



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ As(III) ΑΠΟ ΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ
ΝΕΡΑ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ AsRT

ΤΣΟΛΑΚΗ ΕΦΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘ.:Κ. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΓΚΕΚΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ
ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2003

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Νικολαΐδη Νικόλαο για τη άριστη και πολύτιμη συνεργασία του και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου για την παραχώριση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά το κάθε μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής τον κ.Ευάγγελο Γιδαράκο και τον κ. Βασίλειο Γκέκα για την διάθεση του πολύτιμου χρόνου τους στην διόρθωση της διπλωματικής μου εργασίας. Ιδιαίτερα ευχαριστήρια στον κ. Βασίλειο Γκέκα ευχαριστώ για την παραχώρηση του εργαστηρίου του στην Γαλλική σχολή για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μου.

Θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω την διδακτορικό του τμήματος μας Τυροβολά Κωνσταντίνά για την πολύτιμη και συνεχή καθοδήγηση της σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλη ανησυχία για την επίδραση του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Το αρσενικό είναι ένα τοξικό μεταλλοειδές στοιχείο που προκαλεί καρκίνο.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα αναφερθεί στην τεχνολογία απομάκρυνσης του αρσενικού που βασίζεται στα ρινίσματα σιδήρου, τεχνολογία AsRT.

Έχοντας γνώση για την σωστή και αποτελεσματική εφαρμογής της, σκοπός της είναι η μελέτη της επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων στην απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου στην απομάκρυνση του As(III). Πραγματοποιούνται τρία σετ πειραμάτων, που περιλαμβάνουν:

- κινητικά πειράματα τύπου batch για την εύρεση της κινητικής καμπύλης απομάκρυνσης του As(III) και του χρόνου ισορροπίας
- την επίδραση των PO_4^{3-} στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT
- την επίδραση των ανιόντων του αζώτου (NO_3^- , NO_2^- και NH_3) στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT και την μελέτη για την παραγωγή παραπροϊόντων.

ΠΙΝΑΚΕΣ

	Σελίδα
<i>Πίνακας 2.1.1</i> Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Αρσενικού.....	6
<i>Πίνακας 2.1.2</i> Κυριότερες Οργανικές και Ανόργανες ενώσεις του As.....	8
<i>Πίνακας 2.1.3.1</i> Συγκεντρώσεις αρσενικού στα υπόγεια νερά σε παγκόσμια κλίμακα.....	17
<i>Πίνακας 2.2.2.2</i> Συνοπτικά αποτελέσματα της πρότυπης μονάδας.....	28
<i>Πίνακας 2.2.3.1.1</i> Μέση ποιότητα νερού κατά την πρώτη μέρα λειτουργίας της μονάδας.....	35
<i>Πίνακας 2.2.3.1.2</i> Μέση ποιότητα νερού κατά την είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής μονάδας.....	37
<i>Πίνακας 2.2.4.1</i> Ποιότητα του νερού εισροής.....	42
<i>Πίνακας 2.4.1</i> Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογιών απομάκρυνσης του αρσενικού.....	65
<i>Πίνακας 3.1.1:</i> Ποσότητες αλάτων για νερό Τρίγλιας.....	67
<i>Πίνακας 3.1.2:</i> Σύγκριση ρινισμάτων σιδήρου.....	69
<i>Πίνακας 3.2.2.1</i> Πείραμα φωσφορικών.....	72
<i>Πίνακας 3.2.3.1</i> Πείραμα νιτρικών.....	73
<i>Πίνακας 4.1.1:</i> Πίνακας Αποτελεσμάτων Κινητικής Καμπύλης Batch.....	76
<i>Πίνακας 4.1.2:</i> Συγκέντρωση αρχική – τελική PO ₄	79
<i>Πίνακας 4.1.3.1:</i> Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για 2 gr ρινισμάτων σιδήρου.....	80
<i>Πίνακας 4.1.3.2:</i> Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για 6 gr ρινισμάτων σιδήρου.....	80

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

<i>Διάγραμμα 2.1. 1</i> Διάγραμμα Eh – pH για τα είδη του υδάτινου As σε σύστημα As-O ₂ -H ₂ O στους 25° C και σε ολική πίεση 1 bar.....	11
<i>Διάγραμμα 2.1.2</i> Σχέση ειδών αρσενικών με pH.....	13
<i>Διάγραμμα 2.1.3</i> Σχέση ειδών αρσενικού με pH.....	13
<i>Διάγραμμα 2.2.3.1.1</i> Συγκέντρωση αρσενικού στην είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής.....	38
<i>Διάγραμμα 2.2.3.2.1</i> Συγκέντρωση του αρσενικού, σιδήρου και φωσφόρου στην είσοδο και έξοδο της μονάδας, του σιδήρου και του φωσφόρου από την πιλοτική εφαρμογή του AsRT.....	40
<i>Διάγραμμα 2.2.4.1</i> Χρονική σειρά της εισροής και της εκροής του αρσενικού, του σιδήρου και του φωσφόρου της μονάδας A του AsRT (φρεάτιο 4146).....	44
<i>Διάγραμμα 2.2.4.2</i> Παρουσιάζεται μια σύγκριση των συνθηκών του υπόγειου νερού σε περιοχές όπως το Μπαγκλαντές, οι ΗΠΑ και η Ελλάδα	45
<i>Διάγραμμα 4.1. 1:</i> Κινητική καμπύλη – Χρόνος ισορροπίας.....	77
<i>Διάγραμμα 4.1. 2:</i> Εκθετική μείωση του αρσενικού με το χρόνο – Καμπύλη break-through.....	77
<i>Διάγραμμα 4.1. 3:</i> Αρχική – Τελική Συγκέντρωση για 2 gr. ρινισμάτων σιδήρου....	82
<i>Διάγραμμα 4.1. 4:</i> Αρχική – Τελική Συγκέντρωση για 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου....	82
<i>Διάγραμμα 4.1. 5:</i> Ποσοστά απομάκρυνσης για 2 gr. ρινισμάτων σιδήρου.....	83
<i>Διάγραμμα 4.1. 6:</i> Ποσοστά απομάκρυνσης για 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου.....	83
<i>Διάγραμμα 4.1. 7:</i> Συσχέτιση συγκεντρώσεων νιτρικών και αμμωνίας.....	85

Διάγραμμα 4.1. 8: Σύγκριση αρχικών γνωστών συγκεντρώσεων NO ₃ -N με συνολικές τελικές συγκεντρώσεις.....	86
---	----

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 2.1.1 Βιογαιοχημικός κύκλος του αρσενικού στη φύση.....	9
Σχήμα 2.3.1.1: Κύκλος Αζώτου στο Χερσαίο Περιβάλλον.....	51
Σχήμα 2.3.1.2: Κύκλος Αζώτου στο Υδατικό Περιβάλλον	51
Σχήμα 2.3.2.1: Κύκλος Φωσφόρου στο Χερσαίο Περιβάλλον.....	54
Σχήμα 2.4.1: Σύστημα Καθίζησης-Κροκίδωσης	57
Σχήμα 2.4.2: Σύστημα Προσρόφησης.....	58
Σχήμα 2.4.3: Σύστημα Ιονανταλλαγής.....	61
Σχήμα 2.4.4: Σύστημα Διήθησης με μεμβράνες.....	63

ΕΙΚΟΝΕΣ - ΧΑΡΤΕΣ

Εικόνα 1. 1 Επιπτώσεις του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία κατοίκων του Bangladesh.....	2
Εικόνα 1. 2 Επιπτώσεις του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία κατοίκων του Bangladesh.....	3
Εικόνα 2.2.3.1.1 Πιλοτική μονάδα AsRT στην Τρίγλια, Χαλκιδικής.....	35
Χάρτης 2.1.4.1 Περιοχές με μολυσμένους με αρσενικό υδροφορείς.....	18
Χάρτης 2.2.1 Περιοχές με μολυσμένους με αρσενικό υδροφορείς με βάση το όριο των 10 µg/l στις USA.....	23
Χάρτης 2.2.3.1 Υπόγεια νερά της Τρίγλιας με υψηλό περιεχόμενο αρσενικού και βορίου λόγω των γεωθερμικών πεδίων.....	32
Χάρτης 2.2.4.1 Περιοχή που είναι μολυσμένη με αρσενικό.....	41

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
1. Εισαγωγή.....	1

Μέρος Ι

2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	6
2.1 Χημεία του Αρσενικού.....	6
[2.1.1] Αρσενικό(As).....	6
[2.1.2] Οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του αρσενικού.....	10
[2.1.3] Επιπτώσεις στην υγεία.....	14
2.2 Τεχνολογία AsRT.....	19
[2.2.1] Πιλοτική μονάδα στο Maine.....	23
[2.2.2] Πιλοτική μονάδα στο New Jersey.....	26
[2.2.3] Πρόβλημα με το αρσενικό στον ελλαδικό χώρο.....	29
[2.2.3.1] Πιλοτική μονάδα στην Τριγλία Χαλκιδικής.....	34
[2.2.3.2] Πιλοτική μονάδα στη Χαλάστρα.....	39
[2.2.4] Πιλοτική μονάδα στο Bangladesh.....	41
2.3 Κύκλοι Θρεπτικών Συστατικών.....	47
[2.3.1] Κύκλος Αζώτου.....	47
[2.3.2] Κύκλος Φωσφόρου.....	53
[2.3.3] Διαφορές κύκλων αζώτου και φωσφόρου.....	54
2.4 Άλλες Τεχνολογίες Απομάκρυνσης Αρσενικού.....	56
[2.4.1] Κροκίδωση-Καθίζηση.....	56
[2.4.2] Προσρόφηση.....	58
[2.4.3] Ιονανταλλαγή.....	60
[2.4.4] Διήθηση με μεμβράνες.....	62

Μέρος II

3. Μεθοδολογία – Πειράματα Batch.....	67
3.1 Υλικά.....	67
3.2 Εκτέλεση Πειραμάτων.....	71
[3.2.1] Κινητικά Πειράματα τύπου Batch – Εύρεση χρόνου ισορροπίας.....	71
[3.2.2] Πειράματα μελέτης της επίδρασης των φωσφορικών ιόντων.....	71
[3.2.3] Πειράματα για την μελέτη της απομάκρυνσης ανιόντων του αζώτου.....	72
3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι.....	74
4. Αποτελέσματα πειραμάτων.....	76
[4.1] Αποτελέσματα Κινητικών Πειραμάτων τύπου Batch.....	76
[4.2] Κινητικά Πειράματα για φωσφορικά και νιτρικά.....	78
5. Συμπεράσματα.....	87

Μέρος III

6.Βιβλιογραφία.....	90
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	95
[Νομοθεσία Θρεπτικών Συστατικών].....	95
[Υπολογισμός κλασμάτων μονοτροπικών οξέων].....	97
[Spectrophotometric Determination of Inorganic Arsenic by the Mo-blue Method].....	98
[Μέθοδοι προσδιορισμού νιτροϊόντων από την Hach].....	102

1.Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλη ανησυχία για την επίδραση του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Το αρσενικό είναι ένα τοξικό μεταλλοειδές στοιχείο που προκαλεί καρκίνο (ATSDR - 1998). Η τοξική δράση του αρσενικού στον άνθρωπο εξαρτάται από την συγκέντρωση του καθώς και την διάρκεια της έκθεσης του ανθρώπου στο αρσενικό. Το όριο που ορίζει η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO) είναι τα 10 ppb. Συγκεντρώσεις As πάνω από το όριο αυτό, έχουν αναφερθεί σε ύδατα σε όλον τον κόσμο. Πιο συγκεκριμένα, σε περιοχές όπως το Bangladesh (Dhar *et al.* – 1997), το West Bengal (Das *et al.* – 1995), την Αργεντινή (Borgono J. *et al.* – 1977), την Taiwan (Chen *et al.* – 1994), το Μεξικό (Del Raso *et al.* -1990), τις ΗΠΑ (Welch *et al.* –1988), την Ουγγαρία (Νικολαΐδης και Τυροβολά - 2002) και την Ελλάδα (Meladiotis *et al.* –2002, Νικολαΐδης και Τυροβολά - 2002) στην περιοχή της Τριγλίας του Ν.Χαλκιδικής κ.ά. Η ύπαρξη μεγάλων συγκεντρώσεων As δεν είναι φαινόμενο μόνο των υποανάπτυκτων περιοχών αλλά και των αναπτυγμένων καθώς δεν οφείλεται μόνο σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, έχει και φυσικές αιτίες προέλευσης.

Έχουν βρεθεί 4 γενικές κατηγορίες περιοχών τοξικών σε αρσενικό. Αυτές περιλαμβάνουν:

- Ιζηματογενείς αποθέσεις – Αυτές οι αποθέσεις βρίσκονται στα δέλτα των ποταμών φυσικής προέλευσης (Veranis *et al.*-2001)
- Ηφαιστειογενή πεδία , γεωθερμικά πεδία και νεοτεκτονικές περιοχές με ενεργά ρήγματα (Veranis *et al.*-2001)
- Περιοχές που είναι κοντά σε λιμνιαίες ή θαλάσσιες αποθέσεις
- Βιομηχανικά απόβλητα και εξόρυξη μεταλλευμάτων

Το αρσενικό στη φύση συναντάται επίσης σε ορυκτά όπως στον αρσеноπυρίτη. Τα είδη του ανόργανου αρσενικού που υπάρχουν στα ρυπασμένα ύδατα είναι το αρσενικό As(V) και το αρσενικό As(III). Επίσης είναι οι ενώσεις: του σουλφιδίου του αρσενικού (HAsS₂), το στοιχειακό αρσενικό και το αέριο της

αρσίνης (AsH_3). Το αρσενικόδες As(III) είναι το πιο διαλυτό, το πιο ευμετάβλητο και το πιο τοξικό από τα παραπάνω είδη (Remedial Options for Metals Contaminated Sites).

Καθ' όλη τη διάρκεια των χρόνων το αρσενικό έχει χρησιμοποιηθεί στην ιατρική, τις βιομηχανίες καλλυντικών και τη γεωργία (Jerome O.Nriagu).

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι:

- η καύση του κάρβουνου και πετρελαίου,
- η χρήση γεωργικών φαρμάκων,
- η κατεργασία θειούχων ορυκτών
- τα λατομεία και τα χυτήρια κ.ά.

Η πιο σημαντική δραστηριότητα είναι η γεωργία καθώς χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες ως ζιζανιοκτόνο. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί ως εντομοκτόνο και ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται ως δηλητήριο τρωκτικών (Jerome O.Nriagu).

Υπάρχει επιτακτική ανάγκη να βρεθούν τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος του αρσενικού καθώς είναι πλέον παγκόσμια διαδεδομένο και δημιουργεί μη αντιστρεπτά προβλήματα υγείας όπως δερματίτιδες, συσσώρευση σε ζωτικά όργανα ακόμα και καρκίνο (EPA 06/2002). Στις *Εικόνες 1.1* και *1.2* παρουσιάζονται οι επιπτώσεις του αρσενικού σε κατοίκους του Bangladesh.



Εικόνα 1. 2 (Επιπτώσεις του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία κατοίκων του Bangladesh, Νικολαΐδης - 2001)



Εικόνα 1. 3 Επιπτώσεις του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία κατοίκων του Bangladesh, Νικολαΐδης - 2001)

Επιστήμονες και ερευνητές σε όλο τον κόσμο έχουν ασχοληθεί με το πρόβλημα του αρσενικού και προσπαθούν να βρουν λύσεις για την αντιμετώπισή του. Έτσι πλήθος τεχνολογιών έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του αρσενικού από τα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα. Οι πιο γνωστές τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού από το πόσιμο νερό περιλαμβάνουν τις εξής διεργασίες:

- Κροκίδωση-Καθίζηση (EPA 06/2002),
- Προσρόφηση σε ενεργοποιημένη αλουμίνα ή ενεργοποιημένο άνθρακα, σε οξείδια του σιδήρου, ή ζεόλιθους σιδήρου,
- Ιονανταλλαγή (EPA 06/2002),
- Διήθηση με μεμβράνες (EPA 06/2002) και
- Ρινίσματα Σιδήρου (Nikolaidis *et al.* – 2002).

Οι μέθοδοι αυτές είναι εν' μέρη αποτελεσματικές μόνο για την απομάκρυνση του As(V). Για τον λόγο αυτό απαιτείται να οξειδωθεί το As(III) σε As(V) και μετά να απομακρυνθεί. Εντατική έρευνα έδειξε ότι για την απομάκρυνση των μετάλλων κατάλληλη είναι η τεχνολογία που βασίζεται στον στοιχειακό σίδηρο. Σε υδάτινο περιβάλλον ο στοιχειακός σίδηρος μπορεί να οξειδωθεί σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες παρέχοντας ηλεκτρόνια για την αναγωγή και άλλων χημικά αναγωγικών

ευαίσθητων ειδών όπως είναι το αρσενικό. Έτσι με τη βοήθεια του στοιχειακού σιδήρου μπορούμε να απομακρύνουμε μεταλλικά στοιχεία από το νερό.

Ο Δρ. Νικόλαος Π. Νικολαΐδης στο Πανεπιστήμιο του Connecticut ανέπτυξε μια ικανή και προσιτή τεχνολογία επεξεργασίας για την απομάκρυνση του αρσενικού. Η διαδικασία ονομάζεται AsRT (Arsenic Remediation Technology)–Τεχνολογία Επανόρθωσης Αποκατάστασης του Αρσενικού και περιλαμβάνει το φιλτράρισμα του ανόργανου αρσενικού μέσω μιας στήλης άμμου και ρινισμάτων σιδήρου στην οποία τα είδη του διαλυμένου αρσενικού απομακρύνονται από το διάλυμα. Ο στοιχειακός σίδηρος απομακρύνει το αρσενικό σχηματίζοντας ένα αδιάλυτο είδος που εναποτίθεται στο πλέγμα των ρινισμάτων σιδήρου και της άμμου.

Η τεχνολογία AsRT έχει εφαρμοστεί σε διάφορες περιοχές ανά τον κόσμο που αντιμετωπίζουν πρόβλημα με το αρσενικό στο πόσιμο νερό. Πιλοτικές μονάδες μικρής και μεγάλης κλίμακας έχουν τοποθετηθεί σε περιοχές όπως το Bangladesh (Dhar *et al.* – 1997), το Maine (Nikolaidis *et al.* – 2002) και την Τρίγλια της Χαλκιδικής (Νικολαΐδης και Τυροβολά – 2002). Τα αποτελέσματα της εφαρμογής ήταν ικανοποιητικά καθώς το αρσενικό απομακρύνονταν από το νερό σε ποσοστό 94%, κάτι το οποίο καθιστά την τεχνολογία που βασίζεται στα ρινίσματα σιδήρου ιδιαίτερα ελπιδοφόρα για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

Πολλές από τις περιοχές που καλείται να εφαρμοστεί για την απομάκρυνση του αρσενικού η τεχνολογία AsRT είναι αγροτικές. Συνήθως σε αυτές τις περιοχές υπάρχει νιτρορύπανση και υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών που υπερβαίνουν τα επιτρεπόμενα όρια, λόγω των λιπασμάτων. Η ύπαρξη αρχικά των νιτρικών αποτελεί πραγματικό πρόβλημα στις υδάτινες μάζες καθώς δημιουργούν νιτρορύπανση. Τα φωσφορικά, βασιζόμενοι στην διεθνή βιβλιογραφία μειώνουν την αποδοτικότητα των τεχνολογιών απομάκρυνσης του αρσενικού.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα αναφερθεί εκτενέστερα στην τεχνολογία απομάκρυνσης του αρσενικού που βασίζεται στα ρινίσματα σιδήρου,

τεχνολογία AsRT και στόχο έχει να εξετάσει την επίδραση των ανιόντων του P και N στην απομάκρυνση του As(III) από τα ρινίσματα σιδήρου.

Συγκεκριμένα θα μελετηθούν:

- κινητικά πειράματα τύπου batch για την εύρεση της κινητικής καμπύλης απομάκρυνσης του As(III) και του χρόνου ισορροπίας
- η επίδραση των PO_4^{3-} στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT
- η επίδραση των ανιόντων του αζώτου (NO_3^- , NO_2^- και NH_3) στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT και η παραγωγή τυχόν παραπροϊόντων.

2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Χημεία του Αρσενικού

[2.1.1] Αρσενικό (As)

Το αρσενικό είναι ημιμεταλλικό κρυσταλλικό ψαθυρό στερεό χρώματος ασημογκρι (Budavari *et al.*, 1989). Εμφανίζεται στην ομάδα 15 του περιοδικού πίνακα στην πρώτη μεγάλη περίοδο, με μια υποστοιβάδα πριν την κύρια στοιβάδα σθένους. Είναι ευρέως γνωστό για την τοξικότητα του. Υπάρχει στη φύση και ελεύθερο και ενωμένο σε άλλα ορυκτά (Yan Chu, 1994). Συνήθως συνοδεύει τα θειούχα ορυκτά του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου. Στον Πίνακα 2.1.1 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αρσενικού.

Πίνακας 2.1.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Αρσενικού

Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Αρσενικού	
Αριθμός CAS	7740-38-2
Ατομικός αριθμός	33
Ατομικό βάρος	74,92
Σημείο τήξεως σε 28 atm	817° C
Σημείο βρασμού	613° C
Κρίσιμη θερμοκρασία	1400° C
Θερμότητα εξατμίσεως	11,2 kcal/g-atom
Κρίσιμη πίεση	22,3 MPa
Πυκνότητα στους 14° C	5,727 g/cm ³
Πιο σταθερό 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)

[Πηγή]: Budavari *et al.*, (1989)

Ανόργανο και οργανικό αρσενικό

Το οργανικό αρσενικό υπάρχει κυρίως στα επιφανειακά νερά (Irgolic, 1994; Clifford and Zhang, 1994). Στα εδάφη και τα φυσικά υπόγεια ύδατα κυριαρχεί το ανόργανο αρσενικό το οποίο βρίσκεται στη μορφή του αρσενικόδους As (III) (βαθμός οξείδωσης = +3) που σχηματίζει με υδρόλυση H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} και AsO_3^{3-} (V) ή του αρσενικού As (V) (βαθμός οξείδωσης = +5) που σχηματίζει H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} και AsO_4^{3-} (V) (Cullen and Reimer, 1989). Η τοξικότητα του είναι ευρέως γνωστή και για τις δύο παραπάνω οξειδωτικές του βαθμίδες

Επίσης εμφανίζεται και με τις ενώσεις: του σουλφιδίου του αρσενικού (HAsS_2), του στοιχειακού αρσενικού και του αέριου της αρσίνης (AsH_3). Το είδος τελικά που θα κυριαρχήσει εξαρτάται από το pH και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Όσον αφορά τα δύο κύρια είδη: Το As(III) επικρατεί σε αναγωγικές συνθήκες ενώ το As(V) σε οξειδωτικές (ATSDR, 1998; Clifford and Zhang, 1994). Το As(III) έχει ανιονική συμπεριφορά σε υδάτινα περιβάλλον και έτσι σχηματίζει αδιάλυτα αρσενικά μέταλλα. Το αρσενικόδους είναι πιο κινητικό και πιο τοξικό από το As(V) και έτσι επικρατεί σε πολλούς υπόγειους υδροφορείς με αποτέλεσμα για την απομάκρυνση του να απαιτείται μετατροπή του As(III) σε As(V) (Cullen *et al.* –1994). Στον Πίνακα 2.1.2 παρουσιάζονται οι κυριότερες χημικές ενώσεις του αρσενικού που συναντούνται στο νερό και στα τρόφιμα.

Πίνακας 2.1.2 Κυριότερες Οργανικές και Ανόργανες ενώσεις του As

Ονοματολογία	Συντομογραφία	Χημικός Τύπος
Αρσελινικό οξύ	--	$C_6H_8AsNO_3$
Αρσενικόδες οξύ	As(III)	H_3AsO_3
Αρσενικό οξύ	As(V)	H_3AsO_4
Μονομεθυλοαρσονικό οξύ	MMAA	$CH_3AsO(OH)$
Μεθυλοαρσενώδους οξύ	MMAA(III)	$CH_3As(OH)_2[CH_3AsO]$
Διμεθυλοαρσενικόδες οξύ	DMAA	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Διμεθυλοαρσενικό οξύ	DMAA(III)	$(CH_3)_2AsOH [((CH_3)_2As)_2O]$
Roxarsone	--	$C_6H_6AsNO_6$
Τριμεθυλοαρσίνη	TMA	$(CH_3)_3As$
Οξειδίο της Τριμεθυλοαρσίνης	TMAO	$(CH_3)_3AsO$
Ιόν tetramathlarsonium	Me_4As^+	$(CH_3)_4As^+$
Arsenocholine	AsC	$(CH_3)_3As^+ CH_2CH_2OH$
Αρσενοβουτάνιο	AsB	$(CH_3)_3As^+ CH_2COO$

[Πηγή]: National Research Council (NRC). 1999

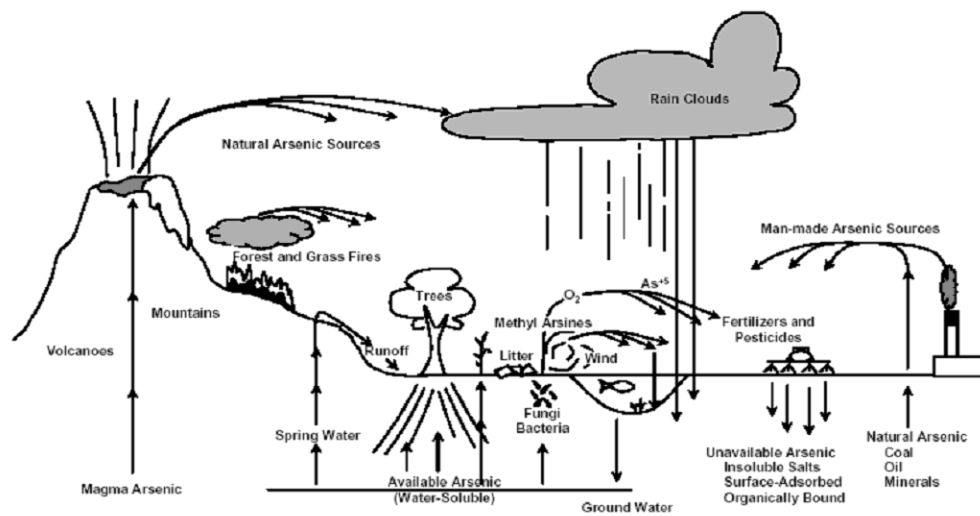
Η διακύμανση του pH στα φυσικά νερά δείχνει ότι τα κύρια είδη του αρσενικόδες είναι ουδέτερα ($H_3AsO_3^0$; $pK_{a,1} = 9.20$) και τα κύρια είδη του αρσενικού είναι αρνητικά φορτισμένα ανιόντα ($H_2AsO_4^-$ και $HAsO_4^{2-}$; $pK_{a,1} = 2.91$ και $pK_{a,2} = 6.94$). Και το αρσενικό και το αρσενικόδες, υπόκεινται σε ενδιάμεσες χημικές και/ ή μικροβιακές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και μεθυλίωσης στα εδάφη και στα φυσικά ύδατα.

Το αρσενικό προέρχεται από τη φύση και από ανθρωπογενείς

δραστηριότητες.

Φυσική προέλευση

Στο Σχήμα 2.1.1 παρουσιάζεται ο βιογαιοχημικός κύκλος του αρσενικού στη φύση.



Σχήμα 2.1.1 Βιογαιοχημικός κύκλος του αρσενικού στη φύση

[Πηγή]: EPA –Distribution (2000)

Υπάρχει στη φύση και ελεύθερο και ενωμένο σε άλλα ορυκτά όπως του αρσеноπυριτίου, επίσης εμφανίζεται στον άνθρακα και στα προϊόντα της καύσης του (ATSDR, 1998).

Συνήθως συνοδεύει τα θειούχα ορυκτά του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου. Απαντάται σε τοξικές συγκεντρώσεις σε διάφορα είδη περιβαλλοντικών περιοχών που περιλαμβάνουν ιζηματογενείς αποθέσεις – αποθέσεις δηλαδή που βρίσκονται στα δέλτα των ποταμών, ηφαιστειοστειογενή πεδία, γεωθερμικά πεδία και νεοτεκτονικές περιοχές με ενεργά ρήγματα καθώς και περιοχές που είναι κοντά σε λιμναίες ή θαλάσσιες αποθέσεις (NAS, 1977).

Οι μεγαλύτερες φυσικές συγκεντρώσεις εμφανίζονται κοντά σε ορυχεία απόθεσης πυριτικών ορυκτών. Η πιο καταστροφική ύπαρξη είναι αυτή στο Bangladesh και στο West Bengal, όπου το αρσενικό προέρχεται από φυσικές αποθέσεις στο δέλτα του ποταμού Ganges. Έτσι, έχει δημιουργήσει περιβαλλοντικό

πρόβλημα αφού έχουν μολυνθεί τα περισσότερα πηγάδια άντλησης πόσιμου νερού με αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό του πληθυσμού να εκτίθεται σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Ανθρωπογενής προέλευση

Καθ' όλη τη διάρκεια των χρόνων το αρσενικό έχει χρησιμοποιηθεί στην ιατρική, τις βιομηχανίες καλλυντικών και τη γεωργία. Οι γεωργικές χημικές ενώσεις του αρσενικού είναι ανόργανες και οργανικές και απορροφούνται από το έδαφος ή μεταφέρονται στους ποταμούς, τις λίμνες και τις θάλασσες με τη βοήθεια της βροχής. Έχει χρησιμοποιηθεί ως εντομοκτόνο και ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται ως δηλητήριο τρωκτικών και ζιζανιοκτόνο. Το αρσενικό χρησιμοποιείται κυρίως για γεωργικά χημικά (80%), στην παραγωγή ύαλου και κεραμικών (10%) και το υπόλοιπο 10% για διάφορες χημικές ενώσεις. Οι μολυσμένες με αρσενικό περιοχές περιλαμβάνουν επίσης, λατομεία και χυτήρια (Azcue and Nriagu, 1994).

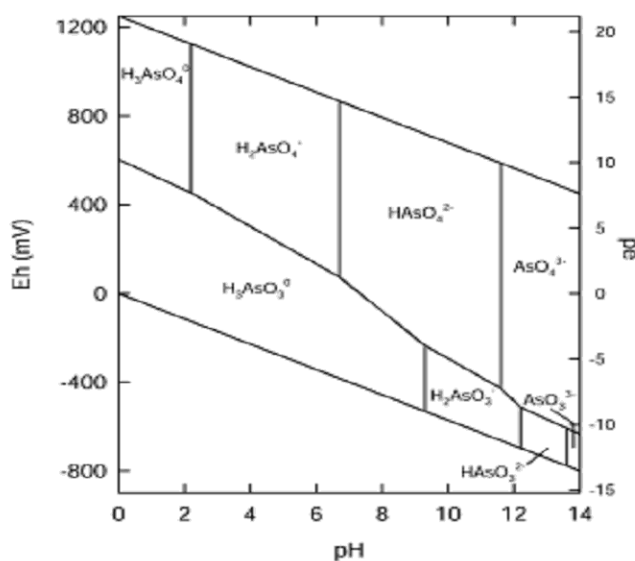
Οι κυριότερες όμως ανθρωπογενείς πηγές είναι η καύση του κάρβουνου και πετρελαίου, η χρήση γεωργικών φαρμάκων, η κατεργασία θειούχων ορυκτών κ.ά.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μόλυνση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων οφείλεται τόσο σε φυσικά όσο και σε ανθρωπογενή αίτια.

