



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**Χρήση διαπερατών ενεργών φραγμών για την  
απορρύπανση εκχυλισμάτων**

Διπλωματική εργασία  
Όλγα Ε. Καμπιτάκη

Εξεταστική επιτροπή  
Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (επιβλέπων)  
Σταμπολιάδης Ηλίας, Καθηγητής  
Βάμβουκα Δέσποινα, Αναπληρώτρια καθηγήτρια

Χανιά  
Οκτώβριος, 2010

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά διαλύματα με τη χρήση διαπερατών ενεργών φραγμών.

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις στήλες ανοδικής τροφοδοσίας διαλύματος με περισταλτικές αντλίες για την απορρύπανση διαλύματος που περιείχε χαλκό, νικέλιο και κάδμιο συγκέντρωσης 50 mg/L, 20 mg/L και 20 mg/L αντίστοιχα. Η πρώτη στήλη ήταν πληρωμένη με οργανικό υλικό, η δεύτερη με οργανικό υλικό και ερυθρά ιλύ ενώ η τρίτη με οργανικό υλικό και στοιχειακό σίδηρο.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λαμβάνονταν διαλύματα από την απορροή των στηλών, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, στα οποία έγιναν μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων.

Συμπερασματικά, και τα τρία ενεργά υλικά απομάκρυναν σε εξαιρετικά ικανοποιητικό βαθμό, της τάξης του 99,8%, το σύνολο των βαρέων μετάλλων. Επιπλέον, η προσθήκη του στοιχειακού σιδήρου στο οργανικό υλικό επέδρασε κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η απομάκρυνση του χαλκού και του καδμίου (99,9%) να διατηρηθεί μέχρι το τέλος του πειράματος. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, ο χρόνος ζωής ήταν μικρότερος.

## Abstract

In the present diploma thesis, the removal of heavy metals with the use of permeable reactive barriers was investigated.

Three columns were used for the remediation of a plume containing copper, cadmium and nickel with concentration of 50 mg/L, 20 mg/L and 20 mg/L respectively. The first column was filled with organic material, the second with organic material and red mud while the third one was filled with organic material and zero-valent iron. The feed of solution was upflow using peristaltic pumps.

During the experiments, samples were taken from the effluent of each column at frequent time intervals. These samples were analyzed for pH, electric conductivity and redox potential as well as the concentrations of the heavy metals.

Conclusively, all the reactive materials removed 99,8% of the heavy metals. Moreover, the addition of zero-valent iron into the organic material maintained high removal of cadmium and copper (99,9%), until the end of the experiment. At all the other cases, the longevity was lower.

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και ερευνά την απορρύπανση διαλυμάτων που περιείχαν χαλκό, νικέλιο και κάδμιο με τη χρήση διαπερατών ενεργών φραγμών. Ως ενεργά υλικά χρησιμοποιήθηκαν οργανικό υλικό, ερυθρά ιλύς και στοιχειακός σίδηρος.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Κορνίτσα, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, διευθυντή του εργαστηρίου «Τεχνολογιών διαχείρισης μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και αποκατάστασης εδαφών» και επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας για την επιλογή του θέματος, την συμπαράσταση και καθοδήγησή του κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και την βοήθεια κατά τη συγγραφή του κειμένου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Μπαζδάνη, διπλωματούχο Μηχανικό Ορυκτών Πόρων, υποψήφιο διδάκτορα και μέλος του εργαστηρίου «Τεχνολογιών διαχείρισης μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και αποκατάστασης εδαφών» καθώς και την δρ. Δήμητρα Ζαχαράκη για την βοήθειά τους στην εκτέλεση των πειραμάτων και την επίλυση των αποριών που προέκυψαν.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Δέσποινα Πεντάρη, Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, καθώς και τον κ. Αντώνη Στρατάκη για τον χρόνο που διέθεσαν για την διεξαγωγή μετρήσεων σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Ηλία Σταμπολιάδη και την αν. Καθηγήτρια Δέσποινα Βάμβουκα για την καθοδήγησή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

*αφιερώνεται  
στο Βασίλη μου,  
στην οικογένεια μου  
και στους φίλους μου*

## Πίνακας Περιεχομένων

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| Περίληψη .....                                            | i   |
| Abstract .....                                            | ii  |
| Πρόλογος .....                                            | iii |
| Πίνακας Περιεχομένων .....                                | v   |
| Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> .....                             | 1   |
| Εισαγωγή .....                                            | 1   |
| 1.1 Εισαγωγικά στοιχεία .....                             | 1   |
| 1.2 Τύποι υγρών αποβλήτων .....                           | 2   |
| 1.3 Σημιακές και κατανεμημένες πηγές ρύπανσης .....       | 4   |
| 1.4 Κύριες αιτίες ρύπανσης από βαρέα μέταλλα .....        | 5   |
| 1.5 Όξινη απορροή μεταλλείων .....                        | 5   |
| Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> .....                             | 10  |
| Διαπερατοί Ενεργοί φραγμοί .....                          | 10  |
| 2.1 Θεωρητικό μέρος: .....                                | 10  |
| 2.2 Διαμόρφωση των Δ.Ε.Φ: .....                           | 12  |
| 2.3 Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης: .....                      | 15  |
| 2.4 Σχεδιασμός φραγμού .....                              | 18  |
| 2.4.1 Προκαταρκτική εξέταση της περιοχής .....            | 18  |
| 2.4.2 Χαρακτηρισμός της περιοχής .....                    | 21  |
| 2.4.3 Ρυθμοί αντίδρασης και ημιζωές των ρύπων .....       | 21  |
| 2.4.4 Τοποθεσία εγκατάστασης και διαστάσεις φραγμού ..... | 22  |
| 2.4.5 Χρονική διάρκεια ζωής .....                         | 22  |
| 2.4.6 Στρατηγική παρακολούθησης απόδοσης .....            | 23  |
| 2.4.7 Κόστος .....                                        | 23  |
| 2.5 Κατασκευαστικές παράμετροι .....                      | 23  |
| 2.6 Μοντέλα Δ.Ε.Φ. .....                                  | 24  |
| 2.7 Ιστορικά στοιχεία: .....                              | 25  |
| 2.8 Χρόνος ζωής ενεργών υλικών .....                      | 27  |

