβακτήριο και αναερόβιο κλωστρίδιο. Δέσμευση N_2 πραγματοποιούν, επίσης, και μερικά είδη αλγών που υπάγονται στην κατηγορία των κυανοφυκών. Η τεχνητή δέσμευση πραγματοποιείται, κυρίως, με τη βιομηχανική παραγωγή τεχνητών λιπασμάτων, η οποία είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με τη βιολογική δέσμευση. Σημαντική τεχνητή δέσμευση N_2 προκαλείται, επίσης, ως παρενέργεια της λειτουργίας των κινητήρων εσωτερικής καύσης ή μερικών βιομηχανιών, που εκπέμπουν στην ατμόσφαιρα διάφορα οξείδια του αζώτου.

β. Το άζωτο που ενσωματώνεται στους ζωντανούς οργανισμούς επιστρέφει στο περιβάλλον με ανόργανη μορφή, την αμμωνία (NH_3) ή το προϊόν ιονισμού της (NH_4^+), ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης των νεκρών οργανισμών και των απορριμμάτων τους. Το φαινόμενο ονομάζεται αμμωνιοποίηση.

γ. Τα αυτοτροφικά χημικοσυνθετικά βακτήρια νιτροσομονάδα και νιτροβακτήριο είναι αυστηρά αερόβια και παίρνουν την απαιτούμενη ενέργεια οξειδώνοντας την αμμωνία σε νιτρώδη (NO_2^-) και νιτρικά (NO_3^-), κατά τις αντιδράσεις:



Το φαινόμενο της βιολογικής μετατροπής της αμμωνίας σε νιτρικά ονομάζεται νιτροποίηση. Τα νιτρικά είναι, γενικά, πιο πρόσφορα για τις βιολογικές διεργασίες, αλλά αποτελούν και ρύπο των υδάτινων σωμάτων.

δ. Υπάρχουν κάποιες κατηγορίες βακτηρίων που μετατρέπουν τα νιτρικά σε νιτρώδη και τα νιτρώδη σε αμμωνιακό άζωτο. Η απονιτροποίηση είναι η αναγωγή των νιτρικών σε N_2 και N_2O κατά την αναερόβια οξείδωση της οργανικής ύλης από επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς. Το N_2O ανάγεται σε N_2 με περαιτέρω βακτηριακή δράση ή με φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα. Το N_2 επιστρέφει έτσι στην ατμόσφαιρα, κλείνοντας τον κύκλο. [26]

7.3.2 Επίδραση του αζώτου στην ανθρώπινη υγεία

Τόσο τα νιτρώδη όσο και τα νιτρικά ιόντα, σε μικρές ποσότητες δεν είναι επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό. Σε μεγάλες, όμως, συγκεντρώσεις προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, ακόμη και θάνατο. [27]

Η Οδηγία 98/83/EC ορίζει τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα νιτρικών και νιτρωδών ιόντων στο νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Τα όρια αυτά είναι 50 mg/L για τα νιτρικά (NO_3^-) και 0,50 mg/L για τα νιτρώδη ιόντα (NO_2^-).

Γενικά, τα λαχανικά αποτελούν την κυριότερη πηγή πρόσληψης νιτρικών όταν τα επίπεδα NO_3^- στο νερό δεν ξεπερνούν τα 10 mg/L. Σε περιπτώσεις, όμως, που η συγκέντρωση των NO_3^- στο πόσιμο νερό ξεπεράσει τα 50 mg/L, το πόσιμο νερό αποτελεί την βασική πηγή πρόσληψης NO_3^- .

Πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε ζώα δείχνουν ότι ούτε τα νιτρικά ούτε τα νιτρώδη ιόντα είναι άμεσα καρκινογόνα. Παρόλα αυτά, υπάρχει μια αυξημένη ανησυχία σχετικά με την πιθανότητα καρκινογένεσης ή τερατογένεσης στους ανθρώπους, εξαιτίας του ενδογενούς και του εξωγενούς σχηματισμού νιτροζαμινών, πολλές από τις οποίες είναι καρκινογόνες. Υπάρχει υπόνοια ότι η διατροφική έκθεση σε νιτρικά συνδέεται με τον καρκίνο, ιδιαίτερα τον καρκίνο του οισοφάγου και του στομάχου, η οποία όμως δεν έχει επιβεβαιωθεί ακόμη με αναλυτικές μελέτες.

Επομένως, καθώς οι επιδημιολογικές μελέτες δεν έχουν επιδείξει μέχρι τώρα σαφείς ενδείξεις για τη σχέση των διαιτητικά προσλαμβανόμενων NO_3^- με τον καρκίνο, το όριο που έχει οριστεί αναφέρεται αποκλειστικά στην πρόσληψη για την εμφάνιση μεθαιμογλοβιναιμίας. Αναλυτικότερα, όταν τα νιτρικά εισέλθουν στο αίμα, ο Fe^{2+} της αιμογλοβίνης μπορεί να οξειδωθεί σε Fe^{3+} δημιουργώντας μεθαιμογλοβίνη, η οποία δε μπορεί να μεταφέρει το O_2 . Η έντονη τοξικότητα των νιτρικών εκδηλώνεται στα βρέφη (ηλικίας κάτω των τριών ετών) με κυάνωση ή μεθαιμογλοβιναιμία, κατά την οποία το δέρμα και τα χείλη αποκτούν μπλε χρώμα. Αιτία είναι η αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη με τη δράση βακτηρίων στο έντερο του βρέφους ή ακόμη στο μη αποστειρωμένο μπιμπερό. Παρόλο που πιο ευαίσθητα εμφανίζονται τα βρέφη, περιστασιακές περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί και σε ενήλικες.

Τέλος, η συσσώρευση των νιτρικών ή νιτρωδών ιόντων μπορεί να προκαλέσει και άλλες λιγότερο οξείες παθολογικές καταστάσεις. Έτσι, είναι δυνατόν να προκληθεί βλάβη στο θυρεοειδή, ταχυκαρδία, εμετός και διάρροια. Αναφέρεται ακόμη ότι είναι δυνατόν να προκληθούν πνευματικές διαταραχές σε ασθενείς με κληρονομική μεθαιμογλοβιναιμία. [19,27]

7.4 Κύκλος φωσφόρου

Ο φώσφορος είναι σημαντικό συστατικό της ζωντανής ύλης και η σχετική σπανιότητά του τον κάνει συχνά περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των οργανισμών. Η παραγωγή πολλών οικοσυστημάτων ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τον P, γι' αυτό και θεωρείται ο μεγάλος ρυθμιστής των άλλων βιογεωχημικών κύκλων. Πολλοί επιστήμονες θεωρούν το φώσφορο ως τον αδύνατο κρίκο στην αλυσίδα της ζωής πάνω στη γη, διότι ο κύκλος του είναι σχετικά ατελής και ανοικτός. Όλο το απόθεμα του φωσφόρου περιέχεται στη λιθόσφαιρα και εισέρχεται στην κυκλοφορία της Βιόσφαιρας με την απόπλυση της επιφάνειας του εδάφους. Μέσω της ροής του νερού φτάνει στα χερσαία και υδατικά οικοσυστήματα, απορροφάται από τα φυτά και στη συνέχεια περνά μέσα από τις τροφικές αλυσίδες. Οι διάφοροι αποσυνθέτες στο έδαφος ή στο νερό διασπούν τη νεκρή οργανική ύλη και παράγουν ανόργανο P διαθέσιμο για τα φυτά. Χρησιμοποιείται από τους παραγωγικούς οργανισμούς με τη μορφή, κατά κανόνα, των διαλυτών ορθοφωσφορικών. Η μετατροπή των αδιάλυτων ενώσεων του σε ορθοφωσφορικά πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς. Η αποσύνθεση των νεκρών οργανισμών και των απορριμμάτων τους αποδίδει στο περιβάλλον P με τη μορφή ορθοφωσφορικών, τα οποία, όμως, εύκολα σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις με ιόντα ασβεστίου και αργιλίου, πολύ συνηθισμένα στο έδαφος.

Η ανακύκλωση είναι σχεδόν πλήρης στα χερσαία οικοσυστήματα, όπου οι σκελετοί των νεκρών οργανισμών αποσυντίθεται και ο P που περιέχουν γίνεται εκ νέου εκμεταλλεύσιμος. Το ίδιο συμβαίνει και στα γλυκά νερά ή στις ρηχές θάλασσες, όπου οι αποθέσεις δεσμευμένου P μπορούν σχετικά εύκολα να επανέλθουν στις τροφικές αλυσίδες. Αντίθετα, στους ωκεανούς, που αντιπροσωπεύουν το 85% της θαλάσσιας επιφάνειας, υπάρχει μια διαρκής απώλεια P που οφείλεται στη συσσώρευση οργανικής ύλης και κυρίως νεκρών σωμάτων, οστών κ.λ.π. στις αβύσσους και γενικά στα μεγάλα βάθη. Τα ανοδικά θαλάσσια ρεύματα που εμπλουτίζουν με θρεπτικά άλατα τα ρηχά νερά των υφαλοκρηπίδων, δε μπορούν να επαναφέρουν τις βαθειές αποθέσεις στο βιογεωχημικό κύκλο του P. Βέβαια, η ανακύκλωσή τους μπορεί και πάλι να γίνει μέσω των τεκτονικών ανοδικών κινήσεων των ιζημάτων, αλλά σε γεωλογική κλίμακα, πλέον, δηλαδή σε δεκάδες ή σε εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια. Ο κύκλος λοιπόν του P παραμένει εν μέρει και βραχυπρόθεσμα ανοικτός. Η ανθρώπινη δραστηριότητα επιβαρύνει την ατέλεια του κύκλου του P, καθώς μέρος του P που χρησιμοποιείται καταλήγει τελικά στην υδρόσφαιρα και εν μέρει στο βυθό των ωκεανών. [26]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8-ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΛΥΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ

8.1 Εισαγωγή

Σε περιοχές όπου τα αποθέματα πόσιμου νερού περιέχουν επικίνδυνα επίπεδα αρσενικού, εκείνο που προέχει είναι η εξεύρεση μιας ασφαλούς πηγής πόσιμου νερού. Υπάρχουν δυο βασικές επιλογές: (1) η αναζήτηση μιας νέας ασφαλούς πηγής και (2) η απομάκρυνση του αρσενικού από τη ρυπασμένη πηγή.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να μην υπάρχει μια τεχνολογία που να παρέχει μια συνεχή και ταυτόχρονα οικονομική λύση για την παροχή καθαρού πόσιμου νερού. Εάν δεν είναι δυνατή η εξεύρεση μιας ασφαλούς πηγής για όλη τη χρονική διάρκεια του έτους, ίσως να είναι απαραίτητη η εξεύρεση βραχυπρόθεσμων λύσεων με τη χρήση μιας πηγής για μια χρονική περίοδο και μιας άλλης πηγής για μια άλλη χρονική περίοδο. Εάν, πάλι, δε γίνεται να εγκατασταθεί ένα πλήρως ικανοποιητικό σύστημα παροχής ασφαλούς πόσιμου νερού, τότε ο βραχυπρόθεσμος στόχος είναι η μείωση των επιπέδων του αρσενικού στο νερό κατά το δυνατόν περισσότερο, ακόμη και αν δεν ικανοποιούνται οι περιοριστικές τιμές. Δεν πρέπει να παραβλέπεται το γεγονός ότι οι επιπτώσεις του αρσενικού στην υγεία εξαρτώνται από την προσλαμβανόμενη δόση και μια μερική λύση είναι προτιμότερη από τη μη λύση. [22]

8.2 Αντικατάσταση της ρυπασμένης πηγής

Όταν μια πηγή πόσιμου νερού παρουσιάζει αυξημένες ποσότητες αρσενικού, μια από τις εναλλακτικές λύσεις, που προτείνονται για την αντιμετώπιση του προβλήματος, είναι ο εντοπισμός και η χρήση μιας καινούριας πηγής, η οποία δε θα περιέχει αρσενικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις θα μπορούσε να είναι δυνατή η ανάμιξη των νερών χαμηλών και υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού, ώστε να συναντηθούν τα απαιτούμενα νομοθετικά όρια. Παρόλα αυτά, η εξ ολοκλήρου αντικατάσταση της μολυσμένης πηγής είναι προτιμότερη, εφόσον βέβαια είναι εφικτή. Για μικρές χρονικές περιόδους ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης, ασφαλές νερό για οικιακή χρήση θα μπορούσε να μεταφέρεται, είτε ως εμφιαλωμένο ή μέσα σε δεξαμενές, αν και η λύση αυτή δεν είναι ιδιαίτερα οικονομική.

Υπάρχουν τρεις βασικές πηγές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντικατάσταση του μολυσμένου νερού: τα υπόγεια, τα βρόχινα και τα επιφανειακά νερά. [22]

8.2.1 Υπόγεια νερά

Τα υπόγεια νερά είναι, ως επί το πλείστον, απαλλαγμένα από επιβλαβή βακτήρια και μικροοργανισμούς. Παρόλα αυτά ένα κακώς σχεδιασμένο ή κατασκευασμένο πηγάδι

μπορεί να μολυνθεί από επιφανειακά νερά. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου, τα πηγάδια θα πρέπει να στεγανοποιούνται.

Το υπόγειο νερό φθάνει στην επιφάνεια μέσω γεωτρήσεων και άντληση, μηχανική ή χειρονακτική. Κατά την άντληση σε μολυσμένες με αρσενικό περιοχές, θα πρέπει να λαμβάνονται μέτρα για την προστασία των ασφαλών υδροφορέων από ενδεχόμενη μόλυνση. Εάν για παράδειγμα, μια γεώτρηση χρειάζεται να διαπεράσει έναν μολυσμένο υδροφορέα, ώστε να φθάσει σε έναν ασφαλή που υπόκειται αυτού, η γεώτρηση θα πρέπει να πληρωθεί με μπετόν μετά το πέρας της άντλησης.

Σε ορισμένες περιοχές, τα υπόγεια νερά μπορεί να εμφανίζουν ποιοτικά προβλήματα εκτός του αρσενικού, όπως υψηλές ποσότητες σιδήρου, μαγγανίου, νιτρικών, χλωριούχων ή φθοριούχων ιόντων. Πριν τη χρησιμοποίηση νέων πηγών υπογείων υδάτων, θα ήταν σωστό να εξεταστεί εργαστηριακά η χημική τους ποιότητα. [22]

8.2.2 Βρόχινο νερό

Το βρόχινο νερό, γενικά, δεν περιέχει αρσενικό και εάν συλλεχθεί σωστά, μπορεί να αποδειχθεί ως μια ασφαλής πηγή πόσιμου νερού. Η βακτηριακή μόλυνση μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα, το οποίο, όμως, είναι δυνατόν να ελαχιστοποιηθεί με τη συλλογή του νερού από μια οροφή (τα γαλβανισμένα μέταλλα αποτελούν μια καλή επιφάνεια συλλογής). Κλαδιά δέντρων δε θα πρέπει να υπέρκεινται της οροφής, η οποία πρέπει να καθαρίζεται περιοδικά. Το νερό στη συνέχεια μπορεί να συλλεχθεί μέσω υδρορροών και να οδηγηθεί σε μια αποθηκευτική δεξαμενή. Η δεξαμενή μπορεί να κατασκευαστεί από πολλά υλικά, αλλά το οπλισμένο σκυρόδεμα εκτός από ανθεκτικό και φθινό υλικό, έχει την ικανότητα να διατηρεί το pH του νερού σε ουδέτερα επίπεδα. Όταν αρχίζει να πέφτει η βροχή, ιδιαίτερα μετά το τέλος μιας ξηρής περιόδου, το νερό που συλλέγεται στην οροφή θα πρέπει να αφήνεται να απορρέει για 10-15 λεπτά περίπου πριν ξεκινήσει η συλλογή, ώστε να καθαρίζεται η οροφή.

Κοντά σε αστικές περιοχές ή όταν χρησιμοποιούνται μεταλλικές οροφές, το συλλεγμένο νερό μπορεί να περιέχει επικίνδυνα επίπεδα μόλυβδου και ψευδάργυρου καθώς και άλλων μετάλλων. Τυπικά, το συλλεγμένο νερό περιέχει χαμηλές συγκεντρώσεις βακτηριδίων (κοπρανώδη και ολικά βακτηρίδια με τιμές 5-15 και 25-75 ανά 100 mL κατά μέσο όρο αντίστοιχα). Θα πρέπει να πραγματοποιούνται έλεγχοι, ώστε να διασφαλίζεται η συμμόρφωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού με τα καθορισμένα όρια. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το βρόχινο νερό αποτελεί την ασφαλέστερη πηγή νερού, ακόμη και αν περιέχει μικρές ποσότητες βακτηρίων.

Συχνά, οι βροχοπτώσεις είναι εποχιακές και απαιτείται η κατασκευή μεγάλων αποθηκευτικών δεξαμενών για χρήση του νερού στις ξηρές περιόδους. Παρόλο που το νερό μπορεί να αποθηκευτεί με ασφάλεια για μεγάλες χρονικές περιόδους, οι μεγάλες δεξαμενές έχουν αντίστοιχα και μεγάλο κατασκευαστικό κόστος. Σε τέτοιες

περιπτώσεις, οι μικρές αποθηκευτικές δεξαμενές παρέχουν μια φθηνή πηγή νερού κατά τη διάρκεια των βροχών, ενώ για την ξηρή περίοδο χρειάζεται να βρεθούν άλλες πηγές. [22]

8.2.3 Επιφανειακά νερά

Τα επιφανειακά απαιτούν μεγαλύτερη επεξεργασία από ότι τα υπόγεια ή τα βρόχινα νερά, καθώς παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα βακτηριακής μόλυνσης. Για τη διασφάλιση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας, είναι σημαντικό να τοποθετηθούν πολλαπλά εμπόδια στη μόλυνση (π.χ., προκαταρκτική καθίζηση, προκαταρκτική χλωρίωση, θρόμβωση, κροκίδωση, καθίζηση, RSF και χλωρίωση). Η αποτελεσματικότερη και καταλληλότερη επεξεργασία για αγροτικές περιοχές είναι η SSF, ακολουθούμενη από μονάδα χλωρίωσης. Η SSF δεν απομακρύνει αποτελεσματικά το αρσενικό ή τα άλλα χημικά αγροτικής χρήσης, όπως τα παρασιτοκτόνα. Είναι σημαντική η εξέταση της ποιότητας του μη φιλτραρισμένου νερού, ώστε να επιβεβαιωθεί η απουσία αρσενικού και παρασιτοκτόνων. Όπως συμβαίνει και με τα βακτήρια, όσο πιο καθαρό είναι το νερό της πηγής, τόσο πιο καθαρό θα είναι και το επεξεργασμένο νερό. Οι λίμνες και οι άλλες πηγές νερού που χρησιμοποιούνται για την SSF πρέπει να προστατεύονται. Τα φίλτρα της άμμου θα πρέπει να καθαρίζονται τακτικά και τα πρώτα λίγα εκατοστά άμμου στο φίλτρο θα πρέπει να αφαιρούνται. Μετά το καθάρισμα, το φίλτρο θα χρειαστεί μερικές ημέρες να 'ωριμάσει', ώστε να επεξεργάζεται αποτελεσματικά το νερό. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου το νερό είναι αναγκαίο να απολυμαίνεται πριν τη χρήση του.

Μια εναλλακτική τεχνολογία για την απορρύπανση του νερού είναι η τεχνολογία SODIS (Solar Disinfection), η οποία χρησιμοποιεί πλαστικές φιάλες για τον καθαρισμό του νερού. Οι φιάλες πληρούνται με διαυγές νερό και αφήνονται για μερικές ώρες στον ήλιο. Ο συνδυασμός της υπέρυθρης ακτινοβολίας και της υψηλής θερμοκρασίας είναι ικανός να καταστρέψει τα περισσότερα παθογόνα.

Το επιφανειακό νερό μπορεί, επίσης, να καθαριστεί μέσω της άντλησης νερού από ρηχά πηγάδια πλησίον του κυρίου σώματος των επιφανειακών νερών. Αυτή η μέθοδος έχει τη δυνατότητα να βελτιώσει τη χημική και μικροβιολογική ποιότητα του νερού. [22]

8.3 Απομάκρυνση του αρσενικού

8.3.1 Γενικά

Σε ορισμένες περιοχές, όπου έχει καταγραφεί παρουσία αρσενικού στο νερό, μπορεί να μην είναι δυνατή η εξεύρεση μιας εναλλακτικής ασφαλούς πηγής νερού. Σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι πιθανόν πιο αποτελεσματική η απομάκρυνση του αρσενικού από το ρυπασμένο νερό. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνολογίες για την απομάκρυνση

του αρσενικού, οι οποίες, βασίζονται σε κάποιες χημικές διεργασίες, που παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- i. *Οξείδωση/ αναγωγή*: αντιδράσεις που μεταβάλλουν τη χημική μορφή των ενώσεων μέσω της πρόσθεσης (αναγωγή) και της αφαίρεσης (οξείδωση) ηλεκτρονίων. Αυτές οι αντιδράσεις δεν απομακρύνουν το αρσενικό από το διάλυμα, αλλά χρησιμοποιούνται για τη βελτιστοποίηση άλλων διεργασιών.
- ii. *Καθίζηση*: προκαλεί το σχηματισμό ενός δυσδιάλυτου στερεού από το διαλυμένο στο νερό αρσενικό (π.χ., αρσενικό ασβέστιο). Το στερεό αυτό, στη συνέχεια, μπορεί να απομακρυνθεί με τη χρήση διεργασιών όπως η ιζηματοποίηση και η διήθηση. Όταν προστίθενται κροκιδωτικά και σχηματίζονται συσσωματώματα, το αρσενικό που βρίσκεται σε διάλυση μπορεί να σχηματίσει στερεά (συγκатаβύθιση). Εάν τα στερεά που σχηματίζονται παραμείνουν σε αιώρηση, απομακρύνονται με διεργασίες διαχωρισμού υγρής-στερεής φάσης, π.χ. διήθηση.
- iii. *Προσρόφηση και ιοντοανταλλαγή*: στην προσρόφηση το διαλυμένο αρσενικό έλκεται ισχυρά σε θέσεις ρόφησης στην επιφάνεια στερεών όπως ο σίδηρος και τα συσσωματώματα του υδροξειδίου του αργιλίου. Η ιοντοανταλλαγή θεωρείται ως μια μορφή προσρόφησης και περιλαμβάνει την αντιστρεπτή αντικατάσταση ενός ιόντος που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια ενός στερεού από ένα διαλυμένο ιόν.
- iv. *Διαχωρισμός υγρής-στερεής φάσης*: οι διεργασίες της καθίζησης, της συγκатабύθισης, της προσρόφησης και της ιοντοανταλλαγής που αναφέρθηκαν παραπάνω, μεταφέρουν το αρσενικό από την υγρή στη στερεή φάση. Εάν τα στερεά αυτά σχηματίζονται *in-situ* πρέπει να απομακρυνθούν από το νερό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διεργασίες όπως η ιζηματοποίηση και η διήθηση.
- v. *Φυσικός αποκλεισμός*: βασίζεται στην εκλεκτικότητα ορισμένων συνθετικών μεμβρανών, οι οποίες επιτρέπουν τη διέλευση μέσα από αυτές ορισμένων μόνο ενώσεων.
- vi. *Βιολογικές διεργασίες απομάκρυνσης*: κάποια βακτήρια μπορούν να καταλύσουν πολλές από τις παραπάνω διεργασίες. Σε γενικές, όμως, γραμμές λίγα πράγματα είναι γνωστά σχετικά με τη συνεισφορά των μικροοργανισμών στην απομάκρυνση του αρσενικού.

Οι περισσότερες από τις συνηθέστερες τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού κάνουν χρήση των παραπάνω διεργασιών, ταυτόχρονα ή σε σειρά. Όλες οι τεχνολογίες έχουν το επιπλέον όφελος της απομάκρυνσης και άλλων ανεπιθύμητων συστατικών εκτός του αρσενικού. Τα χαρακτηριστικά αυτά εξαρτώνται από την εκάστοτε τεχνολογία και μπορεί να περιλαμβάνουν βακτήρια, θολότητα, χρώμα, οσμή, σκληρότητα, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα, σίδηρο κ.α.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο βρασμός δεν απομακρύνει το αρσενικό από το νερό. Αντίθετα, αυξάνει τη συγκέντρωσή του, λόγω της απομάκρυνσης νερού (του διαλύτη) με τη μορφή ατμών. Σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, εσφαλμένα, ο βρασμός

θεωρείται ως αποτελεσματική μέθοδος για την απορρύπανση του νερού από το αρσενικό, αντίληψη που συνδέεται με την όντως αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητά του στην εξουδετέρωση της μικροβιακής μόλυνσης.

Οι πιο συνηθισμένες τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού μέχρι σήμερα είναι η κροκίδωση με άλατα μετάλλων, η αποσκλήρυνση ασβέστου ('lime softening') και η απομάκρυνση σιδήρου/ μαγγανίου. Οι διεργασίες κροκίδωσης δεν επιδεικνύουν πάντοτε αποτελεσματικότητα στην απορρύπανση του νερού από το αρσενικό, στο επίπεδο των 10 $\mu\text{g/L}$, που έχει προτείνει η Π.Ο.Υ. και το οποίο έχει αρχίσει να υιοθετείται σταδιακά από έναν μεγάλο αριθμό χωρών. Συνεπακόλουθα, αναπτύχθηκαν διάφορες εναλλακτικές τεχνολογίες που έχουν τη δυνατότητα να πετυχαίνουν απομακρύνσεις σε μικρότερα επίπεδα. Αυτές περιλαμβάνουν την ιοντοανταλλαγή, την ενεργοποιημένη αλουμίνα και τις διεργασίες μεμβρανών (π.χ., αντίστροφη όσμωση), καθώς και κάποιες άλλες πολλά υποσχόμενες αναπτυσσόμενες τεχνολογίες. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει ικανοποιητική εμπειρία από την εφαρμογή των νέων αυτών τεχνολογιών σε μεγάλη κλίμακα (κεντρικές μονάδες επεξεργασίας). [22]

8.3.2 Οξείδωση

Τα περισσότερα συστήματα επεξεργασίας περιλαμβάνουν ένα προκαταρκτικό στάδιο οξείδωσης του αρσενικόδους (As(III)) σε αρσενικό (As(V)). Αυτό οφείλεται στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του αρσενικού που επιτυγχάνουν οι εφαρμοζόμενες τεχνολογίες. Η οξείδωση δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί από μόνη της για την απομάκρυνση του αρσενικού, αλλά συνοδεύεται πάντοτε από μια δεύτερη διεργασία όπως είναι η κροκίδωση, η προσρόφηση ή η ιοντοανταλλαγή.

Υπάρχουν δυο είδη οξείδωσης: η αέρια οξείδωση (οξειδωτικός παράγοντας: ατμοσφαιρικό O_2) και η χημική οξείδωση (οξειδωτικός παράγοντας: $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, O_3 , αντιδραστήριο Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), οξείδια του μαγγανίου κ.α.). Η αέρια οξείδωση του αρσενικού είναι αργή και μπορεί να χρειαστεί εβδομάδες μέχρι να ολοκληρωθεί. Αντίθετα, η χημική οξείδωση είναι πιο αποτελεσματική και χρησιμοποιείται ευρύτερα. [22]

8.3.3 Καθίζηση

Η μέθοδος της καθίζησης/συγκαταβύθισης χρησιμοποιεί χημικά για τη μετατροπή των διαλυμένων ρυπαντών σε αδιάλυτα στερεά. Στη συγκαταβύθιση, οι ρυπαντές μπορεί να είναι είτε σε διάλυση, είτε σε κolloειδή μορφή ή να αιωρούνται στο διάλυμα. Οι διαλυμένοι ρυπαντές δεν καθιζάνουν, αλλά προσροφόνται σε άλλες ενώσεις, οι οποίες καθιζάνουν. Τα κolloειδή ή αιωρούμενα συστατικά συμπλοκοποιούνται με άλλα καθιζάνοντα είδη ή απομακρύνονται μέσω διεργασιών όπως η κροκίδωση και η συσσωμάτωση. Τα καθιζάνοντα ή συγκαταβυθιζόμενα

στερεά, στη συνέχεια, απομακρύνονται από την υγρή φάση, μέσω των μηχανισμών της διαύγασης ή της διήθησης.

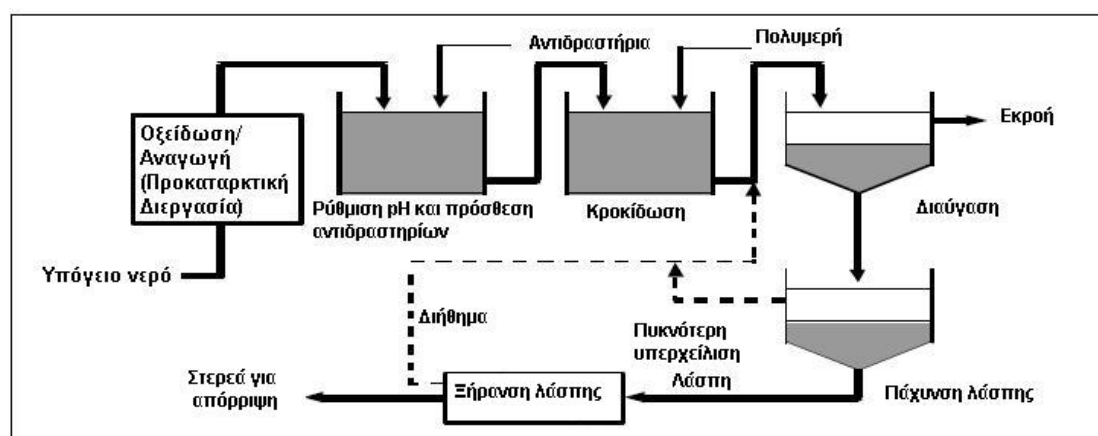
Η μέθοδος της καθίζησης/συγκαταβύθισης μπορεί να επεξεργαστεί νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση (π.χ., πόσιμο νερό), καθώς και γενικότερα τα επιφανειακά και υπόγεια νερά, τα απόβλητα και τα στραγγίσματα που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Για το χαρακτηρισμό μιας τεχνολογίας ως καθίζηση/συγκαταβύθιση πρέπει αυτή να περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Προσθήκη στο νερό χημικών απαραίτητων για την επεξεργασία.
- Σχηματισμό στερεών μέσω των μηχανισμών της καθίζησης, της συγκαταβύθισης, ή του συνδυασμού τους
- Διαχωρισμό του στερεού από την υγρή φάση.

Η καθίζηση/συγκαταβύθιση συνήθως χρειάζεται ένα προκαταρκτικό στάδιο οξείδωσης του αρσενικώδους σε αρσενικό. Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η ρύθμιση του pH του επεξεργαζόμενου νερού.

Σχήμα 8.1-Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος καθίζησης/ συγκαταβύθισης- Πηγή [28]



Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου είναι (1) η κατάσταση σθένους του αρσενικού (μεγαλύτερη απομάκρυνση του As(V) από ότι του As(III), εξαιτίας της μικρότερής του διαλυτότητας στο νερό), (2) το pH (το εύρος τιμών του βέλτιστου pH εξαρτάται από τη διεργασία επεξεργασίας και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εκάστοτε νερού) και (3) η παρουσία άλλων ενώσεων (επίδραση ανταγωνιστικών ανιόντων και αύξηση της απόδοσης από την παρουσία ορισμένων κατιόντων).

Ένα από τα πλεονεκτήματα της καθίζησης/συγκαταβύθισης είναι ότι αποτελεί μια πολύ αποτελεσματική *ex-situ* μέθοδο επεξεργασίας νερού, η οποία χρησιμοποιεί, μεν, κάποια χημικά, τα οποία, όμως, δεν είναι ιδιαίτερα σπάνια ή ακριβά. Ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή λάσπης ως παραπροϊόν της διαδικασίας

επεξεργασίας. Αυτή η λάσπη περιέχει επικίνδυνες ενώσεις και είναι απαραίτητη η επεξεργασία της πριν από την τελική απόρριψη. [28]

8.3.3.1 Κροκίδωση/Διήθηση

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την επεξεργασία του μολυσμένου με αρσενικό νερού είναι η κροκίδωση/ διήθηση, με τη χρήση αλάτων των μετάλλων ή αποσκλήρυνση ασβέστου. Αυτή η τεχνολογία έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει αποτελεσματικά και άλλα ανεπιθύμητα διαλυμένα ή αιωρούμενα συστατικά από το νερό, εκτός του αρσενικού. Τα συστατικά αυτά περιλαμβάνουν τη σκληρότητα, το σίδηρο, το μαγγάνιο, τα φωσφορικά και φθορικά ιόντα, ενώ σε μικρότερο βαθμό απομακρύνεται η οσμή ή το χρώμα. Επομένως, η χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου για την απομάκρυνση του αρσενικού βελτιώνει και άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού, καθιστώντας το περισσότερο ασφαλές για κατανάλωση. [22,28]

8.3.3.1 (α) Άλατα των μετάλλων

Η απομάκρυνση του αρσενικού με τη χρήση αλάτων των μετάλλων είναι γνωστή από το 1934. Τα άλατα των μετάλλων που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι τα άλατα του αργιλίου και τα άλατα του τρισθενή σιδήρου. Τα άλατα αυτά έχουν επιδείξει εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης της τάξης του 99% σε εργαστηριακές αναλύσεις, όμως η χρήση τους σε κεντρικές μονάδες επεξεργασίας παρουσιάζει μικρότερο βαθμό απόδοσης (50-90%).

Τα άλατα του αργιλίου και του τρισθενούς σιδήρου διαλύονται κατά την προσθήκη τους στο νερό, σχηματίζοντας άμορφα ένυδρα οξείδια του αργιλίου και του τρισθενούς σιδήρου (HAO και HFO αντίστοιχα), τα οποία είναι σχετικά αδιάλυτα στην περιοχή του ουδέτερου pH. Αυτά τα υδροξείδια των μετάλλων σχηματίζουν πηκτωματώδη συσσωματώματα που ενώνονται με άλλα συσσωματώματα και απομακρύνονται από το διάλυμα, παρασύροντας και πολλά άλλα ανεπιθύμητα διαλυμένα ή σωματιδιακά συστατικά του νερού. Για την αποτελεσματικότερη εφαρμογή της μεθόδου απαιτείται ανάδευση, ώστε να εξασφαλίζεται η ομοιογένεια του διαλύματος. Επίσης, εάν το νερό είναι μαλακό και χαμηλής αλκαλικότητας είναι απαραίτητη η πρόσθεση αλκαλικότητας, για την εξασφάλιση του σχηματισμού των συσσωματωμάτων. Η προσθήκη πολυμερών ή αργίλων μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του αρσενικού και να μειώσει τον όγκο των αποβλήτων (λάσπης) που παράγεται.

Με τη διεργασία της κροκίδωσης/ διήθησης το αρσενικό απομακρύνεται από το νερό μέσω των παρακάτω μηχανισμών:

- διήθηση (σχηματισμός των αδιάλυτων $Al(AsO_4)$ και $Fe(AsO_4)$)
- συγκαταβύθιση (συνένωση των διαλυτών ειδών του αρσενικού σε μια αναπτυσσόμενη υδροξειδιακή φάση)

- προσρόφηση (ηλεκτροστατική ένωση του διαλυτού αρσενικού στην εξώτερη επιφάνεια των αδιάλυτων υδροξειδίων των μετάλλων).

Η καθίζηση δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική από μόνη της, σε αντίθεση με τους μηχανισμούς της συγκαταβύθισης και της προσρόφησης.

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η διήθηση είναι απαραίτητη για τη διασφάλιση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του αρσενικού. Μετά την κροκίδωση και τη συνοδεία μιας απλής ιζηματοποίησης (και όχι διήθησης), τα HAO και HFO μαζί με το προσροφημένο σε αυτά αρσενικό, μπορεί να παραμείνουν σε αιώρηση σε κολλοειδή μορφή, οδηγώντας σε μικρές απομακρύνσεις (της τάξης του 30%). Σε ορισμένες εφαρμογές στο πεδίο, ίσως είναι απαραίτητη η χρήση της διήθησης σε δυο στάδια για την αύξηση της απόδοσης της μονάδας επεξεργασίας. [22,28]

Επίδραση της οξειδωτικής κατάστασης του αρσενικού

α. Απομάκρυνση του αρσενικού

Το αρσενικό μπορεί να απομακρυνθεί σχετικά εύκολα από το νερό. Αυτό οφείλεται στο αρνητικό του φορτίο σε φυσικά νερά με pH μεγαλύτερο του 2,2 και στην ηλεκτροστατική του έλξη από το θετικό φορτίο της επιφάνειας των υδροξειδίων. Πρόσφατα προσχηματισμένα HFO και HAO εμφανίζουν μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης αρσενικού στην περιοχή του 0,1 M As(V)/ M Fe ή Al. Όταν οι προσροφητές σχηματίζονται *in-situ* η χωρητικότητα αυξάνει (0,5-0,6 M As(V)/ M Fe ή Al). Αυτή η διαφορά, οφείλεται στην επίδραση της συγκαταβύθισης. Τα προσχηματισμένα υδροξείδια απομακρύνουν το αρσενικό μόνο μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης, ενώ αυτά που σχηματίζονται *in-situ* και μέσω της παράλληλης δράσης της συγκαταβύθισης.

β. Απομάκρυνση του αρσενικόδους

Το αρσενικό έχει μηδενικό σθένος στα περισσότερα φυσικά νερά (pH μικρότερο του 9,2) και είναι επομένως πιο δύσκολο να απομακρυνθεί, αφού δεν έλκεται από τα θετικά φορτισμένα στερεά. Η αλουμίνα (alum) δεν πετυχαίνει ικανοποιητική απομάκρυνση του αρσενικόδους (1/3 περίπου της απομάκρυνσης του αρσενικού). Τα άλατα του τρισθενούς σιδήρου επιτυγχάνουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης, τα οποία ξεπερνούν τα αντίστοιχα για το αρσενικό. Μια πιθανή ερμηνεία αυτού του φαινομενικά παράδοξου φαινομένου είναι ότι τα στερεά του τρισθενούς σιδήρου οξειδώνουν το αρσενικόδους, σχηματίζοντας αρσενικό και σιδηρούχα ιόντα, τα οποία οξειδώνονται ξανά από το οξυγόνο, προκαλώντας συγκαταβύθιση του αρσενικού. Παρόλα αυτά, οι περισσότεροι ερευνητές πιστεύουν ότι η απομάκρυνση του αρσενικού είναι ελαφρώς πιο αποτελεσματική από αυτήν του αρσενικόδους. [22]

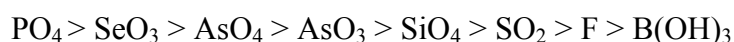
Επίδραση pH

Η ποσότητα του αρσενικού που απομακρύνεται μέσω της κροκίδωσης ελέγχεται κυρίως από το pH και τη δόση του κροκιδωτικού, ενώ φαίνεται να είναι ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης του αρσενικού. Η προσρόφηση ευνοείται σε pH χαμηλότερο του σημείου του μηδενικού σθένους του προσροφητή (pH 8 για το HFO και pH 7 για το HAO), αφού η θετικά φορτισμένη επιφάνεια των υδροξειδίων θα έλκει τα ανιόντα του αρσενικού. Το HFO είναι σχετικά αδιάλυτο και σε τιμές του pH κοντά στο 4-5, αλλά η διαλυτότητα του HAO αυξάνει σε τιμές του pH μικρότερες του 6 και μεγαλύτερες του 8. Επομένως, η απομάκρυνση του αρσενικού με άλατα του αργιλίου είναι πιο αποτελεσματική στην περιοχή του pH από 6-7. Η βέλτιστη δόση εξαρτάται από τα χημικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε νερού και της απαιτούμενης ποιότητας εκροής.