[2.1.2] Οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του αρσενικού

Το μεταλλοειδές αρσενικό είναι στοιχείο που λόγω της οξειδωτικής του συμπεριφοράς και των σχετικά πολύπλοκων διεργασιών προσρόφησης απασχολεί τους επιστήμονες που ασχολούνται με τη μοντελοποίηση της χημικής συμπεριφοράς του. Βρίσκεται κυρίως ως ανιόν στα φυσικά νερά, στο έδαφος και στα ιζήματα. (Schnoor, 1996)

Το αρσενικό (arsenate) HAsO_4^{2-} , είναι το επικρατέστερο ανιόν στα επιφανειακά νερά σε αερόβιες συνθήκες και το αρσενικόδες (arsenite) H_3AsO_3 ή H_2AsO_3^- είναι το επικρατέστερο ανιόν στα υπόγεια νερά όπως προκύπτει άλλωστε και από το Διάγραμμα 2.1. 1 Το αρσενικό έχει σθένος +5 (As(V)), ενώ το αρσενικόδες έχει σθένος +3 (As(III)). Το αρσενικόδες (η ανηγμένη μορφή) είναι σημαντικά πιο κινητική και πιο τοξική από το αρσενικό. Επομένως είναι πολύ σημαντικό να υπάρχει η ικανότητα διαφοροποίησης των ειδών του αρσενικού, αλλά η κατάσταση χημικής ισορροπίας επέρχεται ύστερα από πολύ χρόνο. Άρα είναι απαραίτητος ο συνδυασμός μοντέλου χημικής ισορροπίας και των ισοζυγίων μάζας που προκύπτουν από την κινητική των αντιδράσεων.



Διάγραμμα 2.1. 1 Διάγραμμα Eh – pH για τα είδη του υδάτινου As σε σύστημα As-O₂-H₂O στους 25° C και σε ολική πίεση 1 bar.

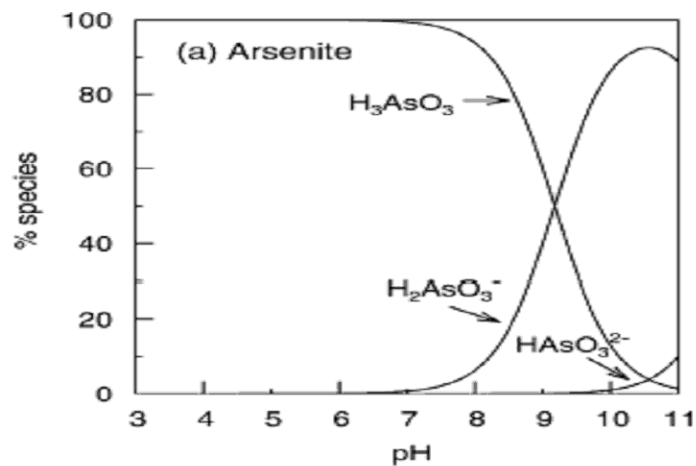
[Πηγή]: M. Williams (2001)

Το αρσενικό προσροφάται στα οξείδια και στα υπεροξείδια του σιδήρου, ειδικά σε συνθήκες χαμηλού pH, όπου τα ένυδρα οξείδια έχουν θετικό φορτίο επιφάνειας.

Σε υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού, έχει επίσης παρατηρηθεί η κατακρήμνιση του FeAsO_4 ταυτόχρονα με αυτή του $\text{Fe}(\text{OH})_3$, παρόλο που το FeAsO_4 είναι αρκετά διαλυτό στις περισσότερες συνθήκες ($\text{pK}_{\text{SO}} = 20,2$ στους 25°C). Η οξείδωση του αρσενικών σε αρσενικό από το διαλυμένο οξυγόνο, γίνεται αργά σε ουδέτερο pH, αλλά μπορεί να καταλυθεί από ένα οξύ ή βάση. Αν το αρσενικό προσροφηθεί σε κόκκους ορυκτού MnO_2 , οξειδώνεται γρήγορα και το τετρασθενές μαγγάνιο $\text{Mn}(\text{IV})$ ανάγεται σε δισθενές $\text{Mn}(\text{II})$. Πιθανή είναι επίσης και η ετερογενής οξείδωση του αρσενικών στα ένυδρα οξείδια του τρισθενούς σιδήρου, καθώς και η φωτοαναγωγή του αρσενικού σε αρσενικών στην ευτροφική ζώνη, παρουσία αλγών. Το αρσενικό σε μερικές βιολογικές αντιδράσεις συμπεριφέρεται όπως το φωσφορικό, δηλαδή ως θρεπτικό συστατικό.

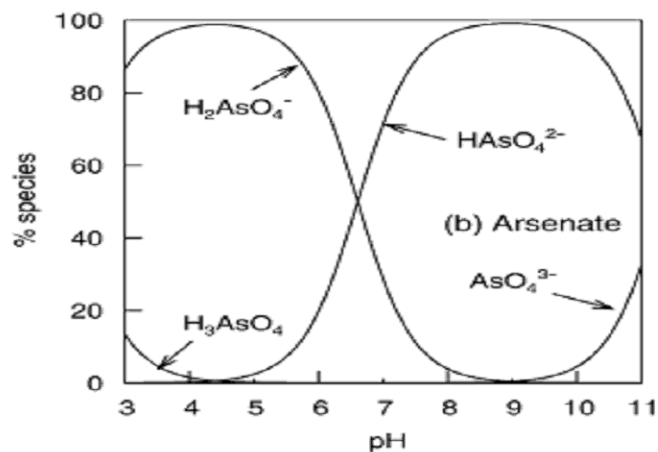
Σε εξαιρετικά αναγωγικές συνθήκες με παρουσία θείου, είναι πιθανόν να σχηματιστεί αρσίνη (arsine), AsH_3 , με το αρσενικό να έχει σθένος -3 . Η αρσίνη είναι πολύ τοξική για την υδρόβια χλωρίδα και πανίδα, αλλά πολύ σπάνια προσδιορίζεται στα φυσικά νερά. Αυτό που παρατηρείται συνήθως κάτω από αναγωγικές συνθήκες είναι ο σχηματισμός πολυθειούχων ιζημάτων, όπως AsS_3 ή AsS_2^- . Συνηθισμένη πηγή ρύπανσης από αρσενικό είναι οι όξινες αποστραγγίσεις ορυχείων, από την οξείδωση ορυκτών όπως ο αρσеноπυρίτης FeAsS , όπου τα βακτήρια παρεμβάλλονται στην οξείδωση του αρσενικού και του θείου.

Στα Διαγράμματα 2.1.2 και 2.1.3 απεικονίζονται οι σχέσεις των ειδών που προκύπτουν από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις σε σχέση με το pH



Διάγραμμα 2.1.2 Σχέση ειδών αρσενικόδους με pH

[Πηγή]: Smedley *et al.* (2002)



Διάγραμμα 2.1. 3 Σχέση ειδών αρσενικού με pH

[Πηγή]: Smedley *et al.* (2002)

Οι Braman and Foreback (1973) ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν εκτεταμένη μεθυλίωση του αρσενικού στα φυσικά νερά και στα ιζήματα. Η διεργασία πραγματοποιείται από βακτήρια. Το μεθυλ-αρσενικό οξύ, το διμεθ-αρσενικό οξύ και το τριμεθυλ-αρσενικό οξύ είναι οι ενώσεις για τις οποίες έχει αναφερθεί ο σχηματισμός τους.

Αυτά τα οργανικά παράγωγα του αρσενικού είναι λιγότερο τοξικά από το αρσενικόδες στους υδρόβιους οργανισμούς, αλλά μπορούν να βιοσυσσωρεύονται. Σε κάθε μοντέλο προσομοίωσης θα πρέπει να συμπεριλαμβάνονται όλες τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Η εξίσωση (1) αντιπροσωπεύει τους κινητικούς όρους του μοντέλου όπου η μεταφορά της μάζας θα ήταν απαραίτητη να προστεθεί

$$\frac{d[HAsO_4^{2-}]}{dt} = -k_r [HAsO_4^{2-}] - k_s [HAsO_4^{2-}]_{ads} - k_m [HAsO_4^{2-}] [Bacteria] + k_o [H_3AsO_3]$$

Αναγωγή
Ιζηματοποίηση

↓
↓

Εξίσωση(1)

↑
↑

Μεθυλίωση
Οξείδωση του Αρσενικόδες

Οι εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας λύνονται αριθμητικά και οι αντιδράσεις οξέων – βάσεων, προσρόφησης και συμπλοκοποίησης μπορούν να λυθούν μέσω ενός υπομοντέλου χημικής ισορροπίας. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μορφών πρέπει να ενημερώνονται περιοδικά.

[2.1.3] Επιπτώσεις στην υγεία

Το αρσενικό είναι ιδιαίτερα τοξικό μεταλλοειδές. Κατατάσσεται στην Ομάδα Α σύμφωνα με τον οργανισμό U.S. EPA που μπορεί να προκαλέσει τερατογένεση. Η λήψη του από τον άνθρωπο μπορεί να επιδράσει στην γαστροεντερική οδό, στο καρδιαγγειακό και στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής, της βρώσης και της δερματικής απορρόφησης. Η χρόνια έκθεση του ανθρώπου σε ανόργανες ενώσεις του αρσενικού αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα. Επίσης, η λήψη τροφής που περιέχει ενώσεις αρσενικού σχετίζεται άμεσα με την εμφάνιση μιας μορφής καρκίνου του δέρματος (nonmelanoma skin cancer), καθώς και καρκίνου του ήπατος και του

πνεύμονα. Η τοξική συμπεριφορά του αρσενικού οφείλεται στο γεγονός ότι αντιδρά με πολλά ένζυμα παρεμποδίζοντας έτσι την κατάλυση βασικών μεταβολικών

αντιδράσεων όπως συμβαίνει και σε άλλα βαρέα μέταλλα όπως στον Hg, το Cd και τον Pb. Το αρσενικό είναι δηλητήριο των κυττάρων γιατί εμποδίζει την οξειδωτική τους ικανότητα. Το U.S. Environmental Protection αναθεώρησε πρόσφατα το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο μόλυνσης (MCL) για το αρσενικό στην κατανάλωση από 50 $\mu\text{g/L}$ σε 10 $\mu\text{g/L}$, το οποίο είναι και το όριο για την WHO.

Το MCL των 50 $\mu\text{g/L}$ ήταν το όριο μέχρι το 1942. Η ανεξάρτητη αναθεώρηση των στοιχείων τοξικότητας από το Εθνικό Ερευνητικό Συμβούλιο (NRC) λαμβάνοντας υπόψιν τον κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία από την έκθεση αρσενικού κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η χρόνια κατάποση του ανόργανου αρσενικού προκαλεί κύστη, πνευμονία, και καρκίνου του δέρματος, (Borgono et al, 1977).

Έτσι τον Ιανουάριο του 2001 ο οργανισμός U.S. EPA, λαμβάνοντας υπόψιν την τοξικότητα του, προχώρησε σε μείωση του μέγιστου επιπέδου ρύπανσης (MCL) από τα 50 $\mu\text{g/l}$ σε 10 $\mu\text{g/l}$ ως το έτος 2006. Το ίδιο όριο συνιστά και η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO). Συγκεντρώσεις όμως μεγαλύτερες έχουν αναφερθεί σε παροχές υδάτων σε ολόκληρο το κόσμο και σε περιοχές όπως το Bangladesh, το West Bengal, την Αργεντινή, την Taiwan, το Μεξικό, την Ουγγαρία, την Ελλάδα συμπεριλαμβανομένων και των ΗΠΑ.

Στον Πίνακα 2.1.3.1 παρουσιάζονται οι περιοχές ανά τον κόσμο όπου παρουσιάζεται πρόβλημα με το αρσενικό

Πίνακας 2.1.3.1 Συγκεντρώσεις αρσενικού στα υπόγεια σε παγκόσμια νερά κλίμακα

Συγκεντρώσεις αρσενικού στα υπόγεια νερά σε παγκόσμια κλίμακα			
Χώρα / Περιοχή	Εκτεθειμένος πληθυσμός	Συγκέντρωση (μg/l)	Περιβαλλοντικές Συνθήκες
Bangladesh	30.000.000	<1 μέχρι 2.500	Φυσικής προέλευσης: Ιζηματογενείς και δελταϊκές αποθέσεις με μεγάλη συγκέντρωση φωσφόρου, οργανικά
West Bengal, India	6.000.000	<10 μέχρι 3.200	Παρόμοιες με το Bangladesh
Vietnam	>1.000.000	1 μέχρι 3.050	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβικές αποθέσεις
Thailand	15.000	1 μέχρι >5.000	Ανθρωπογενής προέλευσης: εξόρυξη και εναπόθεση αλλουβικών πετρωμάτων
Taiwan	100.000 μέχρι 200.000	10 μέχρι 1.820	Φυσικής προέλευσης: παράκτια ζώνη, αργιλοί σχιστόλιθοι
Inner Mongolia	100.000 μέχρι 600.000	<1 μέχρι 2.400	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβικές και λιμναίες εναποθέσεις, μεγάλη αλκαλικότητα
Xinjiang, Shanxi	>500	40 μέχρι 750	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβικές εναποθέσεις
Argentina	2.000.000	<1 μέχρι 9.900	Φυσικής προέλευσης: ηφαιστειακά και ασβεστιτικά πετρώματα, γεωθερμικές πηγές, υψηλή αλκαλικότητα
Chile	400.000	100 μέχρι 1.000	Φυσικής και Ανθρωπογενής προέλευσης: ηφαιστειακά ιζήματα, κλειστή λεκάνη λίμνης, μεταλλεία, γεωθερμικά πεδία

Bolivia	50.000	-	Φυσικής προέλευσης: Παρόμοια με της Argentina και της Chile
Brazil	-	0.4 μέχρι 350	Εξόρυξη χρυσού
Mexico	400.000	8 μέχρι 620	Φυσικής και Ανθρωπογενής προέλευσης: ηφαιστειακά ιζήματα, , μεταλλεία
Germany	.	<10 μέχρι 150	Φυσικής προέλευσης: μεταλλοποίηση ψαμμίτη
Hungary, Romania	400.000	<2 μέχρι 176	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβιακά ιζήματα, οργανικές ουσίες
Spain	>50.000	<1 μέχρι 100	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβιακά ιζήματα,
Ελλάδα	150.000	-	Φυσικής και Ανθρωπογενής προέλευσης: Εξόρυξη, γεωθερμικές πηγές
United Kingdom	-	<1 μέχρι 80	Μεταλλεία: Νοτιοδυτική Αγγλία
Ghana	<100.000	<1 μέχρι 175	Φυσικής και Ανθρωπογενής προέλευσης: Εξόρυξη χρυσού
USA και Canada	-	<1 μέχρι >100.000	Φυσικής και Ανθρωπογενής προέλευσης: Εξόρυξη, γεωθερμικές πηγές, εντομοκτόνα, αποθέματα As ₂ O ₃ , κλειστή λεκάνη λίμνης, Αλλουβιακά, ποικιλία πετρωμάτων

[Πηγή]: K. Nordstrom, (2002)

Έτσι υπάρχει επιτακτική ανάγκη για την αντιμετώπιση του προβλήματος.
Αποτελεσματικές και οικονομικά εφικτά τεχνολογίες πρέπει να αναπτυχθούν για την
απομάκρυνση του αρσενικού από τα υπόγεια νερά.

Στον *Χάρτη 2.1.3.1* απεικονίζονται οι περιοχές ανά τον κόσμο των οποίων οι υδροφορείς έχουν μολυνθεί με αρσενικό καθώς και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προέρχονται από την εξόρυξη μετάλλων και τις γεωθερμικές πηγές



Χάρτης 2.1.3.3 Περιοχές με μολυσμένους με αρσενικό υδροφορείς

[Πηγή]: P.L Smedley, (2002)

2.2 Τεχνολογία AsRT

Πλήθος προγραμμάτων διενεργούνται σε παγκόσμια κλίμακα για την εύρεση αποτελεσματικών τεχνολογιών αντιμετώπισης του προβλήματος. Πολλοί ερευνητές χρησιμοποιούν το στοιχειακό σίδηρο (ρινίσματα σιδήρου) για την απομάκρυνση του αρσενικού. Πιο συγκεκριμένα:

Οι Lackovic *et al.*(2000) χρησιμοποιώντας το Fe^0 στις πειραματικές τους μελέτες πρότειναν ότι:

1. Και το As(III) και το As(V) απομακρύνονται αποτελεσματικά από το διάλυμα ύδατος χρησιμοποιώντας στοιχειακό σίδηρο
2. Η αποδοτικότητα της απομάκρυνσης συσχετίζεται με την περιοχή επιφάνειας ή τον τύπο σιδήρου που χρησιμοποιείται και βελτιώνεται κατά τη διάρκεια του χρόνου, ενδεχομένως λόγω της διάβρωσης της επιφάνειας του σιδήρου και της αυξανόμενης επιφάνειας προσρόφησης λόγω της διάβρωσης του σιδήρου και της προσρόφησης/ καθίζησης του δισθενούς σιδήρου
3. Είναι δυνατό (με το κατάλληλο σχεδιασμό) να απομακρυνθεί το αρσενικό σε επίπεδα κάτω των 5 ppb
4. Μόνο ένα μικρό μέρος των παραχθέντων ιζημάτων σιδήρου-αρσενικού που καθιζάνει, διαλύεται πάλι μέσα στο διάλυμα, καθιστώντας τα ιζήματα αρκετά ακινητοποιημένα, όπως καθορίζεται από τα πειράματα διάλυσης

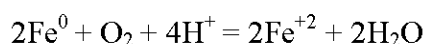
Ομοίως, οι Su and Puls (2001) πραγματοποίησαν batch μελέτες για να αξιολογήσουν την αποτελεσματικότητα τεσσάρων μετάλλων Fe^0 για να απομακρύνουν το αρσενικό και το αρσενικόδες από το ύδωρ. Η μελέτη τους έδειξε ότι το Fe^0 είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του αρσενικού από το διάλυμα και προτείνανε ότι το αρσενικό σχηματίζει τα ισχυρότερα σύμπλοκα επιφάνειας ή τα σύμπλοκα μεταναστεύουν στη δομή σιδήρου με την αύξηση του χρόνου.

Οι Farrell *et al.*(2001) και οι συνεργάτες ερεύνησαν ηλεκτροχημικά και

φασματοσκοπικά την απομάκρυνση του αρσενικού άλατος μέσω του στοιχειακού σιδήρου. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απομάκρυνση αρσενικού από Fe^0 περιλαμβάνει μόνο επιφανειακή συμπλοκοποίηση και δεν σχετίζεται με την μείωση στη μεταλλική μορφή. Αυτές οι μελέτες παρουσιάζουν καθαρά ότι η απομάκρυνση του αρσενικού από Fe^0 είναι μια βιώσιμη μέθοδος που πρέπει να θεωρηθεί ως εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας πόσιμου νερού. Ως εκ τούτου, και οι δύο μορφές οξειδωσης του αρσενικού μπορούν να αντιμετωπιστούν μ' αυτό τον τρόπο.

Η Τεχνολογία απομάκρυνσης αρσενικού AsRT (Nikolaidis *et al.* -1999) χρησιμοποιεί ρινίσματα σιδήρου (στοιχειακός σίδηρος) και άμμο για την μείωση του ανόργανου αρσενικού προς το σχηματισμό ιζημάτων σιδήρου-αρσενικού, μικτών ιζημάτων και σε συνδυασμό με θειικά προς το σχηματισμό αρσеноπυρίτη. Η λειτουργία της τεχνολογίας αυτής είναι: Το ρυπασμένο με αρσενικό νερό, διέρχεται από ένα «φίλτρο/ στήλη» που περιέχει ρινίσματα σιδήρου και άμμο 1:1 κατά βάρος (μονάδα απομάκρυνσης αρσενικού). Έτσι το αρσενικό απομακρύνεται από το νερό. Οι χημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο «φίλτρο» είναι:

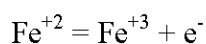
Ο στοιχειακός σίδηρος οξειδώνεται σε Fe(II) . Εάν υπάρχει οξυγόνο στο διάλυμα (αερόβιες συνθήκες), θα καταναλωθεί σύμφωνα με την αντίδραση:



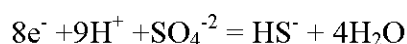
Αυτή η αντίδραση καταναλώνει όλο το οξυγόνο και προκαλεί μια αρχική μείωση του pH του διαλύματος. Όταν επικρατήσουν αναερόβιες συνθήκες, οι παρακάτω αντιδράσεις λαβαίνουν χώρα:



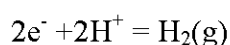
Οξείδωση σιδήρου



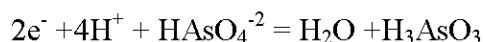
Οξείδωση σιδήρου



Αναγωγή θεικών



Υδρόλυση νερού



Αναγωγή του As(V)

Επιπλέον τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων μπορεί να σχηματίσουν ιζήματα που περιλαμβάνουν τα $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeAsO_4 , FeAsS κ.α. Τα είδη του ανόργανου αρσενικού μπορούν να απομακρυνθούν από το διάλυμα μέσω του σχηματισμού συνκαταβυθιζόμενων ιζημάτων, μικτών ιζημάτων και μέσω της προσρόφησης πάνω στο στερεό υδροξειδίου του σιδήρου (III). Επίσης η δημιουργία συνκαταβυθιζόμενων ιζημάτων σιδήρου-αρσενικού ενισχύεται από την εισαγωγή θετικών ιόντων στο διάλυμα προκαλώντας έτσι τον πιθανό σχηματισμό αρσеноπυρίτη.

Το νερό μετά από το «φίλτρο» που περιέχει ρινίσματα σιδήρου και άμμο διέρχεται από μια μονάδα απομάκρυνσης του διαλυμένου σιδήρου. Η μονάδα αυτή περιλαμβάνει μια συσκευή αερισμού για την άμεση οξείδωση του σιδήρου (II) σε σίδηρο (III) και την περαιτέρω καθίζηση του υδροξειδίου του σιδήρου (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) και μια συσκευή διήθησης για την συγκράτηση του στερεού υδροξειδίου του σιδήρου.

Προηγούμενες μελέτες (Puls *et al.* – 2001) προτείνουν ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης αρσενικού από τον στοιχειακό σίδηρο είναι ένας συνδυασμός αβιοτικής επιφανειακής καθίζησης και προσρόφησης. Το ίζημα που δημιουργείται στην επιφάνεια του σιδήρου συσχετίζεται με το περιεχόμενο του θείου πάνω στην επιφάνεια των ρινισμάτων σιδήρου. Παρατηρήθηκε αποτελεσματική απομάκρυνση και των δύο ειδών αρσενικού (III και V) κάτω από ανοξικές συνθήκες, χωρίς να είναι απαραίτητο το αρχικό στάδιο της οξείδωσης του As(III) σε As(V). Επίσης αποτελέσματα πειραμάτων διαλυτοποίησης (Toxicity Leaching Characteristic Procedure, TCLP) δείχνουν ότι ένα μικρό κλάσμα από τα ιζήματα αρσενικού-σιδήρου που παράγονται μπορούν να διαλυθούν πίσω στο διάλυμα, καθιστώντας έτσι τα εναπομένοντα στερεά ακινητοποιημένα. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν απαιτείται ειδική διεργασία για την διάθεση του χρησιμοποιημένου «φίλτρου» στο περιβάλλον.

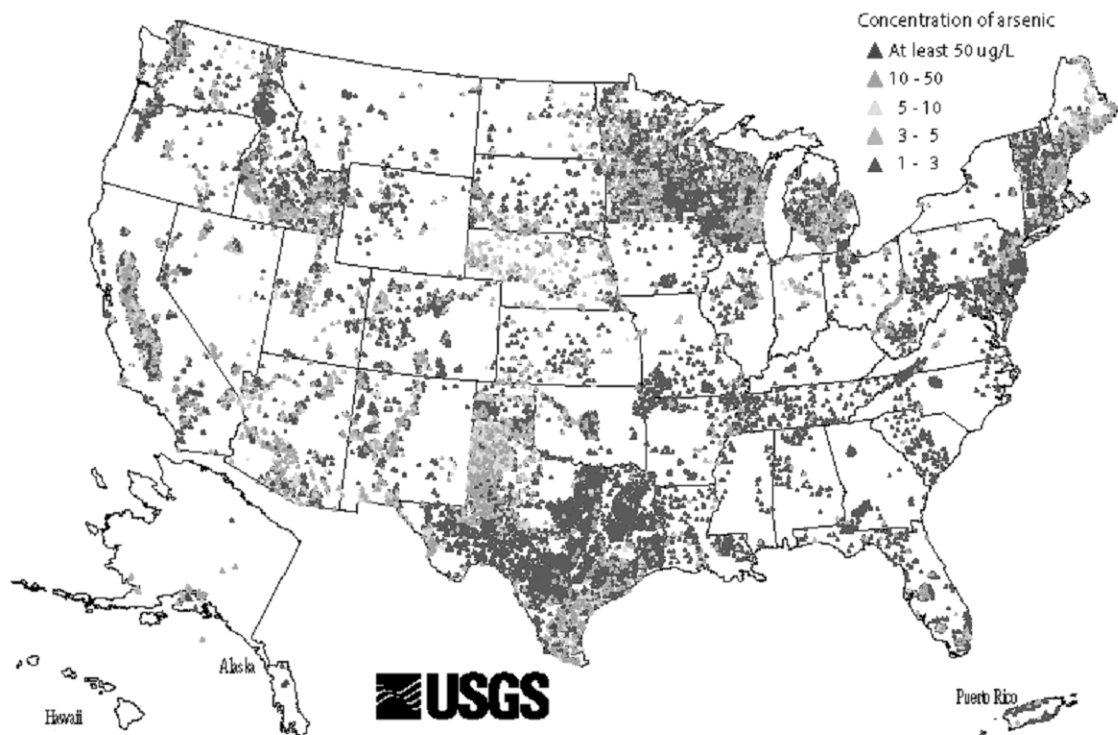
Η απομάκρυνση του αρσενικού είναι μια διαδικασία που εξαρτάται:

- την επιφάνεια και τον τύπο των ρινισμάτων σιδήρου,
- τον ρυθμό διάβρωσης των ρινισμάτων σιδήρου,
- το pH και
- τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες.

Η τεχνολογία με χρήση ρινισμάτων σιδήρου έχει εφαρμοστεί σε πολλά μέρη του κόσμου. Συγκεκριμένα εγκαταστάθηκαν πιλοτικές μονάδες, στο Maine (U.S) (Nikolaidis et al.- 2002), στο New Jersey (U.S.) (Vlassopoulos et al. – 2002), στο Μπαγκλαντές (Dhar et al. -1997), στην Χαλάστρα (Κεντρική Μακεδονία) (Meladiotis et al. – 2002), στην Τρίγλια (Δυτική Χαλκιδική) (Νικολαΐδης et al. –2002) Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτική περιγραφή όλων των πιλοτικών μονάδων AsRT.

Case Studies

Η χώρα των Η.Π.Α παρουσιάζει μείζον πρόβλημα με τους μολυσμένους με αρσενικό υδροφορείς. Πολλές περιοχές εμφανίζουν συγκεντρώσεις αρσενικού στα ύδατα πάνω από το προτεινόμενο όριο (10μg/l) . Όλη η επικράτεια έχει τεθεί σε πρόγραμμα παρακολούθησης και καταγραφής των υπογείων υδάτων μέσω φρεατίων, με απώτερο σκοπό την καλύτερη γνώση της ακριβούς σύστασής τους. Στον *Χάρτη 2.2.1* παρατίθενται οι περιοχές που παρουσιάζουν μολυσμένους με αρσενικό υδροφορείς με βάση το όριο των 10 μg/l.



Χάρτης 2.2.1 Περιοχές με μολυσμένους με αρσενικό υδροφορείς με βάση το όριο των 10 $\mu\text{g/l}$ στις U.S.A

[Πηγή]: U.S.G.S

Όπως φαίνεται καθαρά και από τον χάρτη αρκετές περιοχές παρουσιάζουν πρόβλημα. Η τεχνολογία τώρα απομάκρυνσης του αρσενικού με τα ρινίσματα σιδήρου AsRT έχει εφαρμοστεί στο Maine (Nikolaidis *et al.*- 2002), και στο New Jersey (Vlassopoulos *et al.* – 2002). Η περιγραφή και τα αποτελέσματα των μονάδων ακολουθούν. Πιο συγκεκριμένα:

[2.2.1] Πιλοτική μονάδα στο Maine

Αυτή η πιλοτική μονάδα, εγκαταστάθηκε τοποθεσία Superfund στο κεντρικό Maine στα ανάντη ενός συστήματος εξαγωγής και επεξεργασίας υπόγειου νερού. Δύο σετ πειραμάτων πεδίου πραγματοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη τοποθεσία μια πειραματική μελέτη: ένα σετ μεγάλης κλίμακας (5444 L/d), μακράς-διάρκειας ώστε να αξιολογηθούν τα χαρακτηριστικά της καμπύλης “break-through” της

απομάκρυνσης του αρσενικού με τα ρινίσματα σιδήρου και ένα σετ από πειράματα σε στήλες μικρότερης διάρκειας για το προσδιορισμό των παραμέτρων που ελέγχουν το σύστημα. Ο στοιχειακός σίδηρος ("ρινίσματα σιδήρου") που χρησιμοποιήθηκε αγοράστηκε από το Connolly-GPM, Inc. of Chicago, IL (stock number CC-1004) (Nikolaidis et al.- 2002) .

Η χημική ανάλυση έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- Σίδηρος - 89,8% ¶
- Άνθρακας – 2,9%
- Μαγγάνιο – 0,6%
- Θείο - 0,1%
- Φώσφορος – 0,1%
- Πυρίτιο – 1,9%
- Χαλκός 0,2%.

Η άμμος πυριτίου που χρησιμοποιείται ήταν #4 Q-Rok U.S. Silica της Berkley Springs, WV. Όλες οι συναρμολογήσεις ήταν PVC και ο ανεφοδιασμός σωληνώσεων ήταν προδιαγραφών 40 με εξαίρεση κάποιες βαλβίδες σφαιρών και διοχέτευση με σωλήνες ίντσας ½..

Η χημική ανάλυση για το αρσενικό διεξάχθηκε σε ένα Perkin Elmer 5100, το οποίο είχε ένα όριο ανίχνευσης της τάξης του 1 µg/L. Ο δισθενής σίδηρος (Fe^{+2}) μετρήθηκε στο πεδίο με φασματοφωτόμετρο Hach 2000. Ο συνολικός σίδηρος και τα άλλα μέταλλα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα Perkin Elmer 5100 ICP-AES.

Το pH μετρήθηκε στο πεδίο με ένα ηλεκτρόδιο Orion pH combination. Το E_h μετρήθηκε στο πεδίο χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο Fisher Combination ORP. Ένα Purge Saver χρησιμοποιήθηκε επίσης για να μετρήσει το pH, το E_h , την αγωγιμότητα, και τη θερμοκρασία απ' ευθείας.