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 2.8.1 Στοιχειακός σίδηρος .....                                       | 28 |
| 2.8.2 Άλλα ενεργά υλικά.....                                          | 29 |
| Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> .....                                         | 32 |
| Ενεργά υλικά και ρύποι .....                                          | 32 |
| 3.1 Ενεργά υλικά και διαδικασίες μείωσης του ρυπαντικού φορτίου ..... | 32 |
| 3.2 Χαρακτηριστικά των ενεργών υλικών .....                           | 33 |
| 3.2.1 Στοιχειακός σίδηρος .....                                       | 33 |
| 3.2.2 Οργανικό υλικό .....                                            | 34 |
| 3.2.3 Ερυθρά ιλύς .....                                               | 35 |
| 3.3 Χαρακτηριστικά των ρύπων .....                                    | 37 |
| 3.3.1 Χαλκός.....                                                     | 37 |
| 3.3.2 Κάδμιο.....                                                     | 37 |
| 3.3.3 Νικέλιο .....                                                   | 38 |
| Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> .....                                         | 40 |
| Πειραματικό μέρος .....                                               | 40 |
| 4.1 Ρύποι.....                                                        | 40 |
| 4.2 Ενεργά υλικά.....                                                 | 40 |
| 4.2.1 Οργανικό υλικό .....                                            | 40 |
| 4.2.2 Ερυθρά ιλύς .....                                               | 41 |
| 4.2.3 Στοιχειακός σίδηρος .....                                       | 42 |
| 4.3 Προετοιμασία των πειραμάτων .....                                 | 43 |
| 4.4 Συντήρηση δειγμάτων .....                                         | 44 |
| 4.5 Εργαστηριακός εξοπλισμός.....                                     | 44 |
| Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> .....                                         | 47 |
| Αποτελέσματα και συζήτηση .....                                       | 47 |
| 5.1 Σύγκριση pH, Eh και E.C.....                                      | 47 |
| 5.2 Απομάκρυνση Χαλκού (Cu), Νικελίου (Ni) και Καδμίου (Cd) .....     | 49 |
| 5.3 Αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD) .....                | 55 |
| Συμπεράσματα και προτάσεις .....                                      | 59 |

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| 6.1 Συμπεράσματα .....                           | 59 |
| 6.1.1 Οργανικό υλικό .....                       | 59 |
| 6.1.2 Οργανικό υλικό – Ερυθρά ιλύς .....         | 59 |
| 6.1.3 Οργανικό υλικό – Στοιχειακός σίδηρος ..... | 60 |
| 6.2 Προτάσεις .....                              | 61 |
| Βιβλιογραφία .....                               | 62 |
| Διεθνής .....                                    | 62 |
| Ελληνική .....                                   | 63 |
| Ιστοσελίδες.....                                 | 64 |

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

### Εισαγωγή

#### 1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Η ρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα είναι ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Τα μέταλλα μπορούν να μεταφερθούν μέσω του εδάφους, έτσι ώστε μέρος της συνολικής τους μάζας να φτάσει στα υπόγεια νερά ή στα φυτά, στα ζώα και στους ανθρώπους. Επιπλέον η αντικατάσταση των παραδοσιακών βιομηχανικών δραστηριοτήτων, από οικονομικότερες και πιο καινοτόμες, έχει σε πολλές περιπτώσεις ως αποτέλεσμα την μετατροπή των μέχρι πρότινος μονάδων παραγωγής σε περιοχές ευρύτατης ρύπανσης (Melis et al., 2006).

Τα υπόγεια ύδατα είναι μια μοναδική πηγή πόσιμου νερού για ένα μεγάλο αριθμό ανθρώπων ανά τον κόσμο, ειδικότερα σε αγροτικές περιοχές (Gusmão et al., 2004). Η συνεισφορά των υπογείων νερών είναι ζωτικής σημασίας. Περίπου 2 δισεκατομμύρια άνθρωποι εξαρτώνται άμεσα από υδροφόρους ορίζοντες για την διασφάλιση πόσιμου νερού και το 40 % των τροφίμων παγκοσμίως παράγεται από αρδευόμενες καλλιέργειες οι οποίες στηρίζονται σε μεγάλο βαθμό στα υπόγεια νερά (Vigneswaran et al., 2008).

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων από επικίνδυνα απόβλητα, αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα σε αρκετές χώρες, λόγω του ολοένα αυξανόμενου αριθμού ευδιάλυτων χημικών, που προκύπτουν από αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες και από σύγχρονες αγροτικές τεχνικές. Αυτά τα χημικά δεν απομακρύνονται εντελώς μέσω της διήθησης που λαμβάνει χώρα, καθώς τα υπόγεια νερά διέρχονται μέσα από τον υδροφόρο ορίζοντα και μερικά από αυτά αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία (Sbaffoni et al., 2008).

Τα βαρέα μέταλλα τοποθετούνται ανάμεσα στους πιο επικίνδυνους ανόργανους ρύπους για το νερό και σχετίζονται με πολλές ανθρωπογενείς πηγές, ενώ οι ενώσεις τους είναι εξαιρετικά τοξικές. Πολλά βαρέα μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, το χρώμιο και το κάδμιο συσσωρεύονται στον θαλάσσιο τροφικό ιστό φτάνοντας στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας, προκαλώντας πολλά παθολογικά συμπτώματα. Τα ρυπασμένα, με βαρέα μέταλλα, ποτάμια και λίμνες καθώς και τα νερά κατακρήμνισης που διέρχονται μέσω αντίστοιχα ρυπασμένων εδαφών συμβάλλουν στην ρύπανση των υπογείων νερών. Για αυτόν τον λόγο, η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από αυτά είναι μια μέγιστη πρόκληση για την περιβαλλοντική μηχανική (Di Natale et al., 2008).

## 1.2 Τύποι υγρών αποβλήτων

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

Τα κυριότερα υγρά απόβλητα της μεταλλευτικής βιομηχανίας προκύπτουν από:

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

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

Τα κυριότερα υγρά απόβλητα της μεταλλουργικής βιομηχανίας προκύπτουν:

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

Επίσης, οι περισσότερες ποσότητες των υγρών αποβλήτων της μεταλλουργικής βιομηχανίας παράγονται από τη βιομηχανία αλουμίνας/αλουμινίου (ερυθρά ιλύς), τα επιμεταλλωτήρια και, σε μικρότερο βαθμό από τη βιομηχανία νικελίου. Ενδεικτικά αναφέρεται, ότι η ερυθρά ιλύς παράγεται κατά το στάδιο επεξεργασίας των βωξιτών με τη μέθοδο Bayer για την παραγωγή αλουμίνας. Η παραγωγή της ανέρχεται σε περίπου ένα τόνο ανά τόνο παραγόμενης αλουμίνας (Κομνίτσας, 2005).