Η προσρόφηση του αρσενικού στην επιφάνεια του HFO είναι σχετικά ανεξάρτητη από τις μεταβολές του pH στα περισσότερα φυσικά νερά και ευνοείται στην περιοχή από 5 έως 8. [22]

Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων

Η απομάκρυνση του αρσενικού μέσω της κροκίδωσης επηρεάζεται από την παρουσία κάποιων ανιόντων που δρουν ανταγωνιστικά με το αρσενικό ως προς τις θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια των υδροξειδίων. Αντίθετα, η παρουσία κατιόντων μπορεί να αυξήσει την απόδοση της διεργασίας, εξαιτίας της προκαλούμενης αύξησης του θετικού φορτίου στην επιφάνεια του προσροφητή. Γενικά, η επίδραση των ανταγωνιστικών ανιόντων γίνεται εντονότερη καθώς οι θέσεις προσρόφησης μειώνονται και η επιφάνεια του προσροφητή τείνει να κορεστεί. Επίσης, το αρσενικό είναι πιο ευαίσθητο στην παρουσία των ανταγωνιστικών ιόντων από ότι το αρσενικό, λόγω των ασθενέστερων δεσμών που σχηματίζει με τα οξείδια των μετάλλων. Στην περιοχή του ουδέτερου pH, η θεωρητική σειρά προτίμησης για ρόφηση στην επιφάνεια των οξειδίων των μετάλλων είναι:



Τα φωσφορικά ιόντα είναι αυτά που ανταγωνίζονται περισσότερο με το αρσενικό ως προς τις θέσεις ρόφησης, εξαιτίας των ισχυρών δεσμών που σχηματίζουν με τα οξείδια των μετάλλων και της ομοιότητάς τους με το ιόν του πεντασθενούς αρσενικού. [22]

8.3.3.1 (β) Βελτίωση της διεργασίας της κροκίδωσης

Οι Cheng *et al.* (1994) πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων σε εργαστηριακό και πιλοτικό επίπεδο, για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό μέσω της διεργασίας της θρόμβωσης. Στα πειράματα αυτά, αυξήθηκαν οι ποσότητες των κροκιδωτικών και μειώθηκε σταδιακά το pH του συστήματος (από 7 σε 5,5). Τα

αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση του τριχλωριούχου σιδήρου ως κροκιδωτικού είναι πιο αποτελεσματική για την απομάκρυνση του αρσενικού από ότι η χρήση αλουμίνας και μπορεί να επιτύχει ποσοστά απομάκρυνσης ίσα ή μεγαλύτερα από 90%. Η απόδοση της αλουμίνας αυξάνει με τη μείωση του pH, ενώ ο τριχλωριούχος σίδηρος δε φαίνεται να επηρεάζεται από τις μεταβολές του pH στο διάστημα 5,5-7. [29]

8.3.3.1 (γ) Αποσκλήρυνση με άσβεστο (Lime softening)

Αντί για οξείδια των μετάλλων στη διεργασία της κροκίδωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η άσβεστος ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό. Η άσβεστος υδρολύεται και ενώνεται με το ανθρακικό οξύ για το σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου, το οποίο λειτουργεί ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση του αρσενικού. Αυτή η διεργασία χρησιμοποιείται συνήθως σε νερά με μεγάλη σκληρότητα, προκαλώντας μια σημαντική αύξηση του pH του επεξεργαζόμενου νερού (10-12). Ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης φαίνεται να είναι η ρόφηση του αρσενικού στα στερεά υδροξείδια του μαγνησίου, τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αποσκλήρυνσης.

Η αποσκλήρυνση με άσβεστο επιτυγχάνει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης για το αρσενικό σε pH υψηλότερο ή και ίσο με 10,5 (απομάκρυνση σχεδόν του 100% του $\text{As}(\text{V})$). Για το αρσενικόδες τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι, γενικά, πολύ μικρότερα με τη μέγιστη τιμή (80%) να εμφανίζεται σε pH 11,1.

Η παρουσία φωσφορικών ιόντων προκαλούν μια ελαφριά μείωση της απομάκρυνσης του αρσενικού, ιδιαίτερα σε τιμές του pH μικρότερες του 12.

Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι οι υψηλές ποσότητες χημικών που απαιτούνται (~ 800-1200 mg/L), που έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλης ποσότητας λάσπης. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι οι ακραίες τιμές pH στις οποίες λειτουργεί. Το πόσιμο νερό πρέπει να έχει pH κοντά στην ουδέτερη περιοχή, ενώ με την αποσκλήρυνση με άσβεστο το pH του νερού αυξάνει πάνω από 9,5. Επομένως, είναι απαραίτητη η προσθήκη ισχυρών οξέων (π.χ., CO_2) για τη ρύθμιση του pH μετά το πέρας της επεξεργασίας. [22]

8.3.3.1 (δ) Κροκίδωση – μικροδιήθηση

Με αυτή τη μέθοδο συνδυάζονται οι διεργασίες της κροκίδωσης και της μικροδιήθησης με σκοπό την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό. Η μικροδιήθηση, γενικά, είναι μια διεργασία μεμβρανών η οποία χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των σωματιδίων, της θολότητας και της μικροβιακής μόλυνσης από την υγρή φάση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η μικροδιήθηση αντικαθιστά την κλασική διήθηση, σε σύγκριση με την οποία παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα. Πρώτα από όλα, απομακρύνει αποτελεσματικότερα τη μικροβιακή μόλυνση. Δεύτερον, αυξάνει

τη συνολική χωρητικότητα της μονάδας επεξεργασίας. Τέλος, έχει την ικανότητα να απομακρύνει συσσωματώματα μικρότερου μεγέθους.

Από μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι το ποσοστό του αρσενικού που απομακρύνεται με αυτή τη μέθοδο, δε φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ανταγωνιστικών ιόντων. Ακόμη, η πρόσθεση των χημικών δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της μεμβράνης, αν και το επίπεδο των στερεών σε αυτήν αυξάνεται αρκετά. Τέλος, η μέθοδος αυτή μπορεί να πετύχει υψηλότερη απομάκρυνση αρσενικού σε ελαφρώς μικρότερες τιμές του pH (~5,5). [29]

8.3.3.2 Οξείδωση Fe-Mn

Το αρσενικό μπορεί να απομακρυνθεί σημαντικά μέσω των διεργασιών της συγκαταβύθισης και της ρόφησης σε υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου και μαγγανίου. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης είναι οι ίδιοι με εκείνους της τεχνολογίας της κροκίδωσης/ διήθησης. Επομένως, οποιαδήποτε τεχνολογία απομακρύνει αποτελεσματικά το σίδηρο και το μαγγάνιο μπορεί να εξεταστεί και για ενδεχόμενη απομάκρυνση αρσενικού. Οι περισσότερες τεχνολογίες για την απορρύπανση του νερού από το αρσενικό και το μαγγάνιο ή το σίδηρο βασίζονται στον αερισμό και στη διήθηση διαμέσου πορώδους μέσου, όπως η άμμος και τα χαλίκια.

Ο Edwards (1994) έχει διατυπώσει ότι η συνεισφορά της οξείδωσης του μαγγανίου στην απομάκρυνση του αρσενικού είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με εκείνη της οξείδωσης του σιδήρου, εκτός από τις περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων Mn (> 3 mg/L). Αντίθετα, η απομάκρυνση 1 mg/L Fe(II) έχει θεωρητικά τη δυνατότητα να προσροφά το 83% ενός διαλύματος αρσενικού συγκέντρωσης 22 μg/L. [22]

8.3.4 Προσρόφηση

Με τη διεργασία της προσρόφησης, οι διαλυμένες ουσίες συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ενός προσροφητή, μειώνοντας τη συγκέντρωσή τους στην υγρή φάση. Στην προκειμένη περίπτωση, οι διαλυμένες ουσίες είναι οι ενώσεις του αρσενικού που πρέπει να απομακρυνθούν από την υγρή φάση του νερού. Η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται συνήθως σε μια στήλη, στην οποία τοποθετείται το προσροφητικό μέσο. Στη συνέχεια, το επεξεργαζόμενο νερό διέρχεται από τη στήλη και το αρσενικό κατακρατείται (προσροφάται) από τον προσροφητή. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, οι διαθέσιμες θέσεις για ρόφηση μειώνονται και το προσροφητικό μέσο τείνει να κορεσθεί. Για το λόγο αυτό, ανά τακτές χρονικές περιόδους, η στήλη πρέπει να αναγεννάται, ή εναλλακτικά να απορρίπτεται το παλιό προσροφητικό μέσο και να αντικαθίσταται από νέο.

Η μέθοδος της προσρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία υπόγειου νερού, ή γενικά νερού που προορίζεται για πόση, το οποίο περιέχει επικίνδυνες ποσότητες αρσενικού. Έχει την ικανότητα, όμως, να απομακρύνει και άλλα διαλυμένα μέταλλα ή ανεπιθύμητες οργανικές ουσίες. Η ικανότητα της μεθόδου αυτής στην απομάκρυνση αρσενικού είναι σχετικά ικανοποιητική. Τυπικά, η τελική συγκέντρωση του αρσενικού που επιτυγχάνεται είναι μικρότερη των 0,050 mg/L, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να είναι και μικρότερη των 0,010 mg/L.

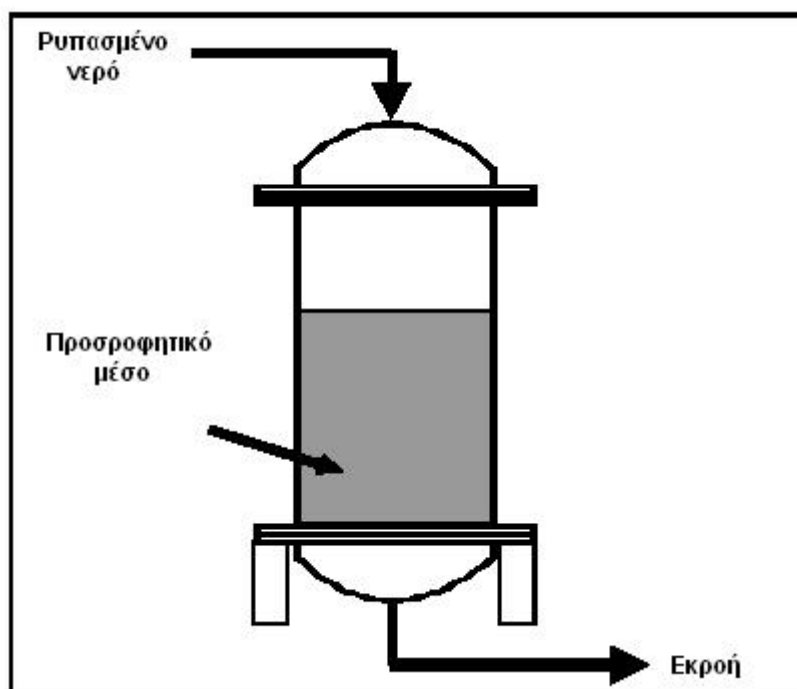
Τα είδη των προσροφητικών μέσων που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι τα εξής:

- ενεργοποιημένη αλουμίνα
- ενεργός άνθρακας
- κόκκοι χαλκού – ψευδάργυρου
- υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, σε μορφή κόκκων ή επικαλυπτόμενο με πολύ χαρτιού, οξείδια του σιδήρου επικαλυπτόμενα με άμμο, ή ρινίσματα σιδήρου αναμεμειγμένα με άμμο (τεχνολογία AsRT).
- πράσινη άμμος
- επιφανειακά – μετατρεπόμενος ζεόλιθος και γενικά
- διάφορα προσροφητικά μέσα που κατασκευάζονται από ιδιώτες και των οποίων η σύσταση δεν είναι επακριβώς γνωστή (π.χ., υλικά με βάση το σίδηρο, όπως τα υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου σε κοκκώδη μορφή).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου εντοπίζονται στα χαρακτηριστικά του νερού και του ρυπαντή. Αναλυτικότερα, οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν το pH του νερού, την οξειδωτική κατάσταση του αρσενικού (το As(V) γενικά απομακρύνεται αποτελεσματικότερα από το As(III)), το ρυθμό ροής (μια αυξημένη ροή, μπορεί να μειώσει την απόδοση του συστήματος), καθώς και τη ρύπανση του προσροφητικού μέσου από ανεπιθύμητες ουσίες, όπως τα αιωρούμενα στερεά και τα διαλυμένα οργανικά.

Η επεξεργασία του νερού μέσω της διεργασίας της προσρόφησης μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση πολλών στηλών σε σειρά. Με αυτόν το σχεδιασμό, αυξάνεται ο απαραίτητος χρόνος για αναγέννηση ή αλλαγή του προσροφητικού μέσου, ενώ παράλληλα, γίνεται δυνατή η συνεχής λειτουργία της μονάδας, καθώς κατά την αναγέννηση κάποιων στηλών, δε διακόπτεται η λειτουργία του υπόλοιπου συστήματος. [28]

Σχήμα 8.2-Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος προσρόφησης- Πηγή [28]



8.3.4.1 Ενεργοποιημένη Αλουμίνα

Η ενεργοποιημένη αλουμίνα στο παρελθόν χρησιμοποιούταν εκτεταμένα για την απομάκρυνση των φθοριούχων ιόντων από το νερό. Αργότερα, στις αρχές της δεκαετίας του 1970, ανακαλύφθηκε ότι η αλουμίνα έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει το διαλυμένο σε νερό αρσενικό.

Η ενεργοποιημένη αλουμίνα είναι ένα οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) σε κοκκώδη μορφή, που παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια ($\sim 200\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, οι διαθέσιμες θέσεις για ρόφηση να είναι αυξημένες, βελτιώνοντας το βαθμό της απομάκρυνσης ($\sim 95\%$, τόσο για το As(V) , όσο και για το As(III)).

Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης περιλαμβάνουν την αντικατάσταση υποκαταστατών και τη χημειορόφηση, παρόλο που συχνά χαρακτηρίζονται με τον όρο προσρόφηση. Το επεξεργαζόμενο νερό διέρχεται από την κλίνη της αλουμίνας και τα ιόντα των ρυπαντών αντικαθιστούν τα υδροξείδια στην επιφάνεια της αλουμίνας.

Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα από την έναρξη λειτουργίας του συστήματος, η επιφάνεια της ενεργοποιημένης αλουμίνας τείνει να κορεσθεί και χρειάζεται αναγέννηση. Η αναγέννηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με την έκπλυση, αρχικά, της στήλης με ένα διάλυμα 4% NaOH , το οποίο αντικαθιστά το προσροφημένο στην αλουμίνα αρσενικό. Στη συνέχεια, η στήλη εκπλένεται με ένα οξύ, για την αποκατάσταση του θετικού φορτίου στην επιφάνεια των κόκκων. Η διεργασία της αναγέννησης είναι γενικά δύσκολη. Μια ποσότητα αρσενικού προσροφάται μη αντιστρεπτά από την αλουμίνα, ενώ επιπλέον, οι δυο διαδοχικές εκπλύσεις προκαλούν την απελευθέρωση μιας ποσότητας αλουμίνας στο διάλυμα. Για το λόγο

αυτό, μετά από έναν αριθμό διαδοχικών αναγεννήσεων, πρέπει να προστίθενται νέες ποσότητες αλουμίνας στο σύστημα.

Υπάρχει η δυνατότητα να λειτουργούν περισσότερες από μια κλίνες ενεργοποιημένης αλουμίνας, σε σειρά ή παράλληλα. Η τοποθέτηση των κλινών σε σειρά αυξάνει την απόδοση του συστήματος και περιορίζει την παρουσία αυξημένων επιπέδων αρσενικού στην εκροή. Η λειτουργία παράλληλων κλινών δεν βελτιώνει την τελική χημική σύσταση του νερού, αυξάνει, όμως, την ποσότητα του νερού που επεξεργάζεται.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου επεξεργασίας με την ενεργοποιημένη αλουμίνα περιλαμβάνουν την απλότητα στην εφαρμογή, που επιτρέπει την ανάπτυξή της σε μεγάλη (δημοτικές εγκαταστάσεις) και μικρότερη (οικιακές εγκαταστάσεις) κλίμακα, καθώς και τη μη χρήση πρόσθετων χημικών. Επίσης, το σύστημα μπορεί να επεξεργαστεί μεγάλες ποσότητες νερού πριν χρειαστεί να αναγεννηθεί, ενώ παράλληλα, έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει και άλλα ανεπιθύμητα ανιόντα από την υγρή φάση.

Τα μειονεκτήματα της ενεργοποιημένης αλουμίνας περιλαμβάνουν την πιθανότητα φραξίματος του μέσου από τον καταβυθιζόμενο σιδήρο, τις δυσκολίες που παρουσιάζει η αναγέννηση, καθώς και το στενό εύρος τιμών του pH, στο οποίο λειτουργεί. Τέλος, το διάλυμα που αφαιρείται κατά τη διαδικασία της αναγέννησης μπορεί να είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς του σε αρσενικό ή και άλλους ρυπαντές. Το γεγονός αυτό, καθιστά απαραίτητα την επεξεργασία του πριν τη τελική απόρριψη. [22,29]

Επίδραση της οξειδωτικής κατάστασης του αρσενικού

Στην περιοχή του βέλτιστου pH, η απομάκρυνση του αρσενικού είναι κατά κανόνα αποτελεσματικότερη από εκείνη του αρσενικόδους. Για παράδειγμα, οι Frank και Clifford, βρήκαν ότι η ενεργοποιημένη αλουμίνα έχει την ικανότητα να επεξεργαστεί 10.000-20.000 BV ενός διαλύματος αρσενικού συγκέντρωσης 100 $\mu\text{g/L}$, πριν παρατηρηθεί 'breakthrough'. Η επεξεργασία ενός διαλύματος αρσενικόδους της ίδιας συγκέντρωσης παρουσιάζει 'breakthrough' σε μερικές εκατοντάδες BV. Κάποιοι άλλοι ερευνητές, όμως, υποστηρίζουν, και εκείνοι μέσω πειραματικών παρατηρήσεων, ότι η απομάκρυνση του αρσενικόδους είναι μεγαλύτερη. Το γεγονός αυτό, μπορεί να οφείλεται στην κατάλυση της οξειδωσης του As(III) σε As(V) από τα οξείδια του αργιλίου, που σχηματίζονται στην επιφάνεια της αλουμίνας. [22,29]

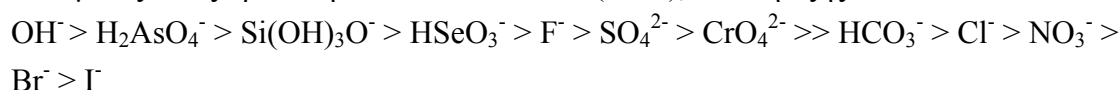
Επίδραση του pH

Η προσρόφηση του αρσενικού στην ενεργοποιημένη αλουμίνα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του συστήματος. Το βέλτιστο εύρος στο οποίο πρέπει να βρίσκεται το pH για το αρσενικό κυμαίνεται από 5,5 έως 6. Στην τιμή 8,2 του pH, η

ενεργοποιημένη αλουμίνα παρουσιάζει μηδενικό φορτίο στην επιφάνειά της. Κάτω από αυτό το pH, η επιφάνειά της είναι θετικά φορτισμένη και πάνω από αυτό, αρνητικά. Η ικανότητα για απομάκρυνση του αρσενικού, ελαττώνεται κατακόρυφα (2-5% της προσρόφησης στο βέλτιστο pH) καθώς το pH του διαλύματος πλησιάζει και υπερβαίνει την τιμή του 8,5. Επομένως, για την επεξεργασία αλκαλικών ή ουδέτερων νερών, είναι απαραίτητη η προκαταρκτική ρύθμιση του pH. [22,29]

Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων

Σε pH που κυμαίνεται από 5,5 έως 8,5 η σειρά εκλεκτικότητας της ενεργοποιημένης αλουμίνας όπως προτάθηκε από τον Clifford (1999), είναι η εξής:



Κάποιοι άλλοι ερευνητές, προτείνουν μια ελαφρώς τροποποιημένη σειρά. Π.χ., οι Trussell *et al.* (1980) τοποθετούν δεύτερα, μετά το OH^- τα φωσφορικά ιόντα (PO_4^{2-}) και το F^- πριν από το αρσενικό ιόν.

Εξαιτίας της μεγάλης προτίμησης της ενεργοποιημένης αλουμίνας για το αρσενικό, η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων δεν είναι ιδιαίτερα έντονη. Παρόλα αυτά, η παρουσία θεικών, χλωριούχων, οργανικών ή διαλυμένων στερεών στο διάλυμα μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στην απομάκρυνση του αρσενικού. [22,29]

8.3.4.2 Πράσινη άμμος

Η πράσινη άμμος αποτελείται από κόκκους άμμου αναμεμειγμένους με γλαυκονίτη, συνήθως σε μορφή μικρών σφαιριδίων. Ο γλαυκονίτης είναι ένα πράσινο ορυκτό, που περιέχει υψηλές ποσότητες σιδήρου. Στην άμμο αυτή προστίθεται κάποια ποσότητα υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4), με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός στρώματος οξειδίων του μαγγανίου στην επιφάνειά της. Καθώς το νερό διέρχεται από τη στήλη της πράσινης άμμου, το υπερμαγγανικό κάλιο οξειδώνει το As(III) σε As(V), το οποίο, εν συνεχεία, προσροφάται στην επιφάνεια της άμμου. Το αρσενικό μπορεί, επίσης, να απομακρυνθεί μέσω ιοντοανταλλαγής (αντικατάσταση ιόντων στα οξείδια του μαγγανίου). Η άμμος χρειάζεται αντικατάσταση ή αναγέννηση, όταν εξαντληθούν οι ποσότητες του KMnO_4 . Η πράσινη άμμος εκτός από το αρσενικό μπορεί να απομακρύνει σίδηρο, μαγγάνιο, θειούχα ιόντα καθώς και άλλα ανιόντα.

Επίσης, η παρουσία δισθενούς σιδήρου μπορεί να βελτιώσει την απόδοση της μεθόδου, καθώς αυξάνει, σχεδόν στο διπλάσιο, την απομάκρυνση του αρσενικού από το διάλυμα. Η επίδραση του pH ή των ανταγωνιστικών ιόντων στη σωστή λειτουργία της στήλης δεν είναι επακριβώς γνωστή μέχρι σήμερα. [22,28]

8.3.4.3 Ενεργός Άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφητικό μέσο, το οποίο έχει την ικανότητα να απομακρύνει ανεπιθύμητα οργανικά και μεταλλικά συστατικά από το νερό.

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να απομακρύνει περίπου 0,020 gr As(V)/ gr ενεργού άνθρακα. Η ικανότητά του, όμως, για απομάκρυνση του As(III) είναι περιορισμένη. Γενικά, η απόδοση αυτής της μεθόδου επεξεργασίας είναι δυνατόν να αυξηθεί με το διαποτισμό του ενεργού άνθρακα με μέταλλα (π.χ., χαλκό ή δισθενή σίδηρο).

Ο ενεργός άνθρακας συνήθως αναγεννάται με τη βοήθεια θερμικής ενέργειας, η οποία προκαλεί την εκρόφηση και εξάτμιση των προσροφημένων ουσιών. Η αναγέννηση, όμως, δεν είναι πάντοτε αποτελεσματική, καθώς το αρσενικό δεν εξατμίζεται στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται τυπικά για αυτόν το σκοπό. Επιπλέον, τα αέρια που προκύπτουν και τα οποία περιέχουν αρσενικό χρειάζονται επιπλέον επεξεργασία, η οποία μπορεί να είναι περίπλοκη ή ακόμη και ακριβή. [22]

8.3.4.4 Προσρόφηση σε άλλα οξείδια μετάλλων

Υπάρχουν και άλλα οξείδια των μετάλλων, εκτός από την ενεργοποιημένη αλουμίνα, τα οποία έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν το αρσενικό από την υγρή φάση. Για παράδειγμα, η χαλαζιακή άμμος, ή οποιοδήποτε άλλο κοκκώδες μέσο, μπορεί να αποτελέσει ένα άριστο προσροφητικό μέσο, εάν οι κόκκοι της επικαλυφθούν με κάποιο οξείδιο μετάλλου.

Για παράδειγμα, η επικαλυπτόμενη με οξείδια του σιδήρου άμμος (IOCS) μπορεί να αφαιρέσει τόσο το αρσενικό όσο και το αρσενικό από το νερό. Η απομάκρυνση του αρσενικού είναι λιγότερο αποτελεσματική από εκείνη του αρσενικού, καθώς ο χρόνος διαφυγής ('breakthrough') εμφανίζεται σχετικά γρήγορα. Η IOCS έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει αρσενικό παράλληλα με χαλκό και χρώμιο. Μια μονάδα επεξεργασίας έχει την ικανότητα να επεξεργάζεται περίπου 160-190 BV νερού που περιέχουν 1000 µg/L αρσενικού και 150-165 BV νερού που περιέχει 1000 µg/L αρσενικό.

Το προσροφητικό μέσο χρειάζεται αντικατάσταση ή αναγέννηση, η οποία πραγματοποιείται με την προσθήκη σε αυτήν ενός διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,2N.

Εκτός από τα οξείδια του σιδήρου, η άμμος μπορεί να επικαλυφθεί και με διοξείδιο του μαγγανίου (MnO₂), το οποίο μπορεί να απομακρύνει τόσο το αρσενικό, όσο και το αρσενικό. Σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί έχει υπολογισθεί ότι η άμμος αυτή μπορεί να απομακρύνει 80% ενός διαλύματος 1 mg/L αρσενικού και 70% ενός διαλύματος, το οποίο περιέχει ισοδύναμη συγκέντρωση αρσενικού.

Η χρήση ενός προσροφητικού μέσου που αποτελείται από υδροξείδια του τριθενούς σιδήρου και πολύ χαρτιού, έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί 30 L νερού,

μειώνοντας τη συγκέντρωση του αρσενικού από 67 $\mu\text{g/L}$ σε ποσότητα μικρότερη από το επιτρεπόμενο όριο.

Τέλος, ικανότητα για απομάκρυνση του αρσενικού εμφανίζει και η λάσπη χρωμίου. [22]

8.3.5 Ιοντοανταλλαγή

Η ιοντοανταλλαγή είναι μια φυσικοχημική διεργασία κατά την οποία ιόντα που βρίσκονται στην επιφάνεια της στερεάς φάσης, συγκρατούμενα από ηλεκτροστατικές δυνάμεις, αντικαθίσταται από ιόντα του ίδιου φορτίου από την υγρή φάση.

8.3.5.1 Ρητίνες ιοντοανταλλαγής

Η διεργασία της ιοντοανταλλαγής μπορεί να αξιοποιηθεί για την επεξεργασία υπόγειου ή επιφανειακού νερού ρυπασμένου με αρσενικό, το οποίο προορίζεται για πόση. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται, συνήθως, συνθετικές ρητίνες ιοντοανταλλαγής. Οι ρητίνες αποτελούνται από συνθετικά οργανικά και ανόργανα υλικά, ή από φυσικά πολυμερή υλικά αποτελούμενα από ιοντικές ομάδες. Οι ρητίνες προεπεξεργάζονται ώστε πάνω σε αυτές τις ιοντικές ομάδες να προσκολληθούν ιόντα αντίθετου φορτίου που μπορούν, στη συνέχεια να αντικατασταθούν. Τα μέσα ιοντοανταλλαγής, γενικά, χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

1. Ισχυρά όξινα (π.χ., $-\text{SO}_3^-$)
2. Ασθενώς όξινα (π.χ., $-\text{COO}^-$)
3. Ισχυρά βασικά (π.χ., $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)
4. Ασθενώς βασικά (π.χ., $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

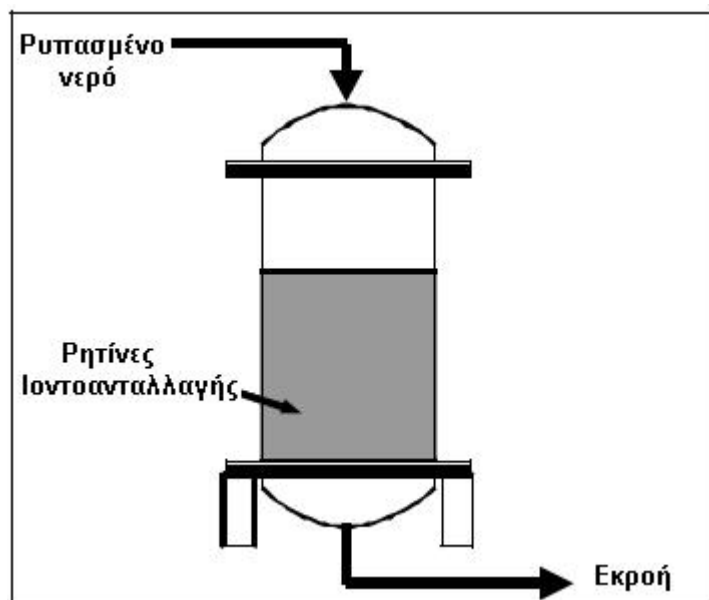
Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι οι όξινες ρητίνες, οι οποίες έχουν αρνητικό φορτίο, έχουν τη δυνατότητα να ανταλλάσσουν τα αρχικά προσκολλημένα σε αυτές κατιόντα (π.χ., Na^+) και αντίστοιχα οι βασικές ρητίνες μπορούν να ανταλλάσσουν ανιόντα (π.χ., Cl^-).

Διαφορετικές ρητίνες εμφανίζουν και διαφορετικές σειρές προτίμησης ως προς τα ιόντα τα οποία μπορούν να απομακρύνουν. Για την απορρύπανση του νερού από το αρσενικό μπορούν να χρησιμοποιηθούν ισχυρά βασικές ρητίνες, οι οποίες δείχνουν προτίμηση στην ανταλλαγή με θειικά ή νιτρικά ιόντα. Οι δεύτερες, όμως, έχουν το μειονέκτημα ότι παρουσιάζουν πολύ νωρίς ‘breakthrough’. Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι εκείνες που έχουν προεκπλυθεί με υδροχλωρικό οξύ, για την προσκόλληση των ιόντων Cl^- στην επιφάνειά τους, το οποίο αντικαθίσταται εύκολα από το αρσενικό. Άλλα ιόντα που χρησιμοποιούνται για ανταλλαγή με το αρσενικό είναι τα βρωμιούχα και τα οξικά.

Συχνά, της μεθόδου της ιοντοανταλλαγής προηγείται ένα προκαταρκτικό στάδιο διήθησης ή διαχωρισμός νερού-ελαίων, για την απομάκρυνση των οργανικών, των

αιωρούμενων στερεών καθώς και των υπόλοιπων ενώσεων που μπορεί να εμποδίσουν την απομάκρυνση του αρσενικού από το διάλυμα, λόγω της καθίζησής τους στην επιφάνεια των ρητινών.

Σχήμα 8.3- Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος ιοντοανταλλαγής-Πηγή [28]



Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα από την έναρξη λειτουργίας μιας στήλης ιοντοανταλλαγής, οι ρητίνες χρειάζονται αναγέννηση (συνήθως, μετά την επεξεργασία 300-60.000 BV νερού). Η αναγέννηση πραγματοποιείται σχετικά απλά, με έκπλυση των ρητινών από ένα πυκνό διάλυμα άλατος (π.χ., 1,0 M NaCl). Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι το ίδιο διάλυμα χλωριούχου νατρίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί περίπου 20-30 φορές, ανεξάρτητα από τα αυξανόμενα υψηλά επίπεδα αρσενικού που περιέχει. Η ανάκτηση του αρσενικού είναι σχεδόν πλήρης (85-100%). Ένα αναγεννημένο μέσο παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερη απόδοση από ότι ένα καινούριο. Παρόλα αυτά, μετά από τρεις ή τέσσερις αναγεννήσεις δεν παρουσιάζεται περαιτέρω μείωση στο βαθμό απομάκρυνσης αρσενικού. Σε ορισμένα συστήματα πραγματοποιείται αναγέννηση των ρητινών κάθε ημέρα ή ακόμη και συχνότερα, για την αξιοποίηση του παραπάνω φαινομένου. Η διεργασία της ιοντοανταλλαγής, επίσης, μπορεί να εφαρμοσθεί με περισσότερες από μια στήλες σε σειρά. Αυτό, διευκολύνει τη συνεχή λειτουργία του συστήματος, ακόμη και όταν κάποια στήλη πρέπει να αποσυνδεθεί για να αναγεννηθεί, καθώς επίσης, αυξάνει το χρονικό διάστημα στο οποίο μια στήλη μπορεί να λειτουργήσει, χωρίς να χρειαστεί αναγέννηση. Όταν μια στήλη ρητίνης δεν μπορεί να ξανααναγεννηθεί, απαιτεί προκαταρκτική επεξεργασία για την απομάκρυνση των επικίνδυνων ουσιών που περιέχει, πριν την τελική διάθεσή της.

Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας του ρυπασμένου με αρσενικό νερό μέσω ρητινών ιοντοανταλλαγής περιλαμβάνουν την εύκολη αναγέννηση του συστήματος, σε ένα ευρύ φάσμα του pH καθώς και την ικανότητα για απομάκρυνση και άλλων επικίνδυνων ιόντων, όπως τα ιόντα χρωμίου, σεληνίου, καθώς και τα νιτρικά και τα νιτρώδη ιόντα.

Ένα μειονέκτημα των ρητινών ιοντοανταλλαγής είναι ότι μετά το πέρας της χρήσης τους, μπορούν να απελευθερώσουν πίσω στην υγρή φάση σχεδόν όλο το αρσενικό που είχαν απομακρύνει. Επίσης, το νερό που παράγεται ως απόβλητο της διεργασίας της αναγέννησης, είναι πιθανόν να περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού, ή άλλων ρυπαντών και να είναι διαβρωτικό. Ένα άλλο μειονέκτημα εντοπίζεται στο ότι η καθίζηση οξειδίων του σιδήρου ή του μαγγανίου προκαλεί φράξιμο της επιφάνειας των ρητινών. Αυτά τα μέταλλα επικάθονται στην επιφάνεια των ρητινών και μπορούν να προκαλέσουν ελάττωση στο ρυθμό ροής ή ακόμη και να εμποδίσουν την επαφή του αρσενικού με τις ρητίνες. Ο σίδηρος και το μαγγάνιο έχουν, βέβαια, την ικανότητα να προσροφούν το αρσενικό, αλλά δεν παύουν να παρεμβαίνουν αρνητικά στη βασική λειτουργία του συστήματος της ιοντοανταλλαγής. Ακόμη, σε ρητίνες που έχουν προεκπλυθεί με ιόντα χλωρίου, το τελικό νερό που παράγεται είναι πιθανόν να περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου και ως εκ τούτου, να είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό. Η διεργασία της ιοντοανταλλαγής, είναι δυνατόν να προκαλέσει μείωση στο pH του επεξεργαζόμενου νερού, ενώ τέλος, σίδηρος σε κολλοειδή μορφή μπορεί να διαπεράσει τον όγκο των ρητινών, μεταφέροντας το προσροφημένο σε αυτόν αρσενικό στην έξοδο. [22,28]

Επίδραση της οξειδωτικής κατάστασης του αρσενικού

Υπάρχουν πολλές ισχυρά βασικές ρητίνες που μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά το αρσενικό από την υγρή φάση (συγκέντρωση στην εκροή < 1 $\mu\text{g/L}$). Το αρσενικόδες, επειδή στις τιμές pH των περισσότερων φυσικών νερών, είναι σε ουδέτερη μορφή, δεν μπορεί να απομακρυνθεί με τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής. Για το λόγο αυτό, απαιτείται ένα προκαταρκτικό στάδιο οξείδωσης του αρσενικώνδους σε αρσενικό. [22]

Επίδραση του pH

Έχει παρατηρηθεί ότι οι ισχυρά βασικές ρητίνες, με προσκολλημένα στην επιφάνειά τους ιόντα χλωρίου, απομακρύνουν το αρσενικό από το διάλυμα χωρίς να φαίνεται να επηρεάζονται ιδιαίτερα από το pH, στην περιοχή από 6,5 έως και 9. Παρόλα αυτά, η μέγιστη απόδοση του συστήματος εντοπίζεται στο διάστημα από 8 έως 9. Έξω από αυτήν την περιοχή του pH, η απομάκρυνση του αρσενικού μειώνεται με γρήγορους ρυθμούς. [22]

Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων

Ανταγωνιστικά ιόντα, όπως τα θειικά, μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στην απομάκρυνση του αρσενικού. Η EPA συστήνει να μη χρησιμοποιούνται οι ρητίνες ιοντοανταλλαγής σε νερά που περιέχουν θειικά σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 120 mg/L ή ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) σε συγκέντρωση μεγαλύτερη των 500 mg/L. Σε νερά με χαμηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων (μικρότερες των 25 mg/L), οι ρητίνες έχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν έως και το 95% του αρσενικού από το νερό. [22,29]

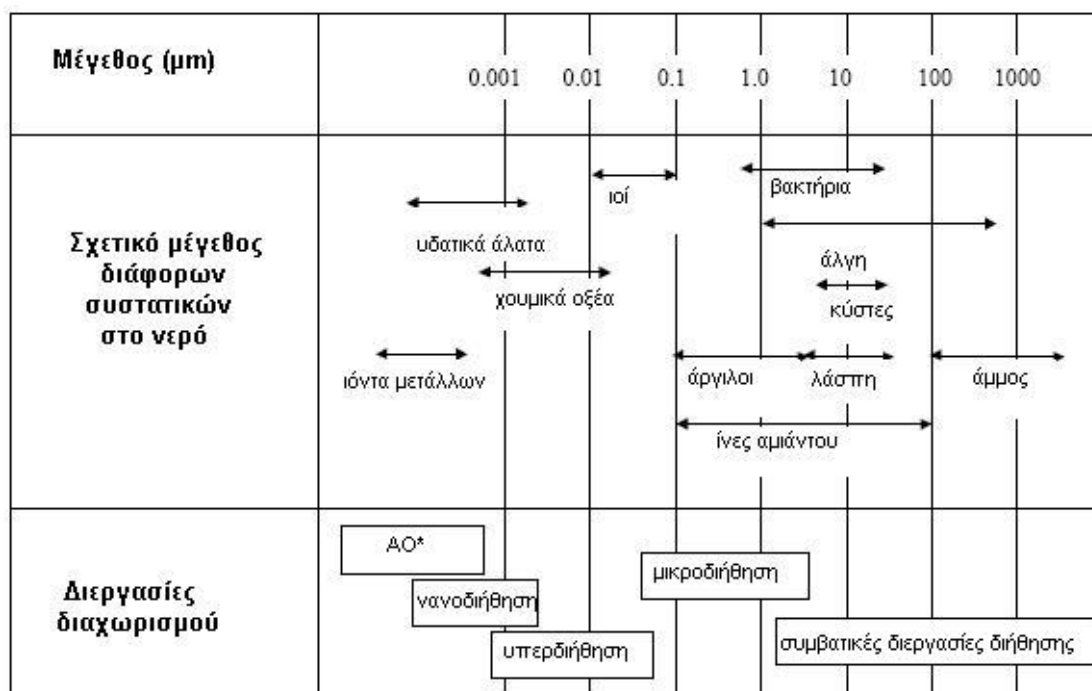
8.3.6 Τεχνολογίες Μεμβρανών

Η διήθηση με μεμβράνες έχει την ικανότητα να απομακρύνει ανεπιθύμητες ενώσεις από την υγρή φάση μέσω της διέλευσής τους από ένα ημιδιαπερατό φράγμα ή μεμβράνη. Η μεμβράνη έχει τέτοια δομή ώστε να επιτρέπει σε ορισμένα συστατικά να διέλθουν από το εσωτερικό της, ενώ εμποδίζει τη διέλευση άλλων. Η μετακίνηση των διαφόρων ενώσεων κατά μήκος της μεμβράνης απαιτεί μια κινητήρια δύναμη (π.χ., μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης).

Η διήθηση με μεμβράνες χρησιμοποιείται, συνήθως, για την επεξεργασία του υπόγειου, του επιφανειακού και του πόσιμου νερού, καθώς και των βιομηχανικών αποβλήτων. Οι μέθοδοι διήθησης μεμβρανών κατηγοριοποιούνται αναφορικά με το είδος της κινητήριας δύναμης (π.χ., πίεση), τη συγκέντρωση, το ηλεκτρικό δυναμικό και τη θερμοκρασία. Ανάλογα με την εφαρμοζόμενη πίεση κατατάσσονται σε δυο κατηγορίες: (α) μεμβράνες χαμηλής πίεσης, όπως η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση και (β) μεμβράνες υψηλής πίεσης, όπως η νανοδιήθηση και η αντίστροφη όσμωση. Οι μεμβράνες χαμηλής πίεσης κατασκευάζονται με μεγαλύτερα ονομαστικά μεγέθη πόρων και λειτουργούν σε πιέσεις 10-30 psi, ενώ έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν ρυπαντές, μέσω φυσικού ηθμού. Οι πυκνότερες μεμβράνες υψηλής πίεσης λειτουργούν τυπικά σε πιέσεις από 75 έως 250 psi, ή ακόμη και υψηλότερες και απομακρύνουν τους ρυπαντές μέσω της διεργασίας της χημικής διάχυσης κατά μήκος της ημιπερατής μεμβράνης.

Η διήθηση με μεμβράνες παράγει δυο κατάλοιπα επεξεργασίας από το αρχικά ρυπασμένο νερό: το επεξεργασμένο εκρέον νερό και το ρεύμα των αποβλήτων με τις αυξημένες συγκεντρώσεις των ρυπαντών.

Σχήμα 8.4-Μέγεθος πόρων διαφόρων ειδών μεμβρανών & υλικών που υπόκεινται σε διήθηση –Πηγή [22]



* ΑΟ: Αντίστροφη Όσμωση

Οι διεργασίες μεμβρανών έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν το αρσενικό μέσω των διεργασιών της διήθησης, της ηλεκτρικής απόθησης και της προσρόφησης των ενώσεων που περιέχουν αρσενικό. Επομένως, τα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την απομάκρυνση του αρσενικού εντοπίζονται στο μέγεθος, στο σχήμα, καθώς και στις χημικές ιδιότητες (π.χ., φορτίο, υδροφοβικότητα) των ενώσεων που περιέχουν αρσενικό και του υλικού της μεμβράνης. Από το Σχήμα-7.4 φαίνεται ότι οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης και νανοδιήθησης διαθέτουν το καταλληλότερο μέγεθος πόρων για την απομάκρυνση του αρσενικού. Παρόλα αυτά, η μέθοδος της μικροδιήθησης έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με εκείνη της καθίζησης/συγκρατύθισης για την απομάκρυνση στερεών που περιέχουν αρσενικό.