Η πιλοτική μονάδα απέδειξε σαφώς την αποτελεσματικότητα των ρινισμάτων σιδήρου στην απομάκρυνση του αρσενικού (Nikolaidis et al.- 2002). Πιο

συγκεκριμένα τα ακόλουθα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν από τα αποτελέσματα αυτής της πειραματικής μελέτης:

- Μια μεγάλης κλίμακας πιλοτική μονάδα στο πεδίο κατέδειξε ότι τα φίλτρα ρινισμάτων σιδήρου μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά το αρσενικόδες από τα διαλύματα ύδατος (μικτή μήτρα) σε επίπεδα μικρότερα από 10 $\mu\text{g/L}$, χωρίς συντήρηση για περισσότερο από 8 μήνες. Η αποδοτικότητα απομάκρυνσης περισσότερο από 99% μειώθηκε μετά από τους 8 μήνες. Εντούτοις, οι σημαντικές ποσότητες αρσενικού απομακρύνθηκαν σε όλη τη διάρκεια του πειράματος (21 μήνες). Σε αυτό το πείραμα, η υψηλότερη συσσώρευση αρσενικού που μετρήθηκε ήταν 4,4 mg-As/gr μέσου
- Τα φίλτρα με τα ρινίσματα σιδήρου διέλυσαν σημαντικές ποσότητες σιδήρου (70% του σιδήρου διαλύθηκε). Επομένως, μετά το φίλτρο με τα ρινίσματα σιδήρου πρέπει να ακολουθήσει μια μονάδα επεξεργασίας απομάκρυνσης σιδήρου εάν η διαδικασία χρησιμοποιηθεί για επεξεργασία πόσιμου νερού.
- Μια κρίσιμη παράμετρος σχεδιασμού του συστήματος είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής του ύδατος στο φίλτρο. Το μέγεθος των φίλτρων μπορεί να σχεδιαστεί με βάση την ογκομετρική φόρτιση και όχι με βάση επιφανειακή φόρτιση. Άλλες σημαντικές παράμετροι σχεδιασμού αφορούν την ποιότητα του ύδατος που επεξεργάζεται και την ικανότητά της να διαβρώσει το σίδηρο.
- Οι αναλύσεις TCLP των χρησιμοποιούμενων μέσων έδειξαν ότι η συγκέντρωση αρσενικού στο έκλυμα ήταν δύο τάξεις μικρότερη από τα 5 mg/L TCLP για το αρσενικό. Τα χρησιμοποιηθέντα μέσα φίλτρων δεν ήταν επικίνδυνα και μπορούν να διατεθούν σε ελεγχόμενους χώρους διάθεσης
- Τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα μαζί με τις μελέτες του αρσενικού που διαλύεται εργαστηριακά (αλκαλική εξαγωγή και TCLP) πρότειναν ότι το ίζημα επιφάνειας αρσενικού συσχετίζεται με το θείο. Η διαδικασία γήρανσης

(λόγω της μακροζωίας του μηχανισμού απομάκρυνσης) καθιστά τη διαδικασία καθίζησης ουσιαστικά μη αντιστρεπτή (Nikolaidis *et al.*- 2002).

[2.2.2] Πιλοτική μονάδα στο New Jersey

Η πρότυπη αυτή μονάδα κατασκευάστηκε σε μια περιοχή του New Jersey όπου προηγουμένως υπήρχε μια μονάδα κατασκευής φαρμάκων όπου τα ρηχά υπόγεια νερά ήταν μολυσμένα από το αρσενικό σε συγκεντρώσεις μέχρι 10 mg/L (Vlassopoulos *et al.* – 2002).

Ο στοιχειακός σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την μελέτη ήταν ένας κοκκώδης σίδηρος που αγοράστηκε από Connolly-GPM (Σικάγο, IL). Αυτή η ποικιλία του σιδήρου επιλέχτηκε λόγω του αρκετά ομοιόμορφου μεγέθους των κόκκων της (-8+20 mesh), έχει σχετικά υψηλή επιφάνεια απορρόφησης ($1.8 \text{ m}^2/\text{g}$), και υψηλή ικανότητα αμέσου αντιδράσεως προς το αρσενικό (Lackovic *et al.* - 2000). Ο σίδηρος αναμίχθηκε 50% κατά βάρος (περίπου 1:3 από τον όγκο) με τη χονδροειδή άμμο χαλαζία. Το πορώδες του μίγματος ήταν ~50%.

Οι πειραματικές δοκιμές στο πεδίο διευθύνθηκαν για να αξιολογήσουν την κινητική απομάκρυνσης του αρσενικού. Τρεις στήλες συνεχής ροής χρησιμοποιήθηκαν (μεταλλικά κουτιά όγκου 15gallon και 20gallon, με διάμετρο 10cm από PVC και μήκος 60cm). Ένας γνωστός όγκος του μίγματος σιδήρου /άμμου τοποθετήθηκε μεταξύ των στρωμάτων του αμμοχάλικου και οι στήλες σφραγίστηκαν.

Τα μολυσμένα υπόγεια νερά αντλήθηκαν σε μια δεξαμενή εξισορρόπησης, από όπου αντλήθηκαν στις στήλες του αντιδραστήρα. Κάθε μια από τις δοκιμές έγινε με άντληση των υπόγειων νερών μέσω του αντιδραστήρα σε ένα σταθερό ποσοστό ροής, το οποίο ποίκιλλε μεταξύ των δοκιμών. Αυτό επέτρεψε τον υδραυλικό χρόνο παραμονής μέσα στην στήλη να ποικίλλει μεταξύ 1 λεπτού και 5 ωρών. Κάθε δοκιμή πραγματοποιήθηκε για μία ή περισσότερες μέρες, ανάλογα με το ποσοστό ροής.

Οι παράμετροι της ποιότητας του νερού στην εισροή και την εκροή (θερμοκρασία, pH, και συγκεκριμένη αγωγιμότητα) ελέγχονταν συνεχώς με έναν αισθητήρα / καταγραφέα πολλαπλών παραμέτρων ο οποίος περιείχε κύτταρα συνεχούς ροής. Η οξειδοαναγωγική ικανότητα και το διαλυμένο οξυγόνο στην εισροή και την εκροή μετρούνετο περιοδικά, και επίσης οι συγκεντρώσεις του δισθενούς σιδήρου και του αρσενικού προσδιοριζόταν στο πεδίο. Οι αυτόματες δειγματοληπτικές συσκευές χρησιμοποιήθηκαν για να συλλέξουν δείγματα ύδατος στην εισροή και την εκροή σε τακτά χρονικά διαστήματα. Οι δειγματοληψίες ύδατος αναλύθηκαν για το αρσενικό και το σίδηρο (Vlassopoulos *et al.* – 2002).

Σχεδιασμός και κατασκευή πιλοτικής μονάδας μεγάλης κλίμακας

Ο σκοπός της κατασκευής και της λειτουργίας πιλοτικής μονάδας μεγάλης κλίμακας ήταν να συλλεχθούν τα στοιχεία από τη μακροπρόθεσμη λειτουργία, ειδικότερα για να μετρηθούν τα αναμενόμενα ποσοστά απομάκρυνσης, τα ποσοστά εναπόθεσης του αρσενικού στο στρώμα του σιδήρου, τα χαρακτηριστικά της καμπύλης break- through και για να προσδιοριστούνε τα πιθανά λειτουργικά προβλήματα που παρουσιάζονται σε μια πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας. Οι κινητικές σταθερές που προήλθαν από τα πειραματικά στοιχεία της πιλοτικής μονάδας χρησιμοποιήθηκαν για να σχεδιαστεί ο μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρας. Το σύστημα μεγάλης κλίμακας σχεδιάστηκε για να διαχειρίζεται μέχρι 10 gpm του ύδατος που περιέχει το διαλυμένο αρσενικό σε μια μέση συγκέντρωση 3 mg/L (Vlassopoulos *et al.* – 2002).

Οι δοκιμές επεξεργασίας έδωσαν πληροφορίες για την κινητική απομάκρυνση του αρσενικού, και την εξάρτησή της από τις σχεδιαστικές παραμέτρους σχεδιασμού τέτοιες όπως ο χρόνος παραμονής και αυτή η γνώση καθοδήγησε τη βάση πάνω στην οποία έγινε ο σχεδιασμός.

Η μεγάλης κλίμακας πιλοτική μονάδα επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε αρχικά για μια περίοδο δέκα έξι εβδομάδων μεταξύ του Ιουλίου και του Νοεμβρίου του

2001. Η λειτουργία ανεστάλη λόγω της ανεπαρκούς διοχέτευσης υπόγειων νερών από το υπέδαφος λόγω της ιδιαίτερα ξηρής περιόδου στο New Jersey. Ο *Πίνακας 2.2.2.2* συνοψίζει τις συγκεντρώσεις στην εισροή και την εκροή, τα ποσοστά ροής, το συνολικό όγκο που επεξεργάστηκε και το αρσενικό που απομακρύνθηκε κατά τη διάρκεια των πρώτων 16 εβδομάδων λειτουργίας (Vlassopoulos *et al.* - 2002)

Πίνακας 2.2.2.2 Συνοπτικά αποτελέσματα της πρότυπης μονάδας

Ημέρα	Ποσοστό ροής (gpm)		Επεξεργασζόμενος όγκος (gallons)	Συγκέντρωση As (mg/L)		Ποσοστό Απομάκρυνσης (%)	Συνολική μάζα που απομακρύνθηκε(kg)
	Μέτρηση	Μέσος όρος		Εισροή	Εκροή		
2	2.0	2.0	5,530	3.00	0.042	98.6	0.06
5	1.7	1.6	12,500	2.08	0.0095	99.5	0.12
10	1.9	1.5	23,700	3.12	<0.0066	>99.8	0.25
16	2.1	1.3	35,100	3.45	<0.0066	>99.8	0.40
24	2.8	5.8	102,000	2.01	0.0723	96.4	0.89
32	1.6	1.9	124,000	2.48	0.0343	98.6	1.09
48	2.2	0.9	146,000	3.77	0.342	90.9	1.36
65	2.6	2.6	213,000	3.28	0.0856	97.4	2.19
83	1.5	1.8	261,000	3.17	0.201	93.7	2.73
96	0.6	0.9	277,000	2.36	0.130	94.5	2.86
109	0.1	0.3	283,000	1.85	0.113	93.9	2.91

[Πηγή]: Vlassopoulos *et al.*, (2002)

Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, ένας συνολικός όγκος περίπου 280.000 γαλονιών των μολυσμένων υπόγειων νερών επεξεργάστηκε, και περίπου 3 kg του αρσενικού απομακρύνθηκαν. Η μέση εισρέουσα διαλυτή συγκέντρωση του αρσενικού ήταν 2.8 mg/L. Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού αρσενικού στην εκροή ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης (0,0066 mg/L) σε 0.342 mg/L και γενικά αυξάνονταν κατά τη διάρκεια του χρόνου.

Οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου μειώνονταν από έναν μέσο όρο της τάξης των 5.9 mg/l στον στην εισροή σε αμελητέα ποσότητα στην εκροή.

Η ικανότητα οξειδοαναγωγής μειώθηκε από έναν μέσο όρο της τάξης των -24 mV στην εισροή σε -143 mV στην εκροή. Το μέσο pH στην εισροή ήταν 7.2 και αυξήθηκε σε 9.4 στην εκροή. Αυτές οι παρατηρήσεις είναι σύμφωνες με τα αναμενόμενα αποτελέσματα της οξείδωσης του σιδήρου. Η μέση συγκέντρωση του διαλυμένου σιδήρου στην εκροή (0,28 mg/L), εντούτοις, είναι μόνο ελαφρώς μεγαλύτερη από τη μέση εισρέουσα συγκέντρωση 0.19 mg/l και από τη συγκέντρωση στην εκροή 0.28 mg/l. Η έλλειψη υψηλών συγκεντρώσεων διαλυτού σιδήρου στην εισροή (όπως παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της μελέτης επεξεργασίας) δείχνει ότι το μεγαλύτερο μέρος του σιδηρούχου σιδήρου που απελευθερώνεται από την οξειδωτική διάλυση στη ζώνη επεξεργασίας κατακρημνίζεται κάτω από το στρώμα του αμμοχάλικου πριν βγει από τον αντιδραστήρα (Vlassopoulos *et al.* - 2002).

Περισσότερο από το 99% του αρσενικού της εισροής απομακρύνθηκε αρχικά, αλλά από την ένατη εβδομάδα που ο αντιδραστήρας εμφανίζεται να σταθεροποιείται περίπου η απομάκρυνση σε ποσοστό του 94%. Το αρχικά υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του αρσενικού που παρατηρείται κατά τη διάρκεια των πρώτων τριών εβδομάδων μπορεί να εξηγηθεί καλύτερα από την οξείδωση των υψηλών ποσοτήτων σιδήρου της περιοχής επιφάνειας που ήταν παρόντα στο σύνολο Connolly. Κατά τη διάρκεια αυτής της αρχικής περιόδου, η οξείδωση σιδήρου και η απομάκρυνση του αρσενικού ενισχύθηκαν λόγω της αφθονίας της επιφάνειας του σιδήρου. Δεδομένου ότι το πιο αντιδραστικό μέρος του ποσοστού μειώθηκε βαθμιαία και η οξείδωση του μεγαλύτερου κόκκου έγινε κυρίαρχη, τα ποσοστά απομάκρυνσης του αρσενικού απεικόνισαν επίσης αυτήν την μετατόπιση. Ο πρόσθετος έλεγχος είναι απαραίτητος για να καθοριστεί εάν το σύστημα επεξεργασίας είναι στην κατάσταση και τη διάρκεια αυτού του όρου.

[2.2.3] Πρόβλημα με το αρσενικό στον ελλαδικό χώρο

Το πρόβλημα με τους μολυσμένους με αρσενικό υδροφορείς είναι υπαρκτό και στην Ελλάδα και ιδιαίτερα στη Βόρεια Ελλάδα. Περίπου 30.000 άνθρωποι πίνουν

νερό το οποίο έχει ξεπεράσει το επιτρεπόμενο όριο σε αρσενικό (10μg/L) (Directive 98/83/EC).

Για τον λόγο αυτόν, είναι αναγκαίο να εφαρμοστεί μια αποτελεσματική τεχνολογία απομάκρυνσης του αρσενικού από το πόσιμο νερό. Σύμφωνα με τη μορφολογία της περιοχής, παρουσιάζονται μεταλλοφόρα γεωλογικά περιβάλλοντα και βασιζόμενοι στην παγκόσμια εμπειρία μας στην εμφάνιση του αρσενικού στο υπόγειο νερό μπορούμε να αναγνωρίσουμε τις περιοχές που έχουν έντονο πρόβλημα με το αρσενικό (Meladiotis *et al.* – 2002).

Οι γεωλογικές μελέτες που διεξήχθησαν από το Ινστιτούτο Έρευνας Γεωλογίας και Ορυκτών Πόρων και από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο της Θεσσαλονίκης στην περιοχή της Κεντρικής Μακεδονίας και της Βόρειας Ελλάδας αποκάλυψαν ότι η ρύπανση αρσενικού είναι ένα κοινό φαινόμενο που οφείλεται και σε φυσικά αίτια το οποίο θέλει ιδιαίτερη προσοχή. Η ύπαρξη του αρσενικού στα εδάφη και στα νερά οφείλεται σε φυσικά όσο και σε ανθρωπογενή αίτια.

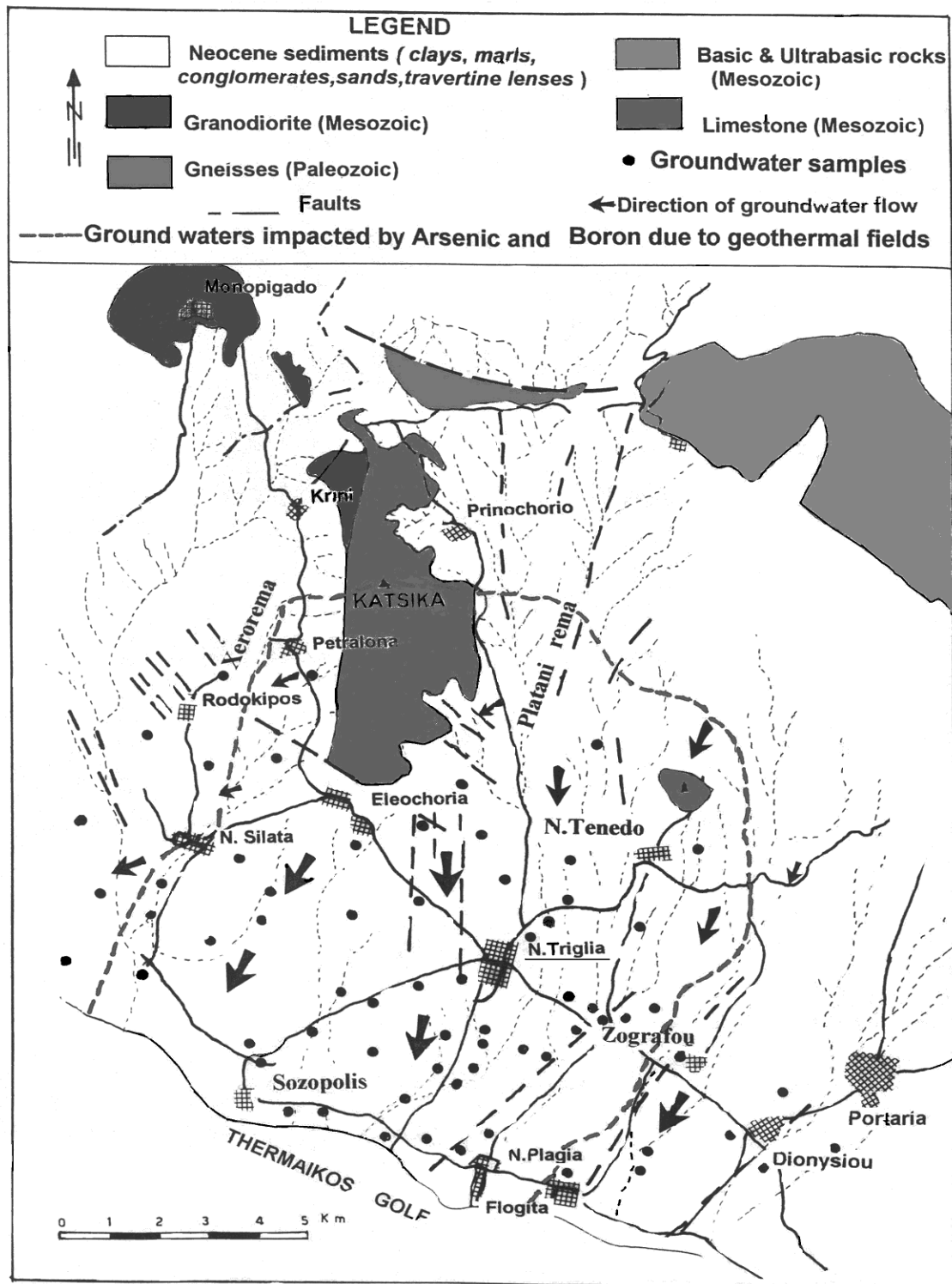
Τα φυσικά αίτια είναι:

- i) ιζηματογενείς δελταϊκές αποθέσεις όπως στα δέλτα των ποταμών Αξιού και Λουδίου (Meladiotis *et al.* – 2002).
- ii) γεωθερμικά πεδία που σχετίζονται με νεοτεκτονική ενεργότητα στην Κεντρική Μακεδονία (Πετράλωνα – Τρίγλια, Θέρμα – Νιγρίτα, Λουτράκι – Αριδαία) (Meladiotis *et al.* – 2002).

Στο *Χάρτη 2.2.3.1* φαίνεται η περιοχή της Τρίγλιας όπου τα υπόγεια νερά περιέχουν αρσενικό (>20 ppb) και βόριο (>1000ppb) λόγω του γεωθερμικού πεδίου του βουνού Κατσίκας.

Στο γεωθερμικό νερό η συγκέντρωση του αρσενικού κυμαίνεται από 1000-3000 ppb και μετά από την ανάμειξη με τα κρύα νερά των υδροφορέων η συγκέντρωση του αρσενικού μειώνεται σταδιακά. Στην παράκτια περιοχή η συγκέντρωση του αρσενικού κυμαίνεται από 20 έως 150 ppb.

Τα Γεωθερμικά Πεδία στην Θέρμα (Περιφέρεια Σερρών),στην Αγία Παρασκευή στη χερσόνησο Κασσάνδρας (Περιφέρεια Χαλκιδικής), στο Λουτράκι (Περιφέρεια Πέλλας) είναι ιαματικά νερά με υψηλό περιεχόμενο σε αρσενικό (80-2000ppb). Το νερό αυτό αποτίθεται μετά τη χρήση κατευθείαν στο περιβάλλον όπου αναμιγνύεται με τον ρηχό υδροφόρο, μολύνει το υπόγειο νερό και γίνεται απειλή για το περιβάλλον.



Χάρτης 2.2.3.1 Υπόγεια νερά της Τρίγλας με υψηλό περιεχόμενο αρσενικού και βορίου λόγω των γεωθερμικών πεδίων

[Πηγή]: Νικολαΐδης – Τυροβολά (2002)

Εξόρυξη μεταλλευμάτων από τις πολυμεταλλικές θεικές αποθέσεις. Η τροφοδοσία νερού του χωριού της Ολυμπίας (περίπου 1000 κάτοικοι) γίνεται κοντά στο ορυχείο εξόρυξης πολυμεταλλικών από πηγή τροφοδοσίας ($10\text{-}30\text{ m}^3/\text{h}$) η οποία περιέχει αρσενικό της τάξης των 20-30ppb. Περίπου τα $400\text{ m}^3/\text{h}$ νερού που περιέχουν αρσενικό της τάξης των 80ppb και προέρχονται από το ορυχείο της Ολυμπίας, καταλήγουν στο ποτάμι του Μαυρόλακκου. Εξαιτίας της διήθησης τους στα αργιλικά ιζήματα, έχουν ρυπάνει τα παράκτια νερά σε μια ζώνη των 250 m από το ποτάμι του Μαυρόλακκου. Στο ορυχείο του Μαντόλακκου που βρίσκεται 2.5 km δυτικά του χωριού Στρατώνι, το νερό από το ορυχείο σε ορισμένες στοές είναι όξινο ($\text{pH}=2.5\text{-}4.0$) με μεγάλη αγωγιμότητα ($2000\text{-}7000\text{ Ms/cm}$) και περιέχει σημαντικά ποσά τοξικών στοιχείων, βαρέων μετάλλων και θεικών. Η παροχή του νερού που προέρχεται από την εξόρυξη μεταλλευμάτων με το φορτίο των SO_4^{--} , Pb, Zn, Fe, Mn, As, Cd, Cr, Co και Ni είναι περίπου $50\text{-}100\text{ m}^3/\text{h}$ και περιέχει As της τάξης των 50-70 ppb. Αλλά με δυνατή βροχόπτωση το νερό του μεταλλείου καταλήγει κατευθείαν στο ποτάμι του Κοκκινόλακκου που έχει ως αποτέλεσμα την μόλυνση των επιφανειακών και των υπόγειων νερών σε μια περιοχή 10 km κατά μήκος μιας στενής λεκάνης του όρμου του Κοκκινόλακκου. Προς το παρόν τα όξινα νερά επεξεργάζονται με άσβεστο αλλά υπολογίζεται ότι (εξαιτίας των περιορισμένων αποθεμάτων) το ορυχείο του Μαντόλακκου θα κλείσει σε τρία χρόνια. Μια τεχνολογία πιο οικονομική και πιο φιλική προς το περιβάλλον πρέπει να εφαρμοστεί έτσι ώστε να υπάρξει μια ουσιαστική λύση στο πρόβλημα του αρσενικού στην περιοχή των μεταλλείων της βορειοανατολικής Χαλκιδικής (Meladiotis *et al.* – 2002).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η περιοχή της Κεντρικής Μακεδονίας αντιμετωπίζει πρόβλημα με το μολυσμένα με αρσενικό υπόγεια ύδατα. Πιο συγκεκριμένα οι κυριότερες πόλεις που το πρόβλημα ήταν ιδιαίτερα μεγάλο ήταν της Τρίγλιας και της Χαλάστρας. Έτσι δύο πιλοτικές μονάδες απομάκρυνσης του αρσενικού που βασίζονταν στην τεχνολογία AsRT τοποθετήθηκαν σε αυτές. Αναλυτικά μπορούμε να αναφέρουμε για την έकाστη:

[2.2.3.1] Πιλοτική μονάδα στην Τρίγλια Χαλκιδικής

Η πόλη της Τρίγλιας βρίσκεται στη Δυτική Χαλκιδική και απαριθμεί 8.000 κάτοικους. Στην πόλη καταναλώνονται περίπου 2500m³/day πόσιμου νερού από 5 υδρευτικές γεωτρήσεις. Λόγω των υψηλών τιμών σε αρσενικό(40-160 μg/L), δύο υδρευτικές γεωτρήσεις έχουν τεθεί εκτός λειτουργίας. Η ρύπανση με αρσενικό στην Τρίγλια οφείλεται στο καρστικό γεωθερμικό νερό (29-41 °C) της περιοχής Κατσίκια, όπου η συγκέντρωση του αρσενικού κυμαίνεται από 1000 έως 2000 μg/L. Το θερμό νερό διηθείται στα περιβάλλοντα Νεογενή ιζήματα και μέσω της διαδικασίας της ανάμιξης ρυπαίνει τα υπόγεια νερά στα παράκτια ιζήματα. Στα πηγάδια άρδευσης μη περιορισμένου υδροφορέα, το αρσενικό είναι της τάξης των 60-700ppb (Meladiotis *et al.* – 2002). Τα εμπλουτισμένα με αρσενικό νερά περιέχουν επίσης υψηλές τιμές βορίου. Η ευρύτερη περιοχή της Δυτικής Χαλκιδικής παρουσιάζει ραγδαία αστικοποίηση και υπάρχει άμεση ανάγκη πόσιμου νερού. Κάθε χρόνο τα υπόγεια νερά εμπλουτίζονται με αρσενικό με 4,96*10⁶m³. Δυστυχώς τα υπόγεια νερά στην ευρύτερη περιοχή του Δήμου Τρίγλιας και Χαλάστρας περιέχουν συγκεντρώσεις αρσενικού πάνω από τα επίπεδα που έχουν θεσπιστεί για το πόσιμο νερό (10 ppb). Για τον λόγο αυτόν, είναι ανάγκη να εφαρμοστεί μια αποτελεσματική τεχνολογία απομάκρυνσης του αρσενικού από το πόσιμο νερό (Νικολαΐδης *et al.* –2002).

Στα Πλαίσια ενός Προγράμματος Ελληνο-Ουγγρικής Συνεργασίας και με τη συνεργασία της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας και του Υπουργείου Ανάπτυξης συντάχτηκε μια ομάδα ερευνητών (Νικόλαος Νικολαΐδης, Κωνσταντίνα Τυροβολά, Νικόλαος Βεράνης) για να μπορέσουν να μετρήσουν την έκταση του προβλήματος με το αρσενικό στην περιοχή της Χαλκιδικής. Έτσι μια πιλοτική μονάδα AsRT εγκαταστάθηκε σε ένα πηγάδι στην Τρίγλια τον μήνα Σεπτέμβριο 2002 και λειτούργησε για 30 ημέρες (Νικολαΐδης *et al.* –2002). Η πιλοτική μονάδα περιλαμβάνει την μονάδα απομάκρυνσης του αρσενικού που ακολουθείται από την μονάδα απομάκρυνσης του σιδήρου (II). Η μονάδα απομάκρυνσης του αρσενικού περιλαμβάνει 2 στήλες εν σειρά που περιέχουν ρινίσματα σιδήρου και άμμο (1:1 κατά όγκο). Ο ολικός όγκος (Bed Volume, BV) της μονάδας απομάκρυνσης του αρσενικού

είναι 5,4L, ενώ η μέση παροχή είναι 9.5 L/hr ή (1.76 BV/hr) τις δύο πρώτες μέρες λειτουργίας και 6L/hr (ή 1,11BV/hr) τις υπόλοιπες ημέρες. Στην *Εικόνα 2.2.3.1.1* παρουσιάζεται η πιλοτική μονάδα.



Εικόνα 2.2.3.1.1 Πιλοτική μονάδα AsRT στην Τρίγλια, Χαλκιδικής

Στον *Πίνακα 2.2.3.1.1* παρουσιάζονται οι τιμές του pH, ORP, DO, αγωγιμότητας την πρώτη μέρα λειτουργίας στην είσοδο και έξοδο της μονάδας. Όλοι οι παράμετροι μετρήθηκαν στο πεδίο. Το αρσενικό μετρήθηκε με το φασματοφωτόμετρο Hach 2000 σύμφωνα με την μέθοδο Mo-blue. Χημικός Διαχωρισμός των ειδών του αρσενικού (III & V) πραγματοποιήθηκε με ρητίνες Στο πεδίο το pH μετρήθηκε με πεχάμετρο τύπου ORION ενώ το Δυναμικό Οξειδοαναγωγής Eh μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο ORP τύπου ORION.

Πίνακας 2.2.3.1.1 Μέση ποιότητα νερού κατά την πρώτη μέρα λειτουργίας της μονάδας.

Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος
PH	6,78	7,28
Θερμοκρασία, °C	20,8	20,8
ORP, mV	88,2	-30,1
DO,mg/L	8,4	3,15
Αγωγιμότητα, μS/cm	1137	1238
Αρσενικό (ολικό), μg/L	137	7

[Πηγή]: Νικολαΐδης – Τυροβολά (2002)[#]

Από την πρώτη μέρα λειτουργίας της μονάδας παρατηρήθηκε διάβρωση των ρινισμάτων σιδήρου και απομάκρυνση του αρσενικού. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε pH και θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ όλοι οι υπόλοιποι παράμετροι δεν μεταβλήθηκαν για να εκτιμηθεί έτσι η λειτουργία της τεχνολογίας κάτω από συνθήκες πεδίου. Κατά την διάρκεια απομάκρυνσης του αρσενικού το Διαλυμένο Οξυγόνο (Dissolved Oxygen, DO) μειώθηκε λόγω της αντίδρασης του Οξυγόνου με τον στοιχειακό σίδηρο. Όπως ήταν αναμενόμενο, το pH αυξήθηκε στο σύστημα ενώ το δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώθηκε. Η συγκέντρωση του ολικού αρσενικού μειώθηκε από 137 $\mu\text{g/L}$ σε 7 $\mu\text{g/L}$. Η συγκέντρωση του αρσενικού στην έξοδο είναι κάτω από τα όρια που καθορίστηκαν για το αρσενικό στο πόσιμο νερό ($<10\mu\text{g/L}$) (Νικολαΐδης *et al.* –2002).

Ο Πίνακας 2.2.3.1.2 παρουσιάζει την μέση ποιότητα νερού κατά την είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής μονάδας την 20 και 27 μέρα λειτουργίας της μονάδας. Όλοι οι παράμετροι στον Πίνακα 2.2.3.1.2 έχουν προσδιορισθεί στο εργαστήριο. Συγκεκριμένα, το αρσενικό προσδιορίσθηκε με ατομική απορρόφηση με γεννήτρια υδριδίων χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης PERKIN ELMER M2100. Όλα τα ιόντα προσδιορίσθηκαν με ιοντική χρωματογραφία (IC METROHM).

Πίνακας 2.2.3.1.2: Μέση ποιότητα νερού κατά την είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής μονάδας.