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

Τα κυριότερα τοξικά συστατικά, τα οποία περιέχονται στους παραπάνω τύπους των αποβλήτων είναι κατιόντα, όπως Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, Sn, Hg, Cu, As και Sb και ανιόντα, όπως νιτρικά, νιτρώδη, χλωρικά, κυανιούχα, θειικά και φωσφορικά. Υπάρχουν βέβαια και άλλοι τύποι αποβλήτων, οι οποίοι περιέχουν ραδιενεργά συστατικά, όπως τα απόβλητα που παράγονται από την επεξεργασία και τον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων ουρανίου ή από πυρηνικούς αντιδραστήρες.

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

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

Για την αποτροπή της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης, θα πρέπει να σχεδιασθεί και να εφαρμοστεί ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης όλων των υγρών αποβλήτων. Το σύστημα αυτό θα πρέπει αρχικά να περιλαμβάνει την εφαρμογή μεθόδων πρόληψης και στη συνέχεια, όταν και όπου απαιτείται, την εφαρμογή διορθωτικών μεθόδων επέμβασης. Πρέπει να τονισθεί ότι η εφαρμογή μεθόδων πρόληψης της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης στη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία αποδίδει μακροπρόθεσμα σημαντικά οικονομικά οφέλη (Κομνίτσας, 2005).

### 1.3 Σημειακές και κατανεμημένες πηγές ρύπανσης

Γενικότερα, οι ρύποι των υπόγειων νερών προέρχονται από δύο κατηγορίες πηγών: τις σημειακές και τις μη-σημειακές ή κατανεμημένες πηγές. Οι τοπικές πηγές θεωρούνται ως σημειακές πηγές ρύπανσης. Ο ρύπος αλληλεπιδρά με τα κινούμενα υπόγεια νερά και το έδαφος και εξαπλώνεται σχηματίζοντας ένα ρυπασμένο μέτωπο, το οποίο κινείται προς την ίδια κατεύθυνση με εκείνη των υπόγειων νερών.

Το προκύπτον μέτωπο των ρυπασμένων υπόγειων νερών μπορεί να εκτείνεται σε αρκετές εκατοντάδες μέτρα ή και ακόμα μακρύτερα από την πηγή της ρύπανσης. Επίσης, τα υπόγεια νερά μπορούν να ρυπανθούν από διάχυτες πηγές σε μία ευρεία περιοχή, όπως για παράδειγμα σε κτήματα και καλλιέργειες που έχουν υποστεί εκτενή χρήση λιπασμάτων.

Η διάχυτη ρύπανση μπορεί να έχει μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο από την ρύπανση λόγω σημειακών πηγών, καθώς επηρεάζεται μεγαλύτερος όγκος νερού. Γενικότερα, οι ρύποι από σημειακές πηγές σχετίζονται με την αστική ανάπτυξη ενώ οι αντίστοιχοι από διάχυτες πηγές σχετίζονται με την αγροτική ανάπτυξη. Μερικά παραδείγματα σημειακών και διάχυτων πηγών δίνονται στον Πίνακα 1.1.

*Πίνακας 1.1: Παραδείγματα σημειακών και διάχυτων ρυπάνσεων*

| Σημειακή πηγή                                                                                                                                                                                                                           | Διάχυτη ρύπανση                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Δημοτικοί χώροι υγειονομικής ταφής, χώροι απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων, διαρροές βενζίνης από δεξαμενές, διαρροές από σηπτικούς βόθρους, τυχαίες εκχύσεις ή διαρροές πετρελαϊκών προϊόντων και πυκνών βιομηχανικών οργανικών ουσιών | Ατμοσφαιρική απόθεση, ρυπασμένα ιζήματα και πολλές επίγειες δραστηριότητες οι οποίες παράγουν ρυπασμένες απορροές, όπως η γεωργία (φυτοφάρμακα και λιπάσματα), και η επί τόπου απόθεση αποχευτευτικών λυμάτων |

### 1.4 Κύριες αιτίες ρύπανσης από βαρέα μέταλλα

Πολλοί αναλυτές εκτιμούν ότι μόνο στις Η.Π.Α υπάρχουν 300.000 – 400.000 περιοχές οι οποίες έχουν ρυπανθεί από μια σειρά τοξικών χημικών, αντιπροσωπεύοντας ένα κόστος αποκατάστασης που κυμαίνεται μεταξύ \$500 δισεκατομμυρίων και \$1 τρισεκατομμυρίου. Πολλές από αυτές τις περιοχές υπόκεινται σε ρύπανση των υπογείων νερών από ένα πολύπλοκο μείγμα χλωριούχων διαλυτών, καυσίμων, μετάλλων ή/και ραδιενεργών υλικών. Όσον αφορά την Ευρώπη τα υπόγεια νερά έχουν ρυπανθεί ποικιλοτρόπως: από νιτρικά άλατα, φυτοφάρμακα, υδρογονάνθρακες, χλωριούχους υδρογονάνθρακες, θειϊκά άλατα, φωσφορικά άλατα και βακτήρια. Από τα παραπάνω τα πιο επικίνδυνα αποτελούν τα νιτρικά άλατα και τα φυτοφάρμακα (Vigneswaran et al., 2008).

Σε πολλές χώρες, η σταδιακή διακοπή της εξορυκτικής δραστηριότητας, συνοδευόμενη από την έλλειψη της φύλαξης της εκάστοτε περιοχής, για την αποφυγή της ρύπανσης, έχει αφήσει πίσω της μια καταστρεπτική κληρονομιά τόσο σε κοινωνικο-οικονομικό όσο και σε περιβαλλοντικό επίπεδο. Ως αποτέλεσμα, πρέπει να ληφθούν μέτρα για την αποκατάσταση των παλαιών ορυχείων σε περιοχές οι οποίες συχνά χαρακτηρίζονται από απεριόριστες φυσικές πηγές και με πλούσια βιομηχανική κληρονομιά. Υπάρχουν δύο κύριες αιτίες που προκαλείται ρύπανση από βαρέα μέταλλα σε αυτές τις περιοχές:

- Λόγω όξινης απορροής μεταλλείων, μέσω της οποίας συχνά τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται σε κάποια απόσταση από την πηγή ρύπανσης
- Απόρριψη προϊόντων εξόρυξης, μεταλλουργικών αποβλήτων και αποβλήτων εμπλουτισμού (Zucca et al., 2005).

### 1.5 Όξινη απορροή μεταλλείων

Ως όξινη απορροή μεταλλείων (Ο.Α.Μ) θεωρείται η απορροή όξινων εκχυλισμάτων με σημαντικές ποσότητες θειϊκών και ιόντων βαρέων μετάλλων, οι οποίες προκύπτουν από την έκθεση αποβλήτων που παράγονται από μεταλλευτικές δραστηριότητες μικτών θειούχων, στον αέρα και το νερό τα οποία υπόκεινται σε διεργασίες χημικής και βιολογικής οξειδωσης (De Pablo et al., 2004).