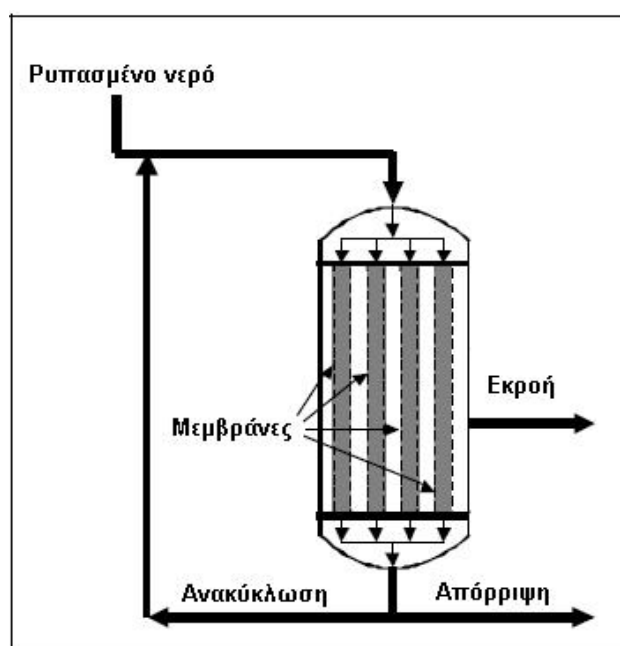
Οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης, έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν μικρότερα ιόντα, τα οποία συνδέονται με τα ολικά διαλυμένα στερεά. Το μοριακό βάρος των συστατικών, στα οποία δεν επιτρέπεται η διέλευση στο εσωτερικό της μεμβράνης κυμαίνεται από 1 έως και 20.000. Η διεργασία της νανοδιήθησης απομακρύνει μεγαλύτερα δισθενή ιόντα, τα οποία συνδέονται με τη σκληρότητα (π.χ., Ca^{2+} και Mg^{2+}), αλλά δε μπορεί να απομακρύνει μονοθενή ιόντα, όπως τα ιόντα νατρίου και χλωρίου. Το μοριακό βάρος των συστατικών του νερού, τα οποία συγκρατούνται από τη μεμβράνη βρίσκεται στο διάστημα από 150 έως και 20.000. Η μέθοδος της νανοδιήθησης είναι ελαφρώς λιγότερο αποτελεσματική στην απορρύπανση του νερού από το αρσενικό.

Η ικανότητα των μεμβρανών να απομακρύνουν το αρσενικό από το νερό ξεκίνησε να μελετάται στη δεκαετία του 1980, με τη χρήση μεμβρανών κυτταρίνης- οξικού εστέρα, αντίστροφης όσμωσης, σε υψηλές πιέσεις (~400 psi) με ικανοποιητικά αποτελέσματα (~ 90% απομάκρυνση αρσενικού). Παρόλα αυτά, η απομάκρυνση του αρσενικών παρουσίαζε διάφορα προβλήματα (< 70%), ενώ η προκαταρκτική οξείδωση του αρσενικών σε αρσενικό ενείχε τον κίνδυνο της καταστροφής των μεμβρανών από τα χρησιμοποιούμενα οξειδωτικά.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1990, διαπιστώθηκε ότι και οι μεμβράνες νανοδιήθησης είναι αποτελεσματικές στην απορρύπανση του νερού από το αρσενικό. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να λειτουργήσουν σε χαμηλότερη πίεση (~100 psi). Τόσο τα συστήματα μεμβρανών νανοδιήθησης όσο και μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης σχεδιάζονται, συχνά, ώστε να λειτουργούν με στήλες σε παράλληλη διάταξη, από τις οποίες διέρχεται μόνο ένα μικρό ποσοστό από το ανεπεξέργαστο νερό (~10-15%). Σε μικρής κλίμακας συστήματα (π.χ., οικιακά) όπου δεν απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού για χρήση, αυτό το ποσοστό επεξεργασίας είναι ανεκτό. Μεγαλύτερης κλίμακας εγκαταστάσεις επεξεργασίας (π.χ., δημοτικές μονάδες) σχεδιάζονται με πολλαπλές μονάδες μεμβρανών σε σειρά, ώστε να επιτυγχάνονται μεγαλύτερα ποσοστά επεξεργασίας (80 έως και μεγαλύτερα από 90%).

Πρόσφατα, έχουν κατασκευαστεί νέες μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης και νανοδιήθησης, οι οποίες κοστίζουν λιγότερο και λειτουργούν σε μικρότερες πιέσεις, οι οποίες έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν τόσο το αρσενικό όσο και το αρσενικό από το επεξεργαζόμενο νερό.

Σχήμα 8.5- Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος διήθησης με μεμβράνες-Πηγή [28]



Η διήθηση με μεμβράνες έχει το πλεονέκτημα ότι απομακρύνει και άλλους ρυπαντές από το νερό, πέραν του αρσενικού, όπως βακτήρια, άλατα και βαρέα μέταλλα. Επίσης, οι χρησιμοποιημένες μεμβράνες δε χρειάζονται προεπεξεργασία πριν την τελική απόρριψή τους, καθώς δεν υπάρχει κίνδυνος να απελευθερωθεί πίσω στο διάλυμα το προσροφημένο σε αυτές αρσενικό. Οι απαιτήσεις για τη λειτουργία μιας μονάδας επεξεργασίας είναι πολύ μικρές: δε χρειάζεται προσθήκη χημικών, ενώ τα μοναδικά σημεία που χρειάζονται προσοχή κατά τη λειτουργία είναι η ρύθμιση της πίεσης, ώστε να διατηρείται σταθερή καθώς και ο περιοδικός καθαρισμός της μεμβράνης.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι χαμηλοί ρυθμοί ροής του επεξεργαζόμενου νερού στο σύστημα, καθώς και οι υψηλές τιμές πίεσης στις οποίες μπορεί να λειτουργήσει. Ακόμη, το νερό εισόδου πρέπει να είναι σχετικά καλής ποιότητας, καθώς υπάρχει κίνδυνος φραξίματος της επιφάνειας της μεμβράνης από κολλοειδή σωματίδια (π.χ., οργανική ύλη, ή ακόμη και σίδηρο ή μαγγάνιο). Για το λόγο αυτό, συχνά της επεξεργασίας με μεμβράνες προηγείται ένα στάδιο προκαταρκτικής διήθησης. Η εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας έχει υψηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Τέλος, συγκεκριμένα για τη διεργασία της αντίστροφης όσμωσης, το τελικά επεξεργασμένο νερό περιέχει πολύ μικρά ποσοστά διαλυμένων στερεών και ως εκ τούτου μπορεί να είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό καθώς και να περιέχει εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, τα οποία είναι σημαντικά θρεπτικά ιχνοστοιχεία για τον άνθρωπο. [22,28,29]

Επίδραση οξειδωτικής κατάστασης αρσενικού

Οι διεργασίες των μεμβρανών έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν αποτελεσματικότερα το αρσενικό από ότι το αρσενικόδες, εξαιτίας του μικρότερου μεγέθους του δεύτερου, το οποίο του επιτρέπει να διαχέεται με μεγαλύτερη ευκολία διαμέσου της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό, συχνά της διεργασίας της διήθησης μέσω μεμβρανών, προηγείται ένα προκαταρκτικό στάδιο οξείδωσης του αρσενικόδους σε αρσενικό. [22,29]

Επίδραση pH

Η απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό έχει βρεθεί ότι είναι, γενικά, ανεξάρτητη από το pH. Παρόλα αυτά, έχει διατυπωθεί ότι το pH, ίσως να επηρεάζει την προσρόφηση του αρσενικού, δημιουργώντας ένα ηλεκτροστατικό φορτίο στην επιφάνεια της μεμβράνης. [22,29]

Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων

Η παρουσία αιωρούμενων στερεών, υψηλού μοριακού βάρους, διαλυμένων στερεών, οργανικών ενώσεων και κολλοειδών μπορεί να προκαλέσει φράξιμο στην επιφάνεια των μεμβρανών. [22]

Επίδραση θερμοκρασίας

Χαμηλές θερμοκρασίες στο ανεπεξέργαστο νερό στην είσοδο της μονάδας, μπορούν να προκαλέσουν μείωση στη ροή διαμέσου της μεμβράνης. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί είτε με την αύξηση της πίεσης του συστήματος είτε με την αύξηση της επιφάνειας των μεμβρανών. [29]

8.3.7 Διαπερατά & ενεργά φράγματα

Τα διαπερατά και ενεργά φράγματα (Permeable Reactive Barriers, PRBs) χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών από το υπόγειο νερό. Αποτελούνται από τείχη που περιέχουν ένα χημικώς ενεργό πληρωτικό μέσο. Τα φράγματα τοποθετούνται κατά μήκος της διαδρομής του υπόγειου νερού, παρεμβαίνοντας στην κίνηση του πλούμιου της ρύπανσης. Τα PRBs έχουν την ικανότητα να επιτρέπουν τη διέλευση του νερού, ενώ ταυτόχρονα, απομακρύνουν τους ρυπαντές μέσω διεργασιών, όπως η καταβύθιση, η αποικοδόμηση, η προσρόφηση και η ιοντοανταλλαγή. Οι οργανικοί ρυπαντές, συνήθως, μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ενώ οι ανόργανοι ρυπαντές σε μορφές με μικρότερη κινητικότητα ή λιγότερο τοξικές. Οι ανόργανοι ρυπαντές που μπορούν να απομακρυνθούν με αυτήν την τεχνολογία περιλαμβάνουν το αρσενικό, το χρώμιο, το νικέλιο, το μόλυβδο, το ουράνιο, το σίδηρο, το μαγγάνιο, το σελήνιο, το κοβάλτιο, τα νιτρικά, θειικά και φωσφορικά ιόντα, το χαλκό, το κάδμιο, τον ψευδάργυρο κ.α. Το κοινό χαρακτηριστικό αυτών των στοιχείων είναι ότι συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και σχηματίζουν στερεά κατακρημνίσματα, με συνηθισμένα συστατικά του νερού, όπως τα ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}), τα σουλφίδια (S^{2-}) και το υδροξείδιο (OH^-). Τυπικά πληρωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι ο στοιχειακός σίδηρος (μηδενικού σθένους), ο ασβεστόλιθος, ο επιφανειακά τροποποιημένος ζεόλιθος, οι ρητίνες ιοντοανταλλαγής, μικροοργανισμοί και άλλα. Τα PRBs μπορούν να τοποθετηθούν σε οποιοδήποτε βάθος. Για βάθη έως και 30 ft η τοποθέτησή τους βασίζεται σε συμβατικές μεθόδους εγκατάστασης, ενώ για μεγαλύτερα βάθη απαιτείται η χρήση νέων, πιο εξειδικευμένων τεχνικών. Τα PRBs που κυκλοφορούν στην αγορά ανήκουν σε δυο κατασκευαστικούς τύπους: τα φράγματα χοάνης-και-πύλης (funnel-and-gate) και τα συνεχή φράγματα (continuous wall). Τα πρώτα αποτελούνται από αδιαπέρατα τείχη (π.χ., πηλώδη), τα οποία δρουν σαν μια 'χοάνη', εξαναγκάζοντας το πλούμιο της ρύπανσης να κινηθεί προς την 'πύλη', που περιέχει το ενεργό πληρωτικό μέσο. Τα δεύτερα, απλώς, παρεμβάλλονται

σε κάποια σημεία στην κανονική διαδρομή του ρυπασμένου νερού. Τα PRBs χρησιμοποιούνται μόνο για την *in-situ* επεξεργασία του υπόγειου νερού και δεν εφαρμόζονται σε άλλα ρυπασμένα μέσα, όπως το έδαφος ή τα βιομηχανικά απόβλητα.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου περιλαμβάνουν (α) το είδος των πετρωμάτων, (β) το βάθος του υπόγειου υδροφορέα, (γ) την υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα, (δ) τη στρωματογραφία της ρυπασμένης περιοχής καθώς και (ε) το φράξιμο της επιφάνειας του φράγματος. Αναλυτικότερα:

(α) Η παρουσία διαπερατών πετρωμάτων σε επαφή με τα PRBs, παρεμποδίζει τη διέλευση του νερού μέσα από τα φράγματα.

(β) Σε περιπτώσεις που το βάθος του υδροφορέα είναι μεγάλο (> 70 ft), είναι δύσκολη η τοποθέτηση του φράγματος.

(γ) Η υδραυλική αγωγιμότητα του φράγματος πρέπει να είναι μεγαλύτερη από εκείνη του υδροφορέα, ώστε να εμποδίζεται η ροή του νερού περιφερειακά (και όχι διαμέσω) του φράγματος.

(δ) Η στρωματογραφία είναι σημαντική, διότι μπορεί να επηρεάσει την εγκατάσταση των PRBs. Π.χ., είναι δυνατόν να προκληθεί θραύση σε κάποια αργιλικά στρώματα κατά τη διάρκεια της τοποθέτησης, η οποία συνεπακόλουθα μειώνει την υδραυλική αγωγιμότητα στην περιοχή γύρω από το φράγμα.

(ε) Η ανάπτυξη μικροοργανισμών, ή η καθίζηση συσσωματωμάτων στο φράγμα μπορεί να προκαλέσει μείωση στην διαπερατότητα ή στη δραστηριότητά του.

Ένα πλεονέκτημα της *in-situ* επεξεργασίας του ρυπασμένου με αρσενικό νερού με ημιδιαπερατά και ενεργά φράγματα είναι το μεγάλο χρονικό διάστημα για το οποίο σχεδιάζεται να λειτουργεί ένα τέτοιο σύστημα, καταναλώνοντας ελάχιστη ενέργεια. Τα PRBs έχουν, επίσης, τη δυνατότητα να επεξεργάζονται πολλούς ρυπαντές σε διάφορες συγκεντρώσεις, παράγοντας πολύ λιγότερα απόβλητα από άλλες τεχνολογίες (οι ρυπαντές ακινητοποιούνται στην υποεπιφάνεια). Τέλος, ο υπέργειος εξοπλισμός που απαιτείται για τα PRBs περιορίζεται σε συσκευές παρακολούθησης των υπόγειων διεργασιών.

Ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι η μεγάλη χρονική περίοδος που απαιτείται για την επεξεργασία του υπόγειου νερού, σε περιπτώσεις που η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα είναι χαμηλή. Επίσης, τα PRBs δεν αποκαθιστούν όλον τον όγκο του πλούμιου, αλλά μόνο το τμήμα εκείνο που διέρχεται μέσα από αυτά. Τέλος, η τεχνολογία αυτή δεν έχει εφαρμοστεί εκτενώς για την απορρύπανση του νερού από το αρσενικό και επομένως δεν υπάρχουν δεδομένα μακράς περιόδου για την επιβεβαίωση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου. [30]

8.3.8 Ηλεκτροκινητική επεξεργασία του αρσενικού

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία είναι μια αναπτυσσόμενη *in-situ* τεχνολογία απορρύπανσης του εδάφους και του υπόγειου νερού από τα βαρέα μέταλλα (π.χ., αρσενικό, ψευδάργυρο, κάδμιο, υδράργυρο, χρώμιο και χαλκό). Η τεχνολογία αυτή εκμεταλλεύεται τη φυσική αγωγιμότητα του εδάφους, η οποία οφείλεται στο νερό των πόρων και των διαλυμένων σε αυτό αλάτων. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στη θεωρία ότι το ηλεκτρικό ρεύμα έχει την ικανότητα να κινητοποιήσει τους ρυπαντές με τη μορφή φορτισμένων ειδών. Ηλεκτρικό ρεύμα αναπτύσσεται ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια, το οποίο προκαλεί την κίνηση των ιόντων και των σωματιδίων διαμέσω του εδάφους, του αποβλήτου ή του νερού. Τα θετικά φορτισμένα μέταλλα, όπως το αρσενικό (As(III) και As(V)) οδηγούνται στο αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (κάθοδος), ενώ τα αρνητικά φορτισμένα στοιχεία συγκεντρώνονται στο θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (άνοδος). Οι ρυπαντές που συγκεντρώνονται στα δυο ηλεκτρόδια απομακρύνονται μέσω διεργασιών, όπως η ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition), η καθίζηση/ συγκαταβύθιση, η προσρόφηση, η ιοντοανταλλαγή ή η απλή άντληση του νερού (ή άλλου υγρού) στην περιοχή γύρω από τα ηλεκτρόδια. Η απομάκρυνση μπορεί να ενισχυθεί με την πρόσθεση νερού ή χημικών ουσιών, όπως θεικού, φωσφορικού ή οξαλικού οξέος.

Η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί και ως *ex-situ* επεξεργασία για το υπόγειο νερό. Το ηλεκτρικό ρεύμα που αναπτύσσεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια προκαλεί την κίνηση του αρσενικού προς τα ηλεκτρόδια, ενώ παράλληλα διαφοροποιεί τις τιμές του pH και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του νερού, προκαλώντας την καθίζηση/ συγκαταβύθιση του αρσενικού. Τα στερεά, στη συνέχεια, απομακρύνονται από το νερό μέσω των μηχανισμών της διαύγασης και της διήθησης.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας περιλαμβάνουν: (α) τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρυπαντών, (β) την αλατότητα και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, (γ) την υγρασία του εδάφους, (δ) την πολικότητα και το μέγεθος των ιοντικών φορτίων, (ε) το είδος του εδάφους και (στ) το pH. Αναλυτικότερα:

(α) Η απομάκρυνση του αρσενικού εξαρτάται από τη διαλυτότητα των συγκεκριμένων ενώσεων που βρίσκονται στο νερό ή στο έδαφος. Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία δεν εφαρμόζεται σε αδιάλυτα μέταλλα.

(β) Η τεχνολογία παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα όταν οι τιμές της αλατότητας και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων είναι χαμηλές.

(γ) Η μέθοδος απαιτεί επαρκή υγρασία εδάφους (κορεσμένα εδάφη), επομένως, σε ορισμένες περιπτώσεις, ίσως χρειαστεί η πρόσθεση κάποιου υγρού για τη ρύθμιση της υγρασίας. Παρόλα αυτά, η προσθήκη του υγρού πρέπει να γίνεται με προσοχή,

διότι μπορεί να προκαλέσει την απότομη διασπορά των ρυπαντών από την επεξεργαζόμενη περιοχή.

(δ) Η πολικότητα και το μέγεθος των φορτίων επηρεάζουν τη διεύθυνση και την ταχύτητα του ρυπαντή.

(ε) Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα, όταν εφαρμόζεται σε ομοιογενή εδάφη. Τα λεπτόκοκκα εδάφη μπορούν να απορρυπανθούν καλύτερα, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που έχουν, η οποία παρέχει έναν μεγάλο αριθμό θέσεων για την πραγματοποίηση των ηλεκτροκινητικών διεργασιών.

(στ) Το pH επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου προκαλώντας την καθίζηση των ρυπαντών και συνεπακόλουθα τη μείωση της διαπερατότητας του εδάφους που παρεμποδίζει τη διεργασία της αποκατάστασης. Η απόθεση των στερεών μπορεί να αποφευχθεί με την έκπλυση της καθόδου με νερό, ή με κάποιο διαλυμένο οξύ.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να συμπεριληφθούν οι ελάχιστες κατασκευαστικές και λειτουργικές εργασίες που απαιτούνται. Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία είναι μια *in-situ* τεχνολογία, επομένως, για την εφαρμογή της δεν είναι απαραίτητη η εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους ή η άντληση του υπόγειου νερού. Παρόλα αυτά, η απόδοση της μεθόδου περιορίζεται από μια σειρά χαρακτηριστικών του εδάφους και των ρυπαντών, όπως αυτά έχουν αναφερθεί και παραπάνω. Επιπλέον, το βάθος στο οποίο πραγματοποιείται η επεξεργασία περιορίζεται από το βάθος στο οποίο μπορούν να τοποθετηθούν τα ηλεκτρόδια. [30]

8.3.9 Φυτοεξυγίανση

Η φυτοεξυγίανση είναι μια αναπτυσσόμενη, τόσο *in-situ* όσο και *ex-situ*, τεχνολογία, η οποία χρησιμοποιεί φυτά για την απομάκρυνση των ρυπαντών από το έδαφος, τα ιζήματα και το υπόγειο νερό. Η μέθοδος αυτή έχει την ικανότητα να απομακρύνει τόσο οργανικούς ρυπαντές (π.χ., πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, PAHs, PCBs, χλωριωμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες κ.α.), όσο και ανόργανους ρυπαντές (π.χ., βαρέα μέταλλα: αρσενικό, μόλυβδο, κάδμιο, ψευδάργυρο, χρώμιο και σελήνιο, απόβλητα και επιφανειακές απορροές εντομοκτόνων, καθώς και επιφανειακές απορροές λιπασμάτων (αμμωνία, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα)) από το έδαφος και το νερό.

Η επιλογή του καταλληλότερου είδους φυτών εξαρτάται από την ικανότητα του συγκεκριμένου είδους να επεξεργάζεται τον εκάστοτε ρύπο, καθώς και από το βάθος που εντοπίζεται η ρύπανση. Για την επεξεργασία του υπόγειου νερού χρησιμοποιούνται, συνήθως, δέντρα με βαθιές ρίζες, ενώ για αβαθή εδαφική ρύπανση χρησιμοποιούνται άλλου είδους φυτά (π.χ., καλαμπόκι ή γρασίδι). Τα φυτά που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα για την εξυγίανση του αρσενικού είναι η λεύκα, η λεύκη η δελτοειδής, ο ηλιάνθος και το καλαμπόκι. Ορισμένα είδη φυτών είναι

γνωστά ως ‘υπερσυσσωρευτές’, διότι έχουν την ικανότητα να προσροφούν και να διατηρούν στο εσωτερικό τους συγκεντρώσεις του ρυπαντή μεγαλύτερες από εκείνες του περιβάλλοντος υπόγειου νερού ή εδάφους. Ο λόγος της συγκέντρωσης του ρυπαντή στο εσωτερικό του φυτού προς τη συγκέντρωση στο περιβάλλον έδαφος ή στο υπόγειο νερό, καλείται δείκτης βιοσυγκέντρωσης. Ένα είδος φτέρης (υπερσυσσωρευτής) έχει χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση εδάφους, νερού και αποβλήτων από το αρσενικό. Η φτέρη έχει τη δυνατότητα να ανεχθεί συγκεντρώσεις του αρσενικού στο έδαφος που αγγίζουν τα 1500 ppm, ενώ παρουσιάζει δείκτη βιοσυγκέντρωσης 265. Η συγκέντρωση του αρσενικού στο εσωτερικό του φυτού μπορεί να φθάσει έως και 2% (σε ξηρό βάρος).

Η φυτοεξυγίανση μπορεί να χρησιμοποιήσει όλες τις πιθανές βιολογικές, φυσικές και χημικές διεργασίες που επηρεάζονται από τα φυτά και τη ριζόσφαιρα και οι οποίες στοχεύουν στην εξυγίανση των ρυπαντών. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν:

- (i) Αποδόμηση (για την καταστροφή ή μεταβολή οργανικών ρύπων): ‘φυτοαποδόμηση’ και ‘ριζοαποδόμηση’
- (ii) Συσσώρευση (για συγκέντρωση ή απομάκρυνση οργανικών ή/και ανόργανων ρύπων): ‘φυτοσυσσώρευση’, ριζοδιήθηση’ και ‘φυτομετάλλευση’
- (iii) Διασκορπισμό (για την απομάκρυνση οργανικών ή/και ανόργανων ρύπων στην ατμόσφαιρα): ‘φυτοεξάτμιση’ και τέλος
- (iv) Ακινητοποίηση (για συγκέντρωση οργανικών ή/και ανόργανων ρύπων): ‘φυτοσταθεροποίηση’ και ‘φυτοϋδραυλική’.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου της φυτοεξυγίανσης αποτελούνται από: (α) το βάθος της ρύπανσης, (β) την αρχική συγκέντρωση του ρυπαντή, (γ) τη μορφή του ρυπαντή, (δ) τις κλιματολογικές συνθήκες και τις εποχιακές αλλαγές και (ε) γεωργικούς παράγοντες. Αναλυτικότερα:

(α) το βάθος που μπορεί να εφαρμοστεί η συγκεκριμένη τεχνολογία περιορίζεται από το βάθος που φθάνουν οι ρίζες των φυτών. Επομένως, η φυτοεξυγίανση δεν μπορεί να επεξεργαστεί ένα πλούσιο ρύπανσης που βρίσκεται σε βάθος μεγαλύτερο από εκείνο του ριζικού συστήματος.

(β) ρυπαντές που εμφανίζουν συγκεντρώσεις σε φυσιολογικά ή μικρά επίπεδα απομακρύνονται αρκετά ικανοποιητικά. Ρυπογόνες ουσίες σε αυξημένες ποσότητες είναι ορισμένες φορές τοξικές για τα φυτά που χρησιμοποιούνται.

(γ) η διεργασία της φυτοσυσσώρευσης απομακρύνει, γενικά, ρυπαντές διαλυμένους στην υγρή φάση. Άρα, δυσδιάλυτες ουσίες ή ουσίες ισχυρά ενωμένες με σωματίδια του εδάφους δεν απομακρύνονται αποτελεσματικά.

(δ) οι κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν μπορούν να δράσουν θετικά ή αρνητικά στην ανάπτυξη των φυτών, να επιβραδύνουν ή να παρατείνουν το βαθμό και το χρονικό διάστημα της εξυγίανσης.

(ε) η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης επηρεάζεται και από παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη και υγεία των φυτών, όπως η παροχή των απαιτούμενων θρεπτικών συστατικών και νερού, καθώς και η παρουσία ζιζανίων και παρασίτων.

Η *in-situ* φυτοεξυγίανση έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί την εκσκαφή και μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους στη μονάδα επεξεργασίας. Επίσης, η επανεμφύτευση μιας περιοχής για τους σκοπούς της φυτοεξυγίανσης είναι ευεργετική για το γενικότερο οικοσύστημα της περιοχής.

Τα μειονεκτήματα της φυτοεξυγίανσης περιλαμβάνουν τον κίνδυνο εισαγωγής των ρυπαντών στην τροφική αλυσίδα και τη βιοσυσώρευσή τους σε άλλους οργανισμούς. Αυτό μπορεί να προκληθεί από την κατανάλωση των εξωτερικών τμημάτων των φυτών (π.χ., φύλλα, βλαστοί) από ζώα. Επιπλέον, η τοξικότητα και βιοδιαθεσιμότητα των ουσιών που απορροφώνται από τα φυτά, καθώς και των προϊόντων της φυτοαποικοδόμησης δεν είναι πάντα γνωστές. Ακόμη, η διεργασία της φυτοσταθεροποίησης απαιτεί μεγάλες χρονικές περιόδους διατήρησης, ώστε να αποφευχθεί η επανελευθέρωση των ρυπαντών. Επίσης, τα φυτά μπορεί να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες του επεξεργαζόμενου ρύπου στο εσωτερικό τους, γεγονός που καθιστά απαραίτητη περαιτέρω επεξεργασία, πριν την τελική απόθεση.

Τέλος, η μέγιστη συγκέντρωση που μπορεί να έχει ένας ρυπαντής στο εσωτερικό των υπερσυσσωρευτικών φυτών θεωρητικά αγγίζει το 3% επί ξηρού βάρους. Όμως, πολλά φυτά δεν προσεγγίζουν αυτό το ποσοστό, εξαιτίας του χαμηλού ρυθμού ανάπτυξης που παρουσιάζουν. [30,31]

8.3.10 Βιολογική επεξεργασία του αρσενικού

Η βιολογική επεξεργασία αποτελεί μια νέα τεχνολογία, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων και του αρσενικού από το έδαφος, το νερό και τα απόβλητα. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στη θεωρία ότι κάποιοι μικροοργανισμοί επιδρούν άμεσα στα είδη του αρσενικού, ή δημιουργούν κατάλληλες συνθήκες για την καθίζηση/ συγκαταβύθιση του αρσενικού από το νερό, το έδαφος, ή τα απόβλητα, όπου και περιέχεται. Οι μικροοργανισμοί μπορούν να βρίσκονται σε αιώρηση στο νερό ή να προσκολλημένοι σε ένα καταβυθιζόμενο στερεό υπόστρωμα. Για την καλύτερη απόδοση της διεργασίας, ίσως, χρειασθεί η προσθήκη σιδήρου ή υδρόθειου ('hydrogen sulfide').

Συγκεκριμένα για το νερό, μια διεργασία για την επεξεργασία του βασίζεται στη βιολογική δραστηριότητα για την παραγωγή και απόθεση οξειδίων του σιδήρου σε ένα φίλτρο, μέσω του οποίου παρέχεται μεγάλη ειδική επιφάνεια για την επαφή του αρσενικού με τα οξείδια του σιδήρου. Η υδατική φάση διέρχεται από το εσωτερικό του φίλτρου, όπου το αρσενικό απομακρύνεται μέσω της συγκαταβύθισης ή προσρόφησης πάνω στα οξείδια του σιδήρου. Σε αυτήν τη διεργασία, παρατηρείται μια συνεχής παραγωγή λάσπης που περιέχει αρσενικό.

Μια δεύτερη διεργασία χρησιμοποιεί αναερόβια βακτήρια που ανάγουν τα θειικά ιόντα, ή απευθείας το αρσενικό για την καθίζηση του αρσενικού με τη μορφή αδιάλυτων συμπλόκων αρσενικού-σουλφιδίων. Το νερό που περιέχει αρσενικό αντλείται, συνήθως, και διοχετεύεται σε έναν αντιδραστήρα-στήλη, όπου συσσωρεύονται τα κατακρημνίσματα, έως ότου η στήλη κορεσθεί. Το αρσενικό, στη συνέχεια, αφαιρείται, ενώ η στήλη αναγεννάται. Το υδρόθειο χρησιμοποιείται, επίσης, σε αντιδραστήρες για τη βιολογική απομάκρυνση του αρσενικού από ένα υγρό διάλυμα. Αυτοί οι αντιδραστήρες χρησιμοποιούν παραδοσιακές τεχνικές διαχωρισμού υγρής-στερεής φάσης για την απομάκρυνση των κατακρημνισμάτων.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της βιολογικής επεξεργασίας περιλαμβάνουν: (α) το pH, (β) την αρχική συγκέντρωση του ρυπαντή, (γ) τα διαθέσιμα θρεπτικά συστατικά, (δ) τη θερμοκρασία και (ε) τη συγκέντρωση του σιδήρου. Αναλυτικότερα:

(α) κάποιες ακραίες τιμές του pH μπορεί να αναστείλουν τη μικροβιακή ανάπτυξη.

(β) υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού μπορεί να αποδειχθούν τοξικές για τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία.

(γ) οι μικροοργανισμοί χρειάζονται συγκεκριμένες ποσότητες θρεπτικών συστατικών, ώστε να αναπτυχθούν σωστά. Για το λόγο αυτό, εάν οι αρχικές συγκεντρώσεις θρεπτικών είναι χαμηλές, ίσως, χρειαστεί η πρόσθεση επιπλέον ποσοτήτων στο σύστημα.

(δ) οι χαμηλές θερμοκρασίες μειώνουν τους ρυθμούς της βιοαποικοδόμησης. Επομένως, ίσως, να χρειασθεί η εξωτερική θέρμανση του συστήματος, ώστε να διατηρηθεί η μικροβιακή δραστηριότητα.

(ε) για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό μέσω βακτηριδίων που ευνοούν την συγκαθύθισή του με οξείδια του σιδήρου, πρέπει να υπάρχει κάποια ποσότητα σιδήρου στο νερό. Η ποσότητα αυτή εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του αρσενικού.

Ένα πλεονέκτημα της βιολογικής επεξεργασίας του αρσενικού είναι η μικρότερη ποσότητα λάσπης που παράγεται σε σύγκριση με τα παραδοσιακά συστήματα απομάκρυνσης του αρσενικού με σίδηρο. Παρόλα αυτά, η μικροβιακή δραστηριότητα περιορίζεται από τις υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στο αρχικό διάλυμα. [30]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9-ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗ ΑΠΟΡΡΙΨΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

9.1 Παραγόμενα απόβλητα

9.1.1 Εισαγωγή

Όλες οι παραπάνω τεχνολογίες, που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του αρσενικού από το πόσιμο νερό, παράγουν απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού. Τα απόβλητα αυτά, τις περισσότερες φορές, χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία, πριν την τελική τους απόρριψη.

9.1.2 Υγρά απόβλητα

Η αναγέννηση των ρητινών ιοντοανταλλαγής ή της ενεργοποιημένης αλουμίνας, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υγρών αποβλήτων, τα οποία μπορεί να είναι εξαιρετικά όξινα ή καυστικά, ή να περιέχουν υψηλές ποσότητες αρσενικού, ώστε να μην είναι ασφαλής η απλή απόρριψή τους. Το αρσενικό είναι δυνατόν να διαχωριστεί από το υγρό ρεύμα των αποβλήτων μέσω διεργασιών, όπως π.χ. η κροκίδωση/ διήθηση. Μετά την απομάκρυνση του αρσενικού, ίσως είναι απαραίτητη η ρύθμιση του pH του τελικού όγκου των αποβλήτων, πριν την τελική του διάθεση. [22]

9.1.3 Στερεά απόβλητα

Οι διαφορετικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του αρσενικού μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή διαφόρων στερεών αποβλήτων πλούσιων σε αρσενικό. Τα συνηθέστερα από αυτά αποτελούν τα κορεσμένα φίλτρα και οι λάσπες (π.χ., HFO ή HAO). Τα επίπεδα του αρσενικού στα στερεά απόβλητα εξαρτώνται από την αρχική του συγκέντρωση στο εισρέον νερό και μπορούν να φθάσουν τα μερικές εκατοντάδες mg/kg (επί ξηρού βάρους). Σε κάποιες περιπτώσεις, η απόρριψη των κορεσμένων φίλτρων αποτελεί οικονομικότερη λύση από την αναγέννησή τους. Τότε, θα πρέπει πάντα, να εξετάζεται η σταθερότητά τους, ώστε να αποφευχθεί η απελευθέρωση του αρσενικού στο ρεύμα των στραγγισμάτων. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου, ίσως, χρειαστεί η απόρριψη να πραγματοποιηθεί σε ειδικούς χώρους απόρριψης επικίνδυνων απορριμμάτων, ή να χρειαστεί να προηγηθεί κάποια πρόσθετη επεξεργασία για την ακινητοποίηση του αρσενικού. Εάν το αρσενικό είναι προσροφημένο μη αντιστρεπτά στο στερεό όγκο των απορριμμάτων, τότε εκείνα μπορούν να απορριφθούν σε έναν κοινό Χ.Υ.Τ.Α. [22]

9.2 Διαχείριση των υπολειμμάτων των διεργασιών

9.2.1 Πύκνωση με βαρύτητα ('gravity thickening')

Η πύκνωση με βαρύτητα εκμεταλλεύεται το φυσικό μηχανισμό της κατακάθισης με βαρύτητα, για το διαχωρισμό των υγρών από τα στερεά συστατικά των αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα οδηγούνται σε κατάλληλες δεξαμενές, οι οποίες είναι δυνατόν να λειτουργούν κατά συνεχή ή διαλείποντα τρόπο, όπου πραγματοποιείται φυσική καθίζηση. Η λάσπη που προκύπτει αφαιρείται και επεξεργάζεται περαιτέρω για την τελική της διάθεση, ενώ το διαυγασμένο υγρό κλάσμα που παράγεται, είτε ανακυκλώνεται, είτε διατίθεται σε κάποια δημοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, είτε, απλώς, απορρίπτεται σε επιφανειακά νερά. Η πύκνωση με βαρύτητα μειώνει τον όγκο του νερού που οδηγείται στο ρεύμα των αποβλήτων, καθώς και τη συνολική ποσότητα λάσπης που παράγεται.

Η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται, συνήθως, ως πρώτο βήμα για την επεξεργασία υπολειμμάτων και ακολουθείται από άλλες διεργασίες, όπως π.χ., λίμνες εξάτμισης. [29]

9.2.2 Μηχανική ξήρανση

Αυτές οι διεργασίες έχουν, γενικά, υψηλό κατασκευαστικό κόστος και υψηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης, σε σύγκριση με τις μη-μηχανικές διεργασίες ξήρανσης. Διεργασίες όπως η διήθηση υπό πίεση και οι φυγοκεντρωτές έχουν μεγάλη εφαρμογή σε βιομηχανικό επίπεδο. Μπορούν να επεξεργαστούν με επιτυχία λάσπες με περιεκτικότητα σε άσβεστο και στυπτηρία. Παρόλα αυτά, το μεγάλο κόστος τους, καθιστά οικονομικά συμφέρουσα την εφαρμογή τους μόνο σε μεγάλης κλίμακας μονάδες. [29]

9.2.3 Λίμνες εξάτμισης και κλίνες ξήρανσης

Οι λίμνες εξάτμισης και οι κλίνες ξήρανσης αποτελούν μη-μηχανικές τεχνολογίες ξήρανσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αλμυρών νερών (brines) που παράγονται ως απόβλητα από τις διεργασίες της αντίστροφης όσμωσης και της ιοντοανταλλαγής. Οι τεχνολογίες αυτές δεν προσφέρονται για την επεξεργασία λάσπης με περιεκτικότητα σε άσβεστο ή στυπτηρία. Η επεξεργασία των αλμυρών αποβλήτων περιλαμβάνει την απόρριψή τους σε μια αποθηκευτική λίμνη, στην οποία λαμβάνει χώρα φυσική εξάτμιση. Οι λίμνες αυτές σχεδιάζονται έτσι ώστε να έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, για τη μεγιστοποίηση του φαινομένου της εξάτμισης. Το μέγεθος της κλίνης εξαρτάται από την παροχή των αποβλήτων καθώς και από τις απαιτήσεις σε αποθηκευτική χωρητικότητα.

Η χρήση των λιμνών εξάτμισης έχει μεγάλες απαιτήσεις σε γη, καθώς έχουν μικρό βάθος και μεγάλη ελεύθερη επιφάνεια. Για το λόγο αυτό, η εφαρμογή τους μπορεί

να μην είναι οικονομικά συμφέρουσα σε πολυπληθείς περιοχές. Οι λίμνες εξάτμισης και οι κλίνες ξήρανσης έχουν ελάχιστες απαιτήσεις για τη λειτουργία και συντήρησή τους, αλλά παρόλα αυτά, είναι οικονομικά συμφέρουσες μόνο σε περιοχές με ιδανικές κλιματολογικές συνθήκες (υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλή υγρασία και χαμηλές βροχοπτώσεις). [29]

9.2.4 Αποθηκευτικές λίμνες ('lagoons')

Τα 'lagoons' αποτελούν την πιο συνηθισμένη και συχνά περισσότερο οικονομική τεχνολογία για την πάχυνση λάσπης. Τα αποθηκευτικά 'lagoons' είναι λίμνες σε σειρά, οι οποίες έχουν σχεδιαστεί για τη συλλογή, τη διατήρηση και την ξήρανση της λάσπης, για κάποια προκαθορισμένη χρονική περίοδο. Η ξήρανση λαμβάνει χώρα, μέσω της εξάτμισης και μετάγγισης των επιπλέοντων. Το μέγεθος των 'lagoons' είναι συνάρτηση του όγκου της λάσπης που επεξεργάζονται και του επιθυμητού χρόνου αποθήκευσης. Είναι, γενικά, καταλληλότερα για την επεξεργασία λάσπης με περιεκτικότητα σε άσβεστο, αν και έχει εφαρμοστεί με επιτυχία και σε λάσπες από τη διεργασία της κροκίδωσης/ διήθησης. Τα 'lagoons' εμφανίζουν καλά αποτελέσματα σε περιοχές με ιδανικές κλιματολογικές συνθήκες (υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλή υγρασία και χαμηλές βροχοπτώσεις). [29]

9.3 Τελική Διάθεση

9.3.1 Άμεση Απόρριψη

Η άμεση απόρριψη σε επιφανειακά νερά αποτελεί μια μέθοδο διάθεσης των παραπροϊόντων από την επεξεργασία του νερού. Δεν απαιτεί καμία προκαταρκτική επεξεργασία ή συμπύκνωση του ρεύματος των παραπροϊόντων πριν την απόρριψή του, καθώς θεωρείται ότι ο υγρός αποδέκτης έχει τη δυνατότητα να διαλύσει και σταδιακά να ενσωματώσει τη λάσπη ή τα αλμυρά νερά στον όγκο του, χωρίς να διαταραχθεί η ισορροπία του. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί που ισχύουν για απόβλητα που περιέχουν ανεπιθύμητα συστατικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις, όπως τα ολικά στερεά και το αρσενικό. Για παράδειγμα, τα υπολείμματα μιας διεργασίας δεν μπορούν να διατεθούν σε έναν υδάτινο αποδέκτη, εάν ο όγκος του ρυπαντικού φορτίου είναι πολύ μεγάλος, ή εάν ο αποδέκτης χαρακτηρίζεται από μικρές ροές.

Το βασικό κόστος που συνδέεται με την άμεση απόρριψη, αποτελεί η αγορά και εγκατάσταση των απαιτούμενων αγωγών. Επίσης, χρειάζεται να γίνουν κάποιες προσαρμογές στα σημεία εκροής, ώστε να αποφευχθεί το φράξιμο του δικτύου των αγωγών, εξαιτίας του φαινομένου της ιζηματοποίησης. Η εγκατάσταση βαλβίδων θεωρείται απαραίτητη για τον έλεγχο της ροής των αποβλήτων σε περίπτωση

θραύσης κάποιου αγωγού. Τέλος, οι αγωγοί θα πρέπει να τοποθετούνται σε επαρκές βάθος, για να αποφεύγεται το πάγωμά τους την περίοδο του χειμώνα.