Παράμετρος	Είσοδος (23/9/2002)	Έξοδος (23/9/2002)	Είσοδος (30/9/2002)	Έξοδος (30/9/2002)
pH	6,94	7,29	7,05	7,25
Αγωγιμότητα (μS/cm)	1386	1330	1359	1220
Ca²⁺ (mg/L)	108,21	93,78	105,81	93,30
Mg²⁺ (mg/L)	81,50	79,01	83,44	86,34
Na⁺ (mg/L)	100,0	110,0	100,0	100,0
K⁺ (mg/L)	7,0	6,0	7,0	6,0
NH₄⁺ (mg/L)	0,026	-	0,110	4,370
HCO₃⁻ (mg/L)	634,4	622,2	627,0	536,8
Cl⁻ (mg/L)	163,1	173,7	159,6	173,7
SO₄²⁻ (mg/L)	42,6	41,3	44,0	40,3
NO₃⁻ (mg/L)	43,8	40,0	42,8	9,8
NO₂⁻ (mg/L)	<0,001	-	<0,001	0,425
PO₄³⁻ (mg/L)	0,478	0,045	0,600	0,165
B(mg/L)	1,8	1,6	1,7	1,6
F(mg/L)	0,25	0,36	0,42	0,66
SiO₂(mg/L)	24,3	11,0	27,7	11,0
Fe (mg/L)	0,04	0,018	<0,001	0,002
Mn (mg/L)	<0,001	0,130	0,032	0,091
As (Total) (μg/L)	140	8	135	<1

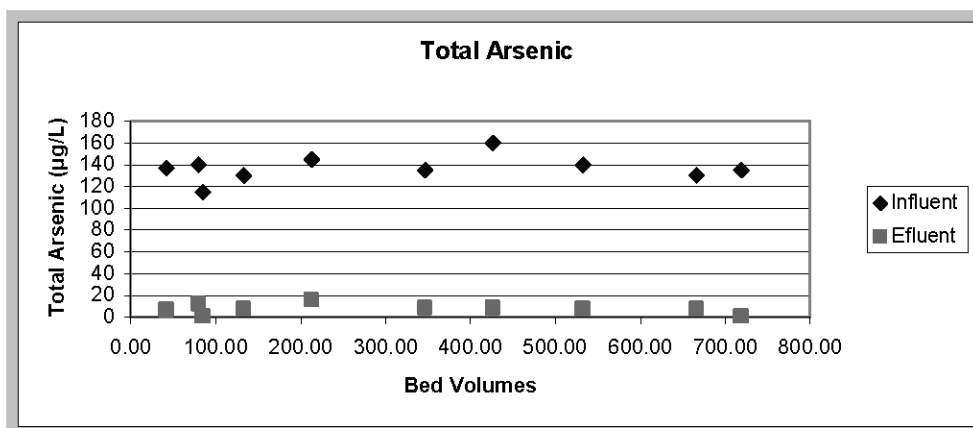
- Ατύχημα Εργαστηρίου

[Πηγή]: Νικολαΐδης – Τυροβολά (2002)

Η γεωχημεία του υπόγειου νερού στην είσοδο της μονάδας είχε παρόμοια σύσταση καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Από την ανάλυση των χημικών ειδών του αρσενικού προέκυψε ότι την 27^η ημέρα λειτουργίας η είσοδος περιείχε 4,44% As(III) και 95,6% As(V). Στην έξοδο της μονάδας, η συγκέντρωση του αρσενικού ήταν κάτω από το όριο των 10μg/L που αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής. Ανάλυση των χημικών ειδών του αρσενικού στην έξοδο δεν ήταν εφικτή λόγω της μικρή περιεκτικότητας σε ολικό αρσενικό. Όπως ήταν αναμενόμενο τα φωσφορικά ιόντα μειώθηκαν κατά την διεργασία απομάκρυνσης του αρσενικού αφού μπορούν να προσροφηθούν πάνω στην επιφάνεια ριניσμάτων σιδήρου σχηματίζοντας σύμπλοκα ή να κατακρημνιστούν σχηματίζοντας διακριτές στερεές φάσεις πάνω σε επιφάνειες μετάλλων (Νικολαΐδης *et al.* –2002).

Όπως φαίνεται από τον **Πίνακα 2.2.3.1.2**, παρουσιάζεται αύξηση στην συγκέντρωση NH_4^+ και μείωση στην συγκέντρωση NO_3^- κατά την διάρκεια του πειράματος. Συγκεκριμένα, η μοριακή διαφορά των συγκεντρώσεων μεταξύ εισόδου και εξόδου ήταν 236,67 $\mu\text{mol/L}$ για την αμμωνία, 9,22 $\mu\text{mol/L}$ για τα νιτρώδη και – 532,26 $\mu\text{mol/L}$ για τα νιτρικά κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας της περιόδου 30/9/2002. Η μοριακή διαφορά των συγκεντρώσεων μεταξύ εισόδου και εξόδου ήταν –61,26 $\mu\text{mol/L}$ για τα νιτρικά κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας της περιόδου 23/9/2002. Το γεγονός ότι είχε γίνει περισσότερη μείωση στην ποσότητα νιτρικών στη δεύτερη δειγματοληψία από την πρώτη, μπορεί να εξηγηθεί από την αύξηση της διάβρωσης των ρινισμάτων του σιδήρου με το χρόνο. Γενικά όλα τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν από την αναγωγή των νιτρικών από τα ρινίσματα του σιδήρου. Επειδή η αναγωγή των νιτρικών ήταν μεγαλύτερη από την αύξηση των νιτρωδών και της αμμωνίας, υποθέτουμε ότι ένα τμήμα των νιτρικών απονιτροποιήθηκε, και ένα άλλο μετατράπηκε σε νιτρώδη και αμμωνία.

Το **Διάγραμμα 2.2.3.1.1** παρουσιάζει την συγκέντρωση του αρσενικού στην είσοδο και έξοδο της μονάδας σε σχέση με τον ολικό όγκο αντιδραστήρα (bed volume). Η συγκέντρωση του αρσενικού στην είσοδο κυμαινόταν από 115 $\mu\text{g/L}$ έως 160 $\mu\text{g/L}$ ενώ στην έξοδο από 1 $\mu\text{g/L}$ έως 16 $\mu\text{g/L}$. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του αρσενικού στην έξοδο ήταν 7.9 $\mu\text{g/L}$ που είναι κάτω από το όριο που έχει θεσπιστεί για το πόσιμο νερό.



Διάγραμμα 2.2.3.1.1 Συγκέντρωση αρσενικού στην είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής

[Πηγή]: Meladiotis *et al.* - (2002)

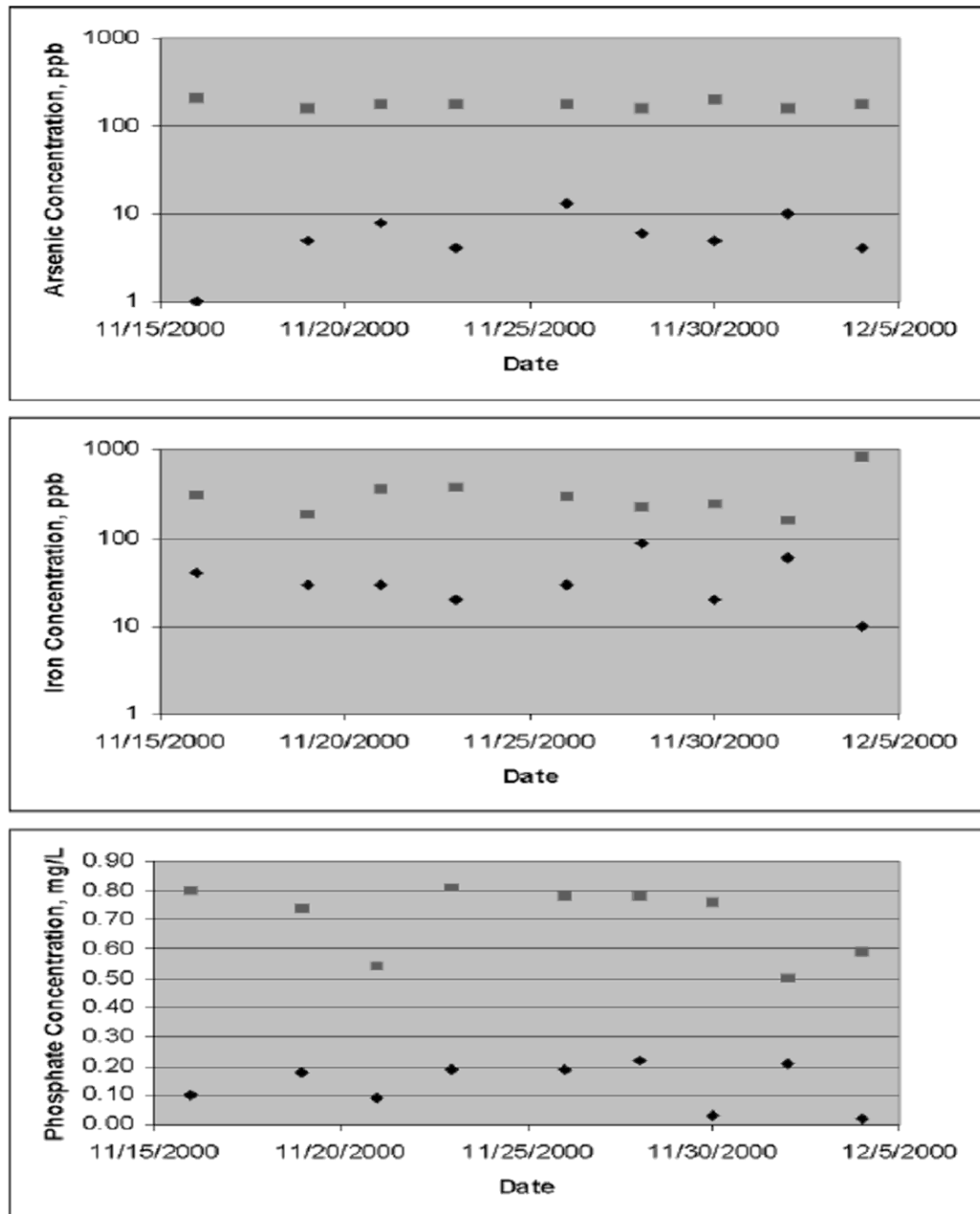
[2.2.3.2] Πιλοτική μονάδα στη Χαλάστρα

Η πόλη της Χαλάστρας βρίσκεται στη Κεντρική Μακεδονία και απαριθμεί 10.000 κάτοικους. Καταναλώνουν 2500m³/day πόσιμου νερού από 4 υδρευτικές γεωτρήσεις στις οποίες το αρσενικό έχει υψηλές τιμές (180-40 μg/L). Τα εμπλουτισμένα με αρσενικό νερά έχουν βρεθεί σε πολλές γεωτρήσεις άρδευσης στην ευρύτερη περιοχή της Χαλάστρας. Η πηγή της μόλυνσης είναι οι δελταϊκές αποθέσεις στο δέλτα του ποταμού Αξιού (αργιλικές στρώσεις, άμμος, οργανικά ιζήματα). Αυτά τα ιζήματα περιέχουν αρσενικό στις αργιλικές στρώσεις το οποίο σταδιακά ελευθερώνεται στο νερό. Τα νερά εμπλουτισμένα με αρσενικό, περιέχουν ακόμα υψηλές τιμές PO₄³⁻ καθώς και σε ορισμένες περιπτώσεις υψηλές τιμές σιδήρου και μαγγανίου (Meladiotis *et al.* - 2002).

Τα πειράματα στο πεδίο πραγματοποιήθηκαν τον Νοέμβριο και το Δεκέμβριο του 2000 χρησιμοποιώντας την τεχνολογία του AsRT για να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για την διαχείριση των ρυπασμένων με αρσενικό υπόγειων υδάτων της Χαλάστρας. Η πιλοτική μονάδα αποτελούνταν σε σειρά από έναν αντιδραστήρα απομάκρυνσης του αρσενικού, έναν αντιδραστήρα αερισμού και έναν αντιδραστήρα απομάκρυνσης του σιδήρου. Με άλλα λόγια, αποτελούνταν από μονάδα απομάκρυνσης του αρσενικού η οποία ακολουθούνταν από μια μονάδα απομάκρυνσης του σιδήρου. Στο **Διάγραμμα 2.2.3.2.1** παρουσιάζεται η συγκέντρωση του αρσενικού στην είσοδο και έξοδο της μονάδας, του σιδήρου και του φωσφόρου από την πιλοτική εφαρμογή του AsRT. Αρχικά η διαβρωτική δύναμη του νερού δεν ήταν ικανή να επηρεάσει επαρκώς το μηχανισμό διάβρωσης του σιδήρου και να απομακρύνει πλήρως το αρσενικό. (Nikolaidis *et al.* –2002, Lackovic *et al.* – 1999)

Η γεωχημεία του υπόγειου νερού έπρεπε να μεταβληθεί έτσι ώστε να επιτευχθεί η πλήρης απομάκρυνση του αρσενικού. Πειράματα διεξήχθησαν σε διαφορετικά pH έτσι ώστε να γίνει μια εκτίμηση των βέλτιστων συνθηκών. Όταν το pH έπεσε κάτω από το 7, η τεχνολογία μπόρεσε να απομακρύνει αποτελεσματικά το αρσενικό από τα υπόγεια νερά καθώς το μείωσε από 160μg/L σε 10μg/L. Χρησιμοποιήθηκαν 26 ml 1N

θεικού οξέος ανά 500L νερό έτσι ώστε να πέσει το pH κάτω από το 7. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η τεχνολογία AsRT μπορεί να χρησιμοποιηθεί πλήρως ως τεχνολογία διαχείρισης υπόγειου νερού για να λύσει στην Ελλάδα το πρόβλημα μόλυνσης του νερού με αρσενικό (Meladiotis *et al.* - 2002).

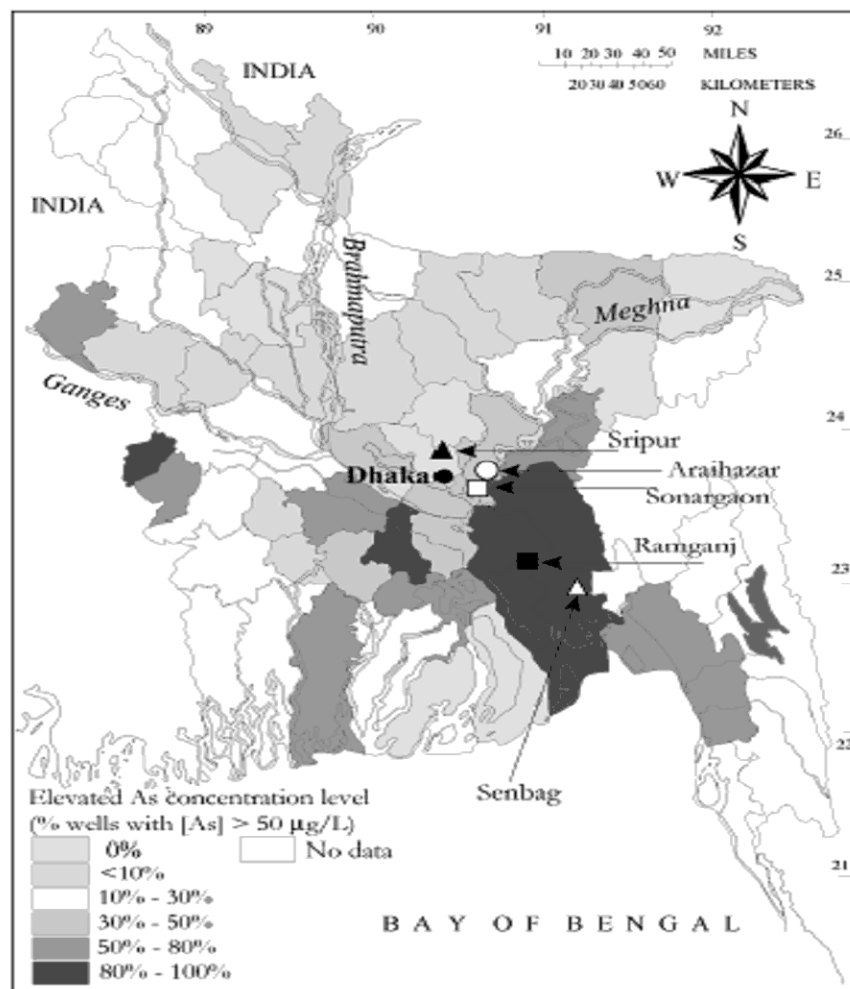


Διάγραμμα 2.2.3.2.1 Συγκέντρωση του αρσενικού, σιδήρου και φωσφόρου στην είσοδο και έξοδο της μονάδας, του σιδήρου και του φωσφόρου από την πιλοτική εφαρμογή του AsRT.

[Πηγή]: Meladiotis *et al.* (2002)

[2.2.4] Πιλοτική μονάδα στο Bangladesh

Το Bangladesh είναι από τις χώρες που παρουσιάζουν τεράστιο πρόβλημα με το αρσενικό. Το As υπάρχει στους υπόγειους υδροφορείς σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις γι' αυτό λόγο απαιτείται η άμεση απομάκρυνση αυτού. Στον παρακάτω χάρτη παριστάνονται οι ενδεχόμενες υπερβάσεις του παλιότερου ορίου των 50 $\mu\text{g/l}$.



Χάρτης 2.2.4.1 Περιοχή που είναι μολυσμένη με αρσενικό

[Πηγή]: Zheng *et al.*, (2002)

Τον Ιανουάριο του 2001, δύο πιλοτικές μονάδες της τεχνολογίας του AsRT πραγματοποιήθηκαν στο χωριό Shatyabandhi του Μπαγκλαντές (Ενωση Duptara, περιοχή Araihaazar Thana, Narayanganj). Οι δύο πιλοτικές μονάδες αποτελούνταν από έναν αντιδραστήρα απομάκρυνσης του αρσενικού ο οποίος ακολουθήθηκε από έναν αντιδραστήρα απομάκρυνσης του σιδήρου. Η μονάδα AsRT περιείχε 1,9 kg άμμο και 2,4 kg ρινίσματα σιδήρου (50-50 κατ' όγκο). Ο συνολικός όγκος των μέσων ήταν 2,7 L με ένα κατ' εκτίμηση πορώδες 0,45. Η ταχύτητα ροής στη μονάδα A του AsRT ήταν 150 ml/min (χρόνος παραμονής του ύδατος 8 min.) και για τη μονάδα B 130 ml/min. (χρόνος παραμονής του ύδατος 9 min.). Ο στοιχειακός σίδηρος ("ρινίσματα σιδήρου") που χρησιμοποιήθηκε αγοράστηκε από το Conelly-GPM, Inc. του Σικάγου, IL (αριθμός αποθέματος CC- 1004) (Nikolaidis et al. –2002).

Η χημική ανάλυση έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα: Σίδηρος - 89,8% Άνθρακας - 2,9% Μαγγάνιο - 0,6% Θείο - 0,1% Φώσφορος - 0,1% Πυρίτιο - 1,9% Χαλκός 0,2%. Η άμμος πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα #4 Q- Rock που εξήχθη από την U.S. Silica στο Berkley Springs, WV. Η απομάκρυνση του σιδήρου είχε μια μονάδα αερισμού και μια μονάδα διήθησης φίλτρων 0,05 micron filter. Δείγματα λήφθηκαν από την είσοδο του συστήματος, αμέσως μετά από τη μονάδα AsRT (ενδιάμεση θέση) και από την έξοδο της μονάδας απομάκρυνσης του σιδήρου. Ο Πίνακας 2.2.4.1 παρουσιάζει την ποιότητα του νερού εισροής των δύο φρεατίων και τα αποτελέσματα της εφαρμογής της τεχνολογίας AsRT για διάστημα 10 ημερών.

Πίνακας 2.2.4.1 Ποιότητα του νερού εισροής

Παράμετρος	AsRT A- 4133		AsRT B - 4146	
	Είσοδος	Έξοδος	Είσοδος	Έξοδος
PH	6,8	7,1	7,1	7,4
Θερμοκρασία, ° C	23,8	21,2	24,7	22,3
Αγωγιμότητα μS/cm	653,3	612,3	724,4	649,6
D.O., mg/L	2,1	7,3	1,1	7,6
Eh, mV	-20,9	109,8	-130,4	67,1
As-GFAA, ppb	533	3	308	45
Fe-ICP, ppb	1219	386	7249	394
PO ₄ , μM	8,9	1,7	19,2	1,6
PO ₄ , μg/L	846	161	1819	154

[Πηγή]: Nikolaidis *et al.*, (2002)

Τα υπόγεια νερά εισροής των δύο φρεατίων είχαν παρόμοιο pH, αγωγιμότητα, διαλυμένο οξυγόνο και θερμοκρασία, αλλά το φρεάτιο 4146 ήταν πολύ πιο αναγωγικό από το φρεάτιο 4133.

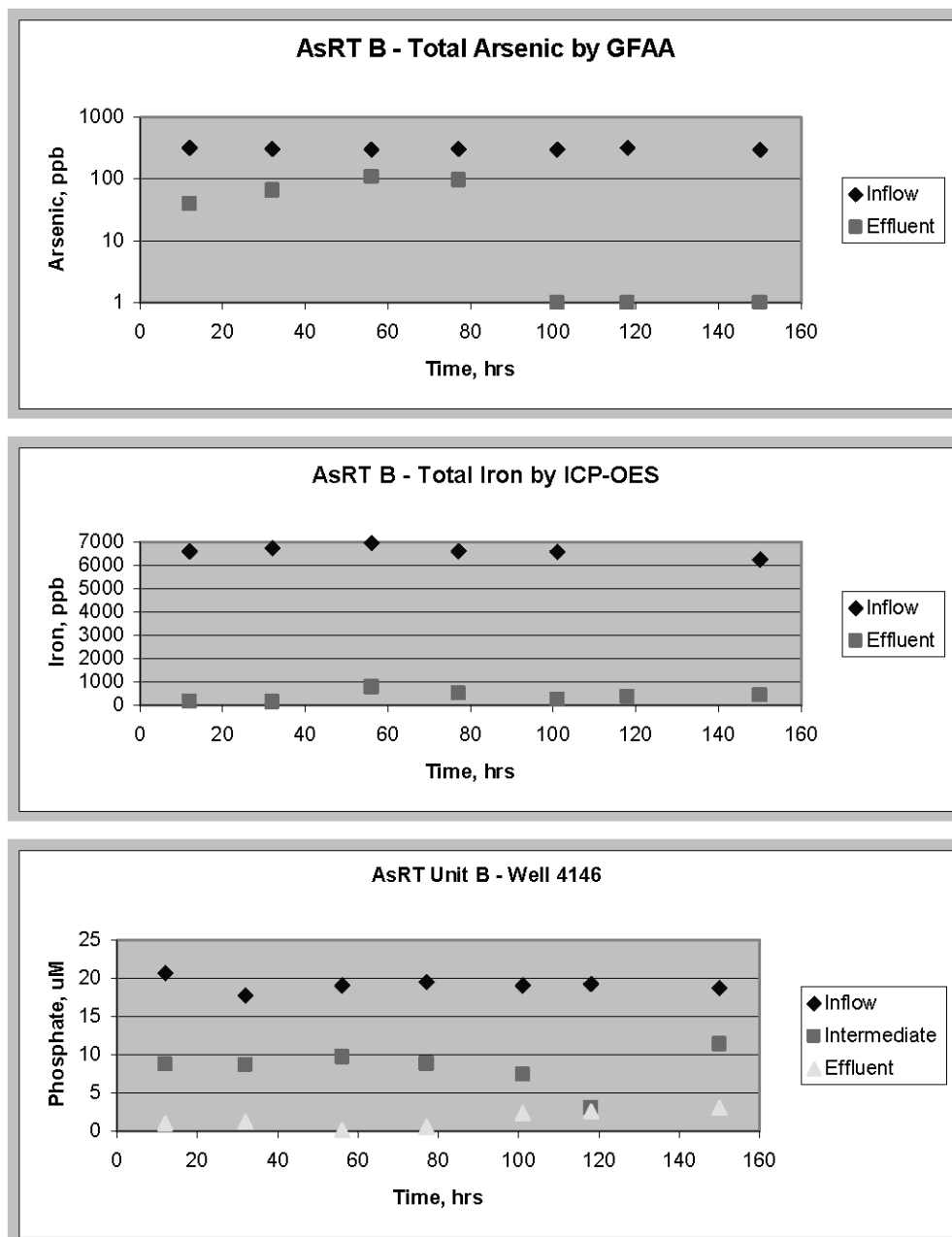
Η καμπύλη του αρσενικού στην εκροή δείχνει ότι εμφανίζεται μια χαρακτηριστική συγκέντρωση του αρσενικού στα αρχικά στάδια εφαρμογής της AsRT (>10 ppb) και έπειτα η συγκέντρωση μειώνεται μέχρι η συγκέντρωση του As να μην γίνεται ανιχνεύσιμη. Αυτό είναι ένα κοινό φαινόμενο της τεχνολογίας AsRT και έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν. Οφείλεται στο γεγονός ότι στα αρχικά στάδια της διαδικασίας η διάβρωση αυξάνει την περιοχή επιφάνειας των ρινισμάτων σιδήρου. Δεδομένου ότι η περιοχή επιφάνειας αυξάνεται, η ικανότητα για την απομάκρυνση του αρσενικού αυξάνεται όπως παρατηρήθηκε σε αυτήν την μελέτη. Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων μειώθηκε στη μονάδα AsRT από 846 σε 420ppb και στην εκροή σε 161ppb. Οι μειώσεις του φωσφορικού άλατος πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της τεχνολογίας του AsRT λόγω της παραγωγής οξειδίων σιδήρου και της προσρόφησης των φωσφορικών στα οξείδια (Nikolaidis *et al.* –2002).

Το **Διάγραμμα 2.2.4.1** παρουσιάζει τη χρονική σειρά της εισροής και της εκροής του αρσενικού, του σιδήρου και του φωσφόρου της μονάδας A του AsRT (φρεάτιο 4146). Με την AsRT παράχθηκε μια μέση συγκέντρωση αρσενικού στην εκροή του φρεατίου της τάξης των 45 ppb, μια μέση συγκέντρωση σιδήρου της τάξης των 394 ppb και μειώθηκε η συγκέντρωση των φωσφορικών στα 154ppb. Η καμπύλη του αρσενικού στην εκροή ήταν παρόμοια με αυτήν του φρεατίου 4133. Στα αρχικά στάδια της εφαρμογής κάποιο αρσενικό (> 100 ppb) εμφανίστηκε και έπειτα η συγκέντρωση του μειώθηκε μέχρις ότου δεν ήταν ανιχνεύσιμο. Ο σίδηρος των υδάτων εκροής ήταν παρόμοιος με αυτόν του προηγούμενου φρεατίου. Η συγκέντρωση του σιδήρου στην εκροή ήταν κάτω από τα όρια που προτείνει η WHO.

Η συγκέντρωση των φωσφορικών μειώθηκε στη μονάδα AsRT από 1819 σε 786 ppb και στην εκροή σε 154 ppb. Μετά από τα αρχικά στάδια (3-4 ημέρες) της

εφαρμογής, αρσενικό δεν παρατηρήθηκε στην εκροή των μονάδων της τεχνολογίας

του AsRT και η συγκέντρωση του σιδήρου ήταν κάτω από τα πρότυπα ποιότητας νερού. Τα δύο συστήματα μεταχειρίστηκαν επιτυχή 1830 και 1140 L ύδατος αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η τεχνολογία AsRT πρέπει να θεωρηθεί ως μια από τις εναλλακτικές λύσεις στην απομάκρυνση του As από τα νερά του Μπαγκλαντές (Nikolaidis *et al.* - 2002).



Διάγραμμα 2.2.4.1 Χρονική σειρά της εισροής και της εκροής του αρσενικού, του σιδήρου και του φωσφόρου της μονάδας A του AsRT (φρεάτιο 4146)

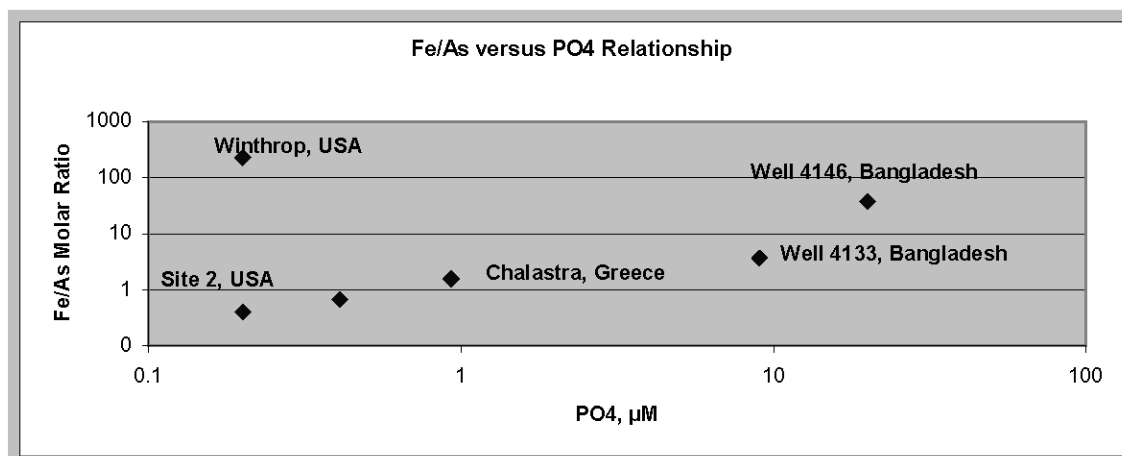
[Πηγή]: Nikolaidis *et al.*, (2002)

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα στο Bangladesh, τα ρινίσματα του σιδήρου μπορούν αποτελεσματικά να αφαιρέσουν το αρσενικό από τα μολυσμένα υπόγεια νερά σε ποικίλες συνθήκες πεδίου. Πιο συγκεκριμένα οι πειραματικές μελέτες προτείνουν τα εξής:

- Το αρσενικό μπορεί να αφαιρεθεί αποτελεσματικά από υδατικά διαλύματα κάτω από ανοξικές συνθήκες, χωρίς τη χρήση ενός βήματος προ-οξειδωσης.
- Τα επίπεδα απομάκρυνσης του αρσενικού κάτω από τα προτεινόμενα όρια του πόσιμου νερού της WHO των 10 ppb μπορούν να επιτευχθούν σε μια μικτή μήτρα στο πεδίο.
- Οι απλές τεχνολογίες απομάκρυνσης του σιδήρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν το σίδηρο που εξάγεται από τα φίλτρα AsRT σε επίπεδα ικανοποιητικά για το πόσιμο νερό.

Γενική Διαπίστωση

Γενικά λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα από τις παραπάνω πιλοτικές μονάδες παρουσιάζεται το παρακάτω διάγραμμα. Παρουσιάζεται μια σύγκριση των συνθηκών του υπόγειου νερού σε περιοχές όπως το Μπαγκλαντές, οι ΗΠΑ και η Ελλάδα όπου η μόλυνση του αρσενικού είναι ένα πρόβλημα για τις παροχές πόσιμου ύδατος (Nikolaidis *et al.* - 2002).