Η όξινη απορροή είναι μια από τις χειρότερες μορφές περιβαλλοντικής ρύπανσης καθώς, παραμένει ενεργή για δεκάδες έτη μετά το πέρας των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών εργασιών και προκαλεί σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα σε υδάτινα ρεύματα και εδάφη. Η αντιμετώπισή της, η οποία στις περισσότερες περιπτώσεις είναι εξαιρετικά δύσκολη, πραγματοποιείται συνήθως με την εφαρμογή τεχνικών που απαιτούν υψηλό επίπεδο τεχνογνωσίας (Κομνίτσας, 2005).

Οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας της ΟΑΜ περιλαμβάνουν κυρίως την εφαρμογή ενεργών συστημάτων, τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις

χαρακτηρίζονται από υψηλό αρχικό κόστος και κόστος λειτουργίας, απαιτούν διατήρηση για μεγάλο χρονικό διάστημα και κατάλληλη απόρριψη/επεξεργασία των παραγόμενων επιβλαβών ιλύων. Σε περίπτωση που τα υπόγεια ύδατα είναι ρυπασμένα, η πιο διαδεδομένη τεχνική αποκατάστασης είναι αυτή της «άντλησης και επεξεργασίας». Μια εναλλακτική προσέγγιση σχετικά χαμηλού κόστους περιλαμβάνει την εγκατάσταση μόνιμων, ημιμόνιμων ή προσωρινών διαπερατών ενεργών φραγμών (Δ.Ε.Φ) κάθετα στην ροή των ρυπασμένων μετώπων. Η επιλογή των καταλληλότερων ενεργών μέσων βασίζεται στην ενεργότητα, τη διαπερατότητα, την περιβαλλοντική συμβατότητα, τη σταθερότητα, τη διαθεσιμότητα και το κόστος ενώ οι διαστάσεις του ενεργού κελιού καθορίζονται κυρίως από το επιβλαβές φορτίο και τον ρυθμό ροής (Komnitsas et al., 2004).

Στην περίπτωση που τίθεται το θέμα της αντιμετώπισης της ρύπανσης ενός υδροφόρου ορίζοντα, η πρώτη ενέργεια αποκατάστασης συνήθως αποτελείται από την εφαρμογή συστημάτων ελέγχου, τα οποία στοχεύουν τόσο στην ακινητοποίηση την πηγής της ρύπανσης όσο και στον έλεγχο του ρυπασμένου μετώπου (Gusmão et al., 2004). Υπάρχουν τρεις βασικές στρατηγικές οι οποίες χρησιμοποιούνται ξεχωριστά ή σε συνδυασμό για την μείωση ή την εξάλειψη των κινδύνων των ρύπων στο έδαφος και τα υπόγεια νερά:

1. Η καταστροφή ή η τροποποίηση των ρύπων.
2. Η απομάκρυνση ή ο διαχωρισμός των ρύπων από τα περιβαλλοντικά μέσα.
3. Η ακινητοποίηση των ρύπων.

Υπάρχει μια σειρά in situ και ex situ τεχνολογιών επεξεργασίας ικανές να καταστρέψουν τους ρύπους μέσω της τροποποίησης της χημικής τους δομής, συμπεριλαμβανομένων θερμικών, βιολογικών και χημικών μεθόδων επεξεργασίας. Μέθοδοι επεξεργασίας υψηλής τεχνολογίας, οι οποίες χρησιμοποιούνται συνηθέστερα για την απομάκρυνση και τον διαχωρισμό των ρύπων από τα περιβαλλοντικά μέσα, περιλαμβάνουν θερμική εκρόφηση, έκπλυση εδάφους, απομάκρυνση του διαλύτη, εξάτμιση και επεξεργασία υπόγειων νερών είτε με διαχωρισμό φάσης, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και ιοντοανταλλαγή είτε κάποιο συνδυασμό των παραπάνω.

Οι τεχνολογίες ακινητοποίησης, συνήθως εφαρμόζονται μόνο στην περίπτωση ρύπανσης εδαφών και περιλαμβάνουν σταθεροποίηση, στερεοποίηση και τεχνολογίες περιορισμού, όπως η τοποθέτηση σε έναν ασφαλή χώρο ταφής ή η κατασκευή τοίχων από πολφό τσιμέντου – μπετονίτη. Παρόλα αυτά, οι ρύποι δεν επεξεργάζονται, οπότε οι τεχνολογίες ακινητοποίησης δεν είναι αποτελεσματικές σε μόνιμη βάση (Kalin, 2004).

Τα συστήματα ελέγχου, συμπεριλαμβανομένων αυτών της άντλησης – επεξεργασίας, είναι αποτελεσματικά στην πρόληψη της μετανάστευσης της ρύπανσης, μέσω της χρήσης πηγαδιών άντλησης (υδραυλικοί φραγμοί).

Παρόλα αυτά, τέτοια συστήματα έχουν αρκετούς περιορισμούς αν χρησιμοποιηθούν ξεχωριστά, ειδικά σε περιπτώσεις όπου οι υδροφόροι ορίζοντες είναι ρυπασμένοι με μη αναμίξιμα με το νερό υγρά (NAPLs – Non – Aqueous Phase Liquids).

Οι τεχνολογίες περιβαλλοντικής αποκατάστασης περιλαμβάνουν διάφορες τεχνικές, όπως η βιολογική επεξεργασία, η φυτο-εξυγίανση και η διήθηση (Zucca et al., 2005). Η σύγχρονη θεώρηση όσον αφορά στην επεξεργασία υδροφόρων οριζόντων δείχνει ότι πρέπει να σχεδιαστούν, να ερευνηθούν και να εφαρμοστούν επιπλέον τεχνικές εξυγίανσης, ιδιαιτέρως *in situ*, εκτός από τα συστήματα ελέγχου, ούτως ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης των ρύπων από τα υπόγεια νερά (Gusmão et al., 2004).