Η άμεση απόρριψη απαιτεί μηδαμινή επιτήρηση και οι απαιτήσεις λειτουργίας και συντήρησης είναι ελάχιστες. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάθεση λασπών με άσβεστο ή στυπτηρία, καθώς και αλμυρών αποβλήτων από τις μεθόδους της αντίστροφης όσμωσης και της ιοντοανταλλαγής. [29]

9.3.2 Έμμεση Απόρριψη

Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι λάσπες και τα αλμυρά απόβλητα χρειάζεται να διατεθούν σε βιολογικό καθαρισμό. Η μέθοδος αυτή είναι συνηθισμένη για την απόρριψη των αποβλήτων ενός φίλτρου ή ενός ρεύματος αλμυρών απόνερων. Επίσης, λάσπες από τις διεργασίες της αποσκλήρυνσης ασβέστου και της κροκίδωσης/ διήθησης έχουν διατεθεί επιτυχώς με αυτόν τον τρόπο. Παρόλα αυτά, ένας βιολογικός καθαρισμός που δέχεται τέτοια απόβλητα θα πρέπει να είναι σε θέση να αντέξει το αυξημένο υδραυλικό φορτίο, ενώ θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η χωρητικότητα του αποχετευτικού δικτύου πριν την εφαρμογή αυτής μεθόδου διάθεσης. Τα υπολείμματα από μια τεχνολογία απομάκρυνσης αρσενικού από πόσιμο νερό, ίσως χαρακτηρισθούν ως βιομηχανικά απόβλητα, καθώς περιέχουν επικίνδυνες ουσίες, οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν δυσμενώς την ποιότητα της λάσπης που παράγεται στο βιολογικό καθαρισμό. Επομένως, δεν είναι πάντοτε δυνατή η επιλογή αυτής της μεθόδου για τελική διάθεση. Ένας τρόπος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί, ώστε να εκτιμηθεί η καταλληλότητα ή όχι της εφαρμογής της έμμεσης απόρριψης, είναι η εφαρμογή ενός ισοζυγίου μάζας για το αρσενικό πριν και μετά την επεξεργασία. Ο παράγοντας που θα καθορίσει την αύξηση του αρσενικού στο βιολογικό καθαρισμό είναι ο όγκος του νερού που χάνεται ανάμεσα στη μονάδα επεξεργασίας και στο βιολογικό καθαρισμό. Εάν δεν υπάρχουν απώλειες νερού, τότε δε θα παρουσιαστεί αύξηση του αρσενικού στη μονάδα βιολογικού καθαρισμού.

Όπως και στην άμεση απόρριψη το βασικό κόστος συνδέεται με την αγορά και εγκατάσταση των αγωγών. Επίσης, χρειάζεται να γίνουν κάποιες προσαρμογές στα σημεία εκροής, ώστε να αποφευχθεί το φράξιμο του δικτύου των αγωγών, εξαιτίας του φαινομένου της ιζηματοποίησης. Η εγκατάσταση βαλβίδων θεωρείται απαραίτητη για τον έλεγχο της ροής των αποβλήτων σε περίπτωση θραύσης κάποιου αγωγού. Τέλος, οι αγωγοί θα πρέπει να τοποθετούνται σε επαρκές βάθος, για να αποφεύγεται το πάγωμά τους την περίοδο του χειμώνα. Άλλα κόστη που συνδέονται με την έμμεση απόρριψη μπορεί να είναι επιπρόσθετοι αγωγοί για σύνδεση με το αποχετευτικό δίκτυο και προσεπιβαρύνσεις για την προσαρμογή των αυξημένων απαιτήσεων στο βιολογικό καθαρισμό. [29]

9.3.3 Εφαρμογή στο έδαφος της αφυδατωμένης λάσπης

Η αφυδατωμένη λάσπη μπορεί να επιστρωθεί σε μια εδαφική επιφάνεια. Η εφαρμογή εξαρτάται από διάφορες μεταβλητές που περιλαμβάνουν τα χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους και της λάσπης, καθώς και το είδος της βλάστησης στη συγκεκριμένη περιοχή. Οι ποσότητες της αφυδατωμένης λάσπης αποθηκεύονται συνήθως στο πεδίο, μέχρι να εφαρμοστούν στο έδαφος. Ο συστηματικός έλεγχος του εδάφους, των επιφανειακών απορροών καθώς και της πιθανής ρύπανσης των νερών μπορεί να προστατεύσει τη βλάστηση και την ποιότητα του νερού της περιοχής από ενδεχόμενη ρύπανση. Στις Η.Π.Α. ισχύει ότι τα υπολείμματα από την επεξεργασία νερού μπορούν να εφαρμοστούν σε έδαφος χωρίς να χρειαστεί εξέταση για ενδεχόμενη συσσώρευση του αρσενικού, εφόσον η συγκέντρωση του αρσενικού στα απόβλητα δεν υπερβαίνει τα 41 mg/kg. Όταν η συγκέντρωση του αρσενικού κυμαίνεται από 41 έως και 75 mg/kg, τότε τα απόβλητα μπορούν να εφαρμοστούν στο έδαφος, εφόσον η συσσώρευση του αρσενικού δεν υπερβαίνει τα 41 kg/ εκτάριο. Εξαιτίας της ενδεχόμενης προσρόφησης του αρσενικού από τη βλάστηση της περιοχής, θα πρέπει να αποφεύγεται η εφαρμογή της λάσπης σε εδάφη με αγροτικές καλλιέργειες. Η εφαρμογή περιορίζεται, επίσης, και από τη διαθέσιμη γη.

Η εφαρμογή στο έδαφος μπορεί να εφαρμοστεί για τη λάσπη από μονάδες αποσκλήρυνσης ασβέστου και λιγότερο για τη λάσπη από μονάδες κροκίδωσης/ διήθησης. [29]

9.3.4 Διάθεση σε Χ.Υ.Τ.Α.

Υπάρχουν δυο κατηγορίες χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, εκείνοι που χρησιμοποιούνται για την ταφή μόνο ενός είδους απορριμμάτων ('monofills'), π.χ., ιπτάμενη τέφρα ή λάσπη από επεξεργασία νερού και οι κοινοί Χ.Υ.Τ.Α., στους οποίους μπορεί να διατεθεί μια μεγάλη ποικιλία εμπορικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Η απόρριψη σε χώρους υγειονομικής ταφής επιτρέπεται εφόσον τα υπολείμματα βρίσκονται σε στερεή μορφή και δεν περιέχουν ελεύθερα υγρά. Επίσης, η λάσπη που πρόκειται να απορριφθεί δε θα πρέπει να χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο απόβλητο. Τα τέσσερα στοιχεία που χαρακτηρίζουν ένα απόβλητο ως επικίνδυνο είναι: η διαβρωτικότητα, η αντιδραστικότητα, η τοξικότητα και το εάν είναι εύφλεκτο. Το απόβλητο από μια μονάδα απομάκρυνσης αρσενικού από το πόσιμο νερό, ενέχουν τον κίνδυνο να χαρακτηρισθούν ως τοξικά. Η EPA έχει αναπτύξει μια αναλυτική μέθοδο, την 'Toxicity Characteristic Leaching Procedure' (TCLP), για την εκτίμηση της τοξικότητας ενός αποβλήτου.

Πολλές μονάδες επεξεργασίας διαθέτουν τα απόβλητά τους σε απλούς Χ.Υ.Τ.Α. Παρόλα αυτά, η μέθοδος αυτής τελικής διάθεσης έχει αρχίσει να γίνεται λιγότερο οικονομική, λόγω των αυξανόμενων περιορισμών και της μείωσης στη

διαθεσιμότητας σε γη. Τα κόστη που συνδέονται με τους χώρους υγειονομικής ταφής ενός μόνο είδους απορρίμματος, ('monofills'), είναι γενικά μικρότερα. Παρόλα αυτά, δεν προβλέπεται να χρησιμοποιηθούν άμεσα για τη διάθεση αποβλήτων από μονάδες επεξεργασίας αρσενικού. [29]

9.3.5 Χώροι Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων

Όταν απόβλητα που περιέχουν αρσενικό χαρακτηρισθούν ως τοξικά, τότε θα πρέπει να οδηγηθούν σε έναν χώρο υγειονομικής ταφής επικίνδυνων απορριμμάτων. Ο βασικότερος παράγοντας που θα εμποδίζει τη διάθεση των αποβλήτων σε έναν τέτοιο χώρο, είναι η παρουσία στον όγκο τους ελεύθερων υγρών. Τα απόβλητα, σε μια τέτοια περίπτωση, θα πρέπει να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία, ώστε να ακινητοποιηθούν και σταθεροποιηθούν τα ελεύθερα υγρά, πριν την τελική ταφή τους.

Οι εγκαταστάσεις υγειονομικής ταφής επικίνδυνων απορριμμάτων υπόκεινται σε εκτεταμένους ελέγχους και έχουν πολλές λειτουργικές απαιτήσεις, γεγονός που αυξάνει κατά πολύ το κόστος τους. Για το λόγο αυτό, θα έπρεπε να χρησιμοποιούνται, μόνο, εφόσον δε μπορεί να εφαρμοστεί καμία άλλη από τις υπόλοιπες εναλλακτικές προοπτικές τελικής διάθεσης. [29]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10-ΚΟΣΤΗ ΓΙΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

10.1 Εισαγωγή

Η ΕΡΑ, το Δεκέμβριο του 2000, εξέδωσε μια μελέτη με τίτλο ‘Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water’, στην οποία πραγματοποιείται μια εκτίμηση του αρχικού κεφαλαίου (capital cost) καθώς και του κόστους λειτουργίας και συντήρησης (operation & maintenance cost, O&M) για τις ακόλουθες τεχνολογίες απομάκρυνσης του αρσενικού:

- i. Τεχνολογίες προκαταρκτικής οξείδωσης του As(III) σε As(V) (χρήση υπερμαγγανικού καλίου και χλωρίωση).
- ii. Διεργασίες καθίζησης (κροκίδωση-μικροδιήθηση, βελτίωση της κροκίδωσης/διήθησης και βελτίωσης της αποσκλήρυνσης ασβέστου (‘enhanced lime softening’).
- iii. Διεργασίες προσρόφησης (ενεργοποιημένη αλουμίνα).
- iv. Διεργασίες ιοντοανταλλαγής (ανταλλαγή ανιόντων).

Το συνολικό αρχικό κεφάλαιο καθώς και το κόστος λειτουργίας και συντήρησης υπολογίστηκαν για τη μέγιστη δυνατή απομάκρυνση αρσενικού, που μπορούν να επιδείξουν οι παραπάνω τεχνολογίες (Πίνακας-10.1).

Πίνακας 10.1-Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης των τεχνολογιών επεξεργασίας- Πηγή [29]

Τεχνολογία επεξεργασίας	Μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης
Κροκίδωση/ Διήθηση	95
Βελτίωση Κροκίδωσης/ Διήθησης	95
Κροκίδωση/ Μικροδιήθηση	90
Αποσκλήρυνση ασβέστου (pH>10,5)	90
Βελτίωση αποσκλήρυνσης ασβέστου (pH>10,5)	90
Ιοντοανταλλαγή (θειικά < 50 mg/L)	95
Ενεργοποιημένη αλουμίνα	95
Αντίστροφη όσμωση	>95
Διήθηση με πράσινη άμμο (20:1 Fe:As)	80

Στον όρο συνολικό αρχικό κεφάλαιο συμπεριλαμβάνονται τρεις παράμετροι:

- το κόστος της διεργασίας επεξεργασίας (process cost): κατασκευαστικός εξοπλισμός, σκυρόδεμα, χάλυβας, ηλεκτρολογικός εξοπλισμός καθώς και διατάξεις ελέγχου των ηλεκτρονικών συστημάτων, αγωγοί και βαλβίδες.
- το κατασκευαστικό κόστος (‘construction cost): εργασίες στο πεδίο και εκσκαφές,

υποεπιφανειακές εξετάσεις της περιοχής, ενέργεια, απρόοπτα συμβάντα, κατά τη διάρκεια της κατασκευής.

- το μηχανικό κόστος ('engineering cost'): γενικές δαπάνες και κέρδη του ανάδοχου, αμοιβές μηχανικών και εργατών, καθώς και νομικές, δημοσιονομικές και διοικητικές δαπάνες.

Το στεγαστικό κόστος δεν συμπεριλαμβάνεται σε καμία από τις παραπάνω κατηγορίες, αλλά προστίθεται στο τελικό αρχικό κεφάλαιο μετά την εφαρμογή της TDP (Technology Design Panel) προσέγγισης.

Το ετήσιο κόστος λειτουργίας και συντήρησης περιλαμβάνει τα κόστη για υλικά, χημικά, ενέργεια και ανθρώπινη εργασία.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι η αξία γης δεν έχει συμπεριληφθεί σε καμία από τις παραπάνω κατηγορίες κόστους. Ο λόγος είναι η μεγάλη διαφοροποίηση των τιμών από περιοχή σε περιοχή. Πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι τα κόστη που υπολογίστηκαν, αναφέρονται σε καινούριες κατασκευές, με εξαίρεση τη βελτίωση της κροκίδωσης και τη βελτίωση της αποσκλήρυνσης ασβέστου.

10.2 Μοντελοποίηση του κόστους

Για την κοστολόγηση των παραπάνω τεχνολογιών χρησιμοποιήθηκαν τρία μοντέλα:

- α. το 'Very Small Systems Best Available Technology Cost Document' (VSS model)
- β. το 'Water Model' και
- γ. το 'W/W Cost Model'.

Τα τρία αυτά μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν για τα ακόλουθα διαστήματα παροχών σε mgd (1 mgd=1million gallons per day):

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| α. VSS | - 0.015 έως 0,100 mgd |
| β. Μεταβατικό διάστημα 1 | - 0,100 έως 0,270 mgd |
| γ. Water Model | - 0,27 έως 1,00 mgd |
| δ. Μεταβατικό διάστημα 2 | - 1 έως 10 mgd |
| ε. W/W Cost Model | - 10 έως 200 mgd |

Στα μεταβατικά διαστήματα ανάμεσα στα μοντέλα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της γραμμικής παρεμβολής για την εκτίμηση του κόστους.

Και τα τρία μοντέλα βασίζονται στην παροχή για τον υπολογισμό του αρχικού κεφαλαίου και του κόστους λειτουργίας και συντήρησης. Τα κόστη για το αρχικό κεφάλαιο βασίζονται στην παροχή σχεδιασμού, ενώ τα κόστη λειτουργίας και συντήρησης στη μέση παροχή λειτουργίας. Σε κάθε ένα διάστημα παροχών από τα παραπάνω, χρησιμοποιήθηκαν, κατ' ελάχιστον τέσσερις τιμές, για την εκτίμηση του κόστους.

Το Water Model, καθώς και το W/W Cost Model, για τον υπολογισμό των κοστών, χρειάζονται και επιπλέον στοιχεία και μεταβλητές, που πρέπει εισάγονται από το χρήστη. Αυτά τα στοιχεία περιλαμβάνουν, για παράδειγμα, σχεδιαστικούς δείκτες, καθώς και ενδεικτικές τιμές κόστους (π.χ., κόστος χημικών, ενεργειακό κόστος κα)

10.3 Τροποποιημένο αρχικό κεφάλαιο

Το 1997, η EPA διεξήγαγε ένα συνέδριο, με σκοπό να αποτιμήσει και να βελτιώσει την ποιότητα των εργαλείων που χρησιμοποιεί στην εκτίμηση του κόστους των διάφορων τεχνολογιών επεξεργασίας πόσιμου νερού. Σε αυτό το συνέδριο αναπτύχθηκε το ‘Technology Design Panel’ (TDP), το οποίο πρότεινε κάποιες τροποποιήσεις στα υπάρχοντα μοντέλα κόστους, ώστε να βελτιωθεί η ακρίβεια της EPA στην εκτίμηση του κόστους για συμμόρφωση της επεξεργασίας του νερού με την ισχύουσα νομοθεσία.

Με σκοπό τα μοντέλα να εναρμονιστούν με τις συστάσεις του TDP, αρχικά υπολογίζεται το συνολικό αρχικό κεφάλαιο και στη συνέχεια ακολουθούνται κάποια βήματα για τη ρύθμιση αυτών των κοστών. Σύμφωνα με το TDP η εκτίμηση του συνολικού αρχικού κεφαλαίου βασίζεται αποκλειστικά στο κόστος της διεργασίας. Στη συνέχεια, υπολογίζονται το μηχανικό και το κατασκευαστικό κόστος, χρησιμοποιώντας τον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 10.2- TDP Συντελεστές Αρχικού Κεφαλαίου-Πηγή [29]

Μέγεθος Συστήματος	Συντελεστής Κόστους της Διεργασίας (% του συνόλου)	Συντελεστής Κατασκευαστικού Κόστους (% του συνόλου)	Συντελεστής Μηχανικού Κόστους (% του συνόλου)	Συντελεστής Συνολικού Κόστους (% του συνόλου)
Πολύ μικρό	1,00 (40%)	1,00 (40%)	0,50 (20%)	2,50 (100%)
Μικρό	1,00 (40%)	1,00 (40%)	0,50 (20%)	2,50 (100%)
Μεγάλο	1,00 (30%)	1,33 (40%)	1,00 (30%)	3,33 (100%)

Στον Πίνακα-1 του Παραρτήματος-I φαίνεται ένα δείγμα των αρχείων στατιστικής ανάλυσης για το αρχικό κόστος του μοντέλου VSS, για τις διεργασίες μεμβρανών. Επίσης, στους Πίνακες-2 έως 5 του Παραρτήματος-I φαίνεται ένα δείγμα των αρχείων στατιστικής ανάλυσης του αρχικού κόστους των μοντέλων Water Model και W/W Cost Model, για τη διεργασία της κροκίδωσης/διήθησης και τις δεξαμενές ιζηματοποίησης, αντίστοιχα.

Τα αρχεία αυτά χρησιμεύουν ώστε να εκτιμηθεί το τροποποιημένο αρχικό κεφάλαιο, που προτείνεται από το TDP. Αναλυτικότερα:

- VSS Model

- Το μοντέλο VSS υπολογίζει το αρχικό κεφάλαιο καθώς και το κόστος λειτουργίας και συντήρησης, συναρτήσει της παροχής σχεδιασμού και της μέσης παροχής λειτουργίας, αντίστοιχα. Για παράδειγμα, η εξίσωση του αρχικού κεφαλαίου για μια μονάδα μικροδιήθησης είναι:

$$CAP = 0,86[DES] + 41,1$$

όπου: CAP = Συνολικό Αρχικό Κεφάλαιο, \$1000s

DES = Παροχή Σχεδιασμού, kgpd

Έστω, π.χ., ότι η παροχή είναι 0,024 mgd (24 kgpd) Το συνολικό αρχικό κεφάλαιο (CAP) θα είναι:

$$CAP = 0,86[24] + 41,1 \Rightarrow CAP = 61,74 \text{ ή } \$61.740$$

- Το VSS Model υπολογίζει το κόστος με βάση την αξία του χρήματος του 1993. Για τη μετατροπή των τιμών αυτών σε τιμές κόστους του έτους 1998 (σημ.: έτος που πραγματοποιήθηκε η οικονομική ανάλυση), η τιμή 'CAP' πολλαπλασιάζεται με το λόγο των δεικτών του Σεπτεμβρίου του 1998 προς εκείνον του Σεπτεμβρίου του 1993, όπως αυτοί παρουσιάζονται στον πίνακα 'Building Cost Index' της 'Engineering News Record' (ENR).

$$\$61.740 \times (3375/3009) = \$69.250$$

- Στη συνέχεια, σύμφωνα με τον Πίνακα-1 του Παραρτήματος-I υπολογίζεται το συνολικό κόστος της διεργασίας:

$$\$69.250 \times 0,5697 = \$39.452$$

- Το τροποποιημένο αρχικό κεφάλαιο υπολογίζεται, τελικά, με πολλαπλασιασμό με το δείκτη συνολικού κόστους (Πίνακας-10.2).

$$\$39.452 \times 2,5 = \$98.629$$

- Water Model

- Έστω ότι το αρχείο εξόδου του Water Model για μια μονάδα θρόμβωσης/ κροκίδωσης/ διήθησης, με παροχή 0,27 mgd είναι \$692.066 (σε χρηματική αξία του έτους 1998). Σύμφωνα με τον Πίνακα-3 του Παραρτήματος-I, το συνολικό κόστος της διεργασίας θα είναι:

$$\$692.066 \times (0,4136 + 0,0132 + 0,0752 + 0,0415) = \$376.138$$

- Το τροποποιημένο αρχικό κεφάλαιο, υπολογίζεται με πολλαπλασιασμό με το δείκτη συνολικού κόστους (Πίνακας-10.2).

$$\$376.138 \times 2,5 = \$940.345$$

- Η προσέγγιση αυτή θα πρέπει να ακολουθείται για καθεμία από τις διαφορετικές διεργασίες της μονάδας ξεχωριστά και στη συνέχεια θα πρέπει να αθροίζονται τα επιμέρους κόστη των διεργασιών, ώστε να προκύψει το συνολικό κόστος διεργασίας. Από αυτό, τελικά, θα προκύψει το τροποποιημένο αρχικό κεφάλαιο.

- Όταν συμπεριληφθούν και τα κόστη στέγασης, στο κόστος της διεργασίας, τότε αυτά προστίθενται στο κόστος της διεργασίας μετά τον πολλαπλασιασμό του με το δείκτη συνολικού κόστους. Π.χ., έστω ότι το στεγαστικό κόστος αποτελεί το 16,3% του κατασκευαστικού κόστους. Το συνολικό αρχικό κόστος θα είναι:

$$[\$692.066 \times 0,1630) + \$940.345 = \$1.053.152$$

- W/W Cost Model

- Το αρχείο εξόδου του W/W Cost Model για μια ορθογώνια δεξαμενή ιζηματοποίησης με παροχή 1 mgd (1250 ft²) είναι \$416.574 (σε αξία χρήματος του 1998). Από τον Πίνακα-5 του Παραρτήματος-I υπολογίζεται το συνολικό κόστος της χρησιμοποιούμενης διεργασίας:

$$\$416.574 \times (0,2311 + 0,0855 + 0,2190 + 0,1066 + 0,0201) = \$275.897$$

- Το τροποποιημένο αρχικό κεφάλαιο υπολογίζεται, στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας το συντελεστή συνολικού κόστους (Πίνακας-10.2).

$$\$275.897 \times 3,33 = \$918.737$$

- Η προσέγγιση αυτή θα πρέπει να εφαρμοστεί για καθεμία από τις διαφορετικές διεργασίες της μονάδας, ξεχωριστά, και από το συνολικό κόστος των διεργασιών που θα προκύψει, να υπολογιστεί το τροποποιημένο αρχικό κεφάλαιο.

10.4 Προκαταρκτικές διεργασίες οξείδωσης

Οι δυο τεχνολογίες που κοστολογήθηκαν με τη βοήθεια των τριών οικονομικών μοντέλων είναι το υπερμαγγανικό κάλιο και η χλωρίωση. Όμως, όπως σημειώνεται από τους συντάκτες της σχετικής έκθεσης, τα κόστη που σχετίζονται με το υπερμαγγανικό κάλιο έχουν ενσωματωθεί στα κόστη των τεχνολογιών επεξεργασίας που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Επομένως, το κόστος που συνδέεται με το προκαταρκτικό στάδιο της οξείδωσης του As(III) σε As(V), δε θα παρουσιαστεί ξεχωριστά.

10.5 Διεργασίες Καθίζησης

Οι διεργασίες καθίζησης που εξετάζονται από πλευράς κόστους κατασκευής και λειτουργίας είναι, όπως έχει προαναφερθεί, η βελτίωση της κροκίδωσης/διήθησης, η κροκίδωση/μικροδιήθηση και η βελτιωμένη αποσκλήρυνση ασβέστου. Από αυτές, μόνο η τεχνολογία της κροκίδωσης/μικροδιήθησης θα συγκριθεί οικονομικά με την τεχνολογία AsRT. Οι άλλες δυο τεχνολογίες δεν θα αξιολογηθούν, καθώς δεν αναφέρονται σε κατασκευή καινούριων μονάδων επεξεργασίας. Για παράδειγμα, γίνεται η παραδοχή ότι η διεργασία της κροκίδωσης/διήθησης απομακρύνει το 50% μόνο του αρσενικού που βρίσκεται στο νερό. Στη συνέχεια, θεωρείται ότι η βελτιωμένη κροκίδωση/διήθηση απομακρύνει το υπόλοιπο αρσενικό, ώστε το ποσοστό της συνολικής απομάκρυνσης να φθάσει το 95%.

Επομένως, το κόστος της βελτιωμένης κροκίδωσης/διήθησης αναφέρεται μόνο στο επιπλέον κόστος κατασκευής και λειτουργίας.

10.5.1 Κροκίδωση/Μικροδιήθηση

Τα χαρακτηριστικά που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των κοστών από τα μοντέλα παρουσιάζονται στον Πίνακα-10.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 10.3-Σχεδιαστικά κριτήρια για τον υπολογισμό του κόστους της διεργασίας της κροκίδωσης/μικροδιήθησης-Πηγή [29]

Πολύ μικρά συστήματα (<0,10 mgd)	Μικρά συστήματα (<1 mgd)	Μεγάλα συστήματα (>1 mgd)
VSS Model	Water Model	W/W Cost Model
Δοσολογία κροκιδωτικού μέσου (χλωριούχος σίδηρος), 25 mg/L	Δοσολογία χλωριούχου σιδήρου, 25 mg/L	Δοσολογία χλωριούχου σιδήρου, 25 mg/L
Δοσολογία NaOH (ρύθμιση του pH), 20 mg/L	Δοσολογία NaOH, 20 mg/L	Ταχεία ανάμιξη, 1 minute
Ρυθμός διήθησης, 2,5 gpm/ft ²	Ρυθμός διήθησης, 5 gpm/ft ²	Κροκίδωση, 20 minutes
		Ιζηματοποίηση, 1000 gpd/ft ² σε ορθογωνικές δεξαμενές

Στα Διαγράμματα –1 και 2 στο Παράρτημα-I παρουσιάζονται το αρχικό κεφάλαιο καθώς και το κόστος λειτουργίας και συντήρησης για τη διεργασία της κροκίδωσης/μικροδιήθησης.

10.6 Διεργασίες Προσρόφησης

Η διεργασία προσρόφησης που κοστολογήθηκε με τη βοήθεια των τριών οικονομικών μοντέλων είναι η ενεργοποιημένη αλουμίνα. Πρέπει να σημειωθεί ότι εκτίμηση του κόστους για την ενεργοποιημένη αλουμίνα, δε λαμβάνει υπόψη την αναγέννηση του μέσου, ούτε και την παράλληλη λειτουργία των στηλών (θεωρήθηκε λειτουργία σε σειρά).

Για τη διεργασία της ενεργοποιημένης αλουμίνας εξετάστηκαν τέσσερα σενάρια. Στα δυο από αυτά, θεωρήθηκε ότι πραγματοποιείται ρύθμιση του pH στη βέλτιστη τιμή 6,0.

Οι παραδοχές που έγιναν για τον υπολογισμό των κοστών είναι οι εξής:

α. Αρχικό κεφάλαιο για λειτουργία στο φυσικό εύρος τιμών του pH

α.1. Το pH του συστήματος δε ρυθμίζεται στο βέλτιστο διάστημα από 5,5 έως και 6,0, για απλοποίηση της διεργασίας και αποφυγή των προβλημάτων που προκύπτουν από τη μείωση του pH. Τα δυο διαστήματα τιμών του pH που εξετάστηκαν είναι $7,0 < \text{pH} < 8,0$ και $8,0 < \text{pH} < 8,3$.

α.2. Το pH δε χρειάζεται ρύθμιση μετά από τη διεργασία της ενεργοποιημένης αλουμίνας. Θεωρείται ότι η επεξεργασία με την ενεργοποιημένη αλουμίνα δεν επηρεάζει αρνητικά το pH του τελικού νερού.

α.3. Ο χρόνος παραμονής (Empty Bed Contact Time, EBCT) είναι 5min ανά στήλη.

α.4. Η πυκνότητα του μέσου της ενεργοποιημένης αλουμίνας θεωρείται ότι είναι 47 lb/ft^3 .

α.5. Το βάθος της κλίνης κυμαίνεται από 3 έως και 6 ft, ανάλογα με την παροχή σχεδιασμού. Η μέγιστη διάμετρος για μια στήλη εκτιμήθηκε σε 12 ft. Όταν ο υπολογιζόμενος όγκος της στήλης ήταν τέτοιος ώστε η διάμετρος να υπερέβαινε την παραπάνω διάσταση, ο όγκος χωριζόταν σε περισσότερες από μια κλίνες.

α.6. Στο αρχικό κεφάλαιο, συμπεριλήφθηκε και το κόστος μιας επιπλέον στήλης, ώστε να είναι δυνατή η συνεχής λειτουργία του συστήματος επεξεργασίας, ακόμη και όταν το κορεσμένο μέσο χρειάζεται αντικατάσταση.

β. Αρχικό κεφάλαιο για λειτουργία σε pH 6,0

Το κόστος για τη ρύθμιση του pH στη βέλτιστη τιμή 6,0 υπολογίστηκε ξεχωριστά, από διαφορετική εξίσωση κόστους και προστέθηκε στη συνέχεια στο αρχικό κεφάλαιο.

γ. Κόστος λειτουργίας και συντήρησης

γ.1. Στη λειτουργία στο φυσικό εύρος τιμών του pH η αντικατάσταση του μέσου πραγματοποιείται μετά από την επεξεργασία 10.000 BV, για $7,0 < \text{pH} < 8,0$ και μετά από 5.200 BV, για $8,0 < \text{pH} < 8,3$.

γ.2. Στη λειτουργία σε pH 6,0, εξετάστηκαν δυο περιπτώσεις. Στην πρώτη, η αντικατάσταση του μέσου πραγματοποιείται μετά από 15.400 BV και στη δεύτερη μετά από 23.100 BV.

γ.3. Στη λειτουργία σε pH 6,0 συνυπολογίστηκε και το κόστος των χημικών που απαιτούνται για τη ρύθμιση του pH.

γ.4. Οι υπόλοιπες παράμετροι που συνυπολογίστηκαν για την εξαγωγή του τελικού κόστους λειτουργίας και συντήρησης είναι η εργασία και η καταναλώμενη ενέργεια.

Τα Διαγράμματα- 3 έως και 8 στο Παράρτημα-I παρουσιάζουν τις καμπύλες κόστους για τη διεργασία της ενεργοποιημένης αλουμίνας.

10.7 Διεργασίες ιοντοανταλλαγής

Η διεργασία που επιλέχθηκε να κοστολογηθεί είναι η ανταλλαγή ανιόντων. Παρόλο που αρκετές φορές, της διεργασίας της ανταλλαγής ανιόντων, προηγείται ένα προκαταρκτικό στάδιο οξείδωσης του As(III) σε As(V), ή ένα προκαταρκτικό στάδιο διήθησης του αρχικού διαλύματος, στην παρούσα μελέτη τα κόστη για αυτά τα δυο στάδια δε θα συμπεριληφθούν στο συνολικό κόστος της διεργασίας. Γίνεται, επίσης, η παραδοχή ότι δεν απαιτείται η ρύθμιση του pH του αρχικού νερού.

Τα μοντέλα Water Model και W/W Cost Model δε χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εκτίμηση, διότι κατά κανόνα, προορίζονται για την κοστολόγηση τεχνολογιών απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων με παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων θεικών ιόντων και όχι για την απομάκρυνση του αρσενικού, στην οποία οι συγκεντρώσεις των θεικών ιόντων είναι μικρότερες.

α. Σχεδιαστικές παραδοχές-Αρχικό Κεφάλαιο

α.1. Ο χρόνος παραμονής (Empty Bed Contact Time, EBCT) είναι 2,5min ανά στήλη.

α.2. Το βάθος της στήλης εκτιμήθηκε ανάμεσα σε 3 με 6 ft, εξαρτώμενο από την παροχή σχεδιασμού. Η μέγιστη διάμετρος για μια στήλη εκτιμήθηκε σε 12 ft. Όταν ο υπολογιζόμενος όγκος της στήλης ήταν τέτοιος ώστε η διάμετρος να υπερέβαινε την παραπάνω διάσταση, ο όγκος χωριζόταν σε περισσότερες από μια κλίνες.

α.3. Στο αρχικό κεφάλαιο, συμπεριλήφθηκε και το κόστος μιας επιπλέον στήλης, ώστε να είναι δυνατή η συνεχής λειτουργία του συστήματος επεξεργασίας, ακόμη και όταν πραγματοποιείται αναγέννηση του παλιότερου μέσου.

β. Σχεδιαστικές Παραδοχές-Κόστος λειτουργίας και συντήρησης

β.1. Η αναγέννηση του μέσου θεωρήθηκε ότι πραγματοποιείται μετά από 1500 BV, όταν η συγκέντρωση των θεικών ιόντων είναι μικρότερη από 20 mg/L και 700 BV, όταν η συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο αρχικό διάλυμα κυμαίνεται από 20 έως 50 mg/L.

β.2. Η δοσολογία του άλατος για την αναγέννηση εκτιμήθηκε σε 10,2 lb/ft³.

β.3. Το κόστος λειτουργίας και συντήρησης υπολογίστηκε από τη συχνότητα και τη δοσολογία του αναγεννητικού μέσου, καθώς και από τις εργατοώρες ανά εβδομάδα.

Τα Διαγράμματα-9 έως και 12 στο Παράρτημα-I παρουσιάζουν τις καμπύλες κόστους για τη διεργασία της ανταλλαγής ανιόντων.

10.8 Διήθηση με πράσινη άμμο

Τα μοντέλα Water Model και W/W Cost Model δε χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση του κόστους αυτής της διεργασίας. Ο λόγος είναι ότι η τεχνολογία αυτή, θεωρείται ότι αποτελεί τεχνολογία μικρής κλίμακας, επομένως δε βρέθηκαν οικονομικά στοιχεία για μονάδες μεγαλύτερης κλίμακας. Το γεγονός αυτό, όμως, δε σημαίνει ότι η τεχνολογία δεν είναι αποτελεσματική σε μεγάλη κλίμακα. Η παράμετρος κλειδί σε αυτή τη διεργασία είναι η αναλογία σιδήρου: αρσενικού στο αρχικό νερό. Εάν απαιτείται μεγάλος βαθμός απομάκρυνσης, τότε αυτή η αναλογία πρέπει να είναι τουλάχιστον 20:1. Τα κόστη υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις παρακάτω σχεδιαστικές και λειτουργικές παραδοχές:

1. Η τροφοδοσία υπερμαγγανικού καλίου είναι 10 mg/L.
2. Ο ρυθμός διήθησης είναι 4 gpm/ft².
3. Θεωρήθηκε ότι το pH του τελικού νερού δεν επηρεάζεται από τη διεργασία της διήθησης με πράσινη άμμο.

Τα Διαγράμματα- 13 και 14 στο Παράρτημα-I παρουσιάζουν τις καμπύλες κόστους για τη διεργασία της διήθησης με πράσινη άμμο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11-ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ**11.1 Σκοπός των εργαστηριακών αναλύσεων**

Ο σκοπός των πραγματοποιούμενων πειραμάτων ήταν να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα και τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας AsRT για την απομάκρυνση του αρσενικού από το πόσιμο νερό της περιοχής της Τρίγλιας (δυτική Χαλκιδική), καθώς και να μελετηθούν ορισμένες παράμετροι που ενδεχόμενα την επηρεάζουν. Για το λόγο αυτό:

- Στο εργαστήριο στήθηκε μια πιλοτική μονάδα της AsRT τεχνολογίας.
- Πραγματοποιήθηκαν πειράματα τύπου batch, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της άμμου της στήλης στην απομάκρυνση του αρσενικού.
- Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εξέταση της επίδρασης κάποιων ιόντων στην απομάκρυνση του αρσενικού (PO_4^{3-} , NO_3^-).
- Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εκτίμηση του σχηματισμού προϊόντων από την αναγωγή των NO_3^- (NO_2^- , NH_3).

11.2 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν**11.2.1 Παρασκευή συνθετικού νερού**

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε συνθετικό νερό Τρίγλιας, το οποίο παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Η χημική σύσταση του νερού της Τρίγλιας είναι η εξής (Πίνακας-11.1):

Πίνακας 11.1-Χημική σύσταση νερού Τρίγλιας-Πηγή [8]

Παράμετρος	Τιμή παραμέτρου
pH	6,94
Ca^{2+}	108,21 mg/L
Mg^{2+}	81,50 mg/L
HCO_3^-	634,4 mg/L
SO_4^-	42,6 mg/L
NO_3^-	72 mg/L
PO_4^-	0,478 mg/L
As total	140 $\mu\text{g/L}$

Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του συνθετικού νερού φαίνονται στον Πίνακα-11.2 που ακολουθεί:

Πίνακας 11.2-Άλατα παρασκευής συνθετικού νερού Τρίγλιας

Ιόντα	Τύπος άλατος
Ca^{2+}	CaF_2
Mg^{2+}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
HCO_3^-	NaHCO_3
SO_4^-	K_2SO_4
NO_3^-	KNO_3
PO_4^-	KH_2PO_4

Το pH του νερού ρυθμίστηκε στην τιμή $7,0 \pm 0,2$, με την προσθήκη διαλύματος H_2SO_4 (50 mL DI H_2O & 5 mL H_2SO_4 94-98% (Fisher)). Για τον προσδιορισμό του pH χρησιμοποιήθηκε ένα φορητό pH-μετρο της εταιρείας ORION.

Στο συνθετικό νερό προστέθηκε μόνο As(V), καθώς το As(V) είναι το κυρίαρχο είδος στη γεώτρηση της Τρίγλιας (περιοχή μελέτης). Η συγκέντρωση As(V) στο συνθετικό νερό ρυθμίστηκε στα 1000 $\mu\text{g/L}$. Ο λόγος ήταν ο αποτελεσματικότερος έλεγχος της απόδοσης της AsRT τεχνολογίας σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού, όμοιες με αυτές που έχουν εντοπιστεί στα γεωθερμικά νερά της ευρύτερης περιοχής (βουνά Κατσίκας-Τρίγλιας). Για την παρασκευή συνθετικού νερού με τελική συγκέντρωση 1000 $\mu\text{g/L}$, χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα As(V) 1000 mg/L (προσθήκη 1mL διαλύματος As(V) ανά 1L νερού). Το πρότυπο διάλυμα 1000 mg/L παρασκευάστηκε στο εργαστήριο με προσθήκη 1,7339 gr στερεού NaAsO_2 σε 1L απιονισμένου νερού.

Για τη δειγματοληψία και τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν δοχεία από πλαστικό και γυαλί, τα οποία πριν τη χρήση τους καθαρίζονταν με έκπλυση με αραιό διάλυμα HCl -1N και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό.

11.2.2 Πιλοτική μονάδα

α. Υλικά πλήρωσης της AsRT στήλης

Ο στοιχειακός σίδηρος (ρινίσματα σιδήρου) που χρησιμοποιήθηκε αγοράστηκε από την εταιρία Connolly-GPM, Inc. Of Chicago, IL (stock number CC-1004). Η χημική ανάλυσή του έδωσε τα εξής αποτελέσματα: σίδηρος-89,8%, άνθρακας-2,9%, μαγγάνιο-0,6%, θείο-0,1%, φώσφορος-0,1%, πυρίτιο-1,9%, χαλκός-0,2%. Η ελεύθερη επιφάνεια για αυτόν τον τύπο σιδήρου είναι αρκετά υψηλή 1,9 m^2/g , ενώ επίσης, παρουσιάζει αρκετά ομοιόμορφο μέγεθος κόκκων (πλέγμα -8+20) και ικανότητα άμεσης αντίδρασης με το αρσενικό. [14]

Τα ρινίσματα σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν ελήφθησαν από την εξής κοσκίνιση:

Πίνακας 11.3-Κοσκίνιση ρινισμάτων σιδήρου

A/A	Κόσκινα	Mesh No
1	2,80	7
2	1,18	16
3	0,600	30
4	0,300	50
5	0,150	100

Τα κλάσματα που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν από την ανάμιξη των κλασμάτων από τα κόσκινα 16,30 και 50. Επομένως, ο σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε είχε διάμετρο ρινισμάτων στο διάστημα από 0,300 έως 2,80 mm.

Η χαλαζιακή άμμος που χρησιμοποιήθηκε προέκυψε έπειτα από κοσκίνισμα και ανάμιξη των παρακάτω κλασμάτων:

Πίνακας 11.4-Κοκκομετρία χαλαζιακής άμμου-AsRT στήλη

Χαλαζιακή άμμος-AsRT στήλη	
A/A	D _{κόκκων} (mm)
1	0,5-1,40
2	1,40-2,80

β. Υλικά πλήρωσης του SSF φίλτρου

Το SSF φίλτρο της πιλοτικής μονάδας πληρώθηκε με χαλαζιακή άμμο. Τα κλάσματα της άμμου που τοποθετήθηκαν σε βαθμιαία στρώματα στη στήλη προέκυψαν μετά από κοσκίνιση.

Πίνακας 11.5-Κοκκομετρία χαλαζιακής άμμου-SSF φίλτρο

Χαλαζιακή άμμος-SSF φίλτρο	
Αριθμός στρώματος (από την ανώτερη επιφάνεια)	D _{κόκκων} (mm)
1 ^ο	0,125-0,212
2 ^ο	0,300-0,425
3 ^ο	0,710-1,4
4 ^ο	2,8-5,60

11.2.3 Πείραμα batch

Η χαλαζιακή άμμος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με την άμμο πλήρωσης της AsRT στήλης.