Διάγραμμα 2.2.4.2 Παρουσιάζεται μια σύγκριση των συνθηκών του υπόγειου νερού σε περιοχές όπως το Μπαγκλαντές, οι ΗΠΑ και η Ελλάδα

[Πηγή]: Nikolaidis et al., (2002)

Το διάγραμμα παρουσιάζει τη μοριακή αναλογία Fe/As προς τη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο ύδωρ. Τα φωσφορικά ιόντα είναι ένα παρεμβαίνον ανιόν και χρησιμοποιείται σε πολλές τεχνολογίες απομάκρυνσης του αρσενικού που απαιτείται το βήμα οξείδωσης. Σε αυτήν την εργασία, αποδείχθηκε ότι το φωσφορικό άλας δεν παρεμποδίζει την αποδοτικότητα απομάκρυνσης του AsRT's. Εντούτοις, η δυνατότητα εφαρμογής της AsRT στις διάφορες συγκεντρώσεις φωσφορικού άλατος παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 2.2.4.2 για λόγους σύγκρισης. Η τεχνολογία AsRT έχει εξεταστεί για ένα ευρύ φάσμα της μοριακής αναλογίας του Fe/As (1-100) και της συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων (0,1 – 20 μM). Το νερό στις αμερικανικές περιοχές είχε χαμηλή συγκέντρωση φωσφόρου και ένα ευρύ φάσμα αναλογίας του Fe/As, ενώ το νερό στο Μπαγκλαντές είχε το υψηλό περιεχόμενο φωσφόρου και μέση αναλογία του Fe/As. Η περιοχή στην Ελλάδα είχε παρόμοια χημεία με τη περιοχή 2 στις ΗΠΑ. Σε όλες τις περιοχές, η τεχνολογία AsRT ήταν σε θέση να επεξεργαστεί αποτελεσματικά το ύδωρ και να αφαιρέσει το αρσενικό στα επίπεδα κάτω από τα όρια. Αυτά τα αποτελέσματα προτείνουν ότι η τεχνολογία AsRT μπορεί να χειριστεί ένα ευρύ φάσμα των συνθηκών του πεδίου (Nikolaidis *et al.* - 2002).

2.3. Κύκλοι Θρεπτικών Συστατικών

Μας ενδιαφέρει η επίδραση των NO_3^- και PO_4^{3-} στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT

Γι' αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν πειράματα που αποδεικνύουν τη σχέση τους. Παρακάτω παρατίθενται κάποια θεωρητικά για τα νιτρικά. (Στο Παράρτημα, δίνονται οι κοινοτικές οδηγίες που αφορούν τα νιτρικά)

Πολλές από τις περιοχές που καλείται να εφαρμοστεί για την απομάκρυνση του αρσενικού η τεχνολογία AsRT είναι αγροτικές. Το πιο πιθανό είναι να εμφανίζονται νιτροϊόντα και φωσφορικά σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα επιτρεπόμενα όρια, λόγω των λιπασμάτων. Η ύπαρξη αρχικά των νιτρικών αποτελεί πραγματικό πρόβλημα στις υδάτινες μάζες καθώς δημιουργούν νιτρορύπανση. Τα φωσφορικά, βασιζόμενοι στην διεθνή βιβλιογραφία μειώνουν την αποδοτικότητα των τεχνολογιών απομάκρυνσης του αρσενικού.

[2.3.1] Κύκλος Αζώτου

Το άζωτο (N) υπάρχει στο περιβάλλον σε πολλές μορφές. Η μεταφορά των ενώσεων αζώτου μέσω υδατικών και χερσαίων συστημάτων (π.χ. λεκάνες απορροής) προσδιορίζεται από τον κύκλο του αζώτου. Το μοριακό άζωτο καταλαμβάνει το 79% του ατμοσφαιρικού αέρα και είναι σταθερό συστατικό απαιτώντας σημαντική ενέργεια για να 'λυθεί' ο μοριακός του δεσμός. Το άζωτο μπορεί να σχηματίσει διαφορετικές ενώσεις λόγω των διαφορετικών βαθμών οξείδωσης που παρουσιάζει. Η πλειοψηφία αυτών των φυσικών μετασχηματισμών των ενώσεων αζώτου είναι μικροβιακά ελεγχόμενες, όπως υπαγορεύεται από το βαθμό οξείδωσής τους. Η αμμωνία (NH_3), η αμμωνιακή ρίζα (NH_4^+), το αέριο μοριακό άζωτο (N_2), η νιτρώδης ρίζα (NO_2^-) και η νιτρική ρίζα (NO_3^-) είναι οι συνήθεις μορφές του αζώτου σε υδατικό και χερσαίο περιβάλλον. Μετασχηματισμοί των ενώσεων αυτών μπορούν να συμβούν μέσω διαφορετικών μηχανισμών, με τα πιο σημαντικά μονοπάτια να είναι η δέσμευση αερίου N_2 , η αμμωνιοποίηση ή ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου, η νιτροποίηση της αμμωνιακής ρίζας, η ακινητοποίηση -η οποία περιλαμβάνει αμφοότερες την πρόσληψη από τη βλάστηση αλλά και από το μικροβιακό πληθυσμό-

και η απονιτροποίηση με ή χωρίς αφομοίωση. Κάθε μια διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί από συγκεκριμένους μικροοργανισμούς (Heng – 1996).

▪ Αμμωνιοποίηση

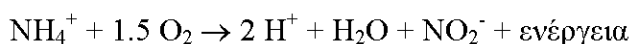
Η αμμωνιοποίηση είναι η αλλαγή του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακή ρίζα και απλή αμμωνιοποίηση λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης ζωικών, μικροβιακών και/ ή φυτικών ιστών και βακτηριακού φορτίου. Μια άλλη σημαντική περίπτωση αμμωνιοποίησης είναι η υδρόλυση των λιπασμάτων, όπως για παράδειγμα η ουρία, ένωση αζώτου, η οποία απαντάται στα ούρα και στα λιπάσματα. Η διεργασία της ακινητοποίησης είναι βιοχημικά καθοριζόμενη διεργασία, κατά την οποία προσλαμβάνεται από τα φυτά ή τα μικρόβια η νιτρική ρίζα NO_3^- ή η αμμωνιακή ρίζα (Heng – 1996). Η αμμωνιοποίηση στο έδαφος είναι μια μικροβιακά ελεγχόμενη διεργασία, η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας του εδάφους, της υγρασίας του εδάφους, του λόγου άνθρακα προς άζωτο και της παρουσίας κατάλληλων μικροοργανισμών που μπορούν να αποικοδομήσουν το οργανικό υπόλειμμα (Nikolaidis – 1986). Στη μετατροπή αυτή συμμετέχουν βακτήρια, μύκητες και ακτινομυκητες. Σε αλκαλικά και ουδέτερα εδάφη κυριαρχούν τα βακτήρια, ενώ σε όξινα οι μύκητες. Τα περισσότερα γνωστά βακτήρια που προσβάλλουν οργανικές ουσίες του εδάφους ανήκουν στα γένη *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridia*, *Serratia* και *Micrococcus* (Πολυράκης – 2002).

▪ Νιτροποίηση

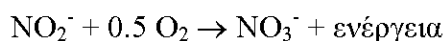
Η νιτροποίηση είναι η μικροβιακή οξείδωση της αμμωνιακής ρίζας σε νιτρική ρίζα και στη συνέχεια σε νιτρώδη ρίζα από τα αυτοτροφικά χημικοσυνθετικά βακτήρια *Nitrosomonas* και *Nitrobacter* (Heng – 1996, Χατζιμπίρος – 2001). Τα βακτήρια αυτά είναι αυστηρά αερόβια και παίρνουν την απαιτούμενη ενέργεια οξειδώνοντας την αμμωνία σε νιτρώδη και νιτρικά (Χατζιμπίρος – 2001). Η νιτροποίηση του αμμωνίου σε νιτρική ρίζα και είναι μια αερόβια μικροβιακά ελεγχόμενη αντίδραση. Κατά τη διάρκεια της νιτροποίησης δύο ιόντα υδρογόνου απελευθερώνονται για κάθε νιτρική ρίζα που σχηματίζεται. Ο σχηματισμός αμμωνίου κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης οργανικού φορτίου παράγει ένα ιόν υδροξυλίου.

Η αμμωνιακή ρίζα επίσης επηρεάζεται από την επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους (π.χ. άργιλος, όξινη επιφάνεια) και η απορρόφηση και εκρόφησή της εξαρτάται από την υγρασία του εδάφους. Η διεργασία της απορρόφησης του αμμωνίου εντός όξινων επιφανειών μοντελοποιείται χρησιμοποιώντας μια γραμμική ισόθερμη (Nikolaidis – 1998).

Αρχικά τα βακτήρια του γένους *Nitrosomonas* μετατρέπουν το αμμώνιο (NH_4^+) σε νιτρώδη ρίζα σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (Chapra – 2002):



Έπειτα, τα βακτήρια του γένους *Nitrobacter* μετατρέπουν τη νιτρώδη ρίζα σε νιτρική (Chapra – 2002):



Ατομα αζώτου N που παράγονται από την αμμωνιακή ρίζα (NH_4^+) και από τη νιτρική ρίζα (NO_3^-) επιστρέφουν στην ατμόσφαιρα ως αέριο άζωτο N (N_2 ή N_2O) μέσω εξάτμισης και απονιτροποίησης. Εξάτμιση της αμμωνιακής ρίζας (NH_4^+) πραγματοποιείται όταν η ουρία μετατρέπεται σε ανθρακικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) κατά την εφαρμογή της σε ζεστό και υγρό έδαφος. Το άζωτο μετατρέπεται σε αέριο και απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, όταν η ουρία και η αμμωνιακή ρίζα των λιπασμάτων εναποτίθενται σε εδάφη με υγρασία και υποβάλλεται σε μία σειρά χημικών αντιδράσεων προς σχηματισμό αμμωνίας (NH_3). Η αμμωνία ως πτητική ένωση απελευθερώνεται εύκολα στην ατμόσφαιρα. Ένα άλλο μονοπάτι διαφυγής του αζώτου από το χερσαίο σύστημα είναι η απονιτροποίηση (Heng – 1996).

▪ Απονιτροποίηση

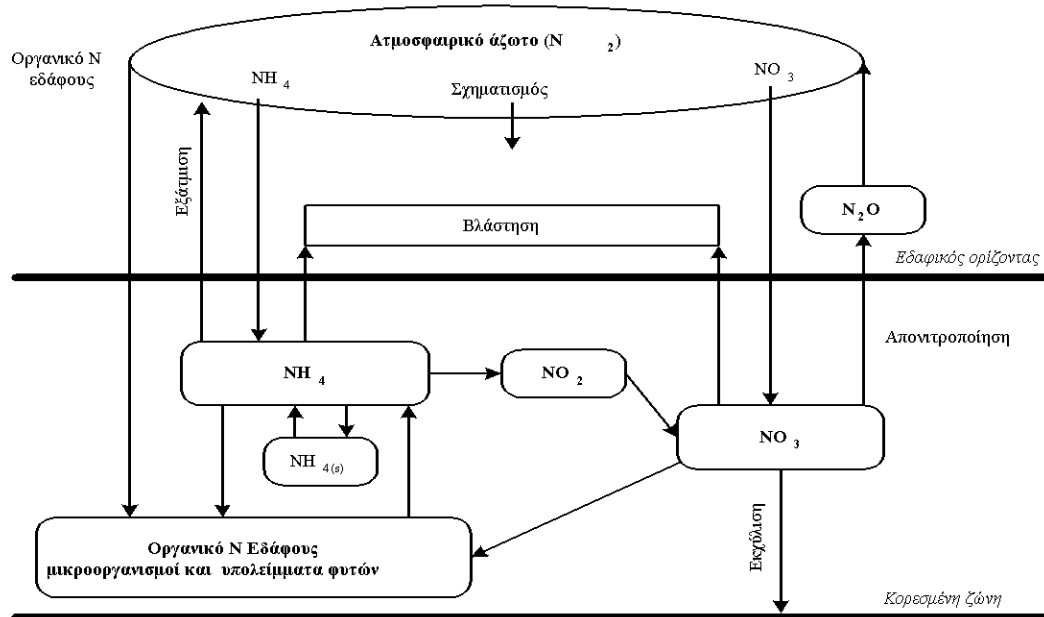
Η απονιτροποίηση είναι γενικά μια μικροβιακά ελεγχόμενη διεργασία αναπνοής στην οποία τα οξειδία του αζώτου λειτουργούν ως τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (TEAs, Terminal Electron Acceptors). Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς ηλεκτρονίων, τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από υπόστρωμα μειωμένης προσφοράς σε ηλεκτρόνια (π.χ. οργανικό φορτίο) μέσω πολυάριθμων ενδιάμεσων αντιδράσεων στα πιο οξειδωτικά οξειδία του αζώτου. Τουλάχιστον 14 είδη απονιτροποιών βακτηρίων

έχουν αναγνωρισθεί και είναι παρόντα σε αφθονία σε χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον κατά τη διάρκεια της διεργασίας της απονιτροποίησης (Heng – 1996). Η αναγωγή των νιτρικών σε μοριακό άζωτο (N_2) και N_2O κατά την αναερόβια οξείδωση της οργανικής ύλης από επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς και μετέπειτα η αναγωγή του N_2O σε N_2 με περαιτέρω βακτηριακή δράση ή με φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, καθιστούν την απονιτροποίηση το τελευταίο μονοπάτι για να κλείσει ο κύκλος του αζώτου με επιστροφή του N_2 στην ατμόσφαιρα. Χωρίς την απονιτροποίηση όλο το άζωτο της ατμόσφαιρας θα είχε – μέσα στη μακρά ιστορία του Γαλάζιου Πλανήτη – δεσμευτεί στη ξηρά και στη θάλασσα με τη μορφή νιτρικών (Χατζιμπίρος – 2001).

Η μικροβιακά ελεγχόμενη απονιτροποίηση αντιπροσωπεύεται από μια έκφραση κινητικής Michaelis-Menten απλού υποστρώματος, η οποία λαμβάνει υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας, την επίδραση της υγρασίας του εδάφους και τον παράγοντα της διαθεσιμότητας απονιτροποιών βακτηρίων. Η μικροβιακή ανάπτυξη και αναπνοή επίσης μοντελοποιείται με την κινητική Michaelis-Menten υπό τη συνεργατική δράση της θερμοκρασίας, της περιεχόμενης υγρασίας, της συγκέντρωσης βιομάζας και της διαθεσιμότητας θρεπτικών (Nikolaidis – 1998).

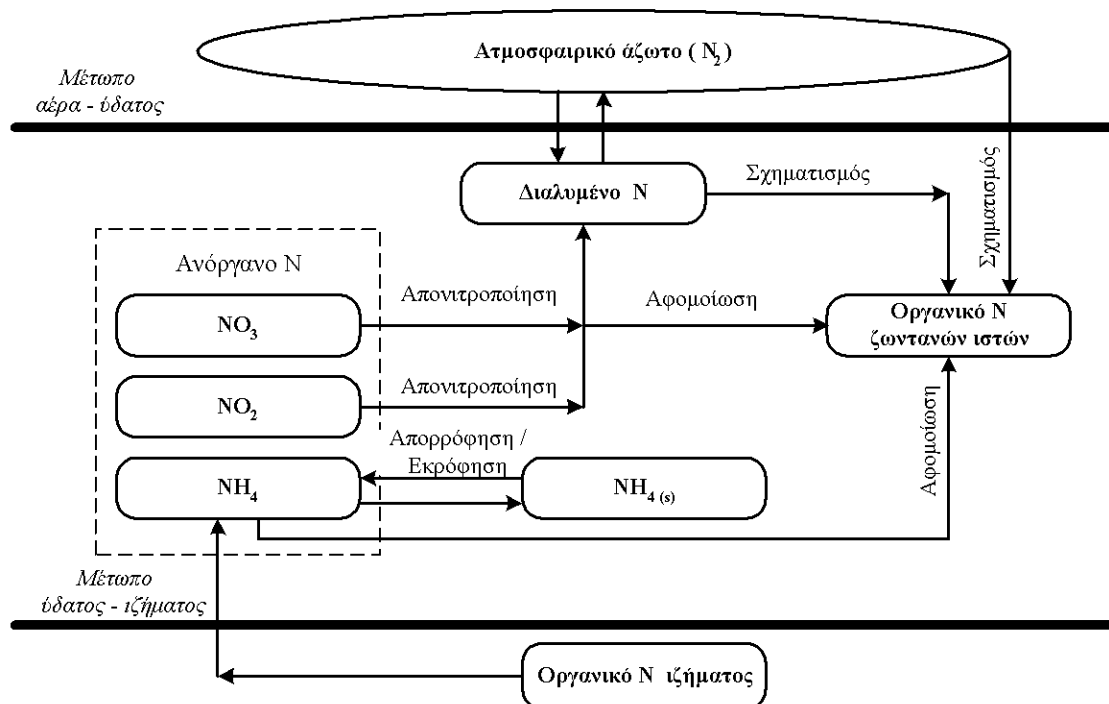
Η πρόσληψη αμμωνιακής και νιτρικής ρίζας (NH_4^+ και NO_3^-) από τις ρίζες των φυτών είναι συνάρτηση του περιεχόμενου του εδάφους σε νερό, σε θρεπτικά και του ρυθμού καταστροφής των θρεπτικών στο έδαφος. Επιπλέον, οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται συγκεντρωμένοι στη ριζόσφαιρα επηρεάζουν άμεσα τους ρυθμούς πρόσληψης. Παρουσιάζονται διαφοροποιήσεις όσον αφορά στους ρυθμούς πρόσληψης μεταξύ των ριζών NH_4^+ και NO_3^- με την αμμωνιακή ρίζα να προσλαμβάνεται ταχύτερα από τα δέντρα (Heng *et al.* – 1998)

Το ακόλουθο Σχήμα 2.3.1.1 παρέχει μια γενική περιγραφή του κύκλου του αζώτου όσον αφορά στο χερσαίο περιβάλλον με την ατμόσφαιρα να αποτελεί ταμιευτήρα αζώτου υπό τη μορφή διατομικού μορίου αζώτου (N_2).



Σχήμα 2.3.4.1: Κύκλος Αζώτου στο Χερσαίο Περιβάλλον
[Πηγή]: Heng (1996)

Το Σχήμα 5.3.1.2 παρουσιάζει σχηματικά τον κύκλο του αζώτου στο υδατικό περιβάλλον.



Σχήμα 5.3.1.2: Κύκλος Αζώτου στο Υδατικό Περιβάλλον
[Πηγή]: Heng (1996)

Επιπτώσεις της συγκέντρωσης αζώτου

Οι επιπτώσεις της συγκέντρωσης αζώτου στο υδάτινο περιβάλλον αφορούν στο φαινόμενο του ευτροφισμού ή της άνθησης του ύδατος, στο φαινόμενο Hypoxia και στην αισθητική υποβάθμιση των υδάτινων αποδεκτών (Nikolaidis – 1998).

Η παρουσία υψηλών επιπέδων νιτρικών στο πόσιμο νερό φαίνεται να είναι η αιτία της μεθαιμογλοβιναιμίας ή σύνδρομο κυάνωσης των βρεφών (methemoglobinemia or “blue babies” disease) κατά την οποία το δέρμα και τα χείλη αποκτούν μπλε χρώμα. Αυτή η ασθένεια κυρίως εμφανίζεται σε βρέφη (ηλικίας μικρότερα από 6 μηνών), αλλά μπορεί να εμφανιστεί και σε μεγαλύτερα παιδιά πάνω από 6 ετών. Στην ασθένεια αυτήν οδηγούν επίπεδα νιτρικών πάνω από 10mg N L⁻¹. Αιτία είναι η αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη με τη δράση βακτηρίων στο έντερο του βρέφους ή ακόμη στο μη αποστειρωμένο μπιμπερό. Τα νιτρικά αποτελούν τερματικό παράγωγο του αερόβιου κύκλου του αζώτου, με αποτέλεσμα η διάθεση αποβλήτων στο έδαφος χωρίς προηγούμενη επεξεργασία για την απομάκρυνση ή ελάττωση των νιτρικών να οδηγήσει στη μεταφορά τους στο υπόγειο νερό και μετέπειτα στις πηγές του πόσιμου ύδατος και τελικά στον άνθρωπο. Επιπρόσθετα, η παρουσία αυξημένων επιπέδων νιτρικών στο έδαφος, λόγω προσθήκης νιτρικών λιπασμάτων σε καλλιέργειες, είναι πιθανόν να αποτελεί παράγοντα του προβλήματος αυτού (Chapra – 2002).

Μία άλλη επικίνδυνη συνέπεια από τη δημιουργία των νιτρώδων είναι η δυνατότητα σχηματισμού (με την ταυτόχρονη παρουσία δευτερογενών αμινών) ουσιών που ονομάζονται νιτροζαμίνες, οι οποίες είναι καρκινογόνες ή προκαλούν τερατογένεση. Οι νιτροζαμίνες φαίνεται ότι είναι η μεγαλύτερη κατηγορία καρκινογόνων ουσιών, οι οποίες ενεργούν συστηματικά και προκαλούν όλων των ειδών τους καρκίνους και σε πολλά είδη οργάνων του σώματος (Πολυράκης – 2002).

Πέρα από τα παραπάνω η συσσώρευση νιτρικών και νιτρώδων μπορεί να προκαλέσει και άλλες λιγότερο οξείες παθολογικές καταστάσεις. Έτσι είναι δυνατόν

να προκληθεί βλάβη στο θυρεοειδή αδένα, με συνέπεια την αύξηση των αναγκών σε ιώδιο, ταχυκαρδία, εμετό και διάρροια. Αναφέρεται ακόμα ότι είναι δυνατόν να προκληθούν πνευματικές διαταραχές σε ασθενείς με κληρονομική μεθαιμογλοβιναμία. Πιστεύεται ακόμα ότι τα νιτρώδη ενδέχεται να ευθύνονται για την πρόκληση καρκίνου του οισοφάγου και του στομάχου στους ενήλικες παρά το ότι δεν έχει επιβεβαιωθεί από σχετικές έρευνες (Πολυράκης – 2002).

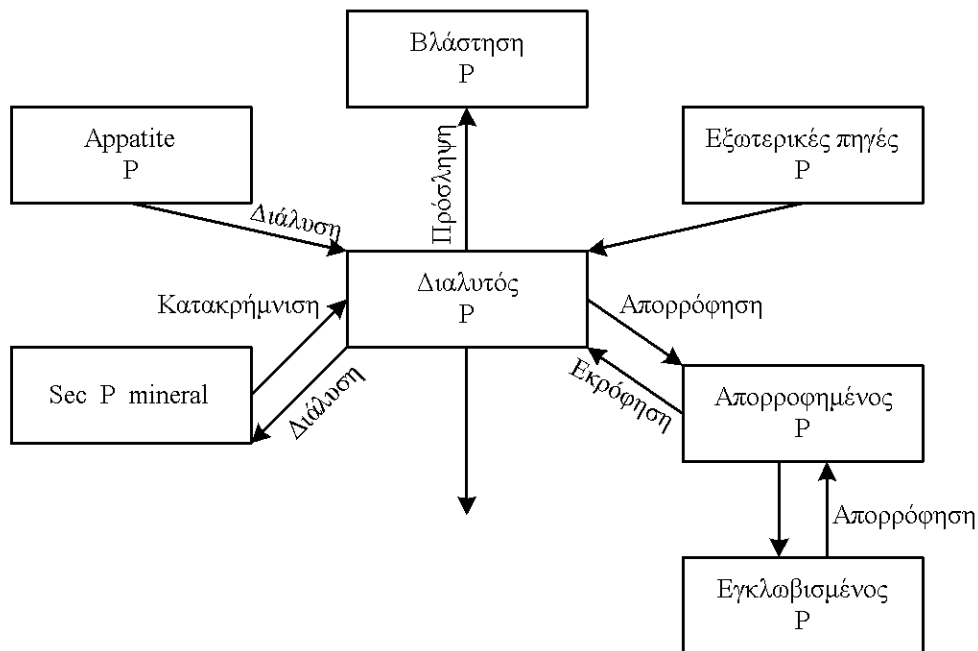
[2.3.2] Κύκλος Φωσφόρου

Ο φώσφορος (P) είναι σημαντικό συστατικό της έμβιας ύλης και η σχετική σπανιότητά του τον καθιστά περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των οργανισμών. Η παραγωγικότητα πολλών οικοσυστημάτων ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το φώσφορο, για 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 (Χατζιμπίρος – 2001).

Όλο το απόθεμα του φωσφόρου περιέχεται στη λιθόσφαιρα και εισέρχεται στην κυκλοφορία της βιόσφαιρας με την απόπλυση της επιφάνειας του εδάφους. Μέσο της ροής του ύδατος φτάνει στα χερσαία και υδατικά οικοσυστήματα, απορροφάται από τα φυτά και στη συνέχεια περνά μέσα από τις τροφικές αλυσίδες. Όπως και στους άλλους κύκλους οι διάφοροι αποσυνθέτες στο έδαφος ή στο νερό διασπούν τη νεκρή οργανική ύλη και παράγουν ανόργανο φώσφορο διαθέσιμο για τα φυτά. Ο φώσφορος χρησιμοποιείται από τους παραγωγικούς οργανισμούς με τη μορφή κατά κανόνα των διαλυτών ορθοφωσφορικών. Η μετατροπή αδιάλυτων ενώσεων του σε ορθοφωσφορικά πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς. Η αποσύνθεση των νεκρών οργανισμών και των απορριμμάτων τους, αποδίδει στο περιβάλλον το φώσφορο με τη μορφή των ορθοφωσφορικών, τα οποία όμως εύκολα σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις με ιόντα ασβεστίου και αργιλίου, πολύ συνηθισμένα στο έδαφος (Χατζιμπίρος – 2001).

Η διάλυση του φωσφόρου ή των ορθοφωσφορικών είναι το κύριο σημείο του κύκλου

του φωσφόρου με διαφορετικές διεργασίες μεταφοράς, οι οποίες τείνουν να ελέγξουν τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο περιβάλλον. Οι αντιδράσεις διάλυση-κατακρήμνιση και ρόφηση-εκρόφηση είναι οι πλέον γνωστές και σημαντικές αντιδράσεις στον κύκλο του φωσφόρου στο χερσαίο περιβάλλον. Σχηματικά παρουσιάζεται ο κύκλος του φωσφόρου στο ακόλουθο σχήμα .



Σχήμα 2.6.2.1: Κύκλος Φωσφόρου στο Χερσαίο Περιβάλλον

[Πηγή]: Heng (1996)

[2.3.3] Διαφορές κύκλων αζώτου και φωσφόρου

Αν και το άζωτο είναι τόσο σημαντικό για τη ζωή όσο και ο φώσφορος διαφέρουν όσον αφορά στους βιογεωχημικούς τους κύκλους στα εξής:

- Το άζωτο στη μοριακή του μορφή είναι αέριο, παρουσιάζεται δηλαδή και στην αέρια φάση. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα μπλε-πράσινα άλγη ευθύνονται για τη δημιουργία ελεύθερου αζώτου. Αυτό τους δίνει το συγκριτικό πλεονέκτημα σε περιπτώσεις, όπου άλλες μορφές του αζώτου δεν θα είναι σε μεγάλη διαθεσιμότητα. Το στάδιο αυτό του κύκλου του αζώτου είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε περιπτώσεις, που κάποιο σχέδιο διαχείρισης περιλαμβάνει απομάκρυνση του

αζώτου. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα κυανοπράσινα άλγη κυριαρχούν (Chapra – 2002),

- Οι ανόργανες μορφές του αζώτου δε ροφώνται τόσο ισχυρά όσο ο φώσφορος. Κατά συνέπεια, αν και ορισμένες μορφές του αζώτου μεταφέρονται στον πυθμένα λόγω καθίζησης εισάγονται εύκολα πίσω στο νερό λόγω επαναιώρησης ή επαναδιάλυσης. Επιπρόσθετα οι ανόργανες μορφές του αζώτου (και ειδικότερα τα νιτρικά) είναι περισσότερο κινητικά στο υπόγειο νερό (Chapra – 2002),
- Η απονιτροποίηση αναπαριστά ένα μηχανισμό καθαρισμού, ο οποίος όμως δεν συμβαίνει για το φώσφορο. Η απονιτροποίηση συμβαίνει υπό την απουσία οξυγόνου και για το λόγο αυτό είναι ασήμαντος μηχανισμός για αρκετούς επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες αλλά σημαντικός για ανοξικούς πυθμένες και ιζήματα. (Chapra – 2002),

2.4 Άλλες Τεχνολογίες απομάκρυνσης του αρσενικού

Πολλοί επιστήμονες έχουν ασχοληθεί με το θέμα του αρσενικού. Σκοπός τους είναι η δημιουργία τεχνολογιών ικανών για την απομάκρυνση του αρσενικού λαμβάνοντας υπόψιν βέβαια όλες τις κοινωνικοοικονομικές παραμέτρους.

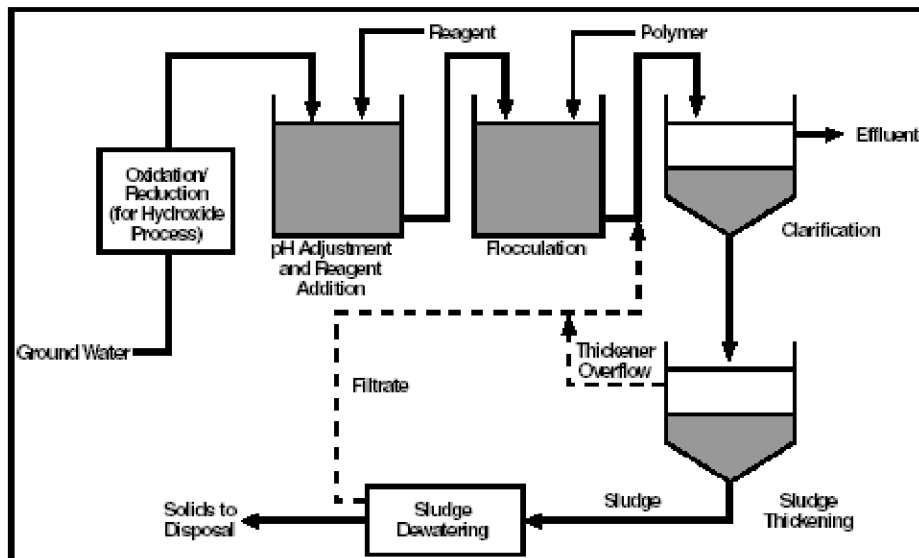
Παρακάτω θα παραθέσουμε και τις λοιπές τεχνολογίες απομάκρυνσης του αρσενικού.

[2.4.1] Κροκίδωση-Καθίζηση

Η τεχνολογία της κροκίδωσης και της καθίζησης χρησιμοποιείται σε πολλές πιλοτικές μονάδες ανά τον κόσμο και επεξεργάζεται υπόγεια και επιφανειακά νερά καθώς και τις εξορύξεις των ορυχείων. Στο Σχήμα [2.4.1] απεικονίζεται το Σύστημα Καθίζησης-Κροκίδωσης. Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι ικανή να μειώσει τη συγκέντρωση του αρσενικού σε επίπεδα κάτω από το επιτρεπόμενο όριο των 10 $\mu\text{g/l}$.

Περιγραφή τεχνολογίας

Με την τεχνολογία της καθίζησης χρησιμοποιούνται χημικά για να μετατρέψουν τους διαλυμένους ρύπους σε αδιάλυτο στερεό. Με την συνκαθίζηση τώρα το προς επεξεργασία συστατικό μπορεί να είναι διαλυμένο ή σε κολλοειδή μορφή ή σε αιωρούμενη μορφή. Τα διαλυμένα προς επεξεργασία συστατικά δεν καθιζάνουν αλλά απορροφούνται σε άλλες μορφές οι οποίες είναι ικανές να καθιζήσουν. Τα κολλοειδή ή αυτά που είναι σε αιωρούμενη κατάσταση προσκολλούνται με άλλα είδη τα οποία κατακρημνίζονται, ή απομακρύνονται μέσω κροκίδωσης και συσσωμάτωσης. Πολλές διαδικασίες απομάκρυνσης του αρσενικού από τα υπόγεια νερά είναι συνδυασμός της καθίζησης – κροκίδωσης. Το στερεό που προκύπτει κάθε φορά, απομακρύνεται από της υγρή φάση με απόσταξη ή διήθηση.