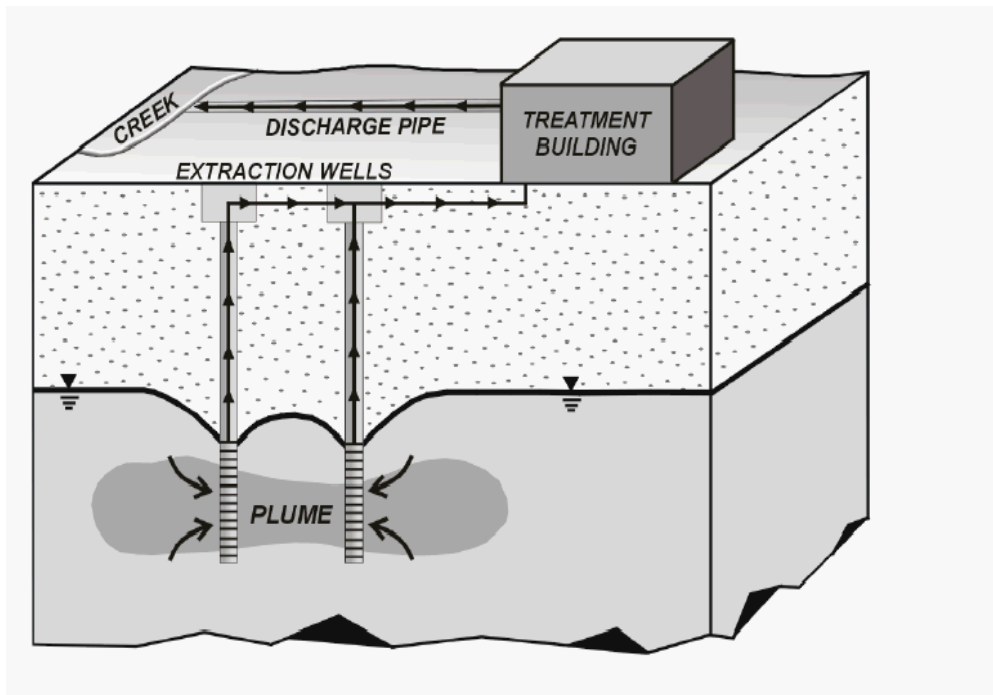
Οι *in situ* τεχνικές έχουν ως αποτέλεσμα την άμεση επεξεργασία των υπόγειων νερών του υδροφόρου ορίζοντα χωρίς να χρειάζεται να εξαχθούν με άντληση.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των επεξεργασιών *in situ* είναι τα εξής:

- Μικρότερη κατανάλωση ενέργειας
- Μικρή ανάμιξη με επιφανειακή δραστηριότητα
- Βραχυπρόθεσμη επιβάρυνση
- Μικρή πολυπλοκότητα εξοπλισμού
- Μικρό κόστος λειτουργίας και συντήρησης

Τα κυριότερα μειονεκτήματα των συγκεκριμένων μεθόδων είναι τα εξής:

- Δυσκολία στην καταγραφή και την αξιολόγηση της στοχευόμενης αποκατάστασης
- Δυσκολία στην διαχείριση και τον έλεγχο της διεργασίας (Gusmão et al., 2004 ; Della Rocca et al., 2007).



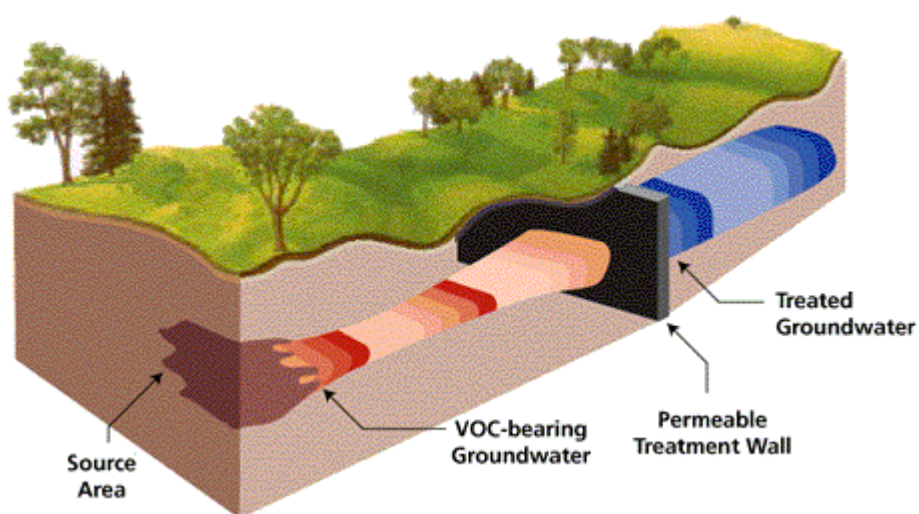
Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση συστήματος επεξεργασίας τύπου «άντλησης – επεξεργασίας» (Πηγή: [oceanworld.tamu.edu/resources](http://oceanworld.tamu.edu/resources))

Η κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών επεξεργασίας στις Η.Π.Α βασίζεται στον ομοσπονδιακό νόμο και τον τρόπο αντιμετώπισης. Η U.S.E.P.A (Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α) πρέπει να επιλέξει «ενέργειες εξυγίανσης, οι οποίες μειώνουν μόνιμα και αποτελεσματικά τον όγκο, την τοξικότητα ή την κινητικότητα επικίνδυνων ρύπων και ουσιών που προκαλούν μόλυνση».

Η U.S.E.P.A αναμένεται να μελετήσει την χρήση καινοτόμων τεχνολογιών, όταν αυτές προσφέρουν την δυνατότητα ισάξιας ή μεγαλύτερης αποδοτικότητας της επεξεργασίας, λιγότερα ή αρνητικά αποτελέσματα από τις υπόλοιπες διαθέσιμες προσεγγίσεις, ή χαμηλότερο κόστος για τα ίδια επίπεδα απόδοσης από τις υπόλοιπες τεχνολογίες (Naftz et al., 2002).

Μία από τις πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους, όπως αυτές της άντλησης και επεξεργασίας, φυσικο – χημικές κλπ., είναι η *in situ* επεξεργασία των ρύπων των υπόγειων νερών με εγκατάσταση Δ.Ε.Φ. Μέχρι τώρα, οι Δ.Ε.Φ έχουν μελετηθεί εργαστηριακά και έχουν χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις πιλοτικής ή πραγματικής κλίμακας.

Λόγω της αποδοτικής απομάκρυνσης των ρύπων και του χαμηλού κόστους λειτουργίας και συντήρησης έχουν γίνει δημοφιλέστεροι εις βάρος των υπόλοιπων μεθόδων (Jun et al., 2008). Η τεχνική των διαπερατών ενεργών φραγμών δεν απαιτεί εξωτερικό εξοπλισμό ενώ η μόνη διαχειριστική εργασία είναι ο έλεγχος της απόδοσης (Della Rocca et al., 2007).



Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας ενός Δ.Ε.Φ  
(Πηγή: [oceanworld.tamu.edu/resources](http://oceanworld.tamu.edu/resources))

## Κεφάλαιο 2ο

### Διαπερατοί Ενεργοί φραγμοί

#### 2.1 Θεωρητικό μέρος:

Η τεχνολογία των Δ.Ε.Φ ορίζεται ως εξής: «Μία εγκατάσταση ενεργών μέσων στο υπέδαφος σχεδιασμένη να επιτρέπει τη διέλευση ενός ρυπασμένου μετώπου και να μετατρέπει τους ρύπους σε περιβαλλοντικά αποδεκτές μορφές για να επιτευχθεί το απαιτούμενο ποσοστό αποκατάστασης».

Το σκεπτικό των Δ.Ε.Φ είναι σχετικά απλό. Ένα ενεργό υλικό το οποίο είναι διαπερατό και αποτελείται από ένα ή περισσότερα μόνιμα, ημιμόνιμα ή ανταλλάξιμα ενεργά μέσα τοποθετείται στο υπέδαφος κάθετα στην ροή των ρυπασμένων υπόγειων νερών.

Τα υπόγεια νερά κινούνται λόγω βαρύτητας, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο ένα παθητικό σύστημα επεξεργασίας. Καθώς οι ρύποι κινούνται μέσα από το υλικό, συμβαίνουν αντιδράσεις οι οποίες μετατρέπουν τους ρύπους σε λιγότερο επιβλαβή (μη τοξικά) ή ακίνητα είδη.

Οι Δ.Ε.Φ σχεδιάζονται έτσι ώστε να είναι περισσότερο διαπερατοί από τα περιβάλλοντα πετρώματα του υδροφορέα έτσι ώστε οι ρύποι να επεξεργάζονται καθώς τα υπόγεια νερά ρέουν χωρίς να επιφέρουν σημαντική αλλαγή στην υδρογεωλογία τους.

Οι Δ.Ε.Φ έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους «άντλησης και επεξεργασίας»:

- Μπορούν να αποδομήσουν ή να ακινητοποιήσουν τους ρύπους επί τόπου χωρίς να χρειάζεται να μεταφερθούν στην επιφάνεια. Για αυτό το λόγο δεν είναι απαραίτητες επιφανειακές μονάδες αποθήκευσης, επεξεργασίας, μεταφοράς ή απόρριψης εκτός από φρέατα παρακολούθησης. Επίσης, οι ρύποι δεν οδηγούνται στην επιφάνεια, οπότε δεν υπάρχει πιθανότητα ρύπανσης των ενδιάμεσων σχηματισμών.
- Δεν χρειάζονται συνεχή τροφοδοσία ενέργειας, καθώς χρησιμοποιείται η φυσική κλίση της ροής των υπογείων νερών για να οδηγηθούν οι ρύποι στην ενεργή ζώνη. Μπορεί να είναι απαραίτητη περιοδική αντικατάσταση ή ανανέωση του ενεργού μέσου μετά την εξάντληση της ενεργής του ικανότητας ή την φραγή του από ιζήματα ή/και μικροοργανισμούς. Παρόλα αυτά, το σημαντικά μειωμένο κόστος λειτουργίας αντισταθμίζει το σχετικά υψηλό κόστος κατασκευής των Δ.Ε.Φ, γεγονός το οποίο συμβάλλει σε μία συνολική μείωση του κόστους του κύκλου ζωής αυτής της τεχνολογίας.

- Επιτυγχάνεται αποδόμηση των περισσότερων ρύπων παρά απλή αλλαγή της φάσης τους. Ο φραγμός επιτυγχάνει αποδόμηση των ρύπων παρά έναν απλό έλεγχο της μετανάστευσής τους.
- Τα τεχνικά και ρυθμιστικά προβλήματα τα οποία παρουσιάζονται στα συστήματα "άντλησης και επεξεργασίας» και που σχετίζονται με τις ανώτατες απαιτήσεις απόρριψης αποφεύγονται με την τεχνολογία των Δ.Ε.Φ. Μέχρι τώρα, παρόλα αυτά, δεν είναι διαθέσιμα παρά περιορισμένα δεδομένα πάνω στην απόδοση των ενεργών φραγμών με διαφορετικά υλικά καθώς και οι συγκριτικές τους αποδόσεις (Viegnéswaran et al., 2008).

Παρά το γεγονός ότι υπάρχει εκτενής βιβλιογραφία για τους βιοαντιδραστήρες, το δυναμικό φυσικής βιοαποδόμησης και την επί τόπου αποκατάσταση, μόνο πρόσφατα η τεχνολογία φραγμών παθητικής βιοαντίδρασης θεωρείται ότι έχει φτάσει σε εμπορική κλίμακα έτσι ώστε να διαχειριστεί τους κινδύνους των ρυπασμένων εδαφών και υπογείων νερών (Kalin, 2004).

Οι τεχνολογίες των Δ.Ε.Φ είναι γνωστές με ποικίλα ονόματα και ακρωνύμια, και έχουν εξελιχθεί ταχύτατα από το 1990. Τα συστήματα που περιλαμβάνουν ασβεστόλιθο και χρησιμοποιούνται στην αποκατάσταση υπογείων υδάτων που έχουν ρυπανθεί από όξινη απορροή μεταλλείων, συχνά αποκαλούνται ως «αυλάκια ασβεστολίθου».

Οι Longmire et al. (1991) ανέφεραν τους Δ.Ε.Φ ως γεωχημικούς φραγμούς και ερεύνησαν την χρήση της εξυγίανσης υπόγειου νερού σε περιοχές επεξεργασίας ουρανίου (U). Η U.S.E.P.A οργάνωσε το 1993 μια ομάδα από πολλές υπηρεσίες στα πλαίσια της δράσης Ανάπτυξης Τεχνολογιών Αποκατάστασης για να βοηθήσει στην προώθηση της γρήγορης ανάπτυξης της τεχνολογίας των Δ.Ε.Φ. Αυτή η ομάδα χρησιμοποιεί ως προτιμώμενο όρο τους «διαπερατούς ενεργούς φραγμούς».

Άλλα ονόματα που έχουν χρησιμοποιηθεί περιλαμβάνουν τους χημικούς φραγμούς, τα διαπερατά ενεργά τοίχη, τις *in situ* κουρτίνες επεξεργασίας και τα πορώδη ενεργά τοίχη. Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί πιο ειδικά ονόματα τα οποία αντικατοπτρίζουν τον τύπο του ενεργού υλικού που έχει χρησιμοποιηθεί, συμπεριλαμβανομένου του ενεργού τοίχου σιδήρου, του διαπερατού φραγμού βιολογικής αντίδρασης, του *in situ* τοίχου σιδήρου και του φραγμού απομάκρυνσης αζώτου.