11.3 Αντιδραστήρια

11.3.1 Αρσενικό-φωσφορικά

- Για την ανάλυση του ολικού ανόργανου αρσενικού και των φωσφορικών με τη μέθοδο ‘molybdenum-blue’ χρειάστηκε να παρασκευασθούν τρία αντιδραστήρια (‘oxidizing solution’, ‘reducing solution’ και ‘mixing solution’). Τα άλατα και τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής (Πίνακας-11.6):

Πίνακας 11.6-Άλατα & οξέα για παρασκευή αντιδραστηρίων ‘molybdenum-blue’

Διάλυμα	Άλατα και οξέα
oxidizing	Potassium Iodate
	HCl 12 N Optima
reducing	H ₂ SO ₄ 94-98%
	Na-meta-bisulfite
	Na-thiosulfate
mixing	Antimonium Molybdenum Hydrate
	Ascorbic Acid
	Potassium Antimony Tartrate
	H ₂ SO ₄ 94-98%

Αναλυτικότερα:

α. Οξειδωτικό διάλυμα (‘Oxidizing solution’)

- i. 0,04 gr KIO₃
- ii. 98 mL DI H₂O
- iii. 2 mL HCl

β. Αναγωγικό διάλυμα (‘Reducing solution’)

- i. 5 mL από το ‘συστατικό 1’
- ii. 10 mL από το ‘συστατικό 2’
- iii. 10 mL από το ‘συστατικό 3’

‘Συστατικό 1’	‘Συστατικό 2’	‘Συστατικό 3’
50 mL DI H ₂ O	10 mL DI H ₂ O	10 mL DI H ₂ O
5 mL H ₂ SO ₄	1,4 gr Na-meta-bisulfite	0,14 gr Na-thiosulfate

γ. Διάλυμα ανάμιξης (‘Mixing Solution’)

- i. 10 mL από το ‘συστατικό #1’
- ii. 10 mL από το ‘συστατικό #2’
- iii. 5 mL από το ‘συστατικό #3’
- iv. 25 mL από το ‘συστατικό #4’

‘Συστατικό #1’	‘Συστατικό #2’	‘Συστατικό #3’	‘Συστατικό #4’
0,3 gr Antimonium Molybdenum Hydrate	0,5 gr Ascorbic Acid	0,07 gr Potassium Antimony Tartrate	50 mL DI H ₂ O
10 mL DI H ₂ O	10 mL DI H ₂ O	50 mL DI H ₂ O	6,9 mL H ₂ SO ₄

- Για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν αρχικά δυο ‘ενδιάμεσα’ διαλύματα αρσενικού και φωσφορικών. Από αυτά τα διαλύματα στη συνέχεια και με τη βοήθεια του νόμου της αραιώσης προέκυψαν τα πρότυπα διαλύματα. Τα πρότυπα διαλύματα ακολούθησαν ολόκληρη τη διαδικασία ανάλυσης. Τα αρχικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ενδιάμεσων διαλυμάτων είναι τα εξής:

- i. As(V) 1000 mg/L (Merck)
- ii. PO₄³⁻ 1000 mg/L (Merck)

Διάλυμα 1 As (ενδιάμεσο διάλυμα As)

Με την ανάμιξη:

120 mL DI H₂O

3,75 mL As(V) 1000 ppm

1,25 mL 12N HCl Optima

και με τη βοήθεια του νόμου της αραιώσης προέκυψε το τελικό διάλυμα 30 mg/L As(V).

Εν συνεχεία, από το Διάλυμα 1 και με τη βοήθεια του νόμου της αραιώσης παρασκευάστηκαν τέσσερα διαλύματα As γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπα), τα οποία ακολούθησαν τη διαδικασία ανάλυσης και από τα οποία τελικά προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης.

Διάλυμα 2 PO₄³⁻ (ενδιάμεσο διάλυμα PO₄³⁻)

Παρασκευάστηκε διάλυμα 1mM PO₄³⁻ από πρότυπο διάλυμα PO₄³⁻ 1000 mg/L.

$$C_{\text{τελ.}} \cdot V_{\text{τελ.}} = C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}} \Rightarrow V_{\text{αρχ.}} = \frac{1\text{mM} \cdot 50\text{mL}}{10,529\text{mM}} \Rightarrow V_{\text{αρχ.}} = 4,749\text{ml}$$

Από το Διάλυμα 2 δημιουργήθηκαν τέσσερα διαλύματα PO₄³⁻ γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπα), τα οποία ακολούθησαν τη διαδικασία ανάλυσης και από τα οποία τελικά προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης των PO₄³⁻.

Τα πρότυπα διαλύματα η σύνθεση των οποίων περιγράφηκε παραπάνω είχαν τις εξής συγκεντρώσεις σε As(V) και PO₄³⁻ (Πίνακας-11.7):

Πίνακας 11.7-Πρότυπα As & PO₄ για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης

Αριθμός προτύπου	Συγκέντρωση As & PO ₄
1	150 µg/L As + 2,5 µM PO ₄
2	300 µg/L As + 5 µM PO ₄
3	600 µg/L As + 7,5 µM PO ₄
4	1000 µg/L As + 10 µM PO ₄

Τα παραπάνω βήματα ακολουθούνταν κάθε φορά που εφαρμοζόταν η μέθοδος ‘molybdenium-blue’.

11.3.2 Νιτρικό άζωτο-NO₃-N

Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν τέσσερα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης. Τα διαλύματα αυτά προέκυψαν από αρχικό διάλυμα NO₃-N 500 mg/L (Voluent ampules Hach) με τη βοήθεια του νόμου της αραιώσης.

Πίνακας 11.8-Πρότυπα NO₃-N για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης

Αριθμός προτύπου	Συγκέντρωση NO ₃ -N
1	5 mg/L NO ₃ -N
2	10 mg/L NO ₃ -N
3	20 mg/L NO ₃ -N
4	30 mg/L NO ₃ -N

11.3.3 Νιτρώδες άζωτο-NO₂-N

Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν τέσσερα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης. Τα διαλύματα αυτά προέκυψαν από αρχικό διάλυμα NO₂-N 1000 mg/L (Merck).

Πίνακας 11.9-Πρότυπα NO₂-N για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης

Αριθμός προτύπου	Συγκέντρωση NO ₂ -N
1	0,1 mg/L NO ₂ -N
2	0,2 mg/L NO ₂ -N
3	0,4 mg/L NO ₂ -N
4	0,5 mg/L NO ₂ -N

11.3.4 Αμμωνιακό άζωτο-NH₃-N

Για την κατασκευή των δυο καμπυλών βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν τέσσερα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης, για κάθε μια καμπύλη. Τα διαλύματα αυτά προέκυψαν από αρχικό διάλυμα NH₃-N 50 mg/L(Hach) με τη βοήθεια του νόμου της αραιώσης.

Πίνακας 11.10-Πρότυπα NH₃-N για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης (HR)

Αριθμός προτύπου	Συγκέντρωση NH ₃ -N HR
1	5 mg/L NH ₃ -N
2	10 mg/L NH ₃ -N
3	20 mg/L NH ₃ -N
4	40 mg/L NH ₃ -N

Πίνακας 11.11-Πρότυπα NH₃-N για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης (LR)

Αριθμός προτύπου	Συγκέντρωση NH ₃ -N LR
1	0,5 mg/L NH ₃ -N
2	1 mg/L NH ₃ -N
3	2 mg/L NH ₃ -N
4	2,5 mg/L NH ₃ -N

11.3.5 Ολικός σίδηρος-Fe total

Για την κατασκευή των δυο καμπυλών βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν τέσσερα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης, για κάθε μια καμπύλη. Τα διαλύματα αυτά προέκυψαν από αρχικό διάλυμα Fe 100 mg/L (Hach).

Πίνακας 11.12-Πρότυπα Fe-total για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης (χωρίς χώνευση)

Αριθμός προτύπου	Συγκέντρωση Fe-χωρίς χώνευση
1	0,5 mg/L Fe
2	1 mg/L Fe
3	2 mg/L Fe
4	3 mg/L Fe

Πίνακας 11.13-Πρότυπα Fe-total για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης (με χώνευση)

Αριθμός προτύπου	Συγκέντρωση Fe-μετά από χώνευση
1	0,5 mg/L Fe
2	1 mg/L Fe
3	2 mg/L Fe
4	3 mg/L Fe

Για τα πρότυπα διαλύματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό(nanopure water).

11.4 Προετοιμασία της πιλοτικής μονάδας

Η πιλοτική μονάδα που στήθηκε στο εργαστήριο αποτελείται από μια AsRT στήλη και από ένα φίλτρο άμμου αργής παροχής (SSF).

11.4.1 Πλήρωση της AsRT στήλης

Η AsRT στήλη ήταν κατασκευασμένη από plexiglass. Στο επάνω και στο κάτω άκρο της στήλης τοποθετήθηκαν διαχυτήρες, ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη κατανομή του νερού στην επιφάνεια του φίλτρου, καθώς και ‘glass wool’ για τη συγκράτηση του πληρωτικού υλικού (Pyrex, fiber glass wool, 8 micron pore size, borosilicate glass).

Ο συνολικός όγκος του σιδήρου και της άμμου στη στήλη ήταν 220 mL. Η στήλη πληρώθηκε με ρινίσματα σιδήρου και χαλαζιακή άμμο σε αναλογία 1:1 (v/v).

Πίνακας 11.14- Κοκκομετρία χαλαζιακής άμμου-AsRT στήλη

Χαλαζιακή άμμος-AsRT στήλη	
D_{κόκκων} (mm)	V (mL)
0,5-1,40	55
1,40-2,80	55

Εικόνα 11.1-AsRT στήλη



Τελικά χαρακτηριστικά της AsRT στήλης

- i. Όγκος φίλτρου: $V = 220 \text{ mL}$
- ii. Παραδοχή-πορώδες:
Οι πόροι καταλαμβάνουν το $1/3$ του όγκου του φίλτρου.
 $V_{\text{πορ}} = V/3 = 220/3 \approx 73,5 \text{ mL}$
- iii. Υδραυλικός χρόνος παραμονής
Ο χρόνος παραμονής στη στήλη επιλέχθηκε να είναι $\tau = 20 \text{ min}$
- iv. Η παροχή του νερού που διέρχονταν από τη στήλη υπολογίστηκε ως εξής:

$$\tau = \frac{V_{\text{πορ}}}{Q} \Rightarrow Q = \frac{V_{\text{πορ}}}{\tau} = \frac{73,5 \text{ mL}}{20 \text{ min}} = 3,675 \text{ mL/min} \text{ ή } Q \approx 5,3 \text{ L/day}$$

- v. Ο συνολικός θεωρητικός όγκος νερού σε PV και BV που περνούσε από τη στήλη σε μια ημέρα ήταν:

$$\frac{PV}{\text{day}} = \frac{Q_{\eta\mu}}{V_{\text{πορ}}} = \frac{5,292 \frac{L}{d}}{73,5 \cdot 10^{-3} L} = 72 PV / \text{day} \text{ και}$$

$$\frac{BV}{\text{day}} = \frac{Q_{\eta\mu}}{V} = \frac{5,292 \frac{L}{d}}{220 \cdot 10^{-3} L} = 24,05 PV / \text{day}$$

11.4.2 Πλήρωση του SSF φίλτρουΣχεδιαστικά χαρακτηριστικά του SSF φίλτρου:

Πίνακας 11.15-Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά SSF φίλτρου

Χαρακτηριστικά SSF φίλτρου	
Κατασκευαστικό υλικό	plexiglass
Ύψος κυλίνδρου	35,8 cm
Εσωτερική διάμετρος	10,4 cm
Όγκος φίλτρου	3,04 L
Επιφάνεια φίλτρου	85 cm ²

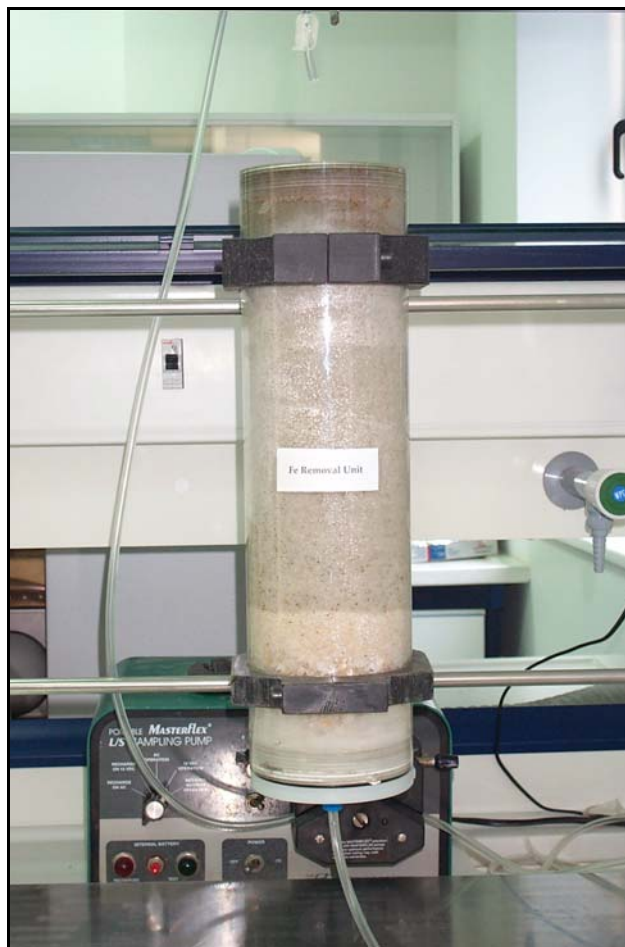
Το επάνω άκρο του φίλτρου αφέθηκε ακάλυπτο, ώστε να έρχεται σε επαφή με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Στο κάτω άκρο του φίλτρου τοποθετήθηκε διαχυτήρας, ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη κατανομή του νερού στην επιφάνεια του φίλτρου, καθώς και 'glass wool' για τη συγκράτηση του πληρωτικού υλικού (Pyrex, fiber glass wool, 8 micron pore size, borosilicate glass).

Το SSF φίλτρο πληρώθηκε με παράλληλα στρώματα χαλαζιακής άμμου, τα κλάσματα της οποίας περιγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 11.15-Χαρακτηριστικά χαλαζιακής άμμου για την πλήρωση του SSF φίλτρου

A/A	d _{άμμου} (mm)	Όγκος (%)	Όγκος (L)	Πυκνότητα (kg/L)	Μάζα (g)
1 ^ο στρώμα	0125-0,212	13,35	0,41	1,33	468,477
2 ^ο στρώμα,	0,300-0,425	66,51	2,02	1,34	2359
3 ^ο στρώμα,	0,710-1,4	6,79	0,21	1,31	270,539
Φίλτρο αμμοχάλικου	2,8-5,60	13,35	0,41	1,60	647,869
Σύνολο		100,00	3,04		

Εικόνα 11.2-SSF φίλτρο



11.5 Εκτέλεση πειραμάτων

11.5.1 Πιλοτική μονάδα

Η πιλοτική μονάδα τέθηκε σε λειτουργία στις 18-6-2004 και λειτούργησε σε συνεχή ροή έως τις 10-8-2004.

Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε συνθετικό νερό Τρίγλιας με As(V), με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω (ενότητα 11.2.1) και τοποθετήθηκε σε πλαστικό δοχείο.

Εικόνα 11.3-Πιλοτική μονάδα AsRT/SSF



Η μονάδα που φαίνεται στην Εικόνα-11.3 ακολουθούσε την εξής ροή:

Αρχικά το νερό οδηγούνταν στην AsRT στήλη με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας Cole-Parmer-Model No 07571-00. Η AsRT στήλη είχε ανάστροφη ροή (από κάτω προς τα πάνω). Το νερό μετά την έξοδό του από τη στήλη διοχετεύονταν στο SSF φίλτρο. Το SSF φίλτρο είχε κανονική ροή (από πάνω προς τα κάτω). Η ανώτερη επιφάνεια του SSF φίλτρου ήταν ανοικτή στην ατμόσφαιρα. Το νερό διέρχονταν μέσα από το φίλτρο και κατέληγε στην έξοδο μέσω σωληνίσκου, όπου απορρίπτονταν στο κεντρικό αποχετευτικό σύστημα. Το νερό της εξόδου ήταν απαλλαγμένο από αρσενικό και επομένως δε χρειαζόνταν συλλογή για περαιτέρω επεξεργασία. Τα δυο φίλτρα (AsRT στήλη και SSF φίλτρο) ήταν καλυμμένα με αλουμινόχαρτο, για να μην έρχονται σε επαφή με την ηλιακή ακτινοβολία, ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών στο εσωτερικό τους.

Επειδή το σύστημα είχε τεθεί σε συνεχή λειτουργία, υπήρχε η ανάγκη να παρασκευάζεται συνθετικό νερό σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Δείγματα νερού συλλέγονταν από:

- i. την είσοδο του νερού στο σύστημα (δοχείο αποθήκευσης συνθετικού νερού)
- ii. την έξοδο του νερού από την AsRT στήλη και πριν την είσοδό του στο SSF φίλτρο (ενδιάμεσο σημείο) και
- iii. την έξοδο του νερού από το SSF φίλτρο.

Εικόνα 11.4-Δειγματοληψία από το ενδιάμεσο σημείο



Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν για τις εξής παραμέτρους:
pH, As total, PO_4^{3-} , $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_3\text{-N}$ και Fe total.

Τα δείγματα που συλλέγονταν για ανάλυση As total, PO_4^{3-} και Fe total δεν αναλύονταν άμεσα και για το λόγο αυτό στα δείγματα γινόταν πρόσθεση διαλύματος HNO_3 69,5% (0,5 mL HNO_3 /100 mL δείγματος).

Τα δείγματα που συλλέγονταν για μέτρηση του pH και των $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ και $\text{NH}_3\text{-N}$ αναλύονταν άμεσα.

Η δειγματοληψία ξεκίνησε από τη 2η ημέρα λειτουργίας του συστήματος και για pH, As total και PO_4^{3-} αρχικά γινόταν καθημερινά (έως και την 9^η ημέρα), στη συνέχεια συλλέγονταν τρία δείγματα την εβδομάδα και τελικά ένα δείγμα την εβδομάδα (για τις δυο τελευταίες εβδομάδες λειτουργίας).

Η δειγματοληψία για τα $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ και $\text{NH}_3\text{-N}$ ξεκίνησε από τη 12^η ημέρα και αρχικά πραγματοποιούνταν δυο φορές την εβδομάδα και στη συνέχεια μια φορά την εβδομάδα. Τα δείγματα που συλλέγονταν, πριν την ανάλυση διηθούνταν με nylon filter 0,2 μm .

Η παροχή παρακολουθούνταν και όποτε κρινόταν απαραίτητο ρυθμιζόνταν στα 3,5-4 mL/min.

11.5.2 Πείραμα batch

Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε ώστε να ελεγχθεί εάν η άμμος που χρησιμοποιείται στην AsRT στήλη ενισχύει την απομάκρυνση του αρσενικού από το υδατικό διάλυμα.

Για την πραγματοποίηση του πειράματος παρασκευάστηκε συνθετικό νερό Τρίγλιας. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με δυο, ακριβώς ίδιες, σειρές 6 διαλυμάτων με συγκεντρώσεις σε αρσενικό 0,5, 1, 2, 3, 4 και 5 ppm (duplicates).

Σε πλαστικά μπουκαλάκια των 200 mL τοποθετήθηκαν τα διαλύματα μαζί με χαλαζιακή άμμο (1,95 gr ανά δοχείο).

Η άμμος που χρησιμοποιήθηκε είναι η ίδια με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε στην AsRT στήλη. Δηλαδή (Πίνακας-10.16):

Πίνακας 10.16-Κοκκομετρία άμμου στο πείραμα batch

Χαλαζιακή άμμος-πείραμα batch	
A/A	D_{κόκκων} (mm)
1	0,5-1,40
2	1,40-2,80

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αναδευτήρα σε θερμοκρασία $\theta = 20^\circ \text{C}$ και αφέθηκαν να αναδεύονται συνεχώς στα 200 rpm για τέσσερις ημέρες.

Μετά την πάροδο αυτού του χρονικού διαστήματος, έγινε παραλαβή των δειγμάτων. Από κάθε δείγμα συλλέχθηκαν 80 mL από το υπερκείμενο διάλυμα και αφού διηθήθηκαν, μετρήθηκε το pH τους και έπειτα οξινίστηκαν με δάλυμα HNO_3 69,5%. Τα νέα αυτά δείγματα αναλύθηκαν στη συνέχεια για As total και PO_4^{3-} .

11.6 Αναλυτικές μέθοδοι

11.6.1 pH

Για τον υπολογισμό του pH των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα φορητό pH-μετρο της εταιρείας ORION.

11.6.2 Αρσενικό-Φωσφορικά

Ο προσδιορισμός του αρσενικού και των φωσφορικών ιόντων έγινε με τη μέθοδο molybdenium-blue. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο δημιουργείται ένα σύμπλοκο μπλε χρώματος. Η ανάλυση για τον προσδιορισμό των As και PO_4^{3-} γίνεται στη συνέχεια φασματοσκοπικά. Αναλυτικότερα:

Όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα 11.3.1, η μέθοδος molybdenium-blue χρησιμοποιεί τρία αντιδραστήρια ('oxidizing', 'reducing' και 'mixing' solutions). Τα αντιδραστήρια αυτά παρασκευάζονται κάθε φορά που θα χρειασθεί να πραγματοποιηθεί η ανάλυση, καθώς δε μπορούν να συντηρηθούν ασφαλώς.

Κάθε ένα δείγμα τοποθετείται σε δυο μπουκαλάκια. Στο ένα τοποθετείται οξειδωτικό διάλυμα (oxidizing solution) και στο άλλο αναγωγικό διάλυμα (reducing solution). Από την απορρόφηση του δείγματος στο οποίο έχει προστεθεί το αναγωγικό αντιδραστήριο, προκύπτει η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων. Από τη διαφορά στην απορρόφηση των δειγμάτων με το οξειδωτικό και το αναγωγικό αντιδραστήριο, προκύπτει η συγκέντρωση του ολικού ανόργανου αρσενικού.

Τα βήματα που ακολουθούνται στη μέθοδο molybdenium-blue είναι τα εξής:

1. Παρασκευή των αντιδραστηρίων

Η παρασκευή του οξειδωτικού, του αναγωγικού καθώς και του διαλύματος ανάμιξης, πραγματοποιείται με τον τρόπο που αναφέρθηκε στην ενότητα 11.3.1.

2. Τυφλά δείγματα (System Blanks)

Είναι απαραίτητο να ακολουθούν τη διαδικασία της ανάλυσης και δυο τυφλά δείγματα (ένα με το οξειδωτικό και ένα με το 'αναγωγικό' αντιδραστήριο). Τα τυφλά δείγματα περιέχουν μόνο απιονισμένο νερό και τα εκάστοτε χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια. Η απορρόφηση των τυφλών δειγμάτων αφαιρείται από την απορρόφηση των εξεταζόμενων διαλυμάτων.

Πίνακας 11.17-Παρασκευή τυφλών δειγμάτων

‘Οξειδωτικό’ τυφλό	‘Αναγωγικό’ τυφλό
3 mL DI H ₂ O	3 mL DI H ₂ O
0,3 mL οξειδωτικού διαλύματος	0,3 mL αναγωγικού διαλύματος
0,3 mL διαλύματος ανάμιξης	0,3 mL διαλύματος ανάμιξης

3. Κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης (Calibration Curve)

Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάζεται από την απορρόφηση που παρουσιάζουν διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπα διαλύματα). Οι καμπύλες βαθμονόμησης επιτρέπουν τον υπολογισμό της άγνωστης συγκέντρωσης ενός

διαλύματος, όταν είναι γνωστή η απορρόφησή του. Είναι απαραίτητη η κατασκευή δυο καμπυλών βαθμονόμησης (μια για το αρσενικό και μια για τα φωσφορικά) κάθε φορά που πραγματοποιείται η ανάλυση. Ενδεικτικά, καμπύλες βαθμονόμησης As και PO_4 παρουσιάζονται στο Παράρτημα-II.

Τα διαλύματα που παρασκευάζονται για αυτόν το σκοπό περιγράφονται αναλυτικά στην ενότητα 11.3.1.

4. Διαδικασία

Η διαδικασία που ακολουθείται για το κάθε ένα δείγμα που θα αναλυθεί είναι η εξής:

Πίνακας 11.18-Προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση με τη μέθοδο 'molybdenium blue'

‘Οξειδωτικό’-As & PO_4	‘Αναγωγικό’- PO_4
3 mL δείγματος (+ DI) σε μπουκαλάκι των 20 mL	3 mL δείγματος (+ DI) σε μπουκαλάκι των 20 mL
Πρόσθεση 0,3 mL οξειδωτικού διαλύματος	Πρόσθεση 0,3 mL αναγωγικού διαλύματος
Χρόνος παραμονής 30 min	Χρόνος παραμονής 30 min
Πρόσθεση 0,3 mL διαλύματος ανάμιξης	Πρόσθεση 0,3 mL διαλύματος ανάμιξης
Χρόνος αναμονής 2 hrs	Χρόνος αναμονής 2 hrs
Ανάγνωση της απορρόφησης @890 nm (Πρόγραμμα 490 για PO_4 -Hach)	Ανάγνωση της απορρόφησης @890 nm (Πρόγραμμα 490 για PO_4 -Hach)

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται ως εξής:

- Μηδενισμός του οργάνου (Zeroing blank) με απιονισμένο νερό (DI H_2O)
- Μέτρηση της απορρόφησης των πρότυπων διαλυμάτων αρχικά, για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης
- Μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων.
- Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των δειγμάτων, βάσει της καμπύλης βαθμονόμησης.

Τα τυφλά δείγματα και το απιονισμένο νερό που χρησιμοποιείται για μηδενισμό μετρώνται περιοδικά.

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 9 ppb για το As και 0,096 μM για τα PO_4 .

11.6.3 Νιτρικό άζωτο- $\text{NO}_3\text{-N}$

Το νιτρικό άζωτο προσδιορίστηκε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 10020 για νερά και απόβλητα, για εύρος συγκεντρώσεων $\text{NO}_3\text{-N}$ από 0-30 mg/L (NITRITE, HR).

Η ανάλυση βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ιόντων με ένα χρωμοτροπικό οξύ κάτω από εξαιρετικά όξινες συνθήκες, όπου προκύπτει ένα κίτρινο προϊόν με μέγιστη απορρόφηση στα 410 nm.

Τη διαδικασία ανάλυσης εκτός από τα δείγματα ακολουθεί και ένα τυφλό δείγμα.

Ενδεικτικά, στο Παράρτημα-II. παρουσιάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης $\text{NO}_3\text{-N}$.

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι τα 130 $\mu\text{g/L}$ $\text{NO}_3\text{-N}$.

11.6.4 Νιτρώδες άζωτο- $\text{NO}_2\text{-N}$

Ο προσδιορισμός του νιτρώδους αζώτου έγινε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 8507, για νερά, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων $\text{NO}_2\text{-N}$ από 0-0,500 mg/L (NITRITE LR).

Η ανάλυση βασίζεται στην αντίδραση των νιτρωδών ιόντων του δείγματος με ένα σουλφανιλικό οξύ για το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου diazonium άλατος. Το άλας αυτό στη συνέχεια έρχεται σε επαφή με χρωμοτροπικό οξύ και παράγεται ένα ροζ σύμπλοκο, το οποίο είναι ευθέως ανάλογο με την ποσότητα των νιτρωδών στο διάλυμα. Η απορρόφηση πραγματοποιείται στα 507 nm.

Τη διαδικασία ανάλυσης εκτός από τα δείγματα ακολουθεί και ένα τυφλό δείγμα.

Ενδεικτικά, στο Παράρτημα-II. παρουσιάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης $\text{NO}_2\text{-N}$.

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι τα 8 $\mu\text{g/L}$ $\text{NO}_2\text{-N}$.

11.6.5 Αμμωνιακό άζωτο- $\text{NH}_3\text{-N}$

Ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου έγινε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο. Στα πρώτα δείγματα η ανάλυση γινόταν με τη μέθοδο 10031, για νερό, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων $\text{NH}_3\text{-N}$ από 0-50,0 mg/L (NITROGEN AMMONIA, HR). Αργότερα, η μέθοδος αυτή εγκαταλείφθηκε και χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 10023, για νερό, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων $\text{NH}_3\text{-N}$ από 0-2,5 mg/L (NITROGEN AMMONIA, LR), μετά από αραίωση (1:2) των αρχικών δειγμάτων της εξόδου.

Και οι δυο μέθοδοι βασίζουν την ανάλυσή τους στην αντίδραση των ιόντων της αμμωνίας με το χλώριο για το σχηματισμό μονοχλωραμίνης. Η μονοχλωραμίνη στη συνέχεια αντιδρά με σαλικυλικό οξύ και παράγεται 5-αμινοσαλικυλικό, το οποίο παρουσία καταλύτη νιτροκυανιδίου οξειδώνεται σχηματίζοντας ένα μπλε σύμπλοκο. Το μπλε χρώμα αναμειγνύεται με το κίτρινο χρώμα από την περίσσεια του αντιδραστηρίου που βρίσκεται στο διάλυμα και τελικά προκύπτει ένα πράσινο διάλυμα. Η μέγιστη απορρόφηση εμφανίζεται στα 655 nm και στις δυο μεθόδους.

Τη διαδικασία ανάλυσης εκτός από τα δείγματα ακολουθεί και ένα τυφλό δείγμα. Στην περίπτωση αυτή το τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται για το μηδενισμό του οργάνου.

Ενδεικτικά, στο Παράρτημα-II. παρουσιάζονται δυο καμπύλες βαθμονόμησης $\text{NH}_3\text{-N}$, για τις δυο αναλύσεις (HR και LR).

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι τα $1 \mu\text{g/L NH}_3\text{-N}$.

11.6.6 Σίδηρος-Fe total

Η ανάλυση για Fe-total πραγματοποιείται για τα δείγματα mid (ενδιάμεσο σημείο), μετά από χώνευση και για τα δείγματα εισόδου και εξόδου, χωρίς χώνευση.

Χώνευση δειγμάτων πριν τη φασματοσκοπική ανάλυση

Τα δείγματα που συλλέγονταν από το ενδιάμεσο σημείο (ανάμεσα στα δυο φίλτρα), πριν από τη διαδικασία της φασματοσκοπικής ανάλυσης έπρεπε να χωνευθούν.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη χώνευση είναι η μέθοδος 3015 ‘Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts’ της EPA.

Αυτή η διεργασία χώνευσης χρησιμοποιείται για την προετοιμασία υδατικών διαλυμάτων για ανάλυση. Το αποτέλεσμα της διεργασίας είναι ένα θερμό και όξινο εκχύλισμα, για τον προσδιορισμό μετάλλων. Σύμφωνα με τη μέθοδο, 45 mL δείγματος χωνεύονται με 5 mL πυκνό διάλυμα HNO_3 σε ένα fluorocarbon δοχείο χώνευσης για 20 λεπτά, με χρήση θέρμανσης με μικροκύματα. Μετά τη διεργασία της χώνευσης το δείγμα αφήνεται να κρυώσει και στη συνέχεια φιλτράρεται σε ένα καθαρό δοχείο, πριν την ανάλυση.

Φασματοσκοπική ανάλυση

Ο προσδιορισμός του Fe total πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπικά με τη βοήθεια αντιδραστηρίων και φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach.

Το pH των χωνευμένων δειγμάτων πριν την ανάλυση έπρεπε να ρυθμιστεί ανάμεσα στις τιμές 3-5. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε διάλυμα $\text{NaOH } 5\text{N}$. Τα δείγματα στη συνέχεια διηθούνταν με nylon filter $0,2 \mu\text{m}$. Τέλος, τα μη χωνευμένα δείγματα αναλύονταν όπως ήταν.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ήταν η 8008 (Hach), για νερά, απόβλητα και θαλασσινό νερό, για εύρος συγκεντρώσεων Fe total από $0\text{-}3,0 \text{ mg/L}$.

Η ανάλυση βασίζεται στην αντίδραση του ολικού διαλυτού και των περισσότερων από τις αδιάλυτες μορφές του σιδήρου με το αντιδραστήριο ‘Ferro Ver Iron Reagent’ για το σχηματισμό διαλυτού Fe(II) . Αυτός, στη συνέχεια, αντιδρά με τον 1,10-phenanthroline δείκτη στο αντιδραστήριο και προκύπτει ένα πορτοκαλί χρώμα, το οποίο είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση του σιδήρου στο διάλυμα. Η απορρόφηση πραγματοποιείται στα 510 nm .

Ενδεικτικά, στο Παράρτημα-Π. παρουσιάζονται δυο καμπύλες βαθμονόμησης Fe-total, για χωνευμένα και μη χωνευμένα δείγματα.

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι τα 9,6 µg/L Fe-total.

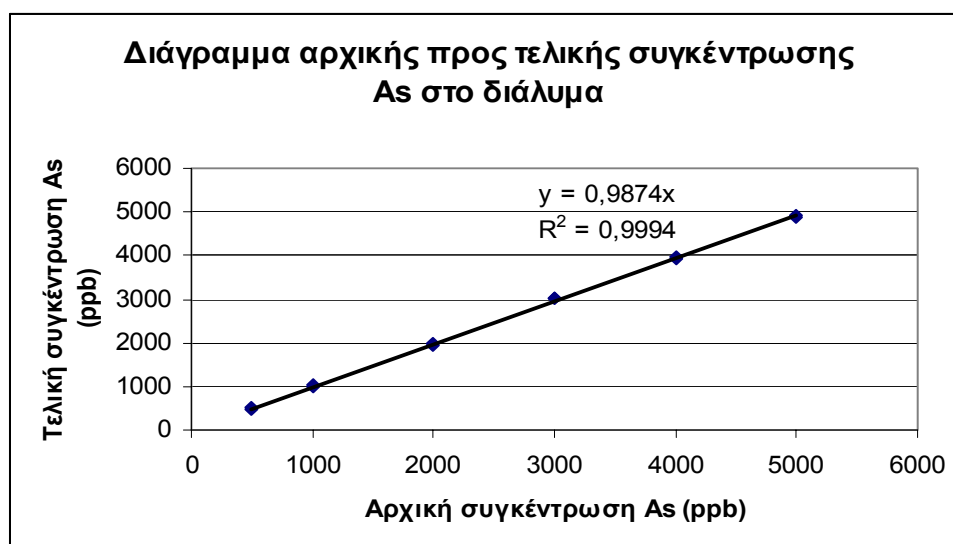
11.7 Πειραματικά αποτελέσματα

11.7.1 Πείραμα batch

Το πείραμα batch πραγματοποιήθηκε με δυο όμοιες σειρές διαλυμάτων αρσενικού (duplicates), με σκοπό όπως προαναφέρθηκε να εξεταστεί εάν η άμμος ενισχύει την απομάκρυνση του αρσενικού από το διάλυμα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εκτέλεση του πειράματος παρουσιάζονται στη συνέχεια.

11.7.1.1 Αρσενικό

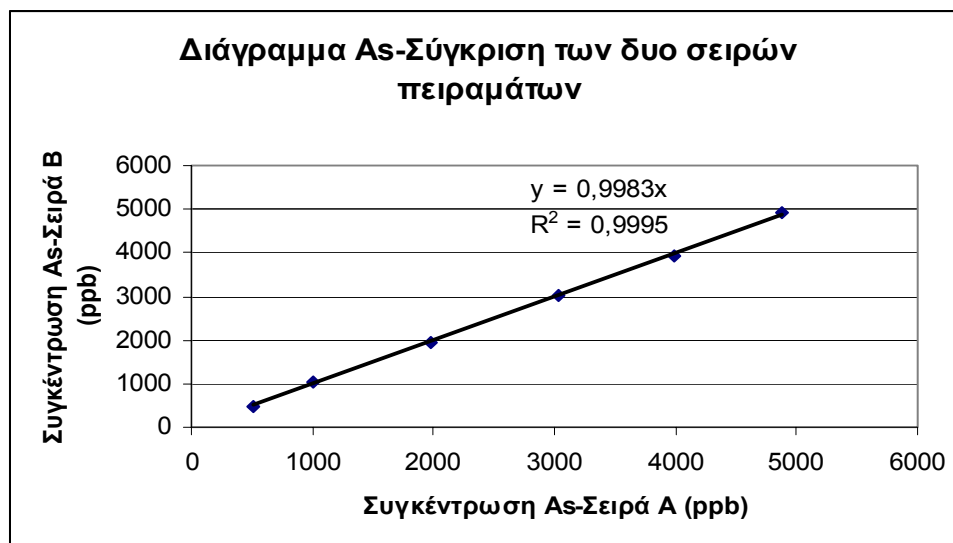
Διάγραμμα 11.1-Διάγραμμα αρχικής προς τελικής συγκέντρωσης As στο διάλυμα



Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι μετά το χρονικό διάστημα των τεσσάρων ημερών το αρσενικό δεν έχει απομακρυνθεί από το διάλυμα. Συγκεκριμένα, η αρχική και η τελική συγκέντρωση συνδέονται γραμμικά με μια εξίσωση ($y=0.978x$) που προσεγγίζει την ευθεία $y=x$. Πρακτικά, οι αποκλίσεις από την ευθεία $y=x$ οφείλονται στις διακυμάνσεις που παρουσιάζονται κατά την ανάλυση και μέτρηση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η άμμος δε μπορεί να απομακρύνει το αρσενικό από το διάλυμα.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται στατιστικός έλεγχος των αποτελεσμάτων των δυο σειρών διαλυμάτων.

Διάγραμμα 11.2-Διάγραμμα As-Σύγκριση των δυο σειρών πειραμάτων



Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι τα πειραματικά αποτελέσματα των δυο σειρών έχουν καλή συσχέτιση, καθώς οι τιμές τους είναι σχεδόν ταυτόσημες.

- Σύγκριση μέσω των όρων-στατιστική μέθοδος, t-test

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d}, \text{ όπου } \bar{d} = \frac{\sum d_i}{n} \text{ και } s_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1} - \frac{n}{n-1} \bar{d}^2}$$

Με τη βοήθεια των παραπάνω σχέσεων και από τα αποτελέσματα των δυο σειρών πειραμάτων βρέθηκε ότι:

$$\bar{d} = 12,053, s_d = 36,39 \text{ και } t = 0,811$$

Ελέγχουμε εάν $P(t \leq t_0) = p$. Με δεδομένο ότι το επίπεδο εμπιστοσύνης είναι 95% ($\alpha = 0,95$) και οι βαθμοί ελευθερίας είναι $\nu = n-1 = 5 \Rightarrow t_0 = 2,015$

$t < t_0$, επομένως οι δυο σειρές πειραμάτων έχουν στατιστικά τον ίδιο μέσο όρο.

- Έλεγχος διασποράς-στατιστική μέθοδος, χ^2

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(\text{τιμή σειράς A} - \text{τιμή σειράς B})^2}{\text{τιμή σειράς A}}$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι $\chi^2 = 5,82$

Ελέγχουμε εάν $P(\chi^2 \leq \chi_0^2) = \alpha$, όπου α : επίπεδο εμπιστοσύνης (0,9), οι βαθμοί ελευθερίας είναι $\nu = 6-1=5$, επομένως $\chi_0^2 = 9,24$, $\chi < \chi_0^2$ οι δυο σειρές πειραμάτων έχουν στατιστικά την ίδια διασπορά.

11.7.1.2 Φωσφορικά

Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων διατηρήθηκε και στα τελικά διαλύματα, γεγονός που σημαίνει ότι η άμμος δεν είναι ικανή από μόνη της να απομακρύνει τα φωσφορικά ιόντα από το νερό.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος καθώς και η τυπική απόκλιση των τελικών συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων στις δυο σειρές πειραμάτων. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 11.19-Μέσος όρος & τυπική απόκλιση της τελικής συγκέντρωσης των PO_4 των δυο σειρών διαλυμάτων

Συγκέντρωση PO_4 (μM)-Σειρά Α	Συγκέντρωση PO_4 (μM)-Σειρά Β	Μέση συγκέντρωση PO_4 (μM)	Τυπική απόκλιση
5,35	5,64	5,49	0,20
5,35	5,06	5,21	0,20
5,72	5,96	5,84	0,17
5,43	5,23	5,33	0,14
5,64	6,08	5,86	0,32
6,12	5,55	5,84	0,40

Η τυπική απόκλιση είναι μικρή και δείχνει ότι η κατανομή των αποτελεσμάτων είναι πολύ κοντά στο μέσο όρο.

11.7.1.3 pH

Υπολογίστηκε ο μέσος όρος καθώς και η τυπική απόκλιση των τελικών pH στις δυο σειρές πειραμάτων. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 11.20-Μέσος όρος & τυπική απόκλιση του τελικού pH των δυο σειρών διαλυμάτων

pH-σειράς Α	pH-σειράς Β	Μέσο pH	Τυπική απόκλιση
7,14	7,19	7,165	0,035
7,04	7,1	7,07	0,042
6,94	6,97	6,955	0,021
6,92	6,95	6,935	0,021
6,94	6,96	6,95	0,014
6,91	6,95	6,93	0,028

Η τυπική απόκλιση είναι μικρή και δείχνει ότι η κατανομή των αποτελεσμάτων είναι πολύ κοντά στο μέσο όρο.