Σχήμα 2.4.1: Σύστημα Καθίζησης-Κροκίδωσης

[Πηγή]:EPA , Ιούνιος 2002

Η χημεία της καθίζησης – κροκίδωσης είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που περιλαμβάνουν το είδος του αρσενικού, τα χημικά που χρησιμοποιούνται και οι συγκεντρώσεις τους, το pH του νερού και οι παρουσίες άλλων χημικών στο νερό που είναι υπό επεξεργασία (Robins – 2001).

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της καθίζησης-κροκίδωσης

- Το σθένος του αρσενικού-Η παρουσία του ευδιάλυτου τρισθενή αρσενικού μπορεί να μειώσει την ικανότητα απομάκρυνσης. Η διαλυτότητα του αρσενικού εξαρτάται από το σθένος, το pH και την παρουσία άλλων χημικών με τα οποία το αρσενικό αντιδρά(EPA –1995). Η οξείδωση του τρισθενές αρσενικού στο λιγότερο διαλυτό πεντασθενές, ενισχύει την απομάκρυνση του αρσενικού μέσω της καθίζησης-κροκίδωσης (EPA –2000).
- Ph- Η απομάκρυνση του αρσενικού μπορεί να μεγιστοποιηθεί σε pH το οποίο τα καταβυθιζόμενα είδη είναι λιγότερο διαλυτά. Το βέλτιστο pH ποικίλλει στην καθίζηση-κροκίδωση και εξαρτάται από την τεχνολογία απομάκρυνσης (EPA –2000).

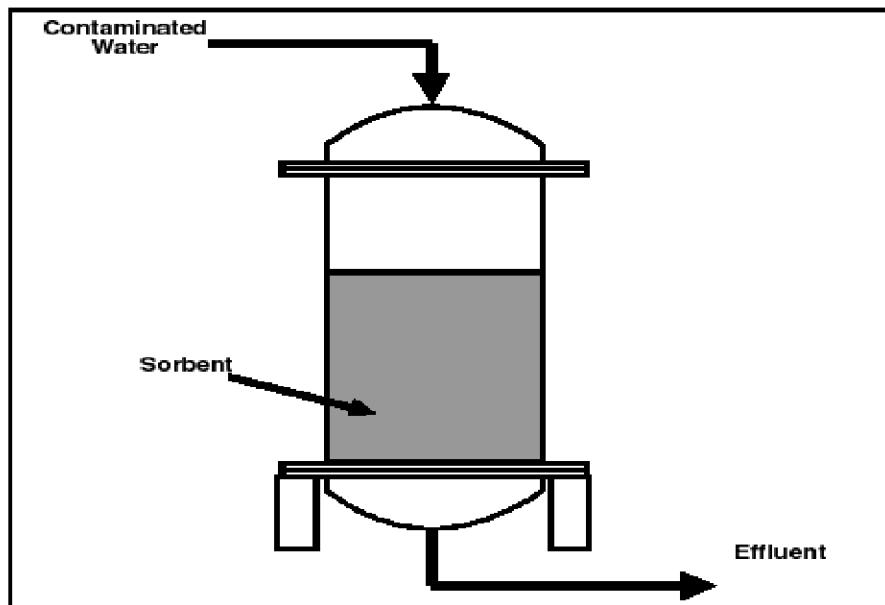
- Παρουσία άλλων συστατικών-Η παρουσία άλλων μετάλλων και μολυσμένων στοιχείων μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της καθίζησης-κροκίδωσης (EPA –2000).

Παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος της καθίζησης-κροκίδωσης

- Το είδος των χημικών που προσθέτουμε – Η διαφορά στις τιμές κάποιων χημικών που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό είναι ικανή να μας προδώσει κέρδος ή ζημία (MSE – 1998).
- Δόση χημικών – Το κόστος γενικά αυξάνεται με την αύξηση των χημικών που προσθέτουμε. Προσθέτοντας μεγαλύτερες ποσότητες χημικών έχει ως αποτέλεσμα την απόκτηση μεγάλης ποσότητας ιζήματος το οποίο απαιτεί περαιτέρω διαχείριση και διάθεση (EPA –2000, MSE – 1998).
- Διαχείριση του ιζήματος – Το ίζημα που παράγεται από την διαδικασία καθίζησης – κροκίδωσης, μπορεί να θεωρηθεί ως επικίνδυνο απόβλητο και να χρειαστεί περαιτέρω επεξεργασία ή να διατεθεί σε χώρο για επικίνδυνα απόβλητα (EPA –2000).

[2.4.2] Προσρόφηση

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται για επεξεργασία υπόγειων και πόσιμων υδάτων που έχουν μολυνθεί με αρσενικό. Το σύστημα της προσρόφησης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4.2



Σχήμα 2.4.2: Σύστημα Προσρόφησης

[Πηγή]:EPA , Ιούνιος 2002

Περιγραφή τεχνολογίας

Στην προσρόφηση τα διαλυμένα συστατικά συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητή γι'αυτό και μειώνουν την συγκέντρωσή τους σε μεγάλες ποσότητες στην υγρή φάση. Το προσροφούμενο μέσο συνήθως βρίσκεται σε στήλη. Το μολυσμένο νερό καθώς περνά μέσα από την στήλη, τα ρυπασμένα συστατικά προσροφούνται. Όταν οι θέσεις προσρόφησης του μέσου γεμίσουν, η στήλη πρέπει να ξαναγεμιστεί ή να διατεθεί και να γεμιστεί με καινούργιο μέσο.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει σε ενεργή αλουμίνα ή ενεργοποιημένο άνθρακα, σε οξειδία σιδήρου ή ζεόλιθους και σε ρινίσματα σιδήρου.

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της προσρόφησης

- Το εισρέον pH – Το βέλτιστο pH για την μεγιστοποίηση της προσρόφησης του αρσενικού σε ενεργή αλουμίνα είναι όξινο (pH=6). Γι' αυτό χρειάζεται προεπεξεργασία του ύδατος που θα εισέλθει στην στήλη (Twindell – 1999).

- Οξειδωτική συμπεριφορά του αρσενικού – Η προσρόφηση είναι πιο αποδοτική στην απομάκρυνση του As(V) από ότι του As(III) (EPA – 10/2000).
- Ρυθμός ροής – Αυξάνοντας τον ρυθμό ροής η μονάδα προσρόφησης μπορεί να μειώσει την προσρόφηση των συστατικών(EPA – 05/2000).
- “Fouling”- Η παρουσία αιωρούμενων οργανικών, στερεών, άμμου και μίκας προκαλούν “fouling” στο προσροφητικό μέσο (EPA – 05/2000, Twindell – 1999).

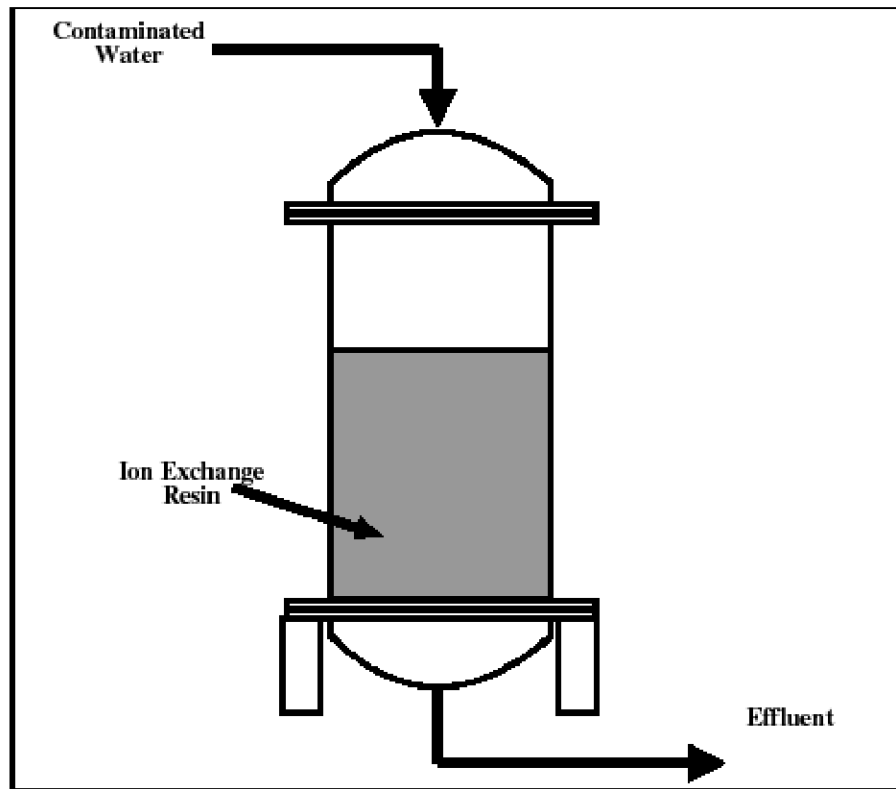
Παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος της προσρόφησης

- Συγκέντρωση των εισρέοντων μολυσμένων υδάτων - Μεγάλες συγκεντρώσεις των προσροφούμενων συστατικών, μπορεί να χρειάζονται τακτική αλλαγή ή αντικατάσταση του προσροφητικού μέσου (Federal – 2001). Η χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του εισρέουν μολυσμένου ύδατος (EPA – 05/2000, Twindell – 1999).
- Χρησιμοποιούμενο μέσο – Το χρησιμοποιούμενο μέσο που δεν μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί μπορεί να χρειάζεται επεξεργασία και διάθεση (Twindell – 1999).
- Ph – Το βέλτιστο ph για την μεγιστοποίηση της προσρόφησης του αρσενικού από την ενεργή αλουμίνα είναι όξινο (ph=6). Το ph του εισρέουν ύδατος που επεξεργάζεται με ενεργή αλουμίνα μπορεί να επηρεάσει τον ολικό όγκο του ύδατος γι’ αυτό και πρέπει να επεξεργαστεί πριν αλλαχτεί ή αντικατασταθεί από αυτήν (EPA – 12/2000).

[2.4.3] Ιονανταλλαγή

Η ιονανταλλαγή χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του αρσενικού από το πόσιμο νερό, τα υπόγεια και τα επιφανειακά νερά. Τα μέσα ιονανταλλαγής που

χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι συνθετικά, ρητίνες ανιονικής ανταλλαγής. Το σύστημα της προσρόφησης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4.3



Σχήμα 2.4.3: Σύστημα ιονανταλλαγής

[Πηγή]:EPA , Ιούνιος 2002

Περιγραφή τεχνολογίας

Η ιονανταλλαγή είναι μια φυσικοχημική διαδικασία στην οποία τα ιόντα που κρατούνται ηλεκτροστατικά στην επιφάνεια ενός στερεού, ανταλλάσσονται με ιόντα ίδιου φορτίου στο διάλυμα. Τα ιόντα απομακρύνονται από την υδάτινη φάση με την ανταλλαγή κατιόντων και ανιόντων μεταξύ του μέσου ανταλλαγής και του μολυσμένου ύδατος (EPA 10/2000, EPA 05/200, Murcott 1999) . Το μέσο ιονανταλλαγής που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του αρσενικού είναι ρητίνες υψηλής ανιονικής ανταλλαγής.

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της ιονανταλλαγής

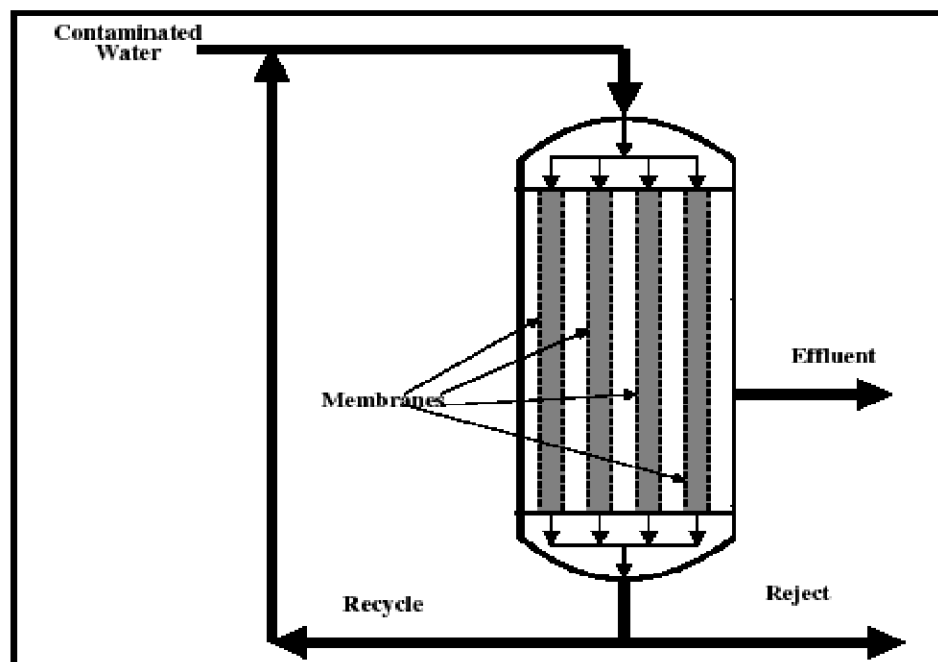
- Κατάσταση σθένους – Το As(III) δεν απομακρύνεται από την τεχνολογία ιονανταλλαγής (EPA 05/2000).
- Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων – Η ανταγωνιστικότητα των ιόντων ανταλλαγής μπορεί να μειώσει την αποτελεσματικότητα της ιονανταλλαγής αν τα ιόντα της ρητίνης αντικαθίστανται από άλλα ιόντα εκτός του αρσενικού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα της ανάγκη για συχνότερη αλλαγή του μέσου.
- “Fouling” – Η παρουσία οργανικών, αιωρούμενων στερεών, ασβεστίου ή σιδήρου προκαλούν “fouling” στη στήλη της ρητίνης ανταλλαγής (EPA 05/2000).
- Παρουσία του τρισθενή σιδήρου – Η παρουσία του Fe(III) μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό συμπλόκων με το αρσενικό, τα οποία δεν απομακρύνονται με την τεχνολογία της ιονανταλλαγής (EPA 10/2000).
- Ph – Το βέλτιστο ph για ρητίνες ισχυρής βάσης ποικίλλει από 6,5 – 9. Πέρα από αυτό το εύρος, η αποδοτικότητα της απομάκρυνσης του αρσενικού μειώνεται αισθητά (EPA 10/2000).

Παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος της ιονανταλλαγής

- Κλίμακα εφαρμογής – Η χρήση της ιονανταλλαγής περιορίζεται σε συστήματα μικρής ή μεσαίας κλίμακας καθώς έχει πολύ υψηλό κόστος εφαρμογής σε σχέση με τις άλλες τεχνολογίες (Murcott -1999).
- Αλλαγή του πληρωτικού υλικού – Αλλάζοντας το πληρωτικό υλικό της στήλης ιονανταλλαγής αυξάνεται το ποσό των αποβλήτων για διάθεση και το κόστος της διαδικασίας (Murcott -1999).
- Θεϊκά – Τα θεϊκά μπορούν να ανταγωνιστούν το αρσενικό για τις θέσεις των ιόντων ανταλλαγής. Έτσι αυξάνεται η ικανότητα ανταλλαγής των ιόντων στο μέσο για τι αρσενικό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πιο συχνή αλλαγή ή αντικατάστασης του μέσου το οποίο επιφέρει αύξηση στο κόστος (EPA 10/2000).

[2.4.4]Διήθηση με μεμβράνες

Ένα ευρύ φάσμα μολυσμένων υδάτων μπορεί να επεξεργαστεί με διήθηση με μεμβράνες. Στο Σχήμα 2.4.4 απεικονίζεται το Σύστημα Διήθησης με μεμβράνες.



Σχήμα 2.4.4: Σύστημα Διήθησης με μεμβράνες

[Πηγή]:EPA , Ιούνιος 2002

Περιγραφή τεχνολογίας

Η διήθηση με μεμβράνες διαχωρίζει τους ρυπαντές από το νερό περνώντας το νερό μέσα από ένα ημιδιαπερατό εμπόδιο ή μεμβράνη. Η μεμβράνη επιτρέπει σε κάποια συστατικά να περάσουν ενώ μπλοκάρει κάποια άλλα. Τα είδη των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται είναι: Μικροδιήθηση, Νανοδιήθηση, Υπερδιήθηση και Αντίστροφης Όσμωσης (EPA 05/2000, EPA 02/1996).

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της διήθησης με μεμβράνες

- Αιωρούμενα στερεά, Μεγάλο μοριακό βάρος, Διαλυμένα στερεά, οργανικά στοιχεία και κολλοειδή – Η παρουσία αυτών των συστατικών στην τροφοδοσία μπορεί να προκαλέσει “fouling” της μεμβράνης (EPA 05/2000, EPA 12/2000).
- Οξειδωτική συμπεριφορά του αρσενικού – Αύξηση του αρσενικού που απομακρύνεται προκαλείται από την οξείδωση του ειρέον από As(III) σε As(V). Το As(III) είναι μικρότερο και διαχέεται πιο εύκολα μέσω της μεμβράνης από ότι το As(V) (EPA 05/2000, EPA 12/2000).
- Ph – Το ph μπορεί να επηρεάσει την προσρόφιση του αρσενικού στη μεμβράνη δημιουργώντας ένα ηλεκτροστατικό φορτίο στην επιφάνεια της μεμβράνης (EPA 05/2000, EPA 12/2000).
- Θερμοκρασία – Οι χαμηλές θερμοκρασίες στο εισρέον μειώνουν την ροή στην μεμβράνη. Αυξάνοντας την πίεση του συστήματος ή αυξάνοντας την επιφάνεια της μεμβράνης, κάποια περιοχή θα αναπληρώνεται για χαμηλές θερμοκρασίες του εισρέον (EPA 05/2000, EPA 12/2000).

Παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος της Διήθησης με μεμβράνες

- Τύπος της μεμβράνης διήθησης – Ο τύπος της μεμβράνης διήθησης μπορεί να επηρεάσει το κόστος της διαχείρισης (EPA 08/1992, EPA 05/2000).
- Αρχική ρεύμα τροφοδοσίας – Πολλά ρεύματα μπορεί να χρειάζονται προεπεξεργασία κάτι το οποίο είναι πρόσθετο κόστος (EPA 05/2000).
- Απομακρούμενο ρεύμα – Περαιτέρω επεξεργασία μπορεί να χρειάζεται πριν την εναπόθεση ή την αποφόρτιση λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων των απομακρυσμένων συστατικών (EPA 12/2000).

Στον Πίνακα 2.4.1 παρουσιάζονται εν συντομία οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του αρσενικού και παρατείνονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.

Πίνακας 2.4.1 Πλεονεκτήματα Μειονεκτήματα Τεχνολογιών απομάκρυνσης του αρσενικού

Τεχνολογίες	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Οξείδωση /Καθίζηση:		
• Αέρια Οξείδωση • Χημική Οξείδωση	• Σχετικά απλή, χαμηλού κόστους αλλά αργή • Σχετικά απλή και γρήγορη • Οξειδώνει κάποιες προσμίξεις και καταστρέφει μικρόβια	• Οι διαδικασίες απομακρύνουν μόνο ορισμένο μέρος του αρσενικού
Κροκίδωση Καθίζηση:		
• Κροκίδωση Στύψης • Κροκίδωση Σιδήρου	• Χαμηλό Κόστος • Απλή Διαδικασία • Χρησιμοποιούνται κοινά χημικά	• Παράγονται τοξικά απόβλητα • Μικρή απομάκρυνση του As(III) • Η προ οξείδωση μπορεί να είναι απαραίτητη
Διαδικασίες Προσρόφησης:		
• Ενεργή Αλουμίνα • Σίδηρος επικαλυμμένος με άμμο • Ρητίνες Ιονανταλλαγής • Άλλα προσροφητικά	• Ευρέως γνωστή και εμπορικά διαθέσιμη • Καλώς ορισμένη μέθοδος • Πολλές δυνατότητες για περαιτέρω ανάπτυξη	• Παράγονται τοξικά απόβλητα • Χρειάζεται αντικατάσταση/ αναγέννηση • Υψηλό Κόστος • Τεχνολογία υψηλής τεχνολογίας και διατήρησης

Τεχνολογίες	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Διαδικασίες Μεμβρανών:		
• Νανοδιήθηση • Αντίστροφη όσμωση • Ηλεκτροδιάλυση	• Ικανότητα υψηλής απομάκρυνσης • Δεν παράγονται τοξικά • Ικανές για την απομάκρυνση και άλλων στοιχείων	• Πολλή υψηλό αρχικό κεφάλαιο και λειτουργικά έξοδα • Τεχνολογία υψηλής τεχνολογίας και διατήρησης • Παράγεται τοξικό νερό
Ρινίσματα Σιδήρου		
Τεχνολογία AsRT	• Ικανότητα υψηλής απομάκρυνσης • Δεν παράγονται τοξικά • Δεν απαιτείται μετατροπή του As(III) σε As(V) • Δεν χρειάζεται ιδιαίτερη συντήρηση • Μεγάλος χρόνος λειτουργίας	• Το νερό πρέπει να είναι οξειδωτικό (ρύθμιση του pH) • Χρειάζεται απομάκρυνση σιδήρου

3. Μεθοδολογία – Πειράματα Batch

Σκοπός της διπλωματικής είναι να εξεταστεί η επίδραση των ανιόντων του P και N στην απομάκρυνση του As(III) από τα ρινίσματα σιδήρου.

Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν τριών ειδών πειραμάτων

- κινητικά πειράματα τύπου batch για την εύρεση της κινητικής καμπύλης απομάκρυνσης του As(III) και του χρόνου ισορροπίας. Ο χρόνος ισορροπίας βρίσκεται όταν ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης τείνει στο μηδέν ($dC/dt \rightarrow 0$)
- πειράματα που μελετάται η επίδραση των PO_4^{3-} στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT
- πειράματα που μελετάται η επίδραση των ανιόντων του αζώτου (NO_3^- , NO_2^- και NH_3) στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT και η παραγωγή τυχόν παραπροϊόντων.

3.1 Υλικά

Για το πακέτο των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε συνθετικό νερό της Τρίγλιας Χαλκιδικής το οποίο κατασκευάστηκε στο εργαστήριο. Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του δίνονται στον Πίνακα 3.1.1. Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 6,55 καθώς ρινίσματα σιδήρου λειτουργούν σε περιβάλλον με τιμές pH από 6-8 με προσθήκη διαλύματος H_2SO_4 και μετρήθηκε με φορητό pH – μετρο της εταιρείας ORION σε θερμοκρασία δωματίου 30,5°C.

Πίνακας 3.1.1: Ποσότητες αλάτων για νερό Τρίγλιας

Αλας	Ποσότητα στο 1 L (gr)
CaF ₂	0.0002
MgCl ₂	0.681
NaHCO ₃	0.873
K ₂ SO ₄	0.0773

Στο εργαστήριο παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα As(III) σε απιονισμένο νερό συγκέντρωσης 1000mg/l. Για την παρασκευή του 1 L χρησιμοποιήθηκαν 1,7339 gr στερεού NaAsO₂. Η συντήρηση του έγινε με διάλυμα HCL 2-5%.

Από το πρότυπο διάλυμα, παρασκευάστηκαν τα διαλύματα με συγκέντρωση 4000 µg/l και 8000 µg/l με αραιώση του με το νερό Τρίγλιας.

Για την μέθοδο molybdenium-blue χρησιμοποιήθηκαν τα στερεά αντιδραστήρια:

- Antimonium Molybolenum Hydrate
- Ascorbic Acid
- Pottassium Tartrate
- Potassium Iodate
- Na-mata-bisulfite
- Na-thiosulfate

Οι ποσότητες τους και η χρήση τους παρουσιάζεται στο παράρτημα στην μέθοδο molybdenium-blue.

Διαλύματα

Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα:

- Διάλυμα H₂SO₄ (Fisher) συγκέντρωσης 94-98%
- Πρότυπο Διάλυμα PO₄⁻³ (Merck) συγκέντρωσης 1000 mg/l

- Διάλυμα HCL συγκέντρωσης 12N Optima (Riedel)
- Πρότυπο Διάλυμα NO₃-N (Voluent ampules Hach) συγκέντρωσης 500 mg/l
- Πρότυπο Διάλυμα NO₂-N (Merck) συγκέντρωσης 1000 mg/l
- Διάλυμα HNO₃ συγκέντρωσης 50 mg/l (Merck)

Αντιδραστήρια

Ρινίσματα σιδήρου

Τα ρινίσματα σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα την μελέτη ήταν ένας κοκκώδης σίδηρος που αγοράστηκε από Connolly-GPM (Chicago, IL) η χημική σύσταση του οποίου έδειξε τα εξής: Σίδηρος - 89,8% Άνθρακας – 2,9% Μαγγάνιο – 0,6% Θείο - 0,1% Φώσφορος – 0,1% Πυρίτιο – 1,9% Χαλκός 0,2%. Αυτή η ποικιλία του σιδήρου επιλέχτηκε λόγω του αρκετά ομοιόμορφου μεγέθους των κόκκων της (πλέγμα -8+20) και ότι έχει σχετικά υψηλή επιφάνεια απορρόφησης (1.8 m²/g), και υψηλή ικανότητα αμέσου αντιδράσεως με το αρσενικό (Lackovic *et al.*, 2000).

Υπάρχουν στο εμπόριο και άλλοι τύποι ρινισμάτων σιδήρου. Η ονομασία τους και η επιφάνεια απορρόφησης τους παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1.2.

Πίνακας 3.1.2: Σύγκριση ρινισμάτων σιδήρου

Τύπος Ρινισμάτων Σιδήρου	Επιφάνεια Απορρόφησης(m ² /gr)
Fisher	0.091±0.005
Peerless	2.53±0.44
Conelly	1.19
Master Builders	2.33±0.099
Aldrich	0.192±0.001

[Πηγή]:Puls *et al.*(2001)

Ο τύπος “Conelly” είχε χρησιμοποιηθεί στο πεδίο σε συνδυασμό με άμμο από τους Nikolaidis *et al.* στο Maine των USA και είχε διαπιστωθεί ότι η επιφάνεια απορρόφησης είχε γίνει μετά από 18 μήνες $37,8 \text{ m}^2/\text{gr}$ (Nikolaidis *et al.*-2002). Η ποσότητα των ρινισμάτων σιδήρου που επιλέχτηκαν ήταν σύμφωνη με την διεθνή βιβλιογραφία (Puls *et al.* - 2001, Nikolaidis *et al.* – 2002).

3.2 Εκτέλεση Πειραμάτων

[3.2.1] Κινητικά Πειράματα τύπου Batch – Εύρεση χρόνου ισορροπίας

Το αρχικό νερό Τρίγλιας δεν περιείχε τα ιόντα PO_4^{-3} , NO_3^- , NH_4^+ και NO_2^- . Τα πειράματα αρχίσανε με αρχική συγκέντρωση As(III) 7773,27μg/l. Σε συνεχή αναδευτήρα τοποθετήθηκαν 22 δείγματα των 200 ml το καθένα το οποίο περιείχε 2 gr ρινισμάτων σιδήρου. Πραγματοποιήθηκαν δύο σερ πειραμάτων.

Όσον αφορά την δειγματοληψία, διπλά δείγματα λαμβάνονταν ανά 2, 5, 8 και 12 ώρες την πρώτη ημέρα και στη συνέχεια, πραγματοποιούνταν μία φορά την ημέρα για 6 ημέρες. Κάθε φορά λαμβανότανε το υπερκείμενο υγρό, περίπου 20 ml και φιλτραριζότανε μέσω nylon filter 0,2μm. Στη συνέχεια με τη βοήθεια της μεθόδου Molybdenium – Blue (Δες Παράρτημα) τα δείγματα αναλύονται φασματοσκοπικά για την ακριβή ποσότητα του As (III). Με βάση τα αποτελέσματα υπολογίστηκε ο χρόνος ισορροπίας.

[3.2.2] Πειράματα μελέτης της επίδρασης των φωσφορικών ιόντων

Στόχος του πειράματος ήταν να διαπιστώσουμε πώς τα φωσφορικά ιόντα επηρεάζουν την απομάκρυνση του As(III). Τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα 16 δείγματα όγκου 200ml έκαστο για διάστημα 5 ημερών (χρόνος ισορροπίας) και έπειτα συλλέχτηκε το υπερκείμενο υγρό. Τα διηθημένα δείγματα αναλύονταν για το αρσενικό (III) και τα ιόντα PO_4 με τις μεθόδους που αναλύονται στο Κεφάλαιο 3.3

Στον Πίνακα 3.2.2.1 παρουσιάζονται τα δείγματα με τις συγκεντρώσεις του As(III) και των PO_4^{-3} .

Πίνακας 3.2.2.1 Πείραμα φωσφορικών

Δείγματα	Συγκέντρωση As(III) ($\mu\text{g/l}$)	Συγκέντρωση PO_4^{+3} (μM)
1	4000	0
2	4000	1
3	4000	2
4	4000	3
5	4000	4
6	4000	5
7	4000	10
8	4000	20
9	8000	0
10	8000	1
11	8000	2
12	8000	3
13	8000	4
14	8000	5
15	8000	10
16	8000	20

[3.2.3] Πειράματα για την μελέτη της απομάκρυνσης ανιόντων του αζώτου

Στόχος του πειράματος ήταν να μελετηθεί η επίδραση των NO_3^- , στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT καθώς και ο σχηματισμός των NH_4^+ και NO_2^- .

Να διαπιστωθεί με άλλα λόγια αν τα ρινίσματα σιδήρου οδηγούν στην

απονιτροποίηση ή την νιτροποίηση ή από την άλλη δεν επηρεάζουν τα ιόντα του αζώτου. Τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα 16 δείγματα όγκου 400 ml. Στον Πίνακα 3.2.3.1 παρουσιάζονται τα δείγματα με τις συγκεντρώσεις του As(III) και των νιτρικών ιόντων του.

Πίνακας 3.2.3.1 Πείραμα νιτρικών

Δείγματα	Συγκέντρωση NO_3^- (mg/l) As(III) = 8000 $\mu\text{g/l}$ 6 gr ρινίσματα σιδήρου	Συγκέντρωση NO_3^- (mg/l) As(III) = 8000 $\mu\text{g/l}$ 2 gr ρινίσματα σιδήρου
1	0	0
2	3	3
3	5	5
4	7	7
5	10	10
6	15	15
7	20	20
8	25	25

Μετά το πέρας των πέντε ημερών (equilibrium time) συλλέχτηκε το υπερκείμενο υγρό και διηθήθηκε μέσω nylon filter 0,2 μm . Τα διηθημένα δείγματα αναλύονταν για το αρσενικό και τα ιόντα NO_3^- , NH_4^+ και NO_2^- με τις μεθόδους που αναλύονται στο Κεφάλαιο 3.3.