Ο όρος «χοάνη και πύλη» χρησιμοποιείται μερικές φορές κατ'εναλλαγή με τον όρο Δ.Ε.Φ, αλλά ο πρώτος όρος αναφέρεται στην διαμόρφωση των αδιαπέρατων τοίχων (στην διαμόρφωση χοάνης) που χρησιμοποιούνται για να κατευθύνουν το υπόγειο νερό στον Δ.Ε.Φ ή την πύλη (Naftz et al., 2002).

Η βιβλιογραφία προσφέρει εκτενείς πληροφορίες σχετικά με τις μεθόδους χημικής και βιολογικής αποκατάστασης, ιδιαίτερα στην περίπτωση της όξινης

απορροής μεταλλείων. Η βιολογική προσέγγιση συνίσταται στην χρήση αναερόβιων θειϊκο – αναγωγικών βακτηρίων (SRBs), τα οποία μπορούν να ανάγουν τα θειϊκά άλατα βαρέων μετάλλων σε θειούχες ενώσεις μέσω της χρήσης μιας οργανικής πηγής άνθρακα.

Επιπλέον, από την νιτροποίηση – ανοργανοποίηση του οργανικού υποστρώματος, η συνολική διαδικασία οδηγεί σε αύξηση της αλκαλικότητας και του pH του νερού. Τα παραγόμενα ανθρακικά ανιόντα και υδροξύλια μπορούν επίσης να συνεισφέρουν στην απομάκρυνση των μετάλλων (De Pablo et al., 2004).

## 2.2 Διαμόρφωση των Δ.Ε.Φ:

Συμβατικά συστήματα:

Δύο συστήματα εγκατάστασης χρησιμοποιούνται πιο συχνά στις εφαρμογές πεδίου: οι συνεχείς Δ.Ε.Φ και οι Δ.Ε.Φ «χοάνης – πύλης» (funnel and gate).

Ο συνεχής Δ.Ε.Φ αποτελείται από μια μοναδική ενεργή ζώνη η οποία τοποθετείται κάθετα στην ροή του ρυπασμένου μετώπου, ενώ η διαμόρφωση «χοάνης – πύλης» αποτελείται από μια διαπερατή πύλη (ενεργή ζώνη) η οποία τοποθετείται μεταξύ δύο αδιαπέραστων τοίχων που κατευθύνουν το ρυπασμένο πλούμιο προς την ενεργή ζώνη. Η επιλογή μεταξύ των δύο διαμορφώσεων εξαρτάται από τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής και από το κόστος του ενεργού υλικού.

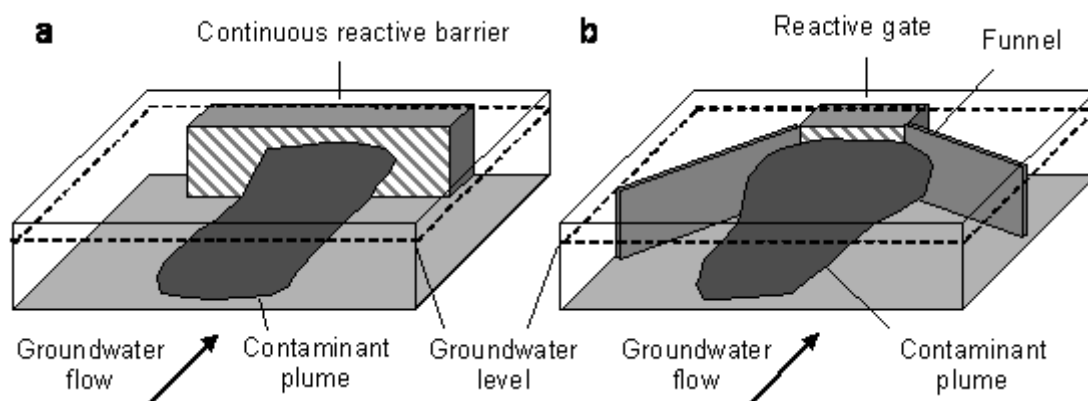
Όταν χρησιμοποιείται ένα υψηλού κόστους ενεργό υλικό προτιμάται το σύστημα «χοάνης – πύλης» καθώς η ενεργή ζώνη απαιτεί λιγότερη ποσότητα. Παρόλα αυτά, το κόστος κατασκευής του φραγμού συνεχούς τύπου είναι μικρότερο από αυτό του συστήματος «χοάνης – πύλης». Έτσι, πρέπει να επιτευχθεί μια ισορροπία μεταξύ του κόστους του ενεργού υλικού και του κόστους κατασκευής του φραγμού, σύμφωνα με τον εκάστοτε ρύπο και το ποσοστό της απομάκρυνσης που πρέπει να επιτευχθεί (Viegneswaran et al., 2008).

Μπορούν να εγκατασταθούν πολλαπλά διαδοχικά ενεργά μέσα στο σύστημα «χοάνης – πύλης». Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία σχετικά φθηνότερη μέθοδος χρησιμοποιώντας πολλαπλές πύλες από υδατοστεγείς θαλάμους. Ο υδατοστεγής θάλαμος περιλαμβάνει κοίλο κυλινδρικό περίβλημα ικανό να φέρει φορτίο, το οποίο συνήθως χρησιμοποιείται ως εναλλακτική εκσκαπτική μέθοδος.

Για τον σκοπό της τοποθέτησης ενός ενεργού κελιού, ένας προκατασκευασμένος, χαλύβδινος θάλαμος (συνήθως διαμέτρου 2,5 m ή λιγότερο) εισπιέζεται ή δονείται μέσα στο υπέδαφος. Όταν ο θάλαμος φτάσει στο επιθυμητό βάθος, το έδαφος μέσα στον θάλαμο αφαιρείται και αντικαθίσταται από το ενεργό μέσο/κελί. Εφόσον τελειώσει η αντικατάσταση, ο θάλαμος μπορεί να αφαιρεθεί. Ο θάλαμος μπορεί να εγκατασταθεί από την επιφάνεια του εδάφους και η

εγκατάσταση μπορεί να ολοκληρωθεί χωρίς να απαιτείται η είσοδος προσωπικού μέσα στην εκσκαφή.

Συνήθως, οι συμβατικές τεχνικές εγκατάστασης Δ.Ε.Φ απαιτούν ως ένα βαθμό εκσκαφή, γεγονός το οποίο περιορίζει την χρήση Δ.Ε.Φ σε σχετικά ρηχά βάθη (έως 20 m). Παρόλα αυτά, η χρήση νέων τεχνικών κατασκευής, όπως η εισπίεση πολφού και η εισαγωγή νερού υπό πίεση ώστε να δημιουργηθούν ρωγμές στο υπέδαφος δύνανται να ξεπεράσουν αυτό τον περιορισμό στο βάθος.