11.7.2 Πιλοτική μονάδα

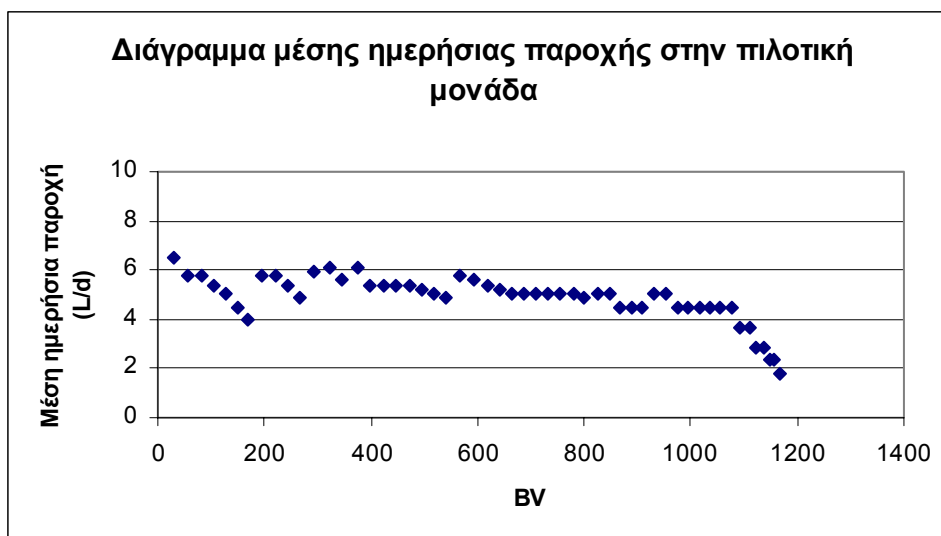
Η πιλοτική AsRT μονάδα τέθηκε σε λειτουργία στις 18-6-2004 και λειτούργησε συνεχώς για 52 ημέρες. Τις τελευταίες ημέρες λειτουργίας, η παροχή στην AsRT στήλη μειωνόταν σταδιακά, χωρίς να είναι δυνατή η ρύθμισή της. Τελικά, η μονάδα τέθηκε εκτός λειτουργίας στις 10-8-2004 (53^η ημέρα), αφού διαπιστώθηκε ότι το νερό δε μπορούσε πλέον να διέλθει από τους πόρους του φίλτρου.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τις παραμέτρους που μετρήθηκαν κατά τη λειτουργία του συστήματος.

11.7.2.1 Παροχή

Κατά το σχεδιασμό είχε αποφασιστεί ο χρόνος παραμονής του νερού στην AsRT στήλη να είναι 20min και δεδομένου ότι ο όγκος της στήλης ήταν 0,22L, η παροχή του συστήματος έπρεπε να είναι 3,7mL/min. Κατά την έναρξη του πειράματος η παροχή ρυθμίστηκε στα 4mL/min και έκτοτε παρακολουθούνταν τακτικά, ώστε να ρυθμίζεται όταν ξέφευγε από το διάστημα 3,4-4,0mL/min. Η ρύθμιση της παροχής δεν ήταν πολύ εύκολη λόγω της μικρής της τιμής, ενώ παράλληλα, η παρακολούθηση δεν πραγματοποιούνταν σε ημερήσια βάση. Επομένως, παρουσιάστηκαν αποκλίσεις στην τιμή της παροχής. Ιδιαίτερα τις τελευταίες ημέρες λειτουργίας, όπου οι πόροι του φίλτρου είχαν φράξει, η παροχή ελαττώθηκε πάρα πολύ. Πάντως, για δεδομένο χρόνο παραμονής 20min, εάν θα θέλαμε μεγαλύτερη παροχή, ώστε να ρυθμίζεται ευκολότερα, θα χρειαζόταν μεγαλύτερος όγκος στήλης, καθώς και παραγωγή μεγαλύτερου όγκου νερού για την τροφοδοσία της εισόδου. Ένα τέτοιο σενάριο θα είχε μεγαλύτερο κόστος, ενώ, επίσης, θα παράγονταν μεγαλύτερος όγκος αποβλήτων. Στη συνέχεια παρουσιάζεται σε μορφή διαγράμματος η ημερήσια παροχή στη στήλη σε συνάρτηση του υπολογιζόμενου σε όγκους φίλτρου (BV) όγκου του νερού που είχε επεξεργαστεί μέχρι και εκείνη την ημέρα.

Διάγραμμα 11.3-Διάγραμμα μέσης ημερήσιας παροχής στην πιλοτική μονάδα



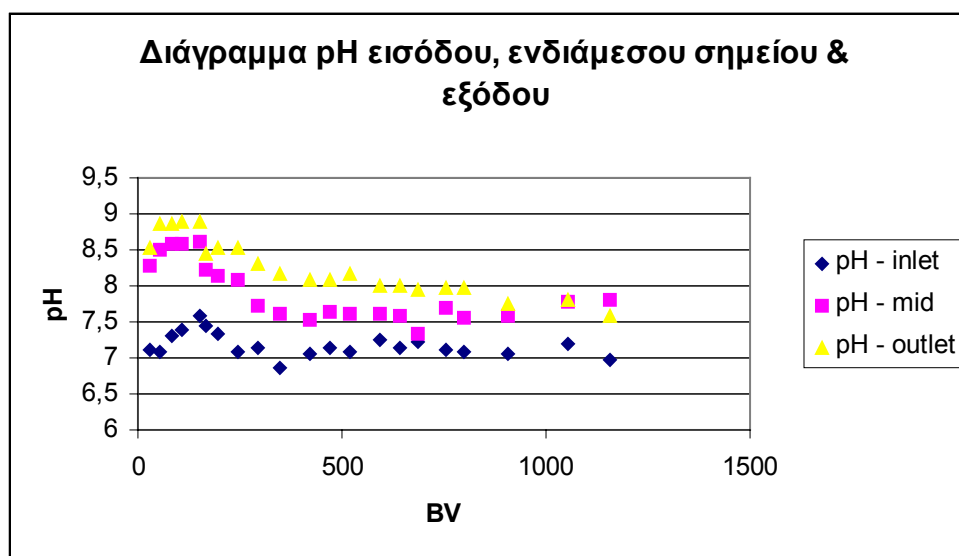
Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η μέση ημερήσια παροχή δεν είναι πολύ σταθερή και κυμαίνεται από 1,8-6,48 L/d. Παρατηρείται, επίσης, ότι μετά τα 1000 BV, οι πόροι της στήλης φράζουν, με αποτέλεσμα η παροχή να μειώνεται σταδιακά μέχρι τελικά, να μηδενιστεί.

Μια πιθανή εξήγηση, για τη μείωση της παροχής στη στήλη είναι η καθίζηση οξειδίων του σιδήρου/ανθρακικών καθώς και σωματιδίων που περιέχουν ασβέστιο. Θα μπορούσε, ακόμη στη στήλη να έχει σχηματιστεί ανθρακικό ασβέστιο ($\text{CaCO}_{3(s)}$) [32]. Επίσης, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι γεωχημικές συνθήκες σε *in-situ* ενεργά φράγματα Fe^0 , μπορούν να οδηγήσουν σε σχηματισμό κατακρημνισμάτων. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί η ανάπτυξη πράσινης σκουριάς $[\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_3^{2+}(\text{OH})_{12}][\text{SO}_4^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, καθώς και κατακρημνισμάτων ανθρακικού ασβεστίου και σιδήρου. [33].

11.7.2.2 pH

Το διάγραμμα που παρατίθεται στη συνέχεια παρουσιάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων των τιμών του pH ως συνάρτηση των BV του νερού που έχουν επεξεργαστεί μέχρι την έναρξη εκείνης της ημέρας, για την είσοδο (inlet), το ενδιάμεσο σημείο (mid) και την έξοδο (outlet).

Διάγραμμα 11.4-Διάγραμμα pH εισόδου, ενδιάμεσου σημείου & εξόδου



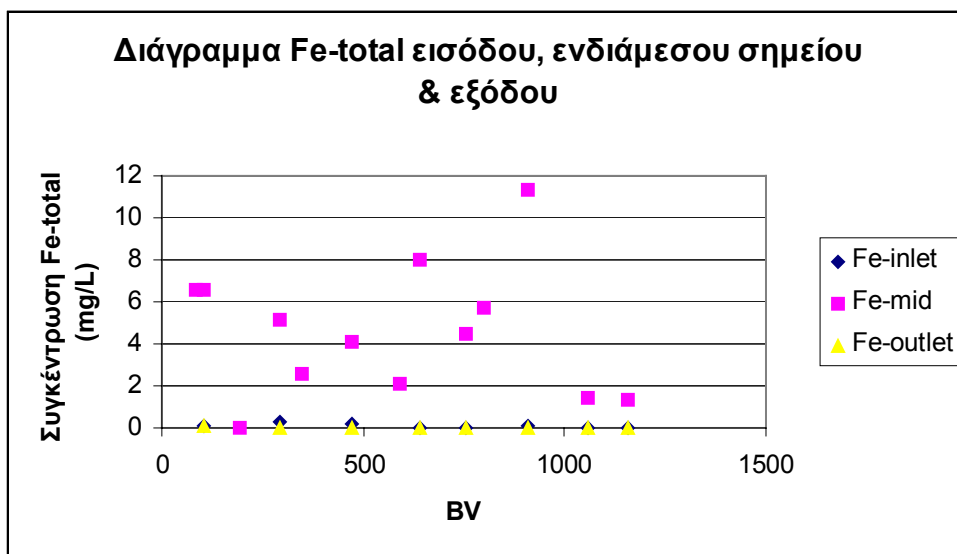
Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι το pH της εισόδου κυμαίνεται από 6,86 έως και 7,59 με μια μέση τιμή 7,17. Το pH στο ενδιάμεσο σημείο αυξάνει και κυμαίνεται από 7,34 έως και 8,62, με μέση τιμή 7,91. Υπενθυμίζεται ότι το ενδιάμεσο σημείο είναι το σημείο δειγματοληψίας ανάμεσα στην έξοδο του νερού από την AsRT στήλη και πριν από την είσοδό του στο SSF φίλτρο. Η αύξηση αυτή στο pH είναι λογική και αναμενόταν. Οφείλεται στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στην AsRT στήλη (αντιδράσεις 5.III-5.V), όπου παρατηρείται κατανάλωση H^+ , άρα και αύξηση στο τελικό pH. Τέλος, στην έξοδο παρατηρείται μια ελαφρά αύξηση στο pH, σε σχέση με το ενδιάμεσο σημείο, με τις τιμές του pH να κυμαίνονται ανάμεσα σε 7,58-8,88, με μια μέση τιμή 8,25. Μια πιθανή εξήγηση, για αυτό το φαινόμενο είναι, η διάβρωση της χαλαζιακής άμμου που έχει χρησιμοποιηθεί, η οποία ενδεχόμενα δεν είναι πολύ καθαρή.

11.7.2.3 Ολικός σίδηρος-Fe total

Το κατώτερο όριο ανίχνευσης της χρησιμοποιούμενης μεθόδου είναι 9,6 $\mu\text{g/L}$.

Επειδή στο ενδιάμεσο σημείο παρουσιαζόταν μεγάλη διακύμανση στη συγκέντρωση σιδήρου, αναλύθηκαν περισσότερα δείγματα σε σχέση με την είσοδο και την έξοδο.

Διάγραμμα 11.5-Διάγραμμα Fe-total εισόδου, ενδιάμεσου σημείου & εξόδου

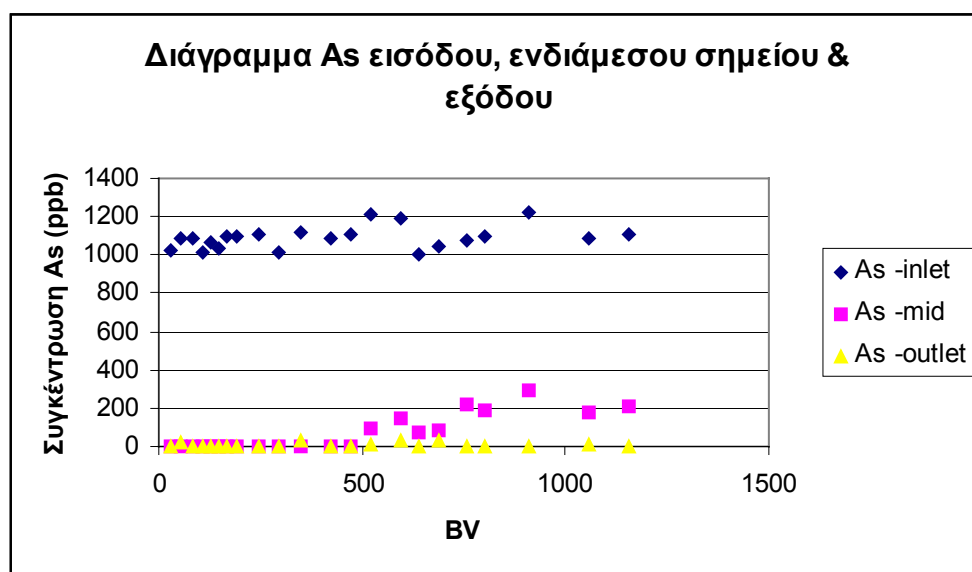


Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι ο σίδηρος στην είσοδο της μονάδας κυμαίνεται από 0,036 έως και 0,318 mg/L. Στο ενδιάμεσο σημείο, η συγκέντρωση του σιδήρου αυξάνεται και κυμαίνεται από 2,88-11,327 mg/L. Δηλαδή, παρατηρείται διάβρωση των ρινισμάτων σιδήρου και σχηματισμός Fe^{2+} . Η συγκέντρωση του σιδήρου στα δείγματα που συλλέγονται στην έξοδο της AsRT στήλης διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Στην έξοδο της μονάδας (μετά το SSF φίλτρο), ο σίδηρος παρουσιάζει πολύ μικρές συγκεντρώσεις και κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμη ποσότητα έως και 0,048 mg/L. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το SSF φίλτρο τοποθετήθηκε στην πιλοτική μονάδα καταρχάς για την απομάκρυνση του σιδήρου από το επεξεργαζόμενο νερό. Η μείωση του σιδήρου οφείλεται στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του SSF φίλτρου (αντίδραση 6.I) και που δεσμεύουν το σίδηρο με τη μορφή κατακρημνισμάτων ($\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$).

11.7.2.4 Αρσενικό

Το κατώτερο όριο ανίχνευσης της χρησιμοποιούμενης μεθόδου είναι 9 ppb.

Διάγραμμα 11.6-Διάγραμμα As εισόδου, ενδιάμεσου σημείου & εξόδου

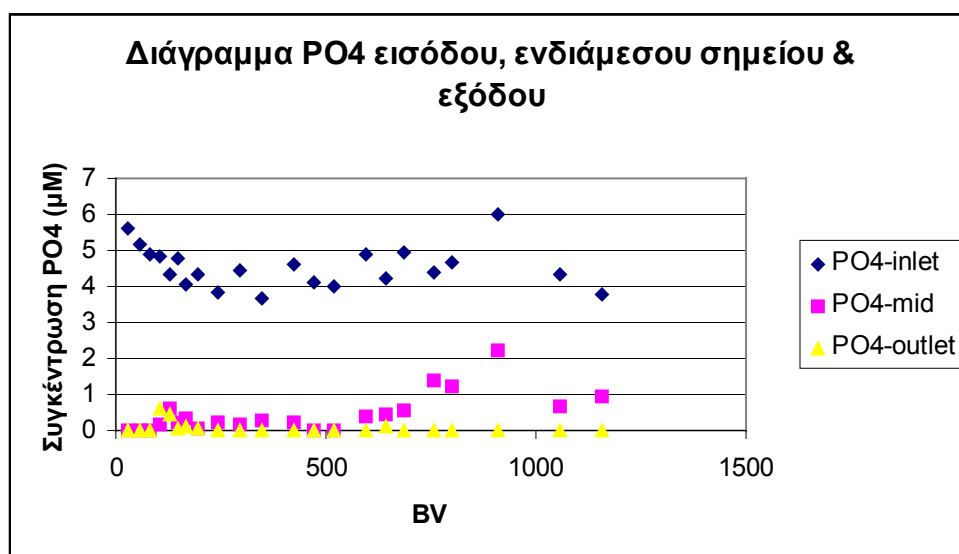


Η συγκέντρωση του αρσενικού στο αρχικό νερό ρυθμιζόταν στα 1000 ppb. Εντούτοις, παρουσιάζονται διακυμάνσεις στην αρχική ποσότητα, καθώς όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα η συγκέντρωση του αρσενικού στην είσοδο κυμαίνεται από 1002-1225 με μέση τιμή 1090 ppb. Στο ενδιάμεσο σημείο, η απομάκρυνση του αρσενικού είναι πλήρης έως τα 500 BV (~22^η ημέρα λειτουργίας). Μετά τα 500 BV αρχίζει να εμφανίζεται αρσενικό στην έξοδο της AsRT στήλης, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 69-290 ppb. Φαίνεται ότι η απόδοση της AsRT στήλης αρχίζει να μειώνεται μετά τα 500 BV. Στην έξοδο, μετά το SSF φίλτρο, η απομάκρυνση του αρσενικού είναι πλήρης και πάλι μέχρι τα 500 BV, ενώ στη συνέχεια εμφανίζονται μικρές συγκεντρώσεις που δεν υπερβαίνουν τα 35 ppb. Το γεγονός ότι η συγκέντρωση του αρσενικού μειώνεται στην τελική έξοδο από τη μονάδα οφείλεται στον παρακάτω μηχανισμό αντιδράσεων. Στην έξοδο από την AsRT, ο Fe^{2+} οξειδώνεται σε Fe^{3+} , καθώς έρχεται σε επαφή με το ατμοσφαιρικό O_2 . Στη συνέχεια, στην επιφάνεια του SSF φίλτρου, ο Fe^{3+} καταβυθίζεται ως $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (αντίδραση 6.I). Το αρσενικό που εξέρχεται από την AsRT στήλη, συγκατακρημνίζεται με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου στην επιφάνεια του SSF φίλτρου και επομένως απομακρύνεται από το διάλυμα.

11.7.2.5 Φωσφορικά

Το κατώτερο όριο ανίχνευσης της χρησιμοποιούμενης μεθόδου είναι 0,096 μM .

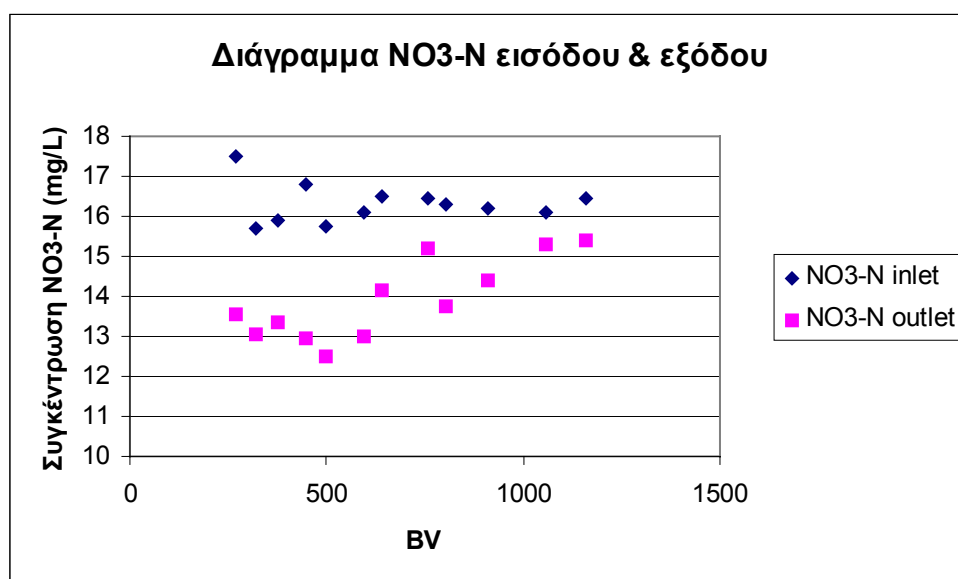
Διάγραμμα 11.6-Διάγραμμα PO_4 εισόδου, ενδιάμεσου σημείου & εξόδου



Η συγκέντρωση στην οποία ρυθμιζόταν τα φωσφορικά ιόντα στο νερό της εισόδου ήταν 5,03 μM . Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην είσοδο της μονάδας φαίνεται να μην είναι σταθερή, αλλά κυμαίνεται από 3,68 έως 6,00 μM , με μια μέση τιμή 4,54 μM . Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανότατα στη ζύγιση του άλατος των φωσφορικών στο αρχικό νερό, καθώς η ποσότητα αυτή ήταν εξαιρετικά μικρή. Στο ενδιάμεσο σημείο, η συγκέντρωση των φωσφορικών μειώνεται, σε σχέση με την είσοδο, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα. Φαίνεται σε κάποιες ημέρες να υπάρχει πλήρης απομάκρυνση των PO_4^{3-} από το νερό, ενώ γενικά η συγκέντρωσή τους δεν υπερβαίνει τα 2,25 μM . Πριν τα 500 BV, οι συγκεντρώσεις των PO_4^{3-} στο ενδιάμεσο σημείο είναι μικρότερες (<0,62 μM). Μετά τα 500 BV και ιδιαίτερα μετά τα 750 BV, οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών αυξάνουν. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανόν σε μείωση της απόδοσης της AsRT στήλης μετά τα 500 BV. Στην τελική έξοδο παρουσιάζεται περαιτέρω μείωση των φωσφορικών. Η απομάκρυνση είναι πλήρης τις περισσότερες ημέρες, όπως φαίνεται και στον πίνακα και δεν υπερβαίνει ποτέ τα 0,59 μM . Φαίνεται, επομένως ότι τα PO_4^{3-} απομακρύνονται και στο SSF φίλτρο. Είναι πιθανόν τα PO_4^{3-} να απομακρύνονται με τον ίδιο μηχανισμό, όπως και το αρσενικό, καθώς έχουν παρόμοια δομή με το αρσενικό και συγκατακρημνίζονται με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου.

11.7.2.6 Νιτρικό άζωτο

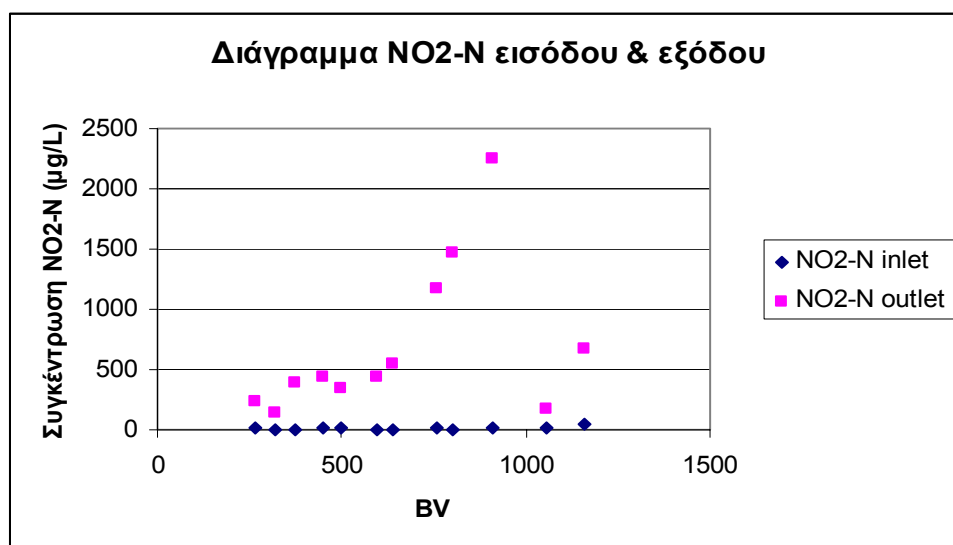
Το κατώτερο όριο ανίχνευσης της χρησιμοποιούμενης μεθόδου είναι 130 $\mu\text{g/L}$.

Διάγραμμα 11.7-Διάγραμμα $\text{NO}_3\text{-N}$ εισόδου & εξόδου

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, η συγκέντρωση των νιτρικών στην είσοδο κυμαίνεται από 15,71-17,48 mg/L , με μια μέση τιμή 16,32 mg/L . Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών στην έξοδο, γενικά, μειώνονται μέχρι τα 500 BV, ενώ στη συνέχεια, αρχίζουν να αυξάνουν, μέχρι να πλησιάσουν αρκετά τις αρχικές συγκεντρώσεις. Η μείωση των νιτρικών ιόντων στην έξοδο είναι αναμενόμενη, καθώς όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 7 (αντιδράσεις 7.Π-7.ΠΙ), τα νιτρικά ιόντα παρουσία Fe^0 ανάγονται σε NO_2^- και NH_3 . Η αύξηση των NO_3^- μετά τα 500 BV, οφείλεται σε μείωση της απόδοσης που παρουσιάζει η AsRT στήλη.

11.7.2.7 Νιτρώδες άζωτο- $\text{NO}_2\text{-N}$

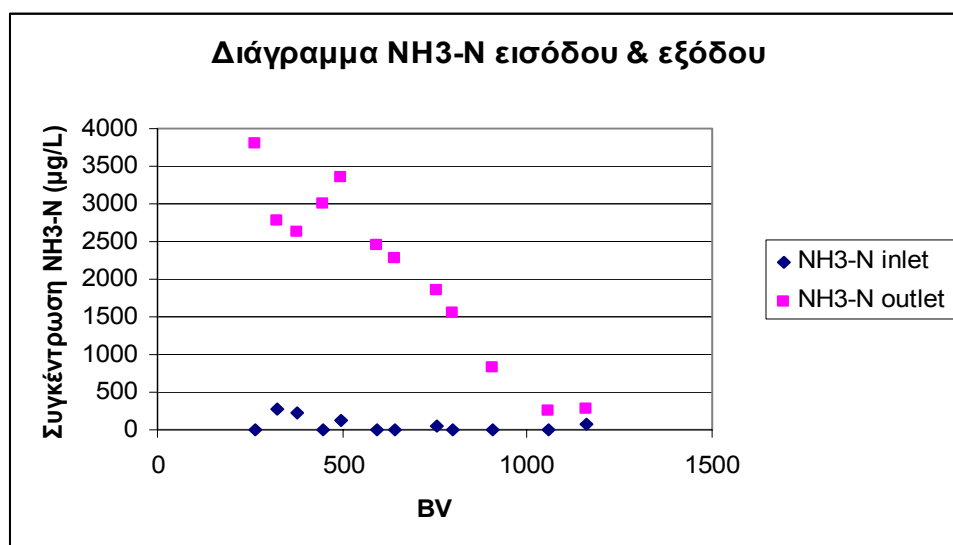
Το κατώτερο όριο ανίχνευσης της χρησιμοποιούμενης μεθόδου είναι 8 $\mu\text{g/L}$.

Διάγραμμα 11.8-Διάγραμμα $\text{NO}_2\text{-N}$ εισόδου & εξόδου

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα η συγκέντρωση των νιτρωδών στην είσοδο της μονάδας είναι σχεδόν μηδενική. Στην έξοδο, τα νιτρώδη ιόντα αυξάνουν. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 7 (αντίδραση 7.ΙΙ), τα NO_3^- μετατρέπονται σε NO_2^- , μέσα στο AsRT φίλτρο. Η συγκέντρωση των νιτρωδών στην έξοδο κυμαίνεται από 137-2257 $\mu\text{g/L}$. Μετά τα 500 BV τα νιτρώδη φαίνεται να αυξάνουν κατακόρυφα, ενώ γύρω στα 1000 BV και ενώ η AsRT στήλη έχει πάψει πλέον πρακτικά να λειτουργεί μειώνονται απότομα, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η στήλη έχει κορεστεί.

11.7.2.8 Αμμωνιακό άζωτο-NH₃-N

Το κατώτερο όριο ανίχνευσης της χρησιμοποιούμενης μεθόδου είναι 1 µg/L.

Διάγραμμα 11.9-Διάγραμμα NH₃-N εισόδου & εξόδου

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, στην είσοδο της μονάδας υπάρχει κάποια συγκέντρωση αμμωνίας, η οποία μπορεί να φθάσει τα 273 ppb. Στην έξοδο η ποσότητα της αμμωνίας είναι υψηλότερη από ότι στην είσοδο, γεγονός που οφείλεται στην αναγωγή των NO₃⁻ σε NH₃, μέσα στην AsRT στήλη (αντίδραση 7.III). Παρόλα αυτά, μετά τα 500 BV, η συγκέντρωση της αμμωνίας στην έξοδο αρχίζει να ελαττώνεται, γεγονός που υποδηλώνει ότι η απόδοση της AsRT στήλης έχει αρχίσει να μειώνεται. Η μείωση της συγκέντρωσης της NH₃ μετά τα 500 BV μπορεί να συμβαίνει για δυο λόγους: (α) λόγω του ότι η AsRT στήλη έχει κορεστεί δε μπορεί να πραγματοποιηθεί αναγωγή των NO₃⁻ σε NH₃ (δύσκολη αντίδραση) και (β) υπάρχει πιθανότητα τα NH₄⁺ να προσροφηθούν σε νεοσχηματιζόμενα κατακρημνίσματα οξειδίων του σιδήρου [32]. Τέλος, μετά τα 1000 BV (μετά την 39^η ημέρα), η μετατροπή των NO₃⁻ σε NH₃ έχει πλέον πρακτικά σταματήσει.

Οι πίνακες με τα πειραματικά αποτελέσματα από τα οποία προέκυψαν όλα τα διαγράμματα αυτής της ενότητας παρουσιάζονται στο Παράρτημα-II.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12-ΤΕΧΝΙΚΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ASRT ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

12.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα ενότητα επιχειρείται η πραγματοποίηση μιας προσεγγιστικής τεχνικοοικονομικής ανάλυσης για την AsRT τεχνολογία, σε μια πόλη 6.000 κατοίκων. Στην ανάλυση περιλαμβάνονται βασικά τεχνικά και οικονομικά στοιχεία για την εγκατάσταση και την ετήσια λειτουργία μιας μονάδας επεξεργασίας νερού με την AsRT τεχνολογία σε σειρά με SSF φίλτρα. Τα στοιχεία αυτά θα μπορούσαν να αναφέρονται στην πόλη της Τρίγλιας (6073 κάτοικοι, απογραφή 2001) στη Δυτική Χαλκιδική, όπου όπως έχει αναφερθεί και στο 3^ο Κεφάλαιο, παρουσιάζεται πρόβλημα από την παρουσία αρσενικού στο υπόγειο νερό.

Στη συνέχεια, τα οικονομικά αποτελέσματα της παραπάνω ανάλυσης θα συγκριθούν με τα οικονομικά στοιχεία που έχουν βρεθεί για άλλες τεχνολογίες απομάκρυνσης αρσενικού από το πόσιμο νερό, από την έκθεση της EPA ‘Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water’ (Κεφάλαιο 10).

12.2 Σχεδιασμός μονάδας επεξεργασίας νερού με την AsRT/ SSF τεχνολογία

12.2.1 Παροχή σχεδιασμού

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [34] η μέση ημερήσια κατανάλωση για έναν μόνιμο κάτοικο είναι 150 L/ημέρα. Επομένως, για μια πόλη 6000 κατοίκων η μέση ημερήσια κατανάλωση είναι $Q_{\text{μέση}} = 900.000 \text{ L/ημέρα}$ ή $Q_{\text{μέση}} = 900 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$. Όμως, ο σχεδιασμός του εξωτερικού τμήματος ενός δικτύου ύδρευσης γίνεται με βάση την $Q_{\text{max,ημερήσια}}$. Η $Q_{\text{max,ημερήσια}}$ αποτελεί τη μέση παροχή κατά την ημέρα της μεγαλύτερης ζήτησης-κατανάλωσης νερού, δηλαδή την αιχμή της ζήτησης νερού σε ημερήσια βάση. Αντικατοπτρίζει την εποχιακή διακύμανση της μέσης ημερήσιας κατανάλωσης (κατά κανόνα οι θερινές καταναλώσεις είναι μεγαλύτερες από τις χειμερινές). Η $Q_{\text{max,ημερήσια}}$ προκύπτει από την $Q_{\text{μέση}}$ ως εξής:

$$Q_{\text{max,ημερήσια}} = \lambda_1 Q_{\text{μέση}}$$

ο συντελεστής λ_1 για μόνιμους κατοίκους είναι $\lambda_1 \geq 1,5$. [34] Στην παρούσα ανάλυση στον συντελεστή λ_1 δόθηκε η ελάχιστη τιμή του (1,5) άρα, $Q_{\text{max,ημερήσια}} = 1350 \text{ m}^3/\text{d}$. Η παροχή αυτή θα αποτελέσει και την παροχή σχεδιασμού της μονάδας.

12.2.2 Αγωγοί δικτύου

Οι αγωγοί που χρησιμοποιούνται στα δίκτυα ύδρευσης είναι γενικά αγωγοί εμπορίου. Οι αγωγοί αυτοί διαχωρίζονται ως προς το υλικό και την ‘κλάση’ ή αλλιώς ‘ονομαστική πίεση’, δηλαδή τη μέγιστη επιτρεπόμενη πίεση (σε atm) στην οποία

είναι δυνατόν να υποβληθούν με ασφάλεια. Σε έργα ύδρευσης χρησιμοποιούνται κατ' ελάχιστο αγωγοί ονομαστικής πίεσης 10 atm. [34]

Για τη μονάδα επεξεργασίας επιλέχθηκαν αγωγοί από PVC, 16 atm. Οι πλαστικοί αγωγοί από PVC χρησιμοποιούνται ευρύτατα, κυρίως για αγωγούς μικρής διαμέτρου (<400mm) και για ονομαστικές πιέσεις έως και 16 atm. [34]

Η ταχύτητα ροής σε αγωγούς υπό πίεση δεν πρέπει να είναι μεγάλη, καθώς σε μια τέτοια περίπτωση δημιουργούνται μεγάλες υπερπιέσεις και υποπίεσεις που οφείλονται σε υδραυλικό πλήγμα, λόγω απότομης διακοπής της ροής, για οποιαδήποτε αιτία, ή απότομη εκκίνηση σε καταθλιπτικό αγωγό. [34]

Σύμφωνα με τους ισχύοντες Ελληνικούς Κανονισμούς, η ταχύτητα ροής στους αγωγούς ύδρευσης και άρδευσης υπό πίεση δεν πρέπει να υπερβαίνει τα ακόλουθα όρια [34]:

Πίνακας 12.1-Μέγιστες & ελάχιστες επιτρεπόμενες ταχύτητες-Πηγή [34]

Εσωτερική διάμετρος $D_{\text{εσωτ.}}$ (mm)	Vmax	Vmin
$D_{\text{εσωτ.}} \leq 125$	1,55	0,50
$125 < D_{\text{εσωτ.}} \leq 175$	1,85	0,50
$175 < D_{\text{εσωτ.}} \leq 350$	2,00	0,50
$350 < D_{\text{εσωτ.}} \leq 450$	2,10	0,50
$450 < D_{\text{εσωτ.}} \leq 600$	2,20	0,50
$600 < D_{\text{εσωτ.}} \leq 800$	2,30	0,70
$800 < D_{\text{εσωτ.}} \leq 1000$	2,40	0,70
$1000 < D_{\text{εσωτ.}}$	2,50	0,70

Με βάση τον παραπάνω πίνακα και κάνοντας την παραδοχή ότι δεν αντιμετωπίζονται ενεργειακοί περιορισμοί, προκύπτουν τα εξής:

Θεωρείται ότι η παροχή του νερού ($1350 \text{ m}^3/\text{d}$) γίνεται από έναν κεντρικό αγωγό, οποίος έχει εσωτερική διάμετρο $D_{\text{εσωτ.}} = 225$ (PVC, 16 atm).

Στη συνέχεια, ο αγωγός αυτός χωρίζεται σε δύο αγωγούς ίσης διαμέτρου ($D_{\text{εσωτ.}} = 140$, PVC, 16 atm), οι οποίοι οδηγούν την παροχή του νερού ($Q = 675 \text{ m}^3/\text{d}$, έκαστος) σε δυο παράλληλα AsRT φίλτρα.

Το νερό μετά την έξοδό του από τα AsRT φίλτρα, οδηγείται με αγωγούς σε SSF φίλτρα, τα οποία είναι συνδεδεμένα σε σειρά με τις AsRT στήλες. Οι αγωγοί αυτοί έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά με τους προηγούμενους ($D_{\text{εσωτ.}} = 140$, PVC, 16 atm).

Μετά από τα SSF φίλτρα το νερό οδηγείται και πάλι με αγωγούς των ίδιων χαρακτηριστικών ($D_{\text{εσωτ.}} = 140$, PVC, 16 atm) για να συνδεθεί στο κεντρικό δίκτυο ύδρευσης της πόλης ($D_{\text{εσωτ.}} = 225$, PVC, 16 atm).

12.2.3 AsRT φίλτρα

- Κάνοντας την παραδοχή ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής σε κάθε ένα από τα AsRT φίλτρα είναι $\tau = 10 \text{ min}$ και ότι ο όγκος των πόρων αποτελεί το $1/3$ του

συνολικού όγκου του φίλτρου, προκύπτει ότι ο όγκος των πόρων σε κάθε ένα φίλτρο

είναι: $V_{\text{πορ}} = 675 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot \frac{1\text{d}}{1440\text{min}} \cdot 10\text{min} = 4,7 \text{ m}^3$ και ο ολικός του φίλτρου θα είναι

$$V_{\text{ολ}} = 3 \cdot 4,7 = 14,1 \text{ m}^3.$$

Επομένως, για τη μονάδα επιλέγεται η εγκατάσταση δυο κλειστών κυλινδρικών κατακόρυφων δεξαμενών 15 m^3 από HDPE ($D_{\text{εξωτ}} = 2,75\text{m}$ και $H = 3\text{m}$).

- Το κάθε ένα από τα δυο φίλτρα πληρώνεται με χαλαζιακή άμμο και ρινίσματα σιδήρου σε αναλογία 1:1 (v/v). Τα υλικά αυτά έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά με εκείνα που χρησιμοποιήθηκαν στα εργαστηριακά πειράματα (κεφάλαιο 11). Δηλαδή:
 - ρινίσματα σιδήρου με διάμετρο από 0,300 έως 2,80 mm.
 - χαλαζιακή άμμο με διάμετρο κόκκων στα διαστήματα 0,5-1,40 και 1,40-2,80 mm.
 Τα δυο κλάσματα χαλαζιακής άμμου χρησιμοποιούνται με αναλογία 1:1 (v/v).

Η μέση πυκνότητα των ρινισμάτων σιδήρου είναι 2074 kg/m^3 και η μέση πυκνότητα της χαλαζιακής άμμου είναι 1200 kg/m^3 . Άρα, οι ποσότητες που χρειάζονται για την πλήρωση της στήλης είναι:

- ρινίσματα σιδήρου: $7,5\text{m}^3 \cdot 2074 \text{ kg/m}^3 = 15.550 \text{ kg}$
- χαλαζιακή άμμος: $7,5 \text{ m}^3 \cdot 1200 \text{ kg/m}^3 = 9.000 \text{ kg}$

12.2.4 SSF φίλτρα

Τα δυο SSF φίλτρα, κάθε ένα από τα οποία είναι τοποθετημένο σε σειρά με ένα AsRT φίλτρο, επιλέγεται να κατασκευαστούν από οπλισμένο σκυρόδεμα.

Αρχικά γίνονται οι εξής σχεδιαστικές παραδοχές:

- α. η επιφανειακή φόρτιση του φίλτρου είναι $0,6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$ και
- β. το πάχος του φίλτρου είναι $1,5\text{m}$.
- γ. τα κλάσματα της άμμου που θα χρησιμοποιηθούν είναι ίδια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστηριακό πείραμα (κεφάλαιο 11).

- Η παροχή στο κάθε ένα φίλτρο-δεξαμενή είναι $675 \text{ m}^3/\text{d}$ ή $28,1 \text{ m}^3/\text{h}$. Επομένως, η επιφάνεια του φίλτρου της άμμου θα είναι $(28,1 \text{ m}^3/\text{h})/(0,6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}) = 47 \text{ m}^2$ και οι διαστάσεις του φίλτρου επιλέγονται να είναι: $9,5 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 1,5 \text{ m}$. Άρα, ο συνολικός όγκος της άμμου του φίλτρου είναι $71,25 \text{ m}^3$. Η ποσότητα της άμμου που χρειάζεται για κάθε ένα από τα δυο φίλτρα προκύπτει ως εξής:

Πίνακας 12.2-Χαρακτηριστικά άμμου πλήρωσης των SSF φίλτρων

A/A	d _{άμμου} (mm)	Όγκος (%)	Όγκος (m ³)	Πυκνότητα (kg/m ³)	Μάζα (kg)
1^ο στρώμα	0125-0,212	13,35	9,51	1330	1268,3
2^ο στρώμα,	0,300-0,425	66,51	47,39	1340	63502,6
3^ο στρώμα,	0,710-1,4	6,79	4,84	1310	6340,4
Φίλτρο αμμοχάλικου	2,8-5,60	13,35	9,51	1600	15216
Σύνολο		100,00	71,25		97.707

- Οι παραπάνω διαστάσεις (9,5x5x1,5) είναι οι εσωτερικές διαστάσεις που αναφέρονται στον όγκο του φίλτρου της άμμου. Όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι οι τελικές διαστάσεις των δυο SSF δεξαμενών είναι διαφορετικές.