3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν αναλύονται παρακάτω:

Αρσενικό – Φωσφορικά

Ο προσδιορισμός τους έγινε με τη μέθοδο Molybdenium-Blue σύμφωνα με την οποία δημιουργείται ένα σύμπλοκο μπλε χρώματος molybdenium-blue. Δύο αντιδραστήρια προσθέτονται διαδοχικά στα δείγματα, ένα οξειδωτικό μέσο και ένα αναγωγικό μέσο. Με τη βοήθεια της μεθόδου, δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες έτσι ώστε η διαφορά μεταξύ του οξειδωτικού και αναγωγικού δείγματος να είναι η απορρόφηση που προκύπτει από το ολικό ανόργανο αρσενικό (Δες Παράρτημα).

Νιτρικά

Ο προσδιορισμός τους έγινε με αντιδραστήρια της Hach. Βασίζεται στην όξινη χρωμοτροπική μέθοδο η οποία έχει εύρος από 0-30 mg/l NO₃-N. Τα ιόντα των NO₃ αντιδρούν με το χρωμοτροπικό οξύ κάτω από εξαιρετικά όξινες συνθήκες και παράγεται ένα κίτρινο προϊόν με μέγιστη απορρόφηση στα 410nm (Μέθοδος Hach, 10020).

Νιτρώδη

Ο προσδιορισμός τους έγινε με αντιδραστήρια της Hach. Η μέθοδος έχει εύρος από 0 – 0,5 mg/l NO₂ – N. Τα νιτρώδη αντιδρούν με τα σουλφανιλικά οξέα για να σχηματίσουν ένα ενδιάμεσο diazonium άλας. Αυτό έρχεται σε επαφή με το χρωμοτροπικό οξύ και παράγεται ένα ροζέ διάλυμα του οποίου η διακύμανση εξαρτάται από το ποσοστό ύπαρξης των νιτρωδών ριζών. Η μέγιστη απορρόφηση είναι στα 507nm (Μέθοδος Hach, 8507).

Αμμωνιακά

Ο προσδιορισμός τους έγινε με αντιδραστήρια της Hach. Βασίζεται στην μέθοδο σαλικυλική μέθοδο με μέγιστη απορρόφηση στα 655 nm και με εύρος από 0 - 2,5 mg/l NH₃ - N. Τα ιόντα της αμμωνίας αντιδρούν με το χλώριο για το σχηματισμό μονοχλωραμίνης. Αυτή εν συνεχεία αντιδρά με σαλικυλικό οξύ για την παραγωγή 5-αμινοσαλικυλικό, το οποίο οξειδώνεται με την παρουσία καταλύτη νιτροκυανιδίου για

το σχηματισμό μπλε συμπλόκου. Το μπλε αναμιγνύεται με το κίτρινο των αντιδραστηρίων και προκύπτει το τελικό πράσινο διάλυμα (Μέθοδος Hach, 10023).

4.Αποτελέσματα πειραμάτων

[4.1] Αποτελέσματα Κινητικών Πειραμάτων τύπου Batch

Τα δείγματα με αρχική συγκέντρωση As(III) 7773,27μg/l τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα για το διάστημα των πέντε ημερών

Πραγματοποιήθηκαν 2 σετ πειραμάτων

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.1.

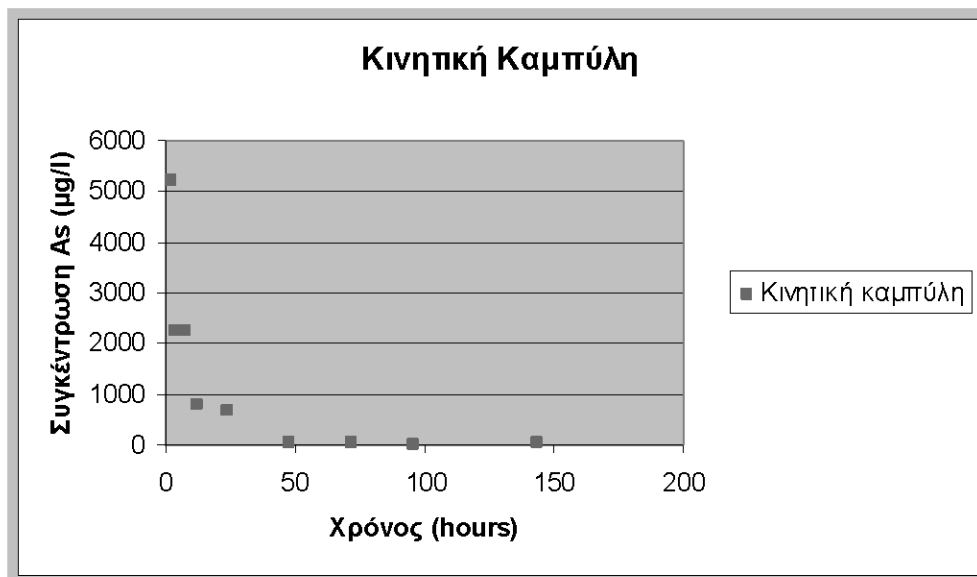
Πίνακας 4.1.1: Πίνακας Αποτελεσμάτων Κινητικής Καμπύλης Batch

Δείγματα	Χρόνος (hours)	Συγκέντρωση As(III) (μg/l)
1	2	5359,369
2	2	5093,707
3	4	3417,565
4	4	1044,159
5	8	1328,968
6	8	3140,734
7	12	419,738
8	12	1148,25
9	24	1271,158
10	24	86,767
11	48	36,684
12	48	25,506
13	72	25,331
14	72	58,518
15	96	9,652
16	96	14,39
17	120	ND
18	120	ND
19	144	331,15*

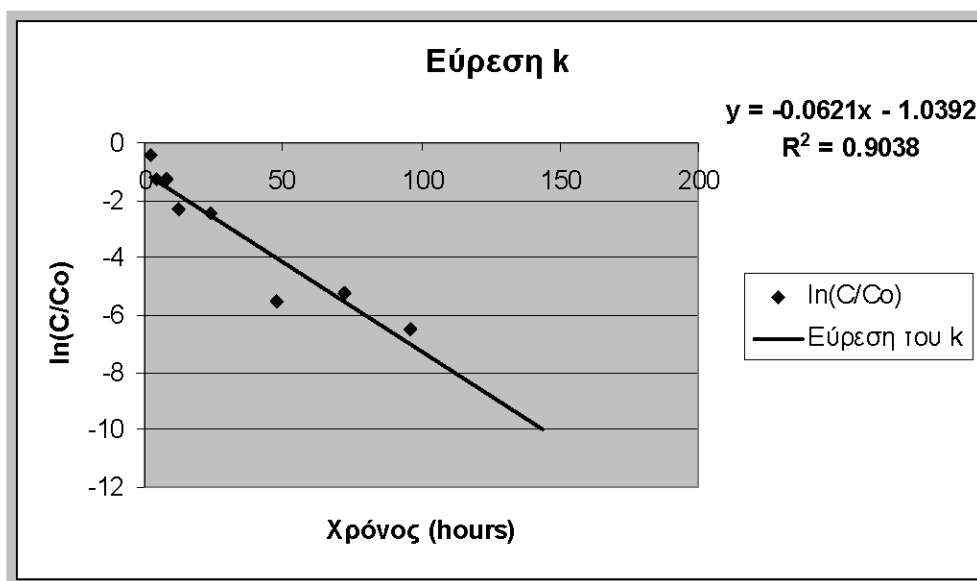
20	144	19,801
----	-----	--------

* Η τιμή αυτή δεν θα συμπεριληφθεί στα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν καθώς προέρχεται από σφάλμα στα όργανα του εργαστηρίου.

Από το Διάγραμμα 4.1.1 φαίνεται ότι η συγκέντρωση του As μειώνεται και μάλιστα εκθετικά με το χρόνο. Στο Διάγραμμα 4.1.2 φαίνεται αυτή του η εκθετική μείωση, με το χρόνο.



Διάγραμμα 4.1. 1: Κινητική καμπύλη – Χρόνος ισορροπίας



Διάγραμμα 4.1. 2: Εκθετική μείωση του αρσενικού με το χρόνο – Καμπύλη break-through

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το σύστημα ισορροπεί στις 5 ημέρες, με το αρσενικό(III) να μειώνεται κάτω από το επιτρεπόμενο όριο των 10ppb. Επίσης η απομάκρυνση του αρσενικού ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με εξίσωση

$$C = C_0 e^{-0.0621t}$$

Με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, παρόμοια πειράματα για την εύρεση του χρόνου ισορροπίας πραγματοποιήθηκαν από τους Puls *et al.* (2001). Τα αποτελέσματα τους έδειξαν την απομάκρυνση του αρσενικού (III) στις 5 ημέρες κάτι το οποίο είναι σύμφωνο και με τα δικά μας αποτελέσματα. Όλες οι άλλες τεχνολογίες απαιτούν την μετατροπή του As(III) σε As(V) για την απομάκρυνση του. Η τεχνολογία που βασίζεται στα ρινίσματα σιδήρου μπορεί να απομακρύνει ικανοποιητικά ακόμα και το As(III) χωρίς την μετατροπή του σε As(V) (Puls *et al.* - 2001). Αυτό αποτελεί σαφέστατα πλεονέκτημα για την τεχνολογία AsRT.

[4.2] Κινητικά Πειράματα για φωσφορικά και νιτρικά

Με την εύρεση του equilibrium time προχωρήσαμε στα πειράματα της επίδρασης των φωσφορικών και νιτρικών ιόντων στην απομάκρυνση του

As(III). Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα για το δεύτερο μέρος των πειραμάτων. Πιο αναλυτικά:

Πείραμα Φωσφόρου

Τα φωσφορικά μετά το πέρας των πέντε ημερών είναι μη ανιχνεύσιμα στα δείγματα οι απορροφήσεις που μετρηθήκανε με το φασματοφωτόμετρο Hach ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 4.1.2 .

Πίνακας 4.1.2: Συγκέντρωση αρχική – τελική PO₄

Conc PO ₄	Τελική Συγκέντρωση	
Συγκέντρωση Αρχική (μM)	As (III)(μg/l)	
	4000	8000
0	ND	ND
1	ND	ND
2	ND	ND
3	ND	ND
4	ND	ND
5	ND	ND
10	ND	ND
20	ND	ND

ND = Not detected

Με βάση τα αποτελέσματα μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι τα φωσφορικά απομακρύνονται με την τεχνολογία AsRT αφού η συγκέντρωσή τους είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης. Μπορούμε επίσης να πούμε ότι επειδή ο χρόνος παραμονής ήταν αρκετά μεγάλος (5 ημέρες), τα φωσφορικά είχαν την δυνατότητα να γίνουν ακινητοποιημένα και τελικώς να μην έχουν καμία επίδραση στην τεχνολογία που βασίζεται στα ρινίσματα σιδήρου (Puls *et al.* – 2001).

Πείραμα Αζώτου

Με τα πειράματα που διεξείχθησαν σκοπός ήταν η μελέτη:

- a) την επίδρασης των NO_3^- -N στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT
- b) την απομάκρυνση των NO_3^- και του πιθανού σχηματισμού άλλων τοξικών προϊόντων (π.χ. NO_2^- και NH_3)

Έτσι έχοντας δείγματα με συγκεντρώσεις NO_3^- -N με συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.1.3. Πιο αναλυτικά για κάθε νιτροϊόν που παράγεται:

Νιτρώδη

Η συγκέντρωση των νιτρωδών ήταν σε όλα τα δείγματα από 0-0,5 mg/l. Η συγκέντρωση των νιτρικών NO_3^- μειώθηκε αισθητά με τα ρινίσματα σιδήρου (Πίνακας 4.1.4).

Αμμωνιακά

Η συγκέντρωση των αμμωνιακών κυμάνθηκε από 0-7,2 mg/l στα δείγματα (Πίνακας 4.1.4). Στον Πίνακα 4.1.3 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της δεύτερης σειράς πειραμάτων για 2 και 6 gr ρινισμάτων σιδήρου.

Πίνακας 4.1.3-1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για 2 gr ρινισμάτων σιδήρου

	NO ₃ -N _{αργ}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₃ -N	Ντελικό
0 mg/l NO₃-N 2 gr i.f.	0	0.852	0.000	0.146	0.998
3 mg/l NO₃-N 2 gr i.f.	3	2.206	0.020	0.761	2.987
5 mg/l NO₃-N 2 gr i.f.	5	1.476	0.043	1.079	2.598
7 mg/l NO₃-N 2gr i.f.	7	5.396	0.033	1.498	6.928
10 mg/l NO₃-N 2 gr i.f.	10	8.586	0.100	2.071	10.757
15 mg/l NO₃-N 2 gr i.f.	15	11.117	0.130	2.730	13.976
20 mg/l NO₃-N 2 gr i.f.	20	13.469	0.554	5.490	19.513
25 mg/l NO₃-N 2 gr i.f.	25	18.584	0.156	3.640	22.380

*i.f.=ρινίσματα σιδήρου

Πίνακας 4.1.3-2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για 6 gr ρινισμάτων σιδήρου

	NO ₃ -N _{αργ}	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₃ -N	Ντελικό
0 mg/l NO₃-N 6 gr i.f.	0	1.155	0.000	0.175	1.330
3 mg/l NO₃-N 6 gr i.f.	3	1.707	0.002	1.702	3.411
5 mg/l NO₃-N 6 gr i.f.	5	2.973	0.018	1.754	4.745
7 mg/l NO₃-N 6 gr i.f.	7	5.093	0.044	2.786	7.923
10 mg/l NO₃-N 6 gr i.f.	10	6.822	0.078	3.719	10.619
15 mg/l NO₃-N 6 gr i.f.	15	7.250	0.186	7.205	14.641
20 mg/l NO₃-N 6 gr i.f.	20	11.794	0.221	7.149	19.164
25 mg/l NO₃-N 6 gr i.f.	25	15.376	0.174	7.130	22.680

*i.f.=ρινίσματα σιδήρου

Παρατηρούμε ότι στα δείγματα με αρχική συγκέντρωση [NO₃ – N] 0 mg/l και στις δύο περιπτώσεις με 2 και 6 gr ρινισμάτων σιδήρου παρατηρείτε μία αύξηση της συγκέντρωσης τους σε 0,998 και 1,330 mg/l αντίστοιχα. Αυτό μπορεί να προέκυψε από τα εξής:

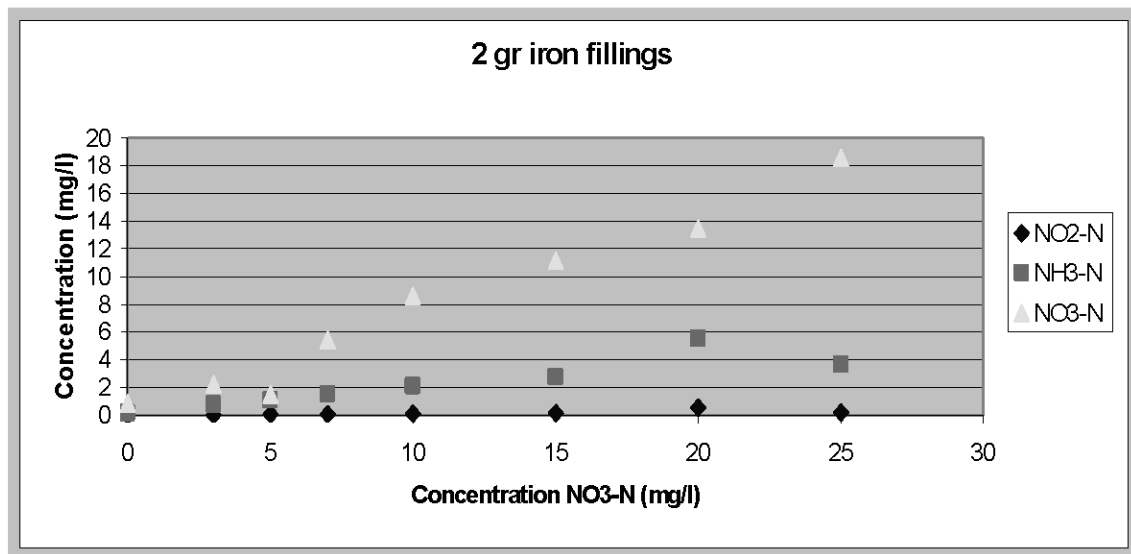
- Ρύπανση και μόλυνση από τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο. Λόγω των πολλών δειγμάτων και μετρήσεων είναι πολύ πιθανό κάποια από τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν τα μην είχαν καθαριστεί αρκετά και να είχαμε έτσι εμφάνιση μιας μικρής ποσότητας νιτρικών ιόντων.

- Απιονισμένο νερό και νερό Τρίγλιας με τα αντιδραστήρια. Περνώντας το απιονισμένο νερό και το συνθετικό νερό από όλη την διαδικασία των δειγμάτων διαπιστώσαμε ότι και τα δύο μας δίνουν μια ποσότητα $\text{NO}_3 - \text{N}$ αρκετά σημαντική ($\text{D.I} = 1.280 \text{ mg/l}$ και νερό Τρίγλιας = $1,485 \text{ mg/l}$)

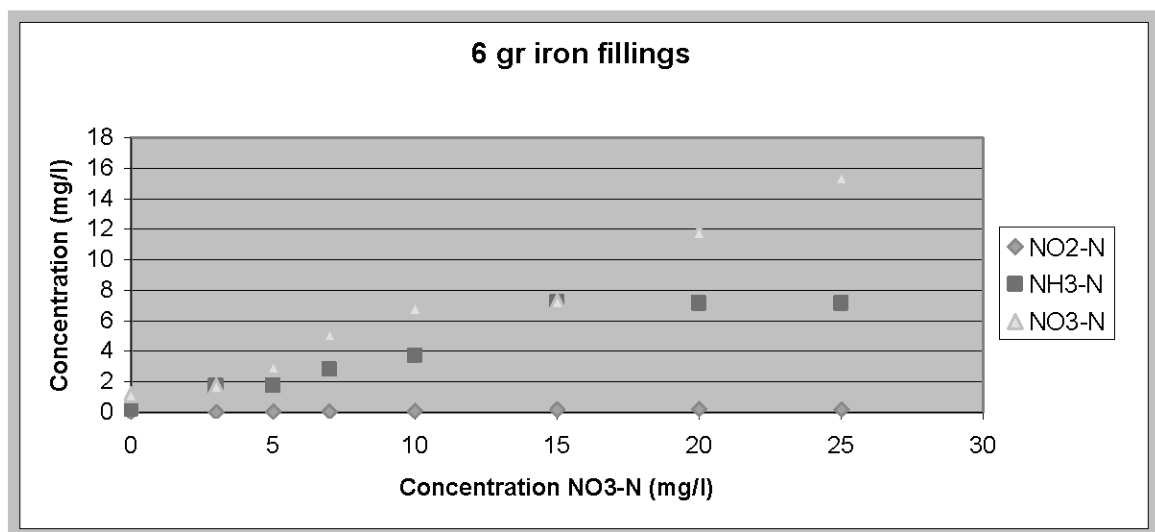
Έτσι η ποσότητα των τελικών συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα δείγματα δεν προέρχεται από την διαδικασία των ρινισμάτων σιδήρου αλλά από αντιδραστήρια για την παρασκευή του νερού της Τρίγλιας.

Στα Διαγράμματα 4.1.3 και 4.1.4 απεικονίζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των δειγμάτων $\text{NO}_3 - \text{N}$, ως προς τις τελικές συγκεντρώσεις των προς μελέτη ιόντων, για 2 και 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου.

Από αυτά φαίνεται ότι τα νιτρικά μειώνονται μέσω του συστήματος των ρινισμάτων σιδήρου σε μεγαλύτερο ποσοστό προς σχηματισμό αμμωνιακών ιόντων και όχι νιτρωδών. Επίσης στα δείγματα με 2 gr. ρινισμάτων σιδήρου παρατηρείται μικρότερο κλάσμα να μετατρέπεται σε $\text{NH}_3 - \text{N}$ σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου (Διαγράμματα 4.1.4 και 4.1.5).

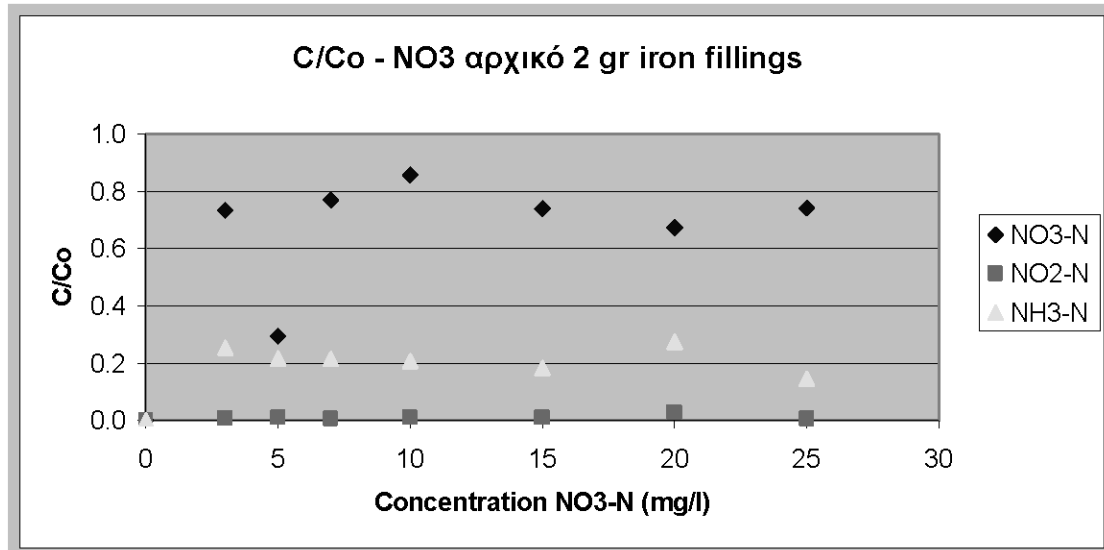


Διάγραμμα 4.1. 3: Αρχική – Τελική Συγκέντρωση για 2 gr. ρινισμάτων σιδήρου



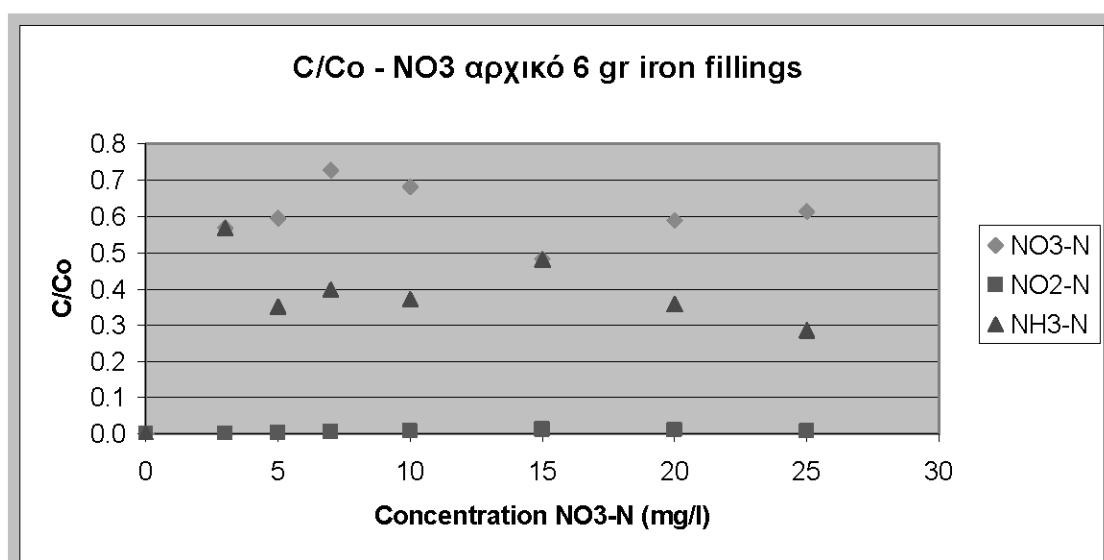
Διάγραμμα 4.1. 4: Αρχική – Τελική Συγκέντρωση για 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου

Στα Διαγράμματα 4.1.5 και 4.1.6 εμφανίζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των μελετούμενων ιόντων.



Διάγραμμα 4.1. 5: Ποσοστά απομάκρυνσης για 2 gr. ρινισμάτων σιδήρου

Από το Διάγραμμα 4.1.5 προκύπτει ότι με ποσότητα 2 gr. ρινισμάτων σιδήρου, η αρχική ποσότητα του νιτρικού αζώτου μετατρέπεται σε ένα ποσοστό του 80% περίπου σε νιτρικά και το υπόλοιπο 20% σε αμμωνιακά ιόντα.



Διάγραμμα 4.1. 6 : Ποσοστά απομάκρυνσης για 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου

Από το Διάγραμμα 4.1.6 προκύπτει ότι με ποσότητα 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου, η αρχική ποσότητα του νιτρικού αζώτου μετατρέπεται σε ένα ποσοστό του 70% περίπου σε νιτρικά και το υπόλοιπο 30% σε αμμωνιακά ιόντα.

Παρατηρούμε ότι αυξάνοντας την ποσότητα των ρινισμάτων σιδήρου, μειώνεται το ποσοστό των νιτρικών ενώ αυξάνεται το αντίστοιχο των αμμωνιακών. Και στις δύο περιπτώσεις το ποσοστό των νιτρικών ιόντων αγγίζει το μηδέν.

Σκοπός μας είναι να βρούμε την συγκέντρωση της αμμωνίας και όχι των αμμωνιακών που παράγεται από τη διαδικασία. Αυτό διότι η αμμωνία είναι τοξική στους υδάτινους αποδέκτες και η γνώση της συγκέντρωσής της είναι χρήσιμη (Όριο οδηγίας: 0.5 mg/l)

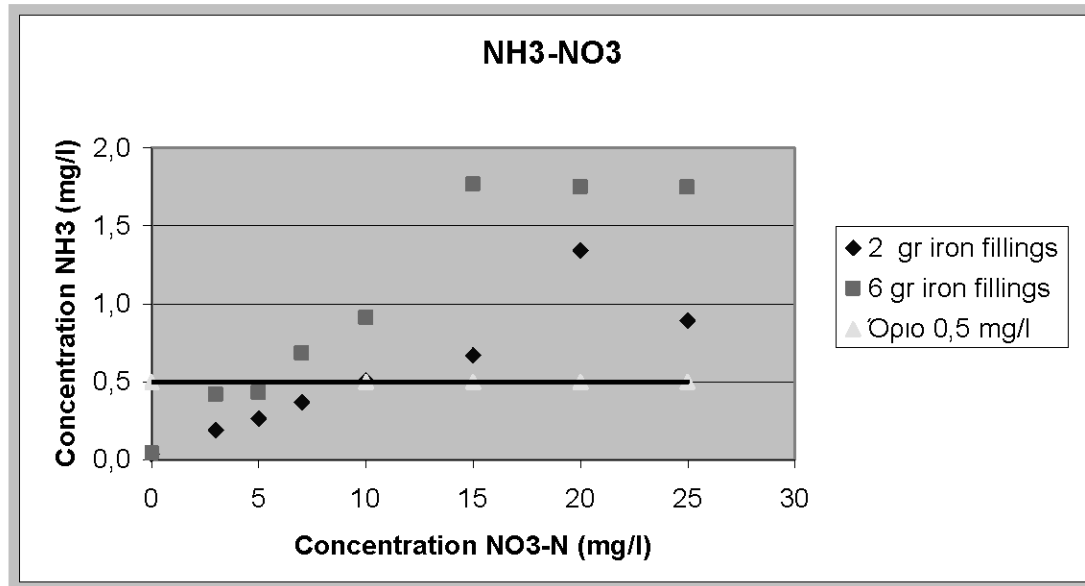
Ισχύει η αντίδραση $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ με $\text{pK}_a = 9.3$

Άρα $-\log k_a = 9.3 \rightarrow k_a = 10^{-9.3}$

Για την κινητική της αντίδρασης ισχύει: $k_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

Όταν όμως $\text{pK}_a = \text{pH} \rightarrow [\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0.5$

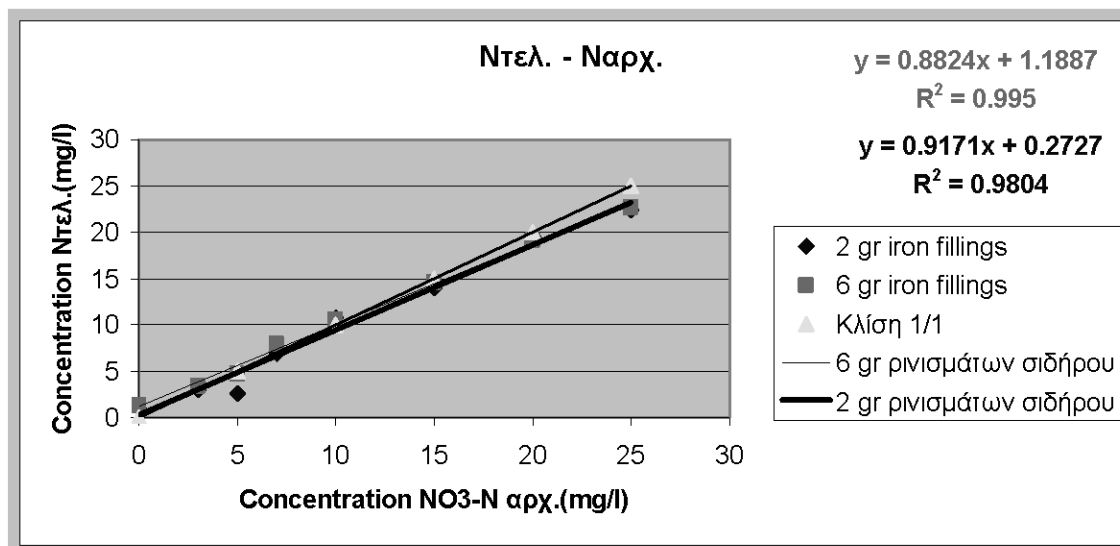
Έχοντας εμείς $\text{pH} = 7.7$ βρίσκουμε τον συντελεστή μετατροπής των αμμωνιακών σε αμμωνία από τον Πίνακα I (Δες Παράρτημα). Στο Διάγραμμα 4.1.7 απεικονίζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα των 2 και 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου καθώς και το όριο της αμμωνίας (0.5mg/l).



Διάγραμμα 4.1. 7: Συσχέτιση συγκεντρώσεων νιτρικών και αμμωνίας

Παρατηρούμε ότι για τα 2 gr. ρινισμάτων σιδήρου η κρίσιμη αρχική συγκέντρωση των NO₃-N είναι τα 12 mg/l ενώ για τα 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου η κρίσιμη αρχική συγκέντρωση των NO₃-N είναι τα 7 mg/l καθώς με τιμές πάνω από αυτές παραβιάζεται το όριο των 0.5 mg/l για την αμμωνία. Έτσι, για να μην προκύψει πρόβλημα με τη χρήση των ρινισμάτων σιδήρου, η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων πρέπει να είναι κάτω από τις κρίσιμες συγκεντρώσεις.