Το ύψος του νερού που οδηγείται για επεξεργασία και υπέρκειται της επιφάνειας της άμμου στο SSF φίλτρο, θεωρείται ότι φθάνει περίπου τα 0,7m. Το ύψος της δεξαμενής αυξάνεται, επίσης, κατά 0,3m για λόγους ασφαλείας. Τέλος, η βάση της δεξαμενής έχει πάχος 0,3m. Επομένως, το συνολικό ύψος της μιας δεξαμενής είναι 2,8m. Η κάθε πλευρά της δεξαμενής έχει επιπλέον πάχος 0,25m.

- Ο συνολικός όγκος σκυροδέματος που απαιτείται για την κατασκευή της δεξαμενής υπολογίζεται ως εξής:

- Δάπεδο δεξαμενής: (πάχος) x (μήκος) x (πλάτος) = 0,3m x 10m x 5,5m = 16,50m³

- Κατακόρυφες πλευρές: (περίμετρος) x (πάχος) x (ύψος) =
= 30m x 0,25m x 2,5m = 18,75m³

Ο συνολικός όγκος είναι: 16,50m³ + 18,75m³ = 35,25m³

- Καθώς η επιφάνεια των φίλτρων είναι ανοιχτή στην ατμόσφαιρα, κρίνεται σκόπιμη η τοποθέτηση εξωτερικής κάλυψης, η οποία θα προφυλάσσει τα φίλτρα από εξωτερικούς παράγοντες (π.χ., βροχοπτώσεις, σωματίδια, φύλλα κ.α.). Εξετάστηκαν δυο σενάρια.

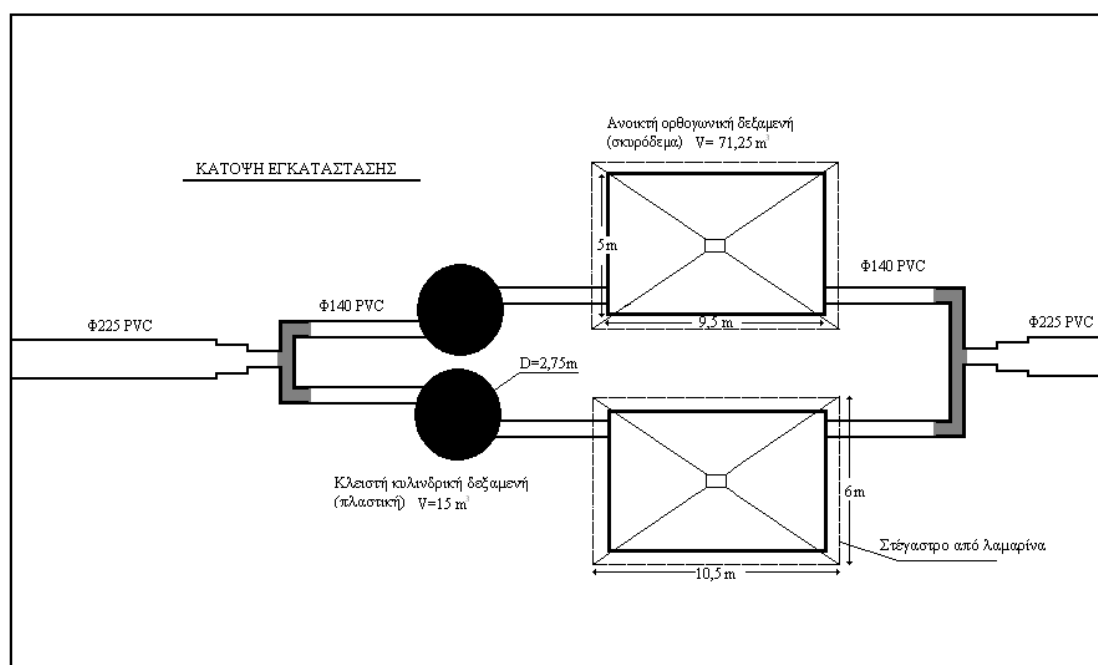
- 1^ο σενάριο

Εξετάστηκε η περίπτωση να κατασκευασθεί μια κλειστή εγκατάσταση, η οποία περικλείει τα δυο φίλτρα. Η κλειστή αυτή εγκατάσταση θα είναι κατασκευασμένη από λαμαρίνα και θα έχει διαστάσεις: μήκος x πλάτος x ύψος = 19m x 14,5m x 4m. Στο κτίριο θα υπάρχουν 6 φεγγίτες διαστάσεων 3m x 1m έκαστος, καθώς και δυο πόρτες 2m x 3m, η κάθε μια. Το σενάριο αυτό απορρίφθηκε, καθώς το κατασκευαστικό κόστος κρίθηκε αρκετά υψηλό (~30.000€).

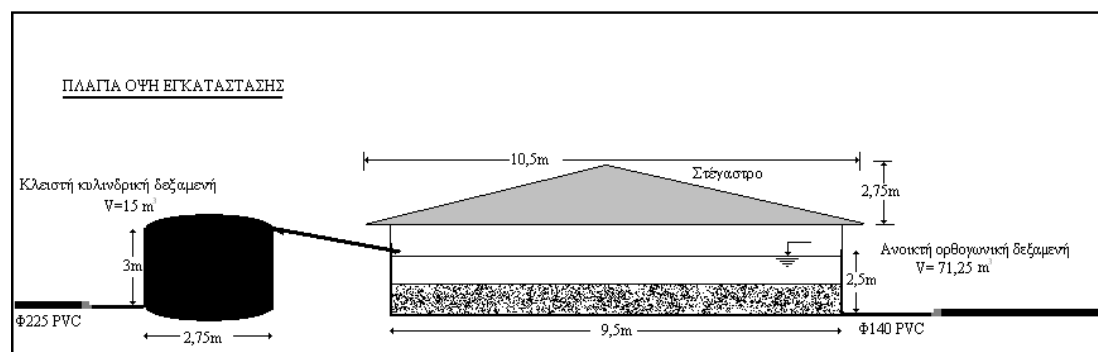
-2^ο σενάριο

Εξετάστηκε η περίπτωση τοπικής στέγασης της κάθε δεξαμενής χωριστά. Συγκεκριμένα, το σενάριο αυτό περιλαμβάνει την τοποθέτηση φύλλων επικάλυψης από λαμαρίνα στα δυο φίλτρα, τα οποία θα είναι υπερυψωμένα με μεταλλικά στηρίγματα (~40cm), ώστε να μην εμποδίζεται η επαφή της επιφάνειας των φίλτρων με τον ατμοσφαιρικό αέρα (το ατμοσφαιρικό O_2 χρειάζεται για τη δημιουργία ενός βιολογικού στρώματος στην επιφάνεια του φίλτρου). Σε αυτά τα φίλτρα, επίσης, προβλέπεται να τοποθετηθούν θυρίδες εισόδου, ώστε να επιτρέπεται η είσοδος στο εσωτερικό του φίλτρου, για τον αναγκαίο περιοδικό καθαρισμό του. Το σενάριο αυτό κρίθηκε οικονομικότερο και επομένως υιοθετήθηκε στην παρούσα ανάλυση.

Σχήμα 12.1-Κάτοψη εγκατάστασης μονάδας επεξεργασίας νερού με την AsRT/SSF τεχνολογία



Σχήμα 12.2-Πλάγια όψη εγκατάστασης μονάδας επεξεργασίας νερού με την AsRT/SSF τεχνολογία



12.3 Λειτουργία και συντήρηση μονάδας επεξεργασίας νερού με την AsRT/ SSF τεχνολογία

Οι λειτουργικές ανάγκες καθώς και οι ανάγκες για συντήρηση της μονάδας συνοψίζονται στα εξής:

- Τα AsRT φίλτρα χρειάζονται αντικατάσταση όταν φτάσουν σε ‘breakthrough’ και δεν μπορούν να απομακρύνουν επιπλέον ποσότητες αρσενικού από το διάλυμα. Από πειραματικά αποτελέσματα στο πεδίο σε μια άλλη μονάδα [13], ο χρόνος που χρειάστηκε για την αλλαγή του φίλτρου ήταν 8 μήνες. Ο χρόνος αυτός υιοθετήθηκε και στην παρούσα ανάλυση. Σημειώνεται ότι στα φίλτρα δε θα γίνεται απλώς αλλαγή του πληρωτικού υλικού αλλά αυτά θα απορρίπτονται μαζί με το δοχείο τους.
- Τα SSF φίλτρα χρειάζονται περιοδικό καθαρισμό της ανώτερης επιφάνειάς τους. Ο χρόνος αυτός μπορεί να είναι δυο μήνες ή και περισσότερο ανάλογα με την ποιότητα του εισρέοντος στη μονάδα επεξεργασίας νερού καθώς και τη θερμοκρασία (κεφάλαιο 6). Ο χρόνος που επιλέχθηκε για την απόξεση και την αντικατάσταση της επιφάνειας των φίλτρων είναι 2 μήνες. Από το φίλτρο θα αφαιρούνται τα ανώτερα περίπου 3cm άμμου και επομένως από το κάθε φίλτρο θα αφαιρείται γύρω στο 1,5m³ άμμου κάθε 2 μήνες.
- Η μονάδα θα απασχολεί ένα άτομο (διαχειριστής). Στα καθήκοντά του θα περιλαμβάνεται η εποπτεία του συστήματος, ώστε να εξασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία του, ο καθαρισμός των φίλτρων, καθώς και η περιοδική δειγματοληψία και ανάλυση δειγμάτων νερού για έλεγχο των ποιοτικών παραμέτρων. Θεωρείται τετράωρη ημερήσια ημιαπασχόληση εξειδικευμένου προσώπου (απόφοιτος Τ.Ε.Ι.).

12.4 Οικονομική ανάλυση AsRT/SSF τεχνολογίας

Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί μια προσεγγιστική εκτίμηση του κόστους κατασκευής, καθώς και του κόστους λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας.

12.4.1 Κόστος κατασκευής και εγκατάστασης

Το κατασκευαστικό κόστος της μονάδας εκτιμάται από το σημείο που η παροχή από τον κεντρικό αγωγό μοιράζεται στα δυο ώστε το νερό να οδηγηθεί στα δυο AsRT φίλτρα, μέχρι το σημείο που η παροχή επανενώνεται στον κεντρικό αγωγό (Φ225). Οι τιμές που χρησιμοποιούνται και που φαίνονται στον Πίνακα-12.3, έχουν προκύψει από έρευνα αγοράς.

Πίνακας 12.3-Κόστη υλικών

Τμήμα μονάδας	Υλικά	Κόστος ανά μονάδα
AsRT φίλτρο	δεξαμενή HDPE 15m ³	1600 €/τεμ.
	ρινίσματα σιδήρου	312 €/tn
	χαλαζιακή άμμος	0,40 €/kg
SSF φίλτρο	δεξαμενή από οπλισμένο σκυρόδεμα, (S500 με Φ10-Φ12, C16/20)	220€/m ³ (μαζί με τα εργατικά)
	χαλαζιακή άμμος	0,40 €/kg
	φύλλα επικάλυψης από λαμαρίνα	2000€/δεξαμενή
Αγωγοί	αγωγοί Φ 140 PVC, 16atm	15 €/m
Άλλα υλικά	συστολές (Φ225-200, Φ200-160 & Φ160-140)	44,70 €/τεμ. 27,2 €/τεμ. 15,7 €/τεμ.
	γωνίες	24 €/τεμ.
	T Φ140 από χυτοσίδηρο	50 €/τεμ.
	βάννες Φ140	60 €/τεμ.
	φλάντζες Φ160, Φ140	2 €/τεμ. 1,5 €/τεμ.
	λάστιχα Φ160, Φ140	1,8 €/τεμ. 1,5 €/τεμ.
	υδρόμετρα Φ140 (125 στροφών)	350 €/τεμ.

Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα και με βάση το σχεδιασμό της μονάδας προκύπτει το συνολικό κατασκευαστικό κόστος της μονάδας.

Πίνακας 12.4-Συνολικό κόστος κατασκευής μονάδας

Τμήμα μονάδας	Υλικά	Τελικό κόστος (€)
2 AsRT φίλτρα	δεξαμενή HDPE 15m ³	2x1600 = 3200
	ρινίσματα σιδήρου 15,6 tn	2x15,6x312=9735
	χαλαζιακή άμμος 9000kg	2x9000x0,40=7200
2 SSF φίλτρα	δεξαμενή από οπλισμένο σκυρόδεμα, 35,25m ³ (S500 με Φ10-Φ12, C16/20)	2x35,25x220=15500
	χαλαζιακή άμμος 97707 kg	2x97707x0,40=78165
	φύλλα επικάλυψης από λαμαρίνα	2x2000=4000
Αγωγοί	αγωγοί Φ 140 PVC, 16atm	32x15=480
Άλλα υλικά	συστολές (Φ225-200, Φ200-160 & Φ160-140)	2x(44,7+27,2+15,7)=175
	γωνίες	4x24=96
	T Φ140 από χυτοσίδηρο	2x50=100
	βάννες Φ140	4x60=240
	φλάντζες Φ160, Φ140	30
	λάστιχα Φ160, Φ140	60
	υδρόμετρα Φ140 (125 στροφών)	2x350=700
Αμοιβές, έξοδα προς το δημόσιο	10% του συνολικού κόστους	13300
Συνολικό κόστος		133000

12.4.2 Ετήσιο κόστος λειτουργίας και συντήρησης

Πίνακας 12.5-Εκτιμώμενο ετήσιο κόστος λειτουργίας & συντήρησης μονάδας

Τμήμα μονάδας	Υλικά	Τελικό κόστος (€)
2 AsRT φίλτρα	δεξαμενές HDPE 15m ³	3200
	ρινίσματα σιδήρου 31,2 tn	9730
	χαλαζιακή άμμος 18000kg	7200
2 SSF φίλτρα	χαλαζιακή άμμος 3m ³ /2 μήνες	9580
Αμοιβή Διαχειριστή	Μισθός & ασφάλιση 750€/μήνα	9750
Συνολικό κόστος		39460

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι το ετήσιο κόστος λειτουργίας και συντήρησης για μια μονάδα επεξεργασίας νερού με την τεχνολογία AsRT σε σειρά με SSF φίλτρα ανέρχεται περίπου στα 40.000€, για μια πόλη 6.000 κατοίκων. Εάν υποθέσουμε ότι ο πληθυσμός της πόλης αποτελείται από τετραμελείς οικογένειες

(1500 οικογένειες), τότε το ετήσιο κόστος για κάθε οικογένεια θα είναι περίπου 27€ το έτος, ενώ, για κάθε ένα άτομο θα είναι περίπου 7€ το έτος. Επομένως, φαίνεται ότι η τεχνολογία AsRT έχει πολύ χαμηλό λειτουργικό κόστος, και μπορεί να εφαρμοστεί ακόμη και σε μικρής κλίμακας εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού.

12.5 Οικονομική ανάλυση άλλων τεχνολογιών απομάκρυνσης αρσενικού

Στο κεφάλαιο 10 έγινε αναφορά στην έκθεση της EPA για την εκτίμηση του κόστους κάποιων τεχνολογιών απομάκρυνσης του αρσενικού από το πόσιμο νερό.

Στην παρούσα ενότητα θα παρουσιαστούν τα κόστη για αυτές τις τεχνολογίες για πληθυσμό ισοδύναμο με αυτόν που εξετάστηκε για την AsRT/ SSF τεχνολογία. Από τα διαγράμματα στο Παράρτημα-I και για παροχή $Q=1350\text{m}^3/\text{d} = 0,36\text{mgd}$ προκύπτουν τα εξής:

Πίνακας 12.6-Κόστη κατασκευής και λειτουργίας & συντήρησης σε αξία δολαρίου για το έτος 1998

Διεργασία/Εφαρμοζόμενη Τεχνολογία	Παροχή Σχεδιασμού, 0,36 mgd	
	Αρχικό Κεφάλαιο (\$)	Ετήσιο Κόστος Λειτουργίας & Συντήρησης (\$)
Διεργασίες Καθίζησης		
Κροκίδωση/Μικροδιήθηση	1.041.700	55.800
Διεργασίες Προσρόφησης		
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH 7-8)	161.550	72.150
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH 8-8,3)	161.550	135.900
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH ρυθμισμένο στο 6, 23.100BV)	208.000	65.300
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH ρυθμισμένο στο 6, 15.400BV)	208.000	80.300
Διήθηση με πράσινη άμμο	249.600	28.600
Διεργασίες Ιοντοανταλλαγής		
Ανταλλαγή ανιόντων (<20 mg/L SO ₄)	151.000	24.200
Ανταλλαγή ανιόντων (20-50 mg/L SO ₄)	206.650	31.900

Τα παραπάνω κόστη μετατρέπονται σε ισοδύναμη αξία δολαρίου για το έτος 2004. Η μετατροπή γίνεται όπως και στο Κεφάλαιο 10, όπου πραγματοποιήθηκε μετατροπή ανάμεσα στα έτη 1993 και 1998, από τους συντάκτες της έκθεσης της EPA. Οι δείκτες 'Bulding Cost Index' του 'Engineering News Record' για τον Αύγουστο του 1998 και του 2004 είναι 3391 και 4027, αντίστοιχα.

Πίνακας 12.7-Κόστη κατασκευής και λειτουργίας & συντήρησης σε αξία δολαρίου για το έτος 2004

Διεργασία/Εφαρμοζόμενη Τεχνολογία	Παροχή Σχεδιασμού, 0,36 mgd	
	Αρχικό Κεφάλαιο (\$)	Ετήσιο Κόστος Λειτουργίας & Συντήρησης (\$)
Διεργασίες Καθίζησης		
Κροκίδωση/Μικροδιήθηση	1.664.600	65.850
Διεργασίες Προσρόφησης		
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH 7-8)	190.500	85.100
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH 8-8,3)	190.500	160.300
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH ρυθμισμένο στο 6, 23.100BV)	245.350	77.000
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH ρυθμισμένο στο 6, 15.400BV)	245.350	94.700
Διήθηση με πράσινη άμμο	294.400	33.750
Διεργασίες Ιοντοανταλλαγής		
Ανταλλαγή ανιόντων (<20 mg/L SO ₄)	178.000	28.500
Ανταλλαγή ανιόντων (20-50 mg/L SO ₄)	243.800	37.600

Στη συνέχεια τα κόστη μετατρέπονται σε ισοδύναμη αξία ευρώ για το έτος 2004 (1€=1,2396\$). Στον πίνακα που ακολουθεί εκτός από αυτές τις διεργασίες παρατίθενται και τα κόστη για την AsRT/SSF τεχνολογία, όπως αυτά έχουν προκύψει από τις προηγούμενες ενότητες.

Πίνακας 12.8-Τελικά κόστη κατασκευής και λειτουργίας & συντήρησης σε € (2004)

Διεργασία/Εφαρμοζόμενη Τεχνολογία	Παροχή Σχεδιασμού, 0,36 mgd (1350 m ³ /d)	
	Αρχικό Κεφάλαιο (€)	Ετήσιο Κόστος Λειτουργίας & Συντήρησης (€)
Διεργασίες Καθίζησης		
Κροκίδωση/Μικροδιήθηση	1.343.000	53.100
Διεργασίες Προσρόφησης		
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH 7-8)	153.700	68.700
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH 8-8,3)	153.700	130.000
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH ρυθμισμένο στο 6, 23.100BV)	198.000	62.200
Ενεργοποιημένη αλουμίνα (pH ρυθμισμένο στο 6, 15.400BV)	198.000	76.500
Διήθηση με πράσινη άμμο	237.500	27.500
Διεργασίες Ιοντοανταλλαγής		
Ανταλλαγή ανιόντων (<20 mg/L SO ₄)	143.66	23.000
Ανταλλαγή ανιόντων (20-50 mg/L SO ₄)	197.000	30.500
AsRT/SSF	133.000	40.000

12.6 Συμπεράσματα

- Τα κόστη των τεχνολογιών που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα έχουν προκύψει από προσεγγίσεις και επομένως είναι μόνο ενδεικτικά. Εάν κριθεί απαραίτητη η εγκατάσταση μιας μονάδας απομάκρυνσης του αρσενικού από το πόσιμο νερό σε μια περιοχή, τότε απαιτούνται λεπτομερέστερες αναλύσεις, για την επιλογή της καταλληλότερης τεχνολογίας.
- Όπως αναφέρεται στην έκθεση της EPA (κεφάλαιο 10), τα κόστη για τις διάφορες τεχνολογίες υπολογίστηκαν για το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που έχουν επιδείξει. Υπενθυμίζεται ότι τα ποσοστά αυτά είναι: 90% για τη διεργασία κροκίδωσης/μικροδιήθησης, 95% για την ιοντοανταλλαγή και την ενεργοποιημένη αλουμίνα και μόλις 80% για τη διήθηση με πράσινη άμμο. Η απόδοση της AsRT/SSF τεχνολογίας, όπως αυτή προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα του κεφαλαίου 11 ξεκινά από 97% και τις περισσότερες φορές αγγίζει το 100%. Αν και τα ποσοστά για τις πιο ανταγωνιστικές τεχνολογίες είναι σχετικά κοντά, μεγαλύτερη απόδοση φαίνεται να παρουσιάζει η AsRT/SSF τεχνολογία. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα επιπλέον κριτήριο για την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου, πέραν του κόστους.
- Στα παραπάνω κόστη δεν έχουν συμπεριληφθεί τα κόστη για την επεξεργασία και την τελική διάθεση των αποβλήτων των παραπάνω διεργασιών. Αυτά τα κόστη θα μπορούσαν να μεταβάλλουν το συνολικό κόστος των τεχνολογιών, καθώς τα παραπροϊόντα ορισμένων διεργασιών απαιτούν προεπεξεργασία πριν την τελική τους διάθεση. Για παράδειγμα, τα χρησιμοποιημένα φίλτρα της AsRT τεχνολογίας δε χρειάζονται επεξεργασία και μπορούν να διατεθούν με ασφάλεια, ακόμη και σε έναν κοινό Χ.Υ.Τ.Α. [13] Αντίθετα, τα απόβλητα της διεργασίας ανταλλαγής ανιόντων είναι απαραίτητο να υφίστανται μια προκαταρκτική επεξεργασία πριν τη διάθεσή τους. Το ίδιο συμβαίνει και με τα απόβλητα της διήθησης με πράσινη άμμο.
- Από τον πίνακα προκύπτει ότι το μικρότερο κόστος κατασκευής και εγκατάστασης (αρχικό κεφάλαιο) έχει η τεχνολογία AsRT/SSF.
- Αρκετά ανταγωνιστικές, όσον αφορά το αρχικό κεφάλαιο παρουσιάζονται δυο τεχνολογίες: (α) η ανταλλαγή ανιόντων (<20 mg/L SO₄) και (β) η ενεργοποιημένη αλουμίνα, χωρίς ρύθμιση του αρχικού pH. Στην περίπτωση, όμως, της περιοχής της Τρίγλιας, που η συγκέντρωση των θεικών ιόντων είναι αρκετά υψηλή (42,6mg/L, κεφάλαιο 11), η ανταλλαγή ανιόντων (<20 mg/L SO₄) δε μπορεί να εφαρμοστεί.
- Η τεχνολογία της κροκίδωσης/μικροδιήθησης έχει εξαιρετικά υψηλό κόστος κατασκευής, γεγονός που καθιστά σχεδόν απαγορευτική την εφαρμογή της, τουλάχιστον σε μικρής κλίμακας μονάδες.
- Ως προς το ετήσιο κόστος λειτουργίας και συντήρησης πιο οικονομική διεργασία είναι η ανταλλαγή ανιόντων. Ακολουθεί η διήθηση με πράσινη άμμο. Το μειονέκτημα, όμως, αυτής της τεχνολογίας είναι το υψηλό αρχικό κόστος επένδυσης

που έχει, το οποίο δεν την καθιστά ιδιαίτερα ανταγωνιστική. Επίσης, υπενθυμίζεται ότι η απόδοση της πράσινης άμμου ανέρχεται μόλις στο 80%.

- Η τεχνολογία AsRT/ SSF μπορεί να μην αποτελεί την οικονομικότερη λύση, από άποψη λειτουργικού κόστους, μπορεί, όμως, να φανεί ιδιαίτερα ανταγωνιστική με τις άλλες τεχνολογίες.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα από τα εργαστηριακά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν συνοψίζονται στα εξής:

- Η χαλαζιακή άμμος δεν έχει την ικανότητα από μόνη της να απομακρύνει το αρσενικό από το νερό. Η αξιοπιστία αυτού του αποτελέσματος ελέγχθηκε με στατιστικές μεθόδους (R-square, t-test, χ^2 -test), οι οποίες αποδεικνύουν την ορθότητά του.
- Η χαλαζιακή άμμος, επίσης, δεν έχει την ικανότητα να απομακρύνει τα φωσφορικά ιόντα από το νερό.
- Παρατηρείται διάβρωση των ρινισμάτων του σιδήρου και αύξηση στη συγκέντρωση του σιδήρου στο ενδιάμεσο σημείο (σημείο ανάμεσα στην έξοδο από την AsRT στήλη και στην είσοδο στο SSF φίλτρο(Slox Sand Filtration filter)). Επομένως, κρίνεται αναγκαία η αποσιδήρωση του νερού. Η απομάκρυνση του σιδήρου επιτυγχάνεται στο SSF φίλτρο.
- Η απόδοση της AsRT στήλης στην απομάκρυνση του αρσενικού ήταν άριστη (πλήρης απομάκρυνση), μέχρι τα 500 BV. Η στήλη έπαψε πρακτικά να λειτουργεί μετά τα 1000 BV, καθώς οι πόροι του φίλτρου είχαν φράξει. Μια πιθανή εξήγηση για τη μείωση της παροχής στη στήλη είναι η καθίζηση οξειδίων του σιδήρου/ανθρακικών, καθώς και σωματιδίων που περιέχουν ασβέστιο [32]. Επίσης, μπορεί να έχει ευνοηθεί η ανάπτυξη πράσινης σκουριάς, καθώς και κατακρημνισμάτων ανθρακικού ασβεστίου και σιδήρου [33].
- Το SSF φίλτρο που είχε τοποθετηθεί σε σειρά με την AsRT στήλη, εκτός από την απομάκρυνση του σιδήρου, επιτύγχανε απομάκρυνση και του αρσενικού και των φωσφορικών ιόντων, εξαιτίας του κατακρημνισμένου σιδήρου που υπήρχε στην επιφάνειά του.
- Η AsRT απομάκρυνε τα PO_4^{3-} μέχρι τα 500 BV. Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στην τελική έξοδο από τη μονάδα ήταν πολύ μικρή, καθώς τα PO_4 δεσμεύονται από το σίδηρο του SSF φίλτρου.
- Τα νιτρικά ιόντα μειώνονταν τις πρώτες ημέρες λειτουργίας της μονάδας, αλλά μετά τα 500 BV, παρόλο που εμφάνιζαν μικρότερες συγκεντρώσεις από την είσοδο, παρουσιάστηκε μια αύξηση στη συγκέντρωσή τους. Γενικά, η μείωση των νιτρικών ιόντων ήταν λογική, καθώς τα NO_3^- ανάγονται σε NO_2^- και NH_3 παρουσία Fe^0 .
- Τα αποτελέσματα για τα νιτρώδη και την αμμωνία επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι πραγματοποιείται αναγωγή των νιτρικών ιόντων μέσα στην AsRT στήλη. Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων στην έξοδο του συστήματος αυξάνονταν και ιδιαίτερα μετά τα 500 BV, η αύξηση αυτή ήταν κατακόρυφη. Η αμμωνία αντίθετα, αν και παράγονταν στην έξοδο, αρχίσε να μειώνεται μετά τα 500 BV, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι έχει αρχίσει να μειώνεται η απόδοση της AsRT στήλης.

Στο μέλλον, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν πειράματα, τα οποία θα μελετούσαν την επίδραση και άλλων παραμέτρων στην απόδοση της AsRT τεχνολογίας, όπως το pH, η θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο και η παρουσία άλλων μετάλλων. Τέλος, τα πειράματα καλό θα ήταν να πραγματοποιηθούν και σε ανοξικές συνθήκες, ώστε να αποφευχθεί το πρόωρο φράξιμο των πόρων της στήλης.

Τα συμπεράσματα από την τεχνικοοικονομική ανάλυση της AsRT τεχνολογίας, καθώς και της οικονομικής σύγκρισης με άλλες τεχνολογίες απομάκρυνσης αρσενικού από το πόσιμο νερό, συνοψίζονται στα εξής:

- Τα κόστη των τεχνολογιών είναι ενδεικτικά. Εάν κριθεί απαραίτητη η εγκατάσταση μιας μονάδας απομάκρυνσης του αρσενικού από το πόσιμο νερό σε μια περιοχή, τότε απαιτούνται λεπτομερέστερες αναλύσεις, για την επιλογή της καταλληλότερης τεχνολογίας.
- Το κατασκευαστικό κόστος μιας μονάδας επεξεργασίας νερού με την τεχνολογία AsRT σε σειρά με SSF φίλτρα, ανέρχεται περίπου στα 133.000€, για μια πόλη 6.000 κατοίκων.
- Το ετήσιο κόστος λειτουργίας και συντήρησης για μια μονάδα επεξεργασίας νερού με την τεχνολογία AsRT σε σειρά με SSF φίλτρα, ανέρχεται περίπου στα 40.000€, για μια πόλη 6.000 κατοίκων.
- Εάν υποθέσουμε ότι ο πληθυσμός της πόλης αποτελείται από τετραμελείς οικογένειες (1500 οικογένειες), τότε το ετήσιο κόστος για κάθε οικογένεια θα είναι περίπου 27€ το έτος, ενώ για κάθε ένα άτομο χωριστά θα είναι περίπου 7€ το έτος. Δηλαδή, η τεχνολογία AsRT έχει εξαιρετικά χαμηλό λειτουργικό κόστος και μπορεί να εφαρμοστεί ακόμη και σε μικρής κλίμακας εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού, προστατεύοντας τη δημόσια υγεία, χωρίς ιδιαίτερες οικονομικές απαιτήσεις.
- Από τη συγκριτική ανάλυση προκύπτει ότι το μικρότερο κόστος κατασκευής και εγκατάστασης (αρχικό κεφάλαιο) έχει η τεχνολογία AsRT/ SSF.
- Ως προς το ετήσιο κόστος λειτουργίας και συντήρησης, η τεχνολογία AsRT/ SSF μπορεί να μην αποτελεί την οικονομικότερη λύση μπορεί, όμως, να φανεί ιδιαίτερα ανταγωνιστική με τις άλλες τεχνολογίες.
- Η απόδοση της AsRT/ SSF τεχνολογίας είναι υψηλότερη από εκείνη των άλλων τεχνολογιών. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα επιπλέον κριτήριο για την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου, πέραν του κόστους.
- Τέλος, στην εκτίμηση του κόστους δεν έχουν συμπεριληφθεί τα κόστη για την επεξεργασία και την τελική διάθεση των αποβλήτων των διεργασιών. Αυτά τα κόστη θα μπορούσαν να μεταβάλλουν σημαντικά το συνολικό κόστος των τεχνολογιών. Πάντως, τα χρησιμοποιημένα φίλτρα της AsRT τεχνολογίας δε χρειάζονται επεξεργασία και μπορούν να διατεθούν με ασφάλεια, ακόμη και σε έναν κοινό X.Y.T.A. [13]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-Ι

Πίνακας 1 -Στατιστική Ανάλυση του VSS Model για τις Διεργασίες Μεμβρανών
(συμπεριλαμβανομένων της Μικροδιήθησης & Υπερδιήθησης)-Πηγή [29]

Cost Component	Model Assumption	Cost Factor	Percent of Total Capital	Capital Cost Category
Manufactured Equipment	100%	1.000	56.97%	p
Installation	25%	0.2500	14.24%	c
Sitework and Interface Piping	6%	0.0750	4.27%	c
Standby Power	5%	0.0625	3.56%	c
General Contractor Overhead & Profit	12%	0.1665	9.49%	e
Legal, Fiscal and Administrative Fees	3%	0.0416	2.37%	e
Engineering	10%	0.1596	9.09%	e
Miscellaneous and Contingencies	0%	0.000	0.00%	c
TOTAL		1.7552	100.00%	

p = process, c = construction, e = engineering

Πίνακας 2-Αναλυτική παράθεση του Water Model για τη διεργασία Κροκίδωσης/ Διήθησης-Πηγή [29]

Cost Component	Filter Area (ft ³)						Capital Cost Category
	2	12	20	40	112	150	
Excavation and Sitework	\$3,500	\$3,500	\$4,700	\$5,800	\$7,000	\$9,300	c
Manufactured Equipment	\$31,000	\$44,900	\$53,500	\$111,300	\$176,600	\$190,500	p
Concrete	\$1,000	\$1,000	\$1,500	\$4,500	\$5,700	\$6,800	p
Labor	\$9,900	\$14,700	\$17,500	\$36,400	\$57,800	\$62,400	c
Pipes and Valves	\$4,200	\$8,300	\$10,400	\$20,900	\$29,200	\$41,700	p
Electrical	\$3,200	\$4,500	\$5,300	\$11,100	\$17,600	\$19,000	p
Housing*	\$18,600	\$18,600	\$23,400	\$45,000	\$47,500	\$52,500	c
Subtotal	\$71,400	\$95,500	\$116,300	\$235,000	\$341,400	\$382,200	
Contingencies	\$10,700	\$14,300	\$17,400	\$35,300	\$51,200	\$57,300	e
Total	\$82,100	\$109,800	\$133,700	\$270,300	\$392,600	\$439,500	

*Housing costs are added to the total capital cost after application of the TDP cost approach

(* Το στεγαστικό κόστος προστέθηκε στο συνολικό αρχικό κεφάλαιο μετά την εφαρμογή της TDP προσέγγισης)

Πίνακας 3-Στατιστική Ανάλυση του Water Model σε ποσοστά για τη διεργασία της Κροκίδωσης/ Διήθησης-Πηγή [29]

Cost Component	Filter Area (ft ³)						Average Percent
	2	12	20	40	112	150	
Excavation and Sitework	4.26%	3.19%	3.52%	2.15%	1.78%	2.12%	2.84%
Manufactured Equipment	37.76%	40.89%	40.01%	41.18%	44.98%	43.34%	41.36%
Concrete	1.22%	0.91%	1.12%	1.66%	1.45%	1.55%	1.32%
Labor	12.06%	13.39%	13.09%	13.47%	14.72%	14.20%	13.49%
Pipes and Valves	5.12%	7.56%	7.78%	7.73%	7.44%	9.49%	7.52%
Electrical	3.90%	4.10%	3.96%	4.11%	4.48%	4.32%	4.15%
Housing*	22.66%	16.94%	17.50%	16.65%	12.10%	11.95%	16.30%
Contingencies	13.03%	13.02%	13.01%	13.06%	13.04%	13.04%	13.03%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

*Housing costs are added to the total capital cost after application of the TDP cost approach

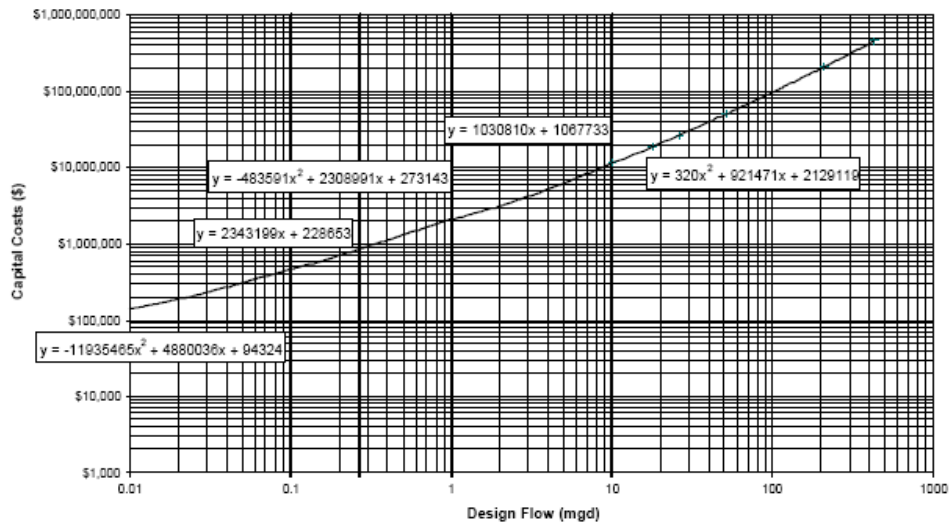
Πίνακας 4-Αναλυτική Παράθεση του W/W Cost Model για τις λίμνες ιζηματοποίησης-Πηγή [29]

Cost Component	Area ($A = \text{ft}^2$) and Length x Width ($LW = \text{ft} \times \text{ft}$)						Capital Cost Category
	A=240 LW = 30x8	A=600 LW=60x10	A=1260 LW=90x14	A=2240 LW=140x16	A=3600 LW=200x18	A=4800 LW=240x20	
Excavation and Sitework	\$1,060	\$2,000	\$3,060	\$4,680	\$6,670	\$8,090	c
Manufactured Equipment	\$8,540	\$12,080	\$24,470	\$32,020	\$53,110	\$63,440	p
Concrete	\$2,970	\$5,490	\$84,430	\$12,820	\$19,190	\$22,070	p
Steel	\$6,400	\$13,110	\$19,440	\$32,620	\$51,250	\$39,680	p
Labor	\$6,220	\$11,260	\$17,320	\$26,390	\$37,570	\$45,300	c
Pipes and Valves	\$6,960	\$7,400	\$9,100	\$12,500	\$16,100	\$21,450	p
Electrical	\$1,510	\$1,760	\$1,860	\$2,020	\$2,110	\$2,400	p
Subtotal	\$33,660	\$53,100	\$83,680	\$123,050	\$190,000	\$232,430	
Contingencies	\$5,050	\$7,970	\$12,550	\$18,460	\$27,750	\$34,860	e
Total	\$38,710	\$61,070	\$96,230	\$141,510	\$212,750	\$267,290	

Πίνακας 5-Στατιστική Ανάλυση του W/W Cost Model σε ποσοστά για τις λίμνες ιζηματοποίησης-Πηγή [29]

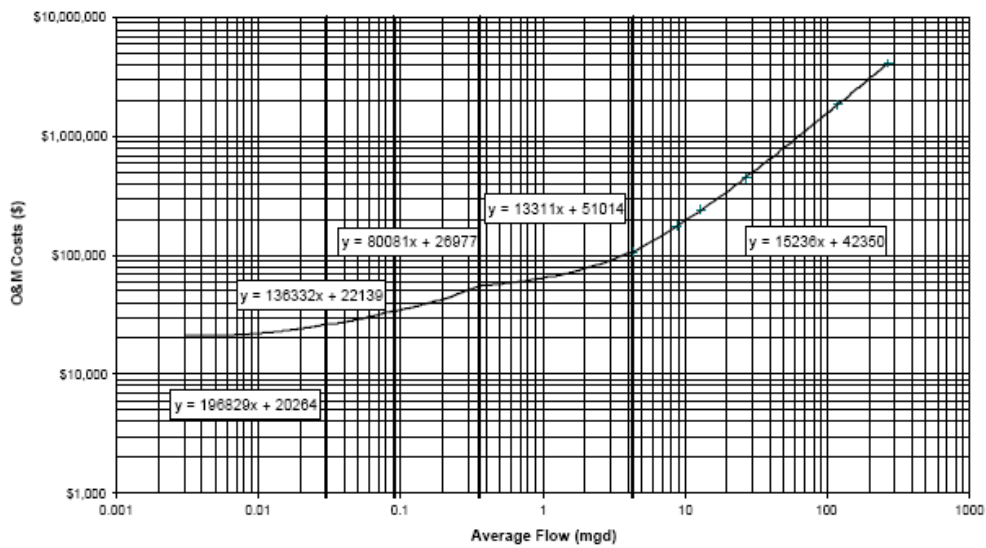
Cost Component	Area ($A = \text{ft}^2$) and Length x Width ($LW = \text{ft} \times \text{ft}$)						Average Percent
	A=240 LW = 30x8	A=600 LW=60x10	A=1260 LW=90x14	A=2240 LW=140x16	A=3600 LW=200x18	A=4800 LW=240x20	
Excavation and Sitework	2.74%	3.27%	3.18%	3.31%	3.14%	3.03%	3.11%
Manufactured Equipment	22.06%	19.78%	25.43%	22.63%	27.96%	23.73%	23.10%
Concrete	7.67%	8.99%	8.76%	9.06%	8.55%	8.26%	8.55%
Steel	16.53%	21.47%	20.20%	23.05%	24.09%	26.07%	21.90%
Labor	16.07%	18.44%	18.00%	18.65%	17.66%	16.95%	17.63%
Pipes and Valves	17.98%	12.12%	9.46%	8.83%	7.57%	8.02%	10.66%
Electrical	3.90%	2.88%	1.93%	1.43%	0.99%	0.90%	2.01%
Contingencies	13.05%	13.05%	13.04%	13.05%	13.04%	13.04%	13.04%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

Διάγραμμα 1- Κροκίδωση/ Μικροδιήθηση
Αρχικό Κεφάλαιο-Πηγή [29]



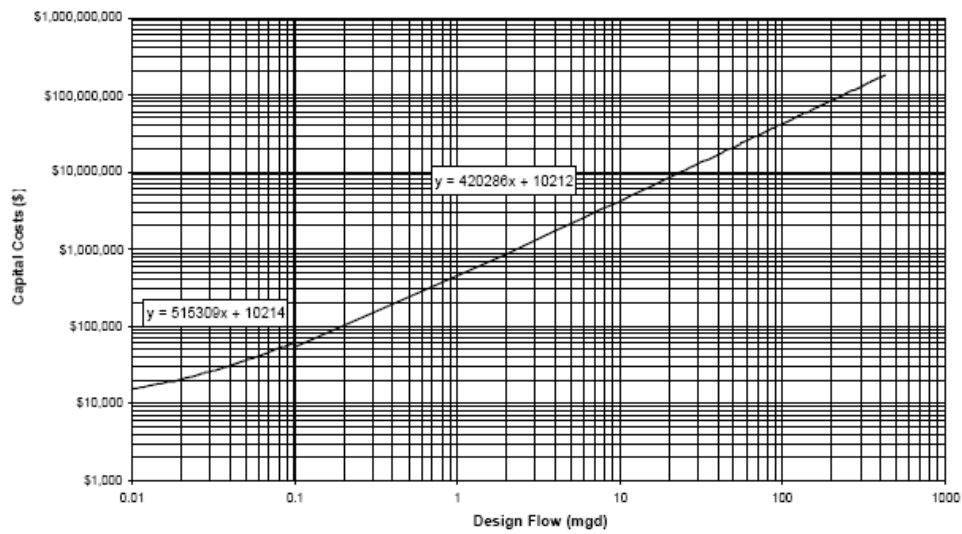
Capital Cost: Αρχικό Κεφάλαιο
Design Flow: Παροχή Σχεδιασμού

Διάγραμμα 2 – Κροκίδωση/ Μικροδιήθηση
Κόστος Λειτουργίας και Συντήρησης-Πηγή [29]

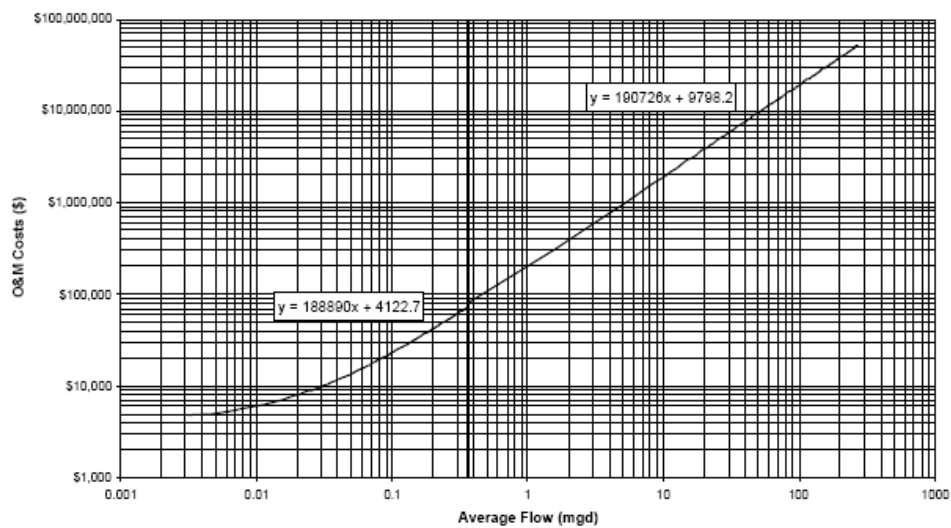


O&M Cost: Κόστος Λειτουργίας και Συντήρησης
Average Flow: Μέση Παροχή

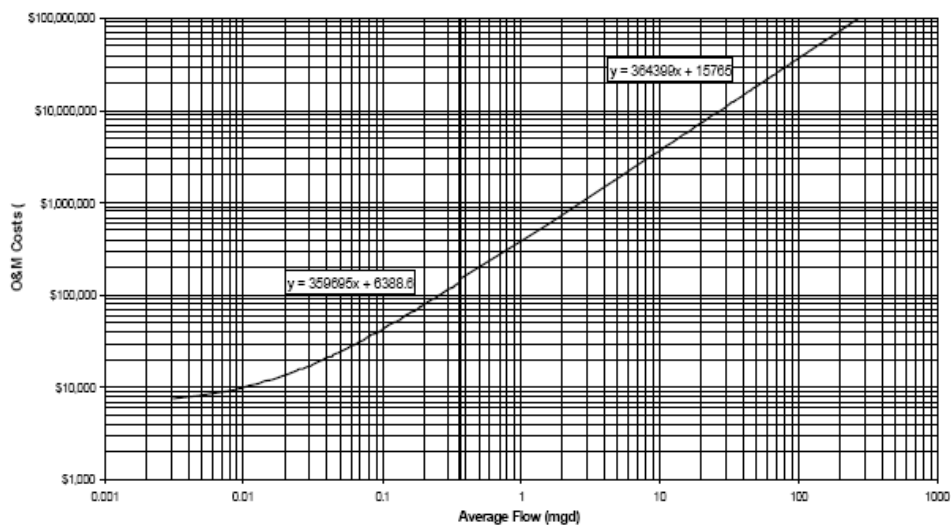
Διάγραμμα 3- Ενεργοποιημένη Αλουμίνα
Αρχικό Κεφάλαιο-Πηγή [29]



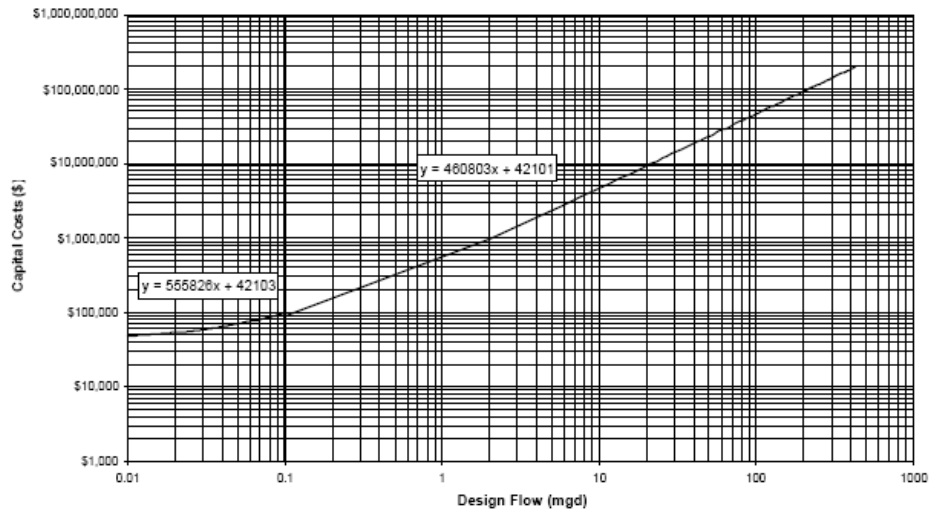
Διάγραμμα 4 – Ενεργοποιημένη Αλουμίνα (pH 7-8)
Κόστος Λειτουργίας και Συντήρησης-Πηγή [29]



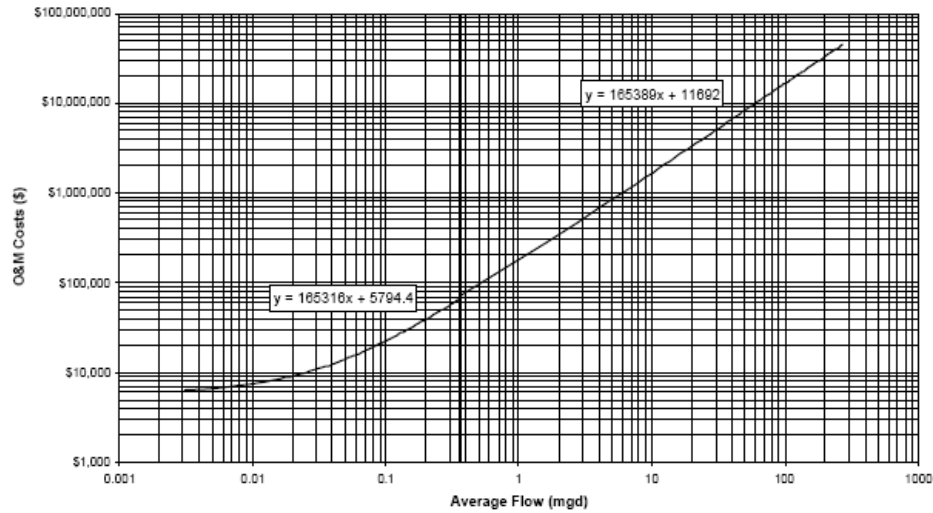
Διάγραμμα 5 – Ενεργοποιημένη Αλουμίνα (pH 8-8,3)
Κόστος Λειτουργίας και Συντήρησης-Πηγή [29]



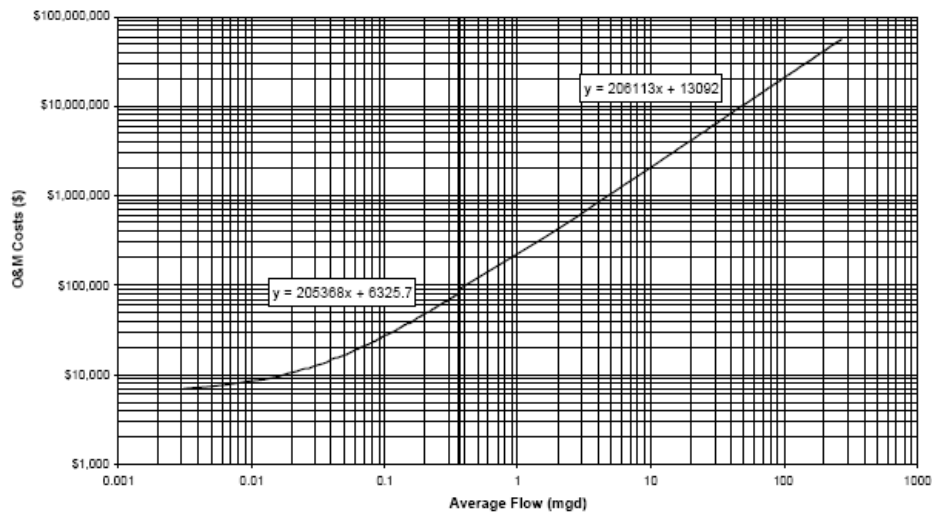
Διάγραμμα 6- Ενεργοποιημένη Αλουμίνα (pH ρυθμισμένο στο 6)
Αρχικό Κεφάλαιο-Πηγή [29]



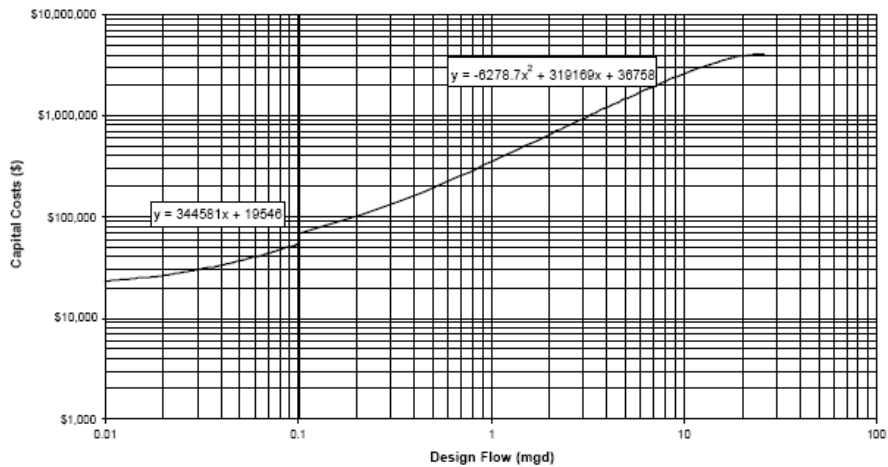
Διάγραμμα 7 – Ενεργοποιημένη Αλουμίνα (pH ρυθμισμένο στο 6, 23.100 BV)
Κόστος Λειτουργίας και Συντήρησης-Πηγή [29]



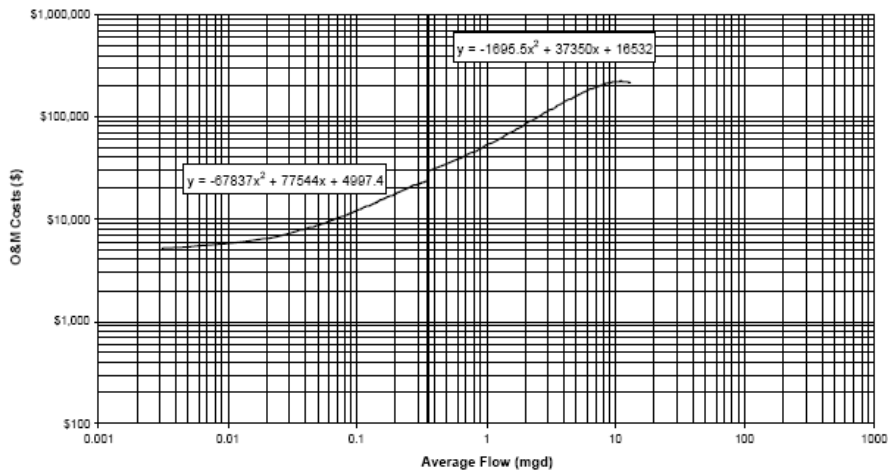
Διάγραμμα 8 – Ενεργοποιημένη Αλουμίνα (pH ρυθμισμένο στο 6, 15.400 BV)
Κόστος Λειτουργίας και Συντήρησης-Πηγή [29]



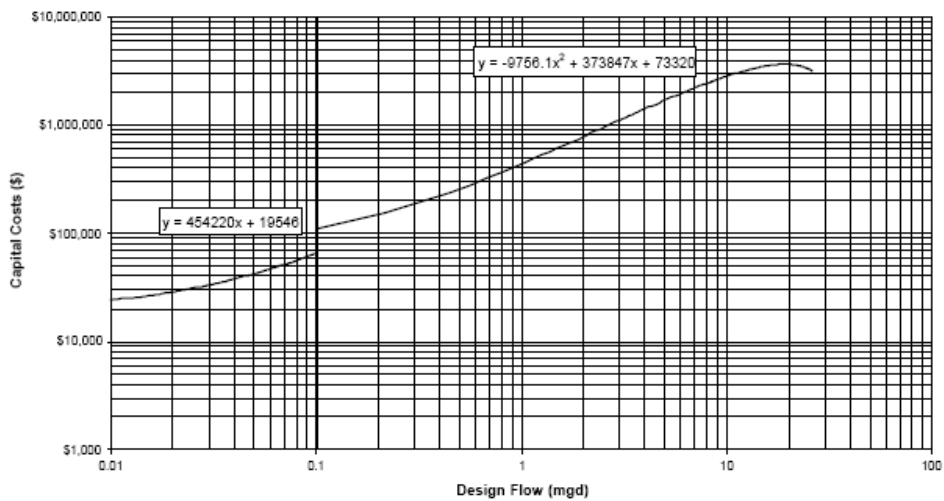
Διάγραμμα 9- Ανταλλαγή Ανιόντων (< 20 mg/L SO₄)
Αρχικό Κεφάλαιο-Πηγή [29]



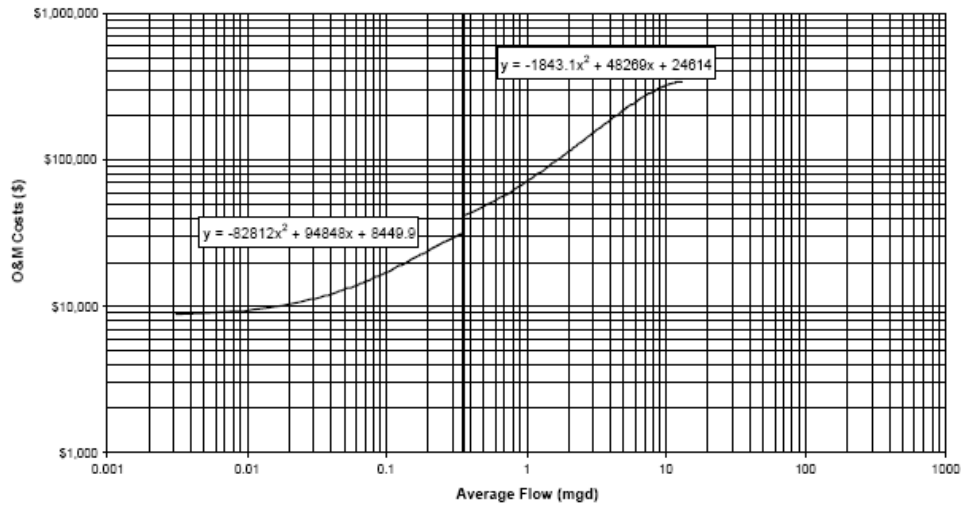
Διάγραμμα 10 – Ανταλλαγή Ανιόντων (< 20 mg/L SO₄)
Κόστος Λειτουργίας και Συντήρησης-Πηγή [29]



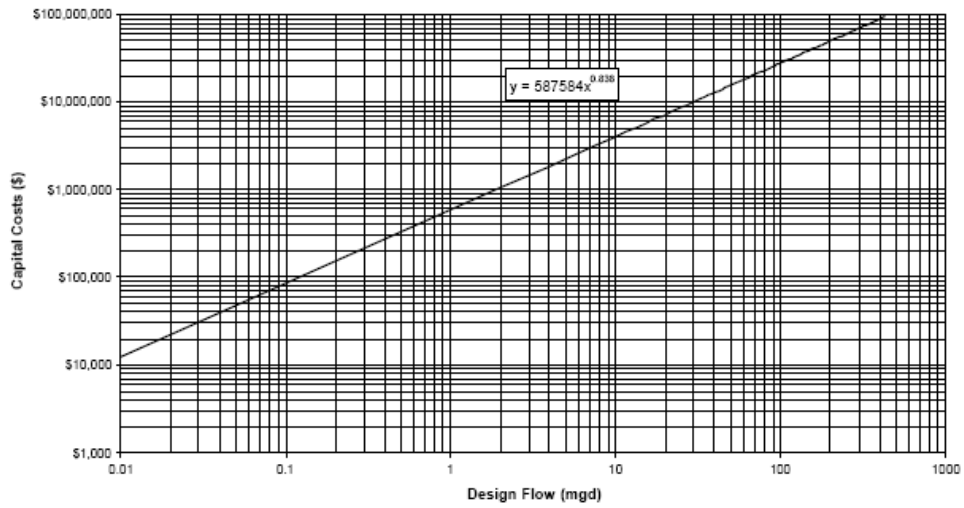
Διάγραμμα 11- Ανταλλαγή Ανιόντων (20-50 mg/L SO₄)
Αρχικό Κεφάλαιο-Πηγή [29]



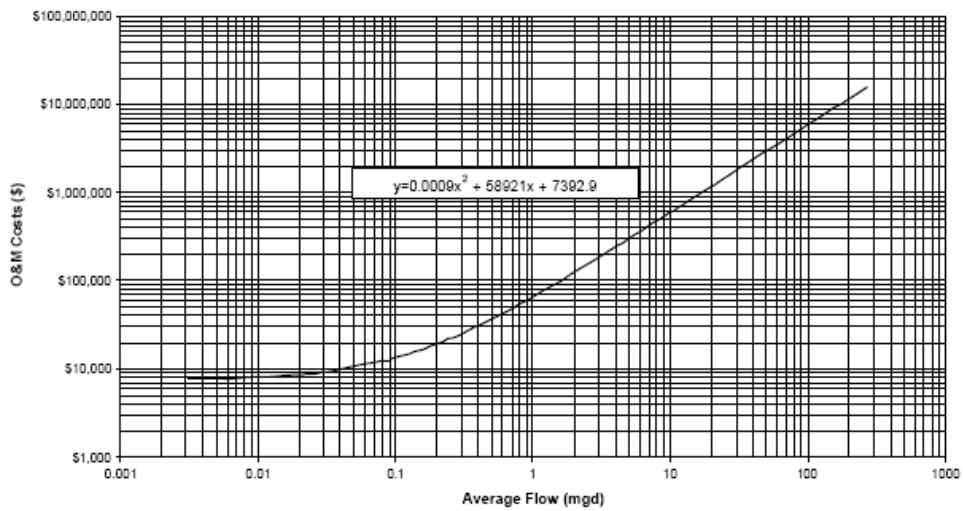
Διάγραμμα 12 – Ανταλλαγή Ανιόντων (20-50 mg/L SO₄)
Κόστος Λειτουργίας και Συντήρησης-Πηγή [29]



Διάγραμμα 13- Διήθηση με Πράσινη Άμμο
Αρχικό Κεφάλαιο-Πηγή [29]



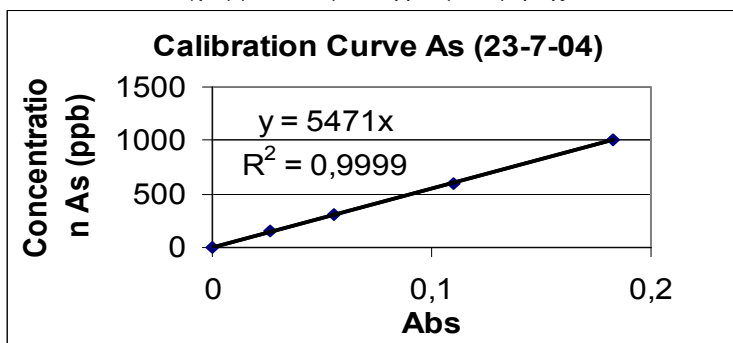
Διάγραμμα 14 – Διήθηση με Πράσινη Άμμο
Κόστος Λειτουργίας και Συντήρησης-Πηγή [29]



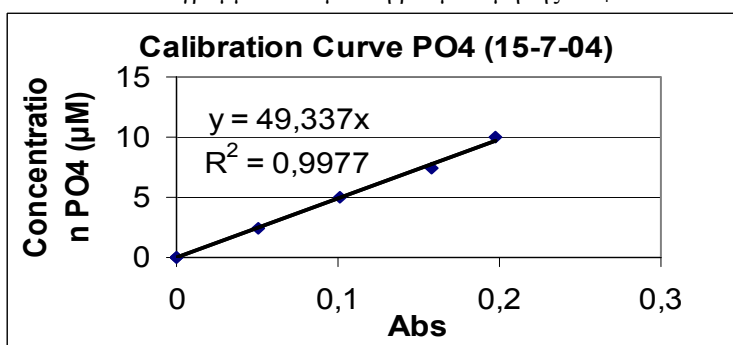
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-II

A. Καμπύλες βαθμονόμησης

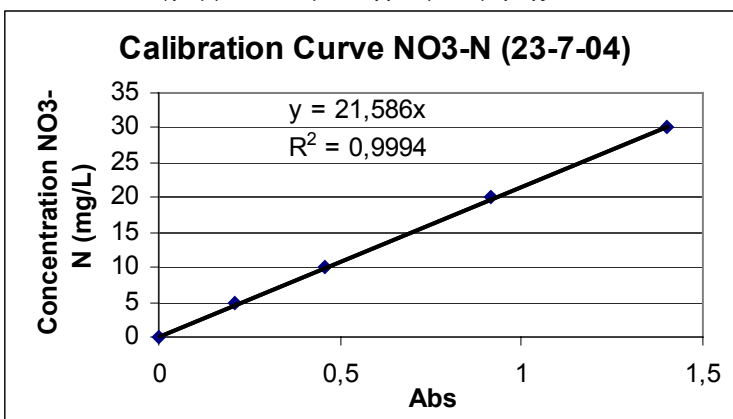
Διάγραμμα 1-Καμπύλη βαθμονόμησης As



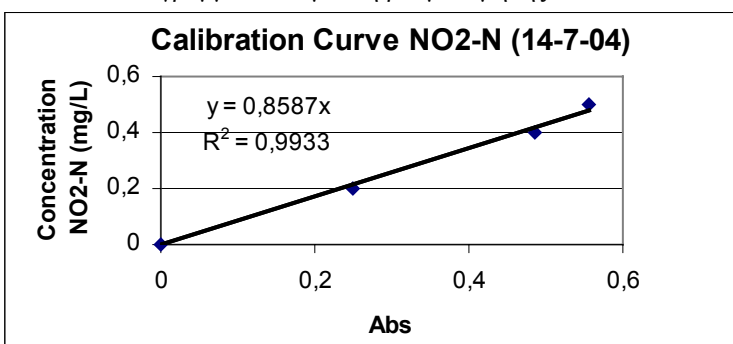
Διάγραμμα 2-Καμπύλη βαθμονόμησης PO₄



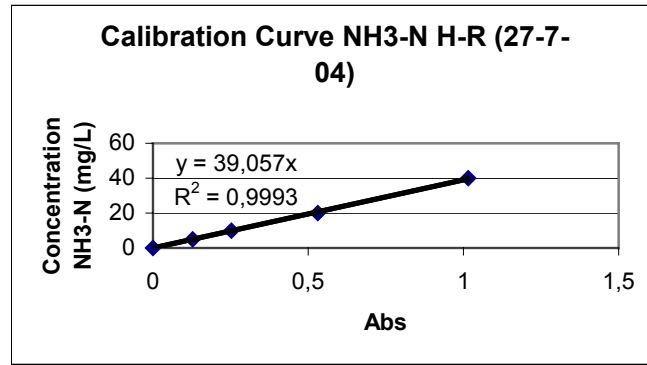
Διάγραμμα 3 -Καμπύλη βαθμονόμησης NO₃-N



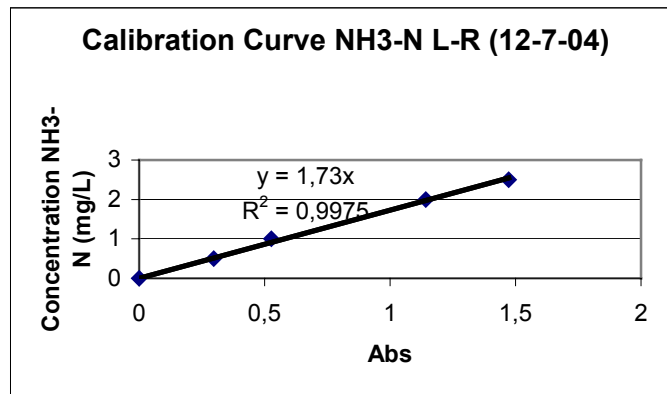
Διάγραμμα 4 -Καμπύλη βαθμονόμησης NO₂-N



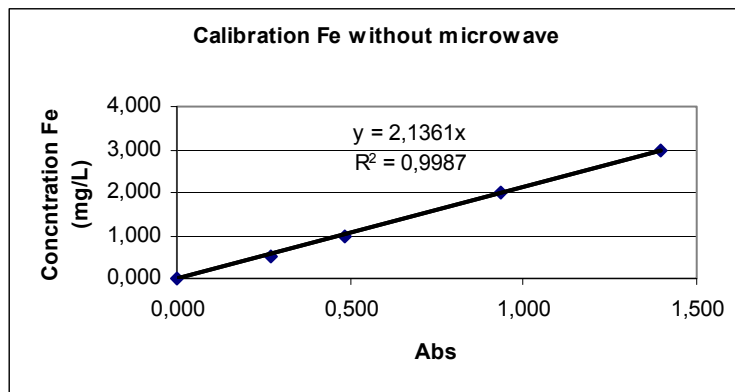
Διάγραμμα 5 -Καμπύλη βαθμονόμησης NH₃-N (HR)



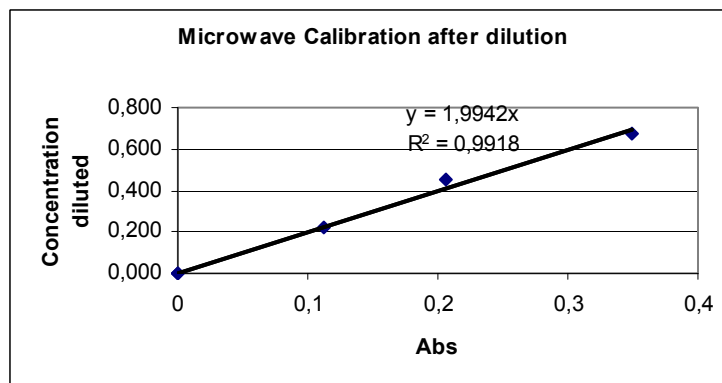
Διάγραμμα 6 -Καμπύλη βαθμονόμησης NH₃-N (LR)



Διάγραμμα 7 -Καμπύλη βαθμονόμησης Fe-total (χωρίς χώνευση)



Διάγραμμα 8 -Καμπύλη βαθμονόμησης Fe-total (με χώνευση & διήθηση)



B. Πείραμα Batch

Πίνακας 1- Αρχικές & τελικές συγκεντρώσεις As στις δυο σειρές πειραμάτων

Αρχική συγκέντρωση As (ppb)	Τελική συγκέντρωση As (ppb)
500	516,2166
500	468,8344
1000	1009,989
1000	1022,458
2000	1975,0896
2000	1955,1392
3000	3024,9794
3000	3027,4732
4000	3985,0924
4000	3927,735
5000	4872,8852
5000	4910,2922

Πίνακας 2- Τελικές συγκεντρώσεις As στις δυο σειρές πειραμάτων

Τελική συγκέντρωση As (ppb)-σειρά A	Τελική συγκέντρωση As (ppb)-σειρά B
516	469
1010	1022
1975	1955
3025	3027
3985	3928
4873	4910

Γ. Πιλοτική μονάδα

Πίνακας 3- Ημερήσιες παροχές & αριθμός BV στην πιλοτική μονάδα

Ημέρες	Q(L/d)	Αριθμός BV
1	6,48	29
2	5,76	56
3	5,76	82
4	5,4	106
5	5,04	129
6	4,5	150
7	3,96	168
8	5,76	194
9	5,76	220
10	5,4	245
11	4,86	267
12	5,94	294
13	6,12	322
14	5,58	347
15	6,12	375
16	5,4	399
17	5,4	424
18	5,4	448
19	5,4	473

20	5,22	497
21	5,04	520
22	4,86	542
23	5,76	568
24	5,58	593
25	5,4	618
26	5,22	641
27	5,04	664
28	5,04	687
29	5,04	710
30	5,04	733
31	5,04	756
32	5,04	779
33	4,86	801
34	5,04	824
35	5,04	847
36	4,5	867
37	4,5	888
38	4,5	908
39	5,04	931
40	5,04	954
41	4,5	974
42	4,5	995
43	4,5	1015
44	4,5	1036
45	4,5	1056
46	4,5	1077
47	3,69	1094
48	3,69	1110
49	2,88	1123
50	2,88	1136
51	2,34	1147
52	2,34	1158
53	1,8	1166

Πίνακας 4- pH εισόδου, ενδιάμεσου σημείου & εξόδου

Ημέρες	BV	pH - inlet	pH - mid	pH - outlet
2	29	7,1	8,28	8,53
3	56	7,08	8,51	8,85
4	82	7,3	8,57	8,87
5	106	7,38	8,58	8,88
7	150	7,59	8,62	8,88
8	168	7,45	8,22	8,45
9	194	7,34	8,13	8,53
11	245	7,07	8,07	8,54
13	294	7,13	7,72	8,31
15	347	6,86	7,60	8,16
18	424	7,05	7,54	8,08

20	473	7,15	7,65	8,09
22	520	7,08	7,60	8,16
25	593	7,24	7,62	7,99
27	641	7,13	7,58	8
29	687	7,21	7,34	7,94
32	756	7,12	7,70	7,98
34	801	7,08	7,56	7,96
39	908	7,05	7,58	7,75
46	1056	7,2	7,79	7,81
53	1158	6,97	7,80	7,58

Πίνακας 5- Fe εισόδου, ενδιάμεσου σημείου & εξόδου

Ημέρες	BV	Fe inlet (mg/L)	Fe mid (mg/L)	Fe outlet (mg/L)
4	82		6,611	
5	106	0,124	6,603	0,048
9	194		0	
13	294	0,318	5,096	0,037
15	347		2,588	
20	473	0,158	4,050	0,035
25	593		2,118	
27	641	0	7,977	0,022
32	756	0,015	4,432	0,022
34	801		5,672	
39	908	0,119	11,327	BDL
46	1056	0	1,471	0
53	1158	0,036	1,321	0,0192

Πίνακας 5- As εισόδου, ενδιάμεσου σημείου & εξόδου

Ημέρες	BV	As – inlet (ppb)	As – mid (ppb)	As – outlet (ppb)
2	29	1022	0	0
3	56	1084	0	0
4	82	1084	0	0
5	106	1014	0	0
6	129	1064	0	0
7	150	1039	0	0
8	168	1099	0	0
9	194	1095	0	0
11	245	1106	0	0
13	294	1016	0	0
15	347	1115	0	0
18	424	1087	0	0
20	473	1111	0	0
22	520	1211	91	BDL *
25	593	1189	143	33
27	641	1002	69	0
29	687	1045	82	35

32	756	1072	219	0
34	801	1094	189	0
39	908	1225	290	0
46	1056	1087	181	12
53	1158	1103	212	0

*BDL: τιμή κάτω από το όριο ανίχνευσης

Πίνακας 6- PO₄ εισόδου, ενδιάμεσου σημείου & εξόδου

Ημέρες	BV	PO ₄ – inlet (μM)	PO ₄ – mid (μM)	PO ₄ – outlet (μM)
2	29	5,62	0	0
3	56	5,17	0	0
4	82	4,87	0	0
5	106	4,83	0,15	0,59
6	129	4,34	0,62	0,47
7	150	4,78	0,20	BDL
8	168	4,04	0,34	0,10
9	194	4,31	BDL	BDL
11	245	3,82	0,24	0
13	294	4,45	0,17	0
15	347	3,68	0,28	0
18	424	4,62	0,24	0
20	473	4,10	0	0
22	520	4,02	0	0
25	593	4,86	0,37	0
27	641	4,24	0,44	0,10
29	687	4,94	0,57	0
32	756	4,41	1,39	0
34	801	4,65	1,24	0
39	908	6,00	2,25	0
46	1056	4,30	0,68	0
53	1158	3,75	0,96	0

Πίνακας 7- NO₃ εισόδου & εξόδου

Ημέρες	BV	NO3-N inlet (mg/L)	NO3-N outlet (mg/L)	NO3-N inlet (mM)	NO3-N outlet (mM)
12	267	17,48	13,53	1,250	0,967
14	322	15,71	13,04	1,122	0,931
16	375	15,92	13,36	1,137	0,954
19	448	16,80	12,97	1,200	0,927
21	497	15,74	12,48	1,124	0,891
25	593	16,12	13,02	1,152	0,930
27	641	16,48	14,13	1,177	1,009
32	756	16,46	15,21	1,176	1,086
34	801	16,30	13,75	1,164	0,982
39	908	16,18	14,41	1,156	1,029
46	1056	16,12	15,32	1,152	1,094
53	1158	16,47	15,38	1,176	1,098

Πίνακας 8- NO₂ εισόδου & εξόδου

Ημέρες	BV	NO ₂ -N inlet (μg/L)	NO ₂ -N outlet (μg/L)	NO ₂ -N inlet (μM)	NO ₂ -N outlet (μM)
7	150	BDL	318	BDL	22,69
12	267	12	241	0,86	17,24
14	322	BDL	137	BDL	9,75
16	375	BDL	392	BDL	28,00
19	448	17	432	1,20	30,88
21	497	10	336	0,70	24,01
25	593	BDL	435	BDL	31,10
27	641	BDL	548	BDL	39,13
32	756	13	1169	0,92	83,48
34	801	BDL	1475	BDL	105,37
39	908	13	2257	0,95	161,19
46	1056	15	165	1,07	11,81
53	1158	54	678	3,83	48,39

Πίνακας 9- NH₃ εισόδου & εξόδου

Ημέρες	BV	NH ₃ -N inlet (μg/L)	NH ₃ -N outlet (μg/L)	NH ₃ -N inlet (μM)	NH ₃ -N outlet (μM)
12	267	BDL	3789	BDL	270,61
14	322	273	2773	19,53	198,07
16	375	234	2617	16,74	186,92
19	448	BDL	3007	BDL	214,81
21	497	117	3339	8,37	238,53
25	593	BDL	2443	BDL	174,48
27	641	11	2273	0,80	162,37
32	756	50	1842	3,58	131,60
34	801	BDL	1538	BDL	109,86
39	908	BDL	815	BDL	58,20
46	1056	3	246	0,25	17,55
53	1158	66	270	4,70	19,28

Παρατήρηση: Οι αναλύσεις της NH₃-N έως και την 21^η ημέρα έγιναν με τη μέθοδο της Ammonia H-R, ενώ από την 25^η ημέρα και μετά έγιναν με την Ammonia L-R.

Βιβλιογραφία-Αναφορές

1. Alaerts G.J, Khouri N., Kabir B. (2001) United Nations Synthesis Report Arsenic in Drinking Water-Chapter 8: ‘Strategies to mitigate arsenic contamination of water supply’.
2. Smedley P. L. and Kinniburgh D. G., (2002). ‘A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters’, Applied Geochemistry, Vol. 17, p.517-568.
3. EPA - Arsenic Occurrence in Public Drinking Water Supplies Washington, D.C. 20460 EPA-815-R-00-023 December 2000
4. Webster J. and Nordstrom K. Chapter 4 ‘Geothermal Arsenic’ in ‘Arsenic in Groundwater-Geochemistry and Occurrence.’ Edited by Welch A. and Stollenwerk K. –Kluwer Academic Publishers.
5. Οικονομόπουλος Α. (2001). ‘Ρύπανση και έλεγχος ρύπανσης νερών’. Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης.
6. Smedley P. L. and Kinniburgh D. G. United Nations Synthesis Report Arsenic in Drinking Water-Chapter 1: ‘Source and behaviour of arsenic in natural waters’.
7. Meladiotis I., Veranis N., and Nikolaidis N., (2002). ‘ Arsenic contamination in Central Macedonia, Northern Greece: Extent of the problem and potential solutions’. Conference on the Protection and Restoration of the Environment VI, 1-5 July, Skiathos Island, Greece.
8. Tyrovola K., Nikolaidis N. and Veranis N. (2004) ‘Arsenic removal from groundwater using zero-valent iron: Pilot application in geothermal regions’. Protection and Restoration of the Environment-Mykonos, Greece.
9. Abernathy Ch. and Morgan A. (2001). United Nations Synthesis Report Arsenic in Drinking Water-Chapter 3: ‘Exposure and Health Effects’.
10. Rasmussen L. and Andersen K. J. (2001). United Nations Synthesis Report Arsenic in Drinking Water-Chapter 2: ‘Environmental Health and Human Exposure Assessment’.
11. Yamamura S. (2001). United Nations Synthesis Report Arsenic in Drinking Water-Chapter 5: ‘Drinking Water Guidelines and Standards’.
12. United States Patent-Nikolaidis et al. (2000). ‘Immobilization of Inorganic Arsenic Species Using Iron’. Patent number: 6,132,623.

13. Nikolaidis N. P., Dobbs G. M. and Lackovic J. A., (2002). 'Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies'. Water Research, Vol. 37, p. 1417-1425.
14. Lackovic J. A., Nikolaidis N. P. and Dobbs G. M. (2000). 'Inorganic arsenic removal by zero-valent iron. Environmental Engineering Science, Vol. 17 (1), p. 29-39
15. Su Ch. and Puls R. (2001). 'Arsenate and arsenite removal by zero-valent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in-situ groundwater remediation'. Environmental Science & Technology, Vol.35, p. 1487-1492.
16. Farrell J., Wang J., O' Day P. and Conklin M. (2001). 'Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zero-valent iron media'. Environmental Science and Technology, Vol. 35 (10), p. 2026-2032.
17. Vlassopoulos D. et al. (2002). 'An elemental iron reactor for arsenic removal from groundwater'. 3th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 20-23 May, Monterey California.
18. Nikolaidis N., (2002). 'Treatment of arsenic contaminated groundwater using iron fillings: field experiments'. Conference on the Protection and Restoration of the Environment VI, 1-5 July, Skiathos Island, Greece.
19. www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/2edvol1c.pdf
20. www.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/en/s12.pdf
21. EPA-Small System Compliance Technology List for the Surface Water Treatment Rule.
22. Johnston R., Heijnen H. and Wurzel P. (2001). United Nations Synthesis Report Arsenic in Drinking Water-Chapter 6: 'Safe Water Technology'.
23. National Drinking Water Clearinghouse-Tech Brief: 'Slow Sand Filtration'.
24. Χριστούλας Δ., Χατζημπίρος Κ. και Ανδρεαδάκης Α., (1995). 'Μαθήματα Οικολογίας'. Δ' έκδοση-Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
25. Choe S., Chang Y., Hwang K., Khim J., (2000). 'Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron.' Pergamon-Chemosphere, Vol. 41, p.1307-1311
26. Χατζημπίρος Κ., (2001). 'Οικολογία: οικοσυστήματα και προστασία του περιβάλλοντος'. Εκδόσεις Συμμετρία.
27. Πολυράκης Γ., (2002). 'Περιβαλλοντική Γεωργία'. Πανεπιστημιακές παραδόσεις, ΑΠΘ.

28. EPA-Proven Alternatives for Aboveground Treatment of Arsenic in Groundwater EPA-542-S-02-002 October 2002
29. EPA-Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water EPA 815-R-00-028 December 2000
30. EPA-Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water EPA-542-R-02-004 September 2002
31. Γιδάρκος Ε. (2003). 'Τεχνολογίες Εξυγίανσης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων'. Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης.
32. Westerhoff P., James J., (2003). 'Nitrate removal in zero-valent iron packed columns'. Pergamon-Water Research, Vol. 37, Issue 8, p. 1818-1830.
33. Phillips D., Gu B., Watson D., Roh Y., Liang L. and Lee S. (2000). 'Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics.' Environmental Science and Technology Vol.34, p.4169-4176.
34. Βαμβακερίδου-Λυρούδια Α., (2001). 'Σχεδιασμός και Μαθηματική Προσομοίωση Δικτύων Ύδρευσης'. Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, ΕΜΠ.