Στο Διάγραμμα 4.1.8 παρουσιάζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των νιτρικών ως προς τις τελικές αυτών που προέκυψαν από τη διαδικασία που ακολουθήσαμε. Η προσέγγιση είναι πολύ καλή καθώς τα R-square είναι $R^2 = 0.9805$ για 2 gr. ρινισμάτων σιδήρου και $R^2 = 0.995$ για 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου



Διάγραμμα 4.1. 8: Σύγκριση αρχικών γνωστών συγκεντρώσεων NO₃-N με συνολικές τελικές συγκεντρώσεις

5. Συμπεράσματα

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου AsRT που βασίζεται στα ρινίσματα σιδήρου είναι με βάση της βιβλιογραφίας γνωστή και επιστημονικά τεκμηριωμένη. Η παρούσα εργασία σκοπό είχε να μελετήσει:

- την κινητική καμπύλη απομάκρυνσης του As(III) και του χρόνου ισορροπίας χρησιμοποιώντας πειράματα τύπου batch
- την επίδραση των PO_4^{3-} στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT
- την επίδραση των ανιόντων του αζώτου (NO_3^- , NO_2^- και NH_3) στην απομάκρυνση του As(III) με την τεχνολογία AsRT και η παραγωγή τυχόν παραπροϊόντων.

Από τα πειράματα τύπου batch προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ο χρόνος ισορροπίας ήταν 5 ημέρες. Ο χρόνος αυτός είναι σύμφωνος με τον χρόνο ισορροπίας που βρήκαν οι Puls *et al.*(2001). Σύμφωνα με αυτά μέσα σε 96 ώρες (4 ημέρες) επεισέρχεται ισορροπία στο σύστημα ρινισμάτων σιδήρου και αρσενικού (III).
- Έχοντας αρχική συγκέντρωση αρσενικού (III) 7773,27 $\mu\text{g/l}$, την πέμπτη ημέρα παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης στα επιτρεπτά όρια των 10 $\mu\text{g/l}$.

Όσον αφορά τα ιόντα των φωσφορικών:

- Η συγκέντρωση των φωσφορικών μετά το πέρας των πειραμάτων ήταν μη ανιχνεύσιμη. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η τεχνολογία AsRT (κάτω από σταθερές συνθήκες) απομακρύνει αποτελεσματικά τα ιόντα των φωσφορικών, χωρίς να επηρεάζει την απομάκρυνση του αρσενικού (III).

Η νιτρορύπανση αποτελεί αναμφισβήτητα μείζον πρόβλημα κυρίως των αγροτικών περιοχών, με κύρια πηγή τα λιπάσματα. Μολυσμένοι με αρσενικό υδροφορείς σε αγροτικές περιοχές συχνά αντιμετωπίζουν πρόβλημα και με τα νιτρικά. Με την τρίτη σειρά των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε, μελετήθηκε η επίδραση των νιτρικών στην απομάκρυνση του As(III) και κατά πόσο τα ρινίσματα σιδήρου οδηγούν στην απομάκρυνση των νιτρικών. Έτσι:

- Οι αρχικές συγκεντρώσεις των νιτρικών ήταν από 0-25mg/l. Μετά το χρόνο ισορροπίας είχαμε μείωση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων αλλά και δημιουργία αμμωνιακών και νιτρωδών ριζών. Η συγκέντρωση των NO_2^- ήταν σε όλα τα δείγματα σχεδόν αμελητέα. Η ποσότητα όμως των αμμωνιακών και των νιτρικών ήταν αρκετά σημαντική.
- Όση μεγαλύτερη είναι η ποσότητα των ρινισμάτων σιδήρου τόσο μικραίνει το ποσοστό των νιτρικών και τόσο αυξάνει το ποσοστό των αμμωνιακών. Χρησιμοποιώντας 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου είχαμε 40% αμμωνιακά και 60% νιτρικά ενώ χρησιμοποιώντας 2 gr. ρινισμάτων σιδήρου τα ποσοστά ήτανε 20% αμμωνιακά και 80% νιτρικά.
- Επειδή μας ενδιαφέρει κυρίως η ποσότητα της αμμωνίας, αποδείχτηκε η κρίσιμη συγκέντρωση των νιτρικών στα ύδατα για την δημιουργία αμμωνίας κάτω από τα επιτρεπτά όρια των 0,5 mg/l είναι για 2gr. ρινισμάτων σιδήρου είναι τα 12 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ ενώ για τα 6 gr. ρινισμάτων σιδήρου η κρίσιμη αρχική συγκέντρωση των $\text{NO}_3\text{-N}$ είναι τα 7 mg/l καθώς με τιμές πάνω από τα 12 mg/l για ποσότητα ρινισμάτων σιδήρου τα 2 gr.
- Για να αξιολογήσουμε την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων δημιουργήσαμε τα ζεύγη της αρχικής γνωστής συγκέντρωσης των νιτρικών με την ποσότητα του αζώτου με μετρήσεις βασιζόμενοι στις αναλυτικές μεθόδους. Τα R-square για 2 gr ρινισμάτων σιδήρου $R^2=0.9805$ και για 6 gr. $R^2=0.995$ αποδεικνύουν την ορθότητα των αποτελεσμάτων μας.

Θα πρέπει να πραγματοποιηθούν περαιτέρω πειράματα τύπου batch με συγκεκριμένο χρόνο παραμονής (χρόνος ισορροπίας) για να προσδιοριστεί η επίδραση των παραγόντων που επηρεάζουν την απομάκρυνση του αρσενικού. Αυτοί οι παράγοντες μπορεί να είναι: τα ανταγωνιστικά ιόντα (PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^-) το pH, το Eh, η αναλογία ρινισμάτων σιδήρου/ διάλυμα, ο ρυθμός διάβρωσης των ρινισμάτων σιδήρου.

Επίσης, προτείνεται η διεξαγωγή κινητικών πειραμάτων για την μελέτη της επίδρασης των NO_3^- και PO_4^{3-} στην απομάκρυνση του As(III) με το χρόνο. Με αυτό τον τρόπο η τεχνολογία που βασίζεται στα ρινίσματα σιδήρου, μπορεί να αποδειχτεί αν είναι ικανή να εφαρμοστεί σε αγροτικές περιοχές που αντιμετωπίζουν πρόβλημα με το αρσενικό και με τα νιτρικά και να είναι σε θέση να πραγματοποιήσει μείωση αμφοτέρων κάτω από τα επιτρεπτά όρια.

6. Βιβλιογραφία (αλφαβητικά)

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR, (1998). 'Draft Toxicological Profile for Arsenic. Prepared for the U.S.A' Department of Health and Human Services, ATSDR, by the Research Triangle Institute. August, 1998.
- Azcue, J.M. and J.O. Nriagu. (1994). Arsenic: Historical Perspectives. In: 'Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization', Edited by J. O. Nriagu. John Wiley and Sons, Inc. New York, NY. pp 1-16.
- Borgono J. M., P. Vincent, H. Venturino, and A. Infante (1977). 'Arsenic in the drinking water of the City of Antofagasta: Epidemiological and Clinical Study Before and After Installation of a Treatment Plant', Environmental Health Perspectives Vol. 19, pp.103-105.
- Budavari, S., M.J. O'Neil, A. Smith, and P.E. Heckelman. (1989). Merck Index. ed. Merck & Company
- St.C.Chapra, (2002), 'Surface Water-Quality Modeling', The McGRAW-HILL Companies, Inc., McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, pp. 419-512
- Chen SL, Dzung SR, Yang MH, Chiu KH, Shieh GM, and Wai CM. (1994) 'Arsenic species in ground waters of the blackfoot disease area, Taiwan' Environmental Scientific Technology Vol.28, pp.877-881.
- Clifford, D. and Z. Zhang. (1994). 'Arsenic Chemistry and Speciation'. Paper presented at the American Water Works Association Annual Conference. New York, NY. June 19-23, 1994.
- Cullen, W.R. and K.J. Reimer. (1989). 'Arsenic speciation in the environment' *Chem. Rev.*, Vol.89, pp.713-764.
- Das D, Chatterjee A, Mandal B, Samanta G, Chanda B, and Chakraborti D. (1995) 'Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 2. Arsenic concentration in drinking water, hair, nails, urine, skin-scale and liver tissue (biopsy) of the affected people' *Analyst*, Royal Soc Chem, UK Vol.120, pp.917-924.
- Del Razo LM, Arellano MA, and Cebrian ME. (1990) 'The oxidation states of arsenic in well water from a chronic arsenicism area of northern Mexico' *Environ Pollut* Vol.64, pp.143-153.

-
- Dhar RK, Biswas BKr, Samanta G, Mandal BKr, Chakraborti D, Roy S, Jafar A, Islam A, Ara G, Kabir S, Khan AW, Ahmed SA, and Hadi SA. (1997) 'Groundwater arsenic calamity in Bangladesh' Water Research Vol.73, pp.48-58.
 - EPA - ARSENIC OCCURRENCE IN PUBLIC DRINKING WATER SUPPLIES Washington, D.C. 20460 EPA-815-R-00-023 December 2000
 - Federal Remediation Technologies (2001) 'Reference Guide and Screening Manual, Version 4.0'. Federal Remediation Technologies Roundtable. March 30, 2001.
http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html.
 - 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 Sci Technol Vol.35 (10), pp.2026-2032.
 - Jerome O. Nriagu 'Arsenic in the environment (Part II) – Human, Health and Ecosystem Effects' ISBN 0-471-30436-0 ©Wisley Interscience Publication
 - H.H.Heng, (1996), 'Modeling of the Hydrochemical Response of a Watershed to Nitrogen Loadings', The University of Connecticut.
 - H.H.Heng, N.Nikolaidis, (1998), 'Modeling of nonpoint source pollution of nitrogen at the watershed scale', Journal of the American Water Resources Association, Vol. 34, No. 2, pp. 359-374.
 - Irgolic, K.J. (1994). 'Determination of total arsenic and arsenic compounds in drinking water' pp.51-60 in Arsenic: Exposure and Health, W.R. Chappell, C.O. Abernathy, and C.R. Cothorn, eds.Northwood, U.K.: Science and Technology Letters.
 - Lackovic, J. A., Nikolaidis, N. P., and Dobbs, G. M. (1999). 'Inorganic arsenic removal by zero-valent iron'. Environmental Engineering and Science, Vol. 17, pp. 29-39.
 - Meladiotis I., Veranis N. S., and Nikolaidis N.P., (2002) 'Arsenic contamination in Greece: Extent of the problem and potential solutions' Conference on Protection and Restoration of the Environment VI, 1-5 July, Skiathos Island, Greece
 - MSE Technology Applications (1998), Inc. 'Arsenic Oxidation Demonstration Project - Final Report'. January 1998.
 - Murcott, S. (1999) 'Appropriate Remediation Technologies for Arsenic-Contaminated Wells in Bangladesh'. Massachusetts Institute of Technology. February 1999.

-
- National Academy of Sciences (NAS). (1977). 'Arsenic. Medical and biological effects of environmental pollutants' Washington, D.C. pp. 332.
 - National Research Council (NRC). (1999). 'Arsenic in Drinking Water. National Academy Press', Washington, D.C. pp. 310.
 - N.P.Nikolaidis, H.Hemg, R.Semagin, J.C.Clausen, (1998), '*Non-linear response of a mixed land use watershed to nitrogen loading*', Agriculture, Ecosystems and Environment, Vol. 67, pp. 251-265
 - Nikolaidis N.P., G.M. Dobbs, and J.A. Lackovic (2002). 'Arsenic removal by iron filings: Field, laboratory and modeling studies', Water Research (In Review).
 - Nikolaidis, N.P. (2002) 'Treatment of arsenic contaminated groundwater using iron filings: Field Experiments', Conference of Protection and Restoration of the Environment VI, 1-5 July, Skiathos Island, Greece.
 - Νικόλαος Νικολαΐδης, Κωνσταντίνα Τυροβολά, Νικόλαος Βεράνης (2002) 'Απομάκρυνση αρσενικού από υπόγεια νερά γεωθερμικών πεδίων' Προγράμματος Ελληνο-Ουγγρικής Συνεργασίας Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας Υπουργείο Ανάπτυξης
 - Nordstrom K. (2002) – '*Worldwide Occurrence of Arsenic in Groundwater*', Science Magazine, Vol.296
 - Ι.Πολυράκης, (2002), '*Ποιότητα και Τεχνολογία Τροφίμων*', Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης
 - Robins, RG. (2001). '*Some Chemical Aspects Relating to Arsenic Remedial Technologies*' Proceedings of the U.S. EPA Workshop on Managing Arsenic Risks to the Environment. Denver, Colorado. May 1-3, 2001.
 - Schnoor JL. (1996) '*Environmental Modeling*', John Wiley & Sons INC. New York. p682.
 - 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, pp.517-568.
 - Su, C. and R.W. Puls. 2001. '*Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for In-Situ Groundwater Remediation*' ,Environmental Science and Technology Vol.35, pp.1487-1492.

-
- Twidwell, LG *et al.* (1999) *Technologies and Potential Technologies for Removing Arsenic from Process and Mine Wastewater*, Presented at "REWAS'99." San Sebastian, Spain. September 1999.
<http://www.mtech.edu/metallurgy/arsenic/REWASAS%20for%20proceedings99%20in%20word.pdf>
 - US.EPA Office of Air Quality Planning and Standards, 1998b (06/1998). *Locating and Estimating Air Emissions From Sources of Arsenic and Arsenic Compounds*, Research Triangle Park, NC. Document No. EPA-454-R-98-013. June 1998.
 - U.S. EPA. (01/2001) Office of Water. Fact Sheet: *Drinking Water Standard for Arsenic*. EPA 815-F-00-015 January 2001.
http://www.epa.gov/safewater/ars/ars_rule_factsheet.html.
 - U.S. EPA. (12/2000) Office of Water. *Technologies and Costs for Removal of Arsenic From Drinking Water*. EPA-R-00-028. December 2000.
http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments_and_costs.pdf
 - U.S. EPA. (07/1995) Office of Research and Development. *Contaminants and Remedial Options at Selected Metal-Contaminated Sites*. EPA-540-R-95-512. July 1995. <http://epa.gov/ncepihom/nepishom>.
 - U.S. EPA. (05/2000) Office of Research and Development. *Regulations on the Disposal of Arsenic Residuals from Drinking Water Treatment Plants*. EPA-600-R-00-025. May 2000.
<http://www.epa.gov/ORD/WebPubs/residuals/index.html>
 - U.S. EPA. (10/2000) Office of Research and Development. *Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants*. EPA 600-R-00-088. October 2000.
<http://www.epa.gov/ncepi/Catalog/EPA600R00088.html>.
 - U.S.EPA (08/1992) Office of Research and Development. *Arsenic & Mercury - Workshop on Removal, Recovery, Treatment, and Disposal*. EPA-600-R-92-105. August 1992.
 - U.S. EPA (02/1996) Office of Solid Waste. *BDAT Background Document for Spent Potliners from Primary Aluminum Reduction - K088*. EPA 530-R-96-015. February 1996.
<http://www.epa.gov/ncepi/Catalog/EPA530R96015.html>.
 - U.S. EPA (06/2002) *ENGINEERING FORUM ISSUE PAPER Proven Alternatives for Aboveground Treatment of Arsenic in Groundwater* EPA-542-S-02-002 June 2002
www.epa.gov/tio/tsp

- Veranis, N. and Arvanitidis, N. (2001): '*An integrated groundwater treatment and management policy in regions affected by high Fluorine, Boron, Uranium, Radon and Arsenic, Northern Greece*', Thessaloniki, Technical Report in LIFE Project, ENVGR/00212, pp 112.
- Welch AH, Lico MS, and Hughes JL. (1988) 'Arsenic in ground water of the western United States', *Ground Water* Vol.26, pp.333-347.
- Williams M. (2001) '*Arsenic in mineral waters: an international study*' *Environmental Geology* Vol.40 (3) January 2001 © Springer-Verlag
- Κ.Χατζημπίρος, (2001), '*Οικολογία, Οικοσυστήματα και προστασία περιβάλλοντος*', Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, σελ. 93-100, σελ. 213-215
- Yan-Chu, H. (1994). '*Arsenic Distribution in Soils.*' Chapter 2 in Nriagu, J.O., Ed., *Arsenic in the Environment Part I: Cycling and Characterization*. New York: John Wiley & Sons, Inc. pp 17- 49.

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Νομοθεσία Θρεπτικών Συστατικών

- Οδηγία 75/440/ΕΟΚ περί της απαιτούμενης ποιότητας των υδάτων επιφανείας που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου ύδατος

Η ανάγκη προστασίας της δημόσιας υγείας επιβάλλει τον έλεγχο των υδάτων επιφανείας που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου ύδατος, καθώς και την εφαρμογή κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας. Ο όρος *ύδατα επιφανείας* δεν περιλαμβάνει τα υπόγεια, υφάλμυρα ύδατα, καθώς και τα ύδατα που προορίζονται για την τροφοδότηση των υδροφορέων.

Στην Οδηγία 75/440/ΕΟΚ τα ύδατα επιφανείας υποδιαιρούνται σε τρεις ομάδες, Α1, Α2 και Α3, που αντιστοιχούν σε αντίστοιχες υποδεικνυόμενες μεθόδους επεξεργασίας. Προκειμένου να θεωρείται επαρκής η εφαρμογή της εκάστοτε υποδεικνυόμενης επεξεργασίας προσδιορίζονται οι απαιτήσεις τις οποίες πρέπει να ικανοποιεί η ποιότητα των επιφανειακών υδάτων. Συγκεκριμένα, για ύδατα:

- ◊ κατηγορίας Α1 απαιτείται απλή φυσική επεξεργασία και απολύμανση, π.χ. ταχεία διήθηση και απολύμανση.
- ◊ κατηγορίας Α2 απαιτείται φυσική και χημική επεξεργασία και απολύμανση, π.χ. προχλωρίωση, προσθήκη κροκιδωτικών, κροκίδωση, καθίζηση, διήθηση, απολύμανση (τελική χλωρίωση).
- ◊ κατηγορίας Α3 απαιτείται προχωρημένη φυσική και χημική επεξεργασία, τελική επεξεργασία και απολύμανση, π.χ. έντονη χλωρίωση (break point chlorination), προσθήκη κροκιδωτικών, κροκίδωση, καθίζηση, διήθηση, τελική επεξεργασία (ενεργός άνθρακας), απολύμανση (όζον, τελική χλωρίωση).

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουν οι παράμετροι νιτρικό άζωτο ($\text{NO}_3\text{-N}$), αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$) και φωσφόρος (P), των οποίων οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν με βάση τις τιμές της Οδηγίας για τα NO_3 , NH_4 και P_2O_5 και παρουσιάζονται στον Πίνακα

1. Ειδικότερα η ένδειξη I αφορά στην επιτακτική (υποχρεωτική) συγκέντρωση και η G τη συγκέντρωση οδηγό (επιθυμητή).

Πίνακας 1 Χαρακτηριστικά υδάτων επιφανείας που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου ύδατος σύμφωνα με την Οδηγία 75/440/ΕΟΚ

	A1		A2		A3	
	G	I	G	I	G	I
Νιτρικά (mg/l)	25.00	50.0		50.0		50.0
NO ₃ -N	5.65	11.3		11.3		11.3
Φωσφορικά (mg P ₂ O ₅ /l)	0.4		0.700		0.7	
P	0.17		0.310		0.31	
Αμμωνία (mg/l)	0.05	1.00	1.500	2.00	4.00	
NH ₄ -N	0.04		0.777	1.17	1.55	3.11

G: Οδηγός

I: Επιτακτική

- Οδηγία 80/778/ΕΟΚ για την ποιότητα του πόσιμου νερού

Με την προηγούμενη Οδηγία 75/440/ΕΟΚ, το Συμβούλιο της ΕΕ θέσπισε τους κανόνες για επιφανειακά νερά που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου νερού. Κρίθηκε όμως αναγκαία η επανεξέταση του θέματος και εκδόθηκε έτσι η Οδηγία 80/778, που αφορά στις απαιτήσεις στις οποίες πρέπει να ανταποκρίνεται η ποιότητα του πόσιμου νερού. Με τον όρο *πόσιμο* νερό νοούνται όλα τα νερά που χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό, με ή χωρίς προηγούμενη κατεργασία, όποια κι αν είναι η προέλευσή τους. Η Οδηγία δεν έχει εφαρμογή στα φυσικά μεταλλικά νερά και στα ιαματικά νερά.

Στο Παράρτημα I της Οδηγίας ορίζονται οι τιμές που πρέπει να έχουν διάφορες παράμετροι στο πόσιμο νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις NO₃ (NO₃-N), NH₄(NH₄-N) και P₂O₅(P). Για κάθε παράμετρο δίνεται ενδεικτικό επίπεδο και ανωτάτη παραδεκτή συγκέντρωση, και σύμφωνα με την Κοινοτική Οδηγία «οι τιμές που θα οριστούν από τα κράτη-μέλη πρέπει να είναι κατώτερες ή ίσες με τις τιμές που περιλαμβάνονται κάτω από τη στήλη με τίτλο *Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση*, ενώ για τον καθορισμό των τιμών τα κράτη-μέλη προιδεάζονται από αυτές που αναφέρονται ως *Ενδεικτικό Επίπεδο*».

Πίνακας 2 Παράμετροι που αφορούν στις ανεπιθύμητες ουσίες σύμφωνα με τη Οδηγία 80/778/ΕΟΚ

	Ενδεικτικό επίπεδο	Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση
Νιτρικά (mg/l)	25.00	50.00
NO ₃ -N	5.65	11.30
Αμμώνιο (mg/l)	0.05	0.50
NH ₄ -N	0.04	0.40
Φώσφορος (mg P ₂ O ₅ /l)	0.40	5.00
P	0.17	2.18

Η Οδηγία αυτή δεν διαφέρει σημαντικά από την 75/440/ΕΟΚ ως προς τις ενδεικτικές συγκεντρώσεις των παραμέτρων, θέτει όμως αυστηρότερα κριτήρια ως προς την ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση NH₄ και επιτρέπει αρκετά αυξημένη αντίστοιχη συγκέντρωση για τον φωσφόρο.

Υπολογισμός κλασμάτων μονοτροπικών οξέων

Πίνακας Ι Κλάσματα μονοτροπικών οξέων

$p^cH=$	$P^cK_a \pm 1$	$a_0=[HA]/C_{T,A}$	$a_1=[A^-]/C_{T,A}$
$P^cK_a - 5$		1.0000	0.0000
$P^cK_a - 4$		0.9999	0.0001
$P^cK_a - 3$		0.9990	0.0010
$P^cK_a - 2$		0.9901	0.0099
$P^cK_a - 1.6$		0.9755	0.0245
$P^cK_a - 1.5$		0.9694	0.0306
$P^cK_a - 1.3$		0.9523	0.0477
$P^cK_a - 1.2$		0.9407	0.0593
$P^cK_a - 1.0$		0.9091	0.0909
$P^cK_a - 0.8$		0.8633	0.1367
$P^cK_a - 0.7$		0.8337	0.1663
$P^cK_a - 0.6$		0.7993	0.2007
$P^cK_a - 0.5$		0.7599	0.2401
$P^cK_a - 0.4$		0.7153	0.2847
$P^cK_a - 0.3$		0.6663	0.3337
$P^cK_a - 0.2$		0.6131	0.3869
$P^cK_a - 0.1$		0.5573	0.4427
P^cK_a		0.5000	0.5000
$P^cK_a 0.1$		0.4427	0.5573
$P^cK_a 0.2$		0.3869	0.6131

P^cK_a	0.3	0.3337	0.6663
P^cK_a	0.4	0.2847	0.7153
P^cK_a	0.5	0.2401	0.7599
P^cK_a	0.6	0.2007	0.7993
P^cK_a	0.7	0.1663	0.8337
P^cK_a	0.8	0.1367	0.8633
P^cK_a	1.0	0.0909	0.9091
P^cK_a	1.2	0.0593	0.9407
P^cK_a	1.3	0.0477	0.9523
P^cK_a	1.5	0.0306	0.9694
P^cK_a	1.6	0.0245	0.9755
P^cK_a	2.0	0.0099	0.9901
P^cK_a	3.0	0.0010	0.9990
P^cK_a	4.0	0.0001	0.9999
P^cK_a	5.0	0.0000	1.0000

Spectrophotometric Determination of Inorganic Arsenic by the Mo-blue Method

1. Παρασκευή Συστατικών

A. Oxidizing Solution (Daily Preparation)

- 0.04 gr of KIO_3 (Potassium Iodate)
- 98 ml H_2O
- 2 ml HCL

B. Reducing Solution (Daily Preparation)

- 5 ml from Component 1
- 10 ml from Component 2
- 10 ml from Component 3

Component 1	Component 2	Component 3
50 ml H_2O	10 ml H_2O	10 ml H_2O
5 ml H_2SO_4	1.4 gr Na - meta - bisulfite	0.14 gr Na - Thiosulfate

C. Mixing Solution (Daily Preparation)

- 10 ml from Component #1
- 10 ml from Component #2
- 5 ml from Component #3

- 25 ml from Component #4

Component #1	Component #2	Component #3	Component #4
0.3 gr Antimonium Molybdenum Hyd	0.5 gr Ascorbic Acid	0.07 gr Potassium Antimony Tartrate	50 ml H ₂ O
10 ml H ₂ O	10 ml H ₂ O	50 ml H ₂ O	6.9 ml H ₂ SO ₄

Για να προχωρήσουμε στη διαδικασία πρέπει να παρασκευάσουμε τα πρότυπα διαλύματα που περιέχουν As και PO₄.

Διάλυμα 1 As

120 ml DI water

3.75 ml As 1000ppm = $C_{αρχ.}$

1.25 ml 12N HCL Optima

($V_{τελ.} = 125 \text{ mL}$ δ/τος, $C_{αρχ.} = 1000 \text{ ppm As} = 1000 \text{ mg/L}$, $V_{αρχ.} = 3.75 \text{ mL As}$)

Με τη βοήθεια του γενικού τύπου της αραίωσης $C_{τελ.} \cdot V_{τελ.} = C_{αρχ.} \cdot V_{αρχ.}$, και με αντικατάσταση των παραπάνω υπολογίσαμε την τελική συγκέντρωση

$$C_{τελ.} \cdot V_{τελ.} = C_{αρχ.} \cdot V_{αρχ.} \Rightarrow C_{τελ.} = \frac{C_{αρχ.} \cdot V_{αρχ.}}{V_{τελ.}} \Rightarrow C_{τελ.} = \frac{1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 3.75 \text{ mL}}{125 \text{ mL}} \Rightarrow C_{τελ.} = 30 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Αυτή είναι και η συγκέντρωση του πρότυπού μας διαλύματος.

Διάλυμα 2 PO₄

$$\text{Έχουμε δ/μα } 1000 \text{ mg/l PO}_4^{-3} = \frac{1000 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ g/l}}{94.97 \text{ g/mole}} = 10.529 \text{ mM}$$

Θέλουμε $C_{τελ.} = 1 \text{ mM}$ και $V_{τελ.} = 50 \text{ mL}$

Με τη βοήθεια του γενικού τύπου της αραίωσης $C_{τελ.} \cdot V_{τελ.} = C_{αρχ.} \cdot V_{αρχ.}$, και με αντικατάσταση των παραπάνω υπολογίζω τον αρχικό όγκο.

$$C_{τελ.} \cdot V_{τελ.} = C_{αρχ.} \cdot V_{αρχ.} \Rightarrow V_{αρχ.} = \frac{1 \text{ mM} \cdot 50 \text{ mL}}{10.529 \text{ mM}} \Rightarrow V_{αρχ.} = 4.749 \text{ mL}$$

Αυτός είναι και ο αρχικός όγκος που πρέπει να πάρουμε από το διάλυμα των 1000mg/l PO₄⁻³.

2. System Blanks

Ox Blank	Red Blank
3 ml DI	3 ml DI
0.3 ml reducing solution (*)	0.3 ml reducing solution (*)
0.3 ml mixing solution	0.3 ml mixing solution

(*) Βλέπε Διαδικασία

3. Calibration Curve Standards (by Standard Addition)

- As Spike for Std Addition

Επιλέγουμε ένα δείγμα γνωστής συγκεντρώσης και παρασκευάζουμε ένα καινούριο διάλυμα το οποίο ονομάζεται “spike”.

Έστω ότι δημιουργούμε τα Spike 1 των 25 μL σε As συγκέντρωσης 30mg/L και το Spike 2 των 50 μL σε As συγκέντρωσης 30mg/L.

Συνοπτικά έχουμε τον Πίνακα 2:

As	
Spike 1	Spike 2
3 ml από το Δείγμα 1	3 ml από το Δείγμα 1
25 μL από το Διάλυμα 1	50 μL από το Διάλυμα 1

Και πάλι μέσω του νόμου της αραιώσης βρίσκουμε τις τελικές συγκεντρώσεις

Για το Spike 1

$$C_{\text{τελ.}} \cdot V_{\text{τελ.}} = C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = \frac{C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}}}{V_{\text{τελ.}}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = \frac{30 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 25 \text{mL}}{3.025 \text{ml}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = 0.248 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 248 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$$

Για το Spike 2

$$C_{\text{τελ.}} \cdot V_{\text{τελ.}} = C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = \frac{C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}}}{V_{\text{τελ.}}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = \frac{30 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 50 \text{mL}}{3.050 \text{ml}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = 0.4918 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 491.8 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$$

- PO₄ Spike for Std Addition

Δημιουργούμε τα Spike 1 των 30 μL σε PO₄ συγκέντρωσης 1mM και το Spike 2 των 60 μL σε PO₄ συγκέντρωσης 1 mM.

PO ₄	
Spike 1	Spike 2
3 ml από το Δείγμα 1	3 ml από το Δείγμα 1
30 μL από το Διάλυμα 2	5 μL από το Διάλυμα 2

Και πάλι μέσω του νόμου της αραιώσης βρίσκουμε τις τελικές συγκεντρώσεις

Για το Spike 1

$$C_{\text{τελ.}} \cdot V_{\text{τελ.}} = C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = \frac{C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}}}{V_{\text{τελ.}}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = \frac{1\text{mM} \cdot 30\mu\text{L}}{3.030\text{ml}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = 9,9\mu\text{M}$$

Για το Spike 2

$$C_{\text{τελ.}} \cdot V_{\text{τελ.}} = C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = \frac{C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}}}{V_{\text{τελ.}}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = \frac{1\text{mM} \cdot 60\text{mL}}{3.060\text{ml}} \Rightarrow C_{\text{τελ.}} = 19.6\mu\text{M}$$

Διαδικασία

Στην συνέχεια για κάθε δείγμα παρασκευάσαμε τα παρακάτω διαλύματα:

“Reducing” – [PO ₄]	“Oxidizing” – [As(V) + PO ₄]
3 ml of sample (+DI) in 20 ml vial	3 ml of sample (+DI)
Add 0.3 ml of Reducing Solution	0.3 ml of Oxidizing Solution
Wait 30 min.	Wait 30 min.
Add 0.3 ml of Mixing Solution	Add 0.3 ml of Mixing Solution
Wait 2 hrs	Wait 2 hrs
Read adsorbance @890 nm (Program 490 for PO ₄)	Read Absorbance

Με την συγκεκριμένη μέθοδο θέλουμε να καταλήξουμε σε μια πρότυπη σχέση απορρόφησης – συγκέντρωσης με βάση την οποία μπορούμε να υπολογίζουμε τχαίες συγκεντρώσεις ή απορροφήσεις του As και των PO₄.

Για να κάνουμε το καλιμπράρισμα της καμπύλης χρησιμοποιήσαμε τα παρακάτω:

Calibration Curve

QA/QC

1. Zeroing Blank → DI water Blank

4. Run Standard Curve in the beginning

Run System Blanks and Zeroing blank periodically

Έχοντας παρασκευάσει όλα μας τα δείγματα και ακολουθώντας την διαδικασία μετράμε τις απορροφήσεις.