*Εικόνα 2.1: Απεικόνιση των συστημάτων Δ.Ε.Φ συνεχούς διάταξης (αριστερά) και διάταξης «χοάνης - πύλης» (δεξιά)  
(Πηγή: [www.campus.skelleftea.se](http://www.campus.skelleftea.se))*

Προηγμένες μέθοδοι:

α) Σύστημα εισπίεσης: Το σύστημα εισπίεσης περιλαμβάνει την δημιουργία μιας ζώνης επεξεργασίας στα όρια της ρυπασμένης περιοχής με διάτρηση διατρημάτων ή φρεάτων εισπίεσης και την εισπίεση του ενεργού υλικού (μείγμα χημικών/σωματιδίων) μέσα στη ζώνη επεξεργασίας. Πιθανά πλεονεκτήματα αυτής της προσέγγισης είναι ότι δεν υπάρχει η ανάγκη κατασκευής τάφρου και η πιθανή προσέγγιση του υδροφόρου ορίζοντα σε μεγαλύτερα βάθη. Εν τούτοις, πρέπει να επιβεβαιωθεί ότι το ρυπασμένο μέτωπο επεξεργάζεται αποτελεσματικά και ότι δεν συμβαίνει παράκαμψη, η οποία θέτει σε κίνδυνο την διαδικασία της αποκατάστασης.

β) Υδραυλική/πνευματική ρωγμάτωση: πρόκειται για μια εσκεμμένη ρωγμάτωση του υπεδάφους χρησιμοποιώντας νερό ή/και αέρα υπό υψηλή πίεση. Καθώς οι πιέσεις ασκούνται στο διάτρημα, δημιουργείται μία ασυνέχεια η οποία εκτείνεται πλευρικά. Σε αυτό το σημείο εισπίζεται ένας πληρωτικός πολφός αποτελούμενος από το ενεργό μέσο μέσα στην ασυνέχεια ούτως ώστε να δημιουργηθεί μία ενεργή ζώνη αποκατάστασης. Μπορεί να είναι απαραίτητη η δημιουργία επιπλέον ασυνεχειών μέσα στην ζώνη αποκατάστασης. Οι ασυνέχειες έχουν μια προτιμώμενη κατεύθυνση διάδοσης και για αυτό τον λόγο είναι ασύμμετρες σε σχέση με το διάτρημα. Οι ασυνέχειες μπορούν να

ελεγχθούν ώστε να είναι οριζόντιες ή κάθετες. Ένα πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι η ικανότητα της τοποθέτησης ενός φραγμού σε βάθος μεγαλύτερο των 24 m. Επίσης, οι ασυνέχειες προκαλούν ελάχιστες διαταράξεις και είναι φθηνές. Οι ζώνες ασυνεχειών μπορούν επίσης να εφαρμοστούν σε άμεση ροή υπογείων νερών προς τις πύλες ενός συστήματος «χοάνης – πύλης». Κάποια μειονεκτήματα της τοποθέτησης με υδραυλική ρωγμάτωση είναι η δυσκολία στον έλεγχο της κατεύθυνσης της ασυνέχειας και των περιορισμών στα εδάφη στα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά.

γ) Παθητική δέσμευση υπογείου νερού και επεξεργασία από ενεργά κελιά: Αυτή η τεχνική περιλαμβάνει τοποθέτηση ενεργών κελιών στο υπέδαφος αποτελούμενα από ενεργά μέσα και δέσμευση της ρυπασμένης ζώνης μέσα στο κελί για επεξεργασία. Αυτό το σύστημα δεν περιλαμβάνει κάποιον εξοπλισμό άντλησης και η στήλη κατευθύνεται μέσα στο κελί μέσω μετάγγισης ή μέσω της φυσικής κλίσης. Εξαιτίας της παθητικής φύσης της διεργασίας, οι λειτουργικές απαιτήσεις και οι απαιτήσεις συντήρησης είναι ήσσονος σημασίας.

Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής κατασκευής εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της περιοχής όπως το απαιτούμενο βάθος του Δ.Ε.Φ, τις γεωτεχνικές ιδιότητες, την εκσκαφή του εδάφους (απαιτούμενος χώρος για τον χειρισμό και την απόρριψη του ρυπασμένου εδάφους, υγιεινή και ασφάλεια του προσωπικού). Στον Πίνακα 2.1 φαίνονται οι συνηθέστεροι ρύποι οι οποίοι επεξεργάζονται με τεχνολογίες Δ.Ε.Φ.

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

Το βέλτιστο πάχος υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής για την απομάκρυνση όλων των περιεχομένων ρύπων. Η επίγνωση της διεύθυνσης ροής του υπογείου ύδατος όπως επίσης και των γεωτεχνικών χαρακτηριστικών στην περιοχή εγκατάστασης θεωρείται απαραίτητη. Η ιδανική διεύθυνση είναι η κάθετη, ενώ θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη αβεβαιότητες λόγω διαφορετικών τοπικών ροών και εποχικών αλλαγών στη στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα (Κομνίτσας, 2005).

Πίνακας 2.1: Μερικοί από τους συνηθέστερους ρύπους υπογείων νερών

| Ομάδες                           | Ρύποι                                                                                                          |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Οργανικές ενώσεις</b>         |                                                                                                                |
| Ομάδα μεθανίου                   | Τετραχλωρομεθάνιο, τριχλωρομεθάνιο, διχλωρομεθάνιο                                                             |
| Ομάδα αιθανίου                   | Εξαχλωροαιθάνιο, 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο, 1,1,2-τριχλωροαιθάνιο, 1,1-διχλωροαιθάνιο                              |
| Ομάδα αιθυλενίου                 | Τετραχλωροαιθυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο, ισο-1,2-διχλωροαιθυλένιο                                               |
| Ομάδα προπανίου                  | 1,2,3-τριχλωροπροπάνιο, 1,2-διχλωροπροπάνιο                                                                    |
| Αρωματικές                       | Βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο                                                                            |
| Άλλες                            | Εξαχλωροβουταδιένιο, 1,2-διβρωμοαιθάνιο, Φρεόν 113, n-νιτρωδοδιμεθυλαμίνη                                      |
| <b>Ανόργανες ενώσεις</b>         |                                                                                                                |
| Στοιχειακά μέταλλα/βαρέα μέταλλα | Χρώμιο, νικέλιο, μόλυβδος, ουράνιο, σίδηρος, μαγγάνιο, χαλκός, κοβάλτιο, κάδμιο, ψευδάργυρος, σελήνιο, τεχνητό |
| Ανιόντα                          | Θειικά, νιτρικά και φωσφορικά                                                                                  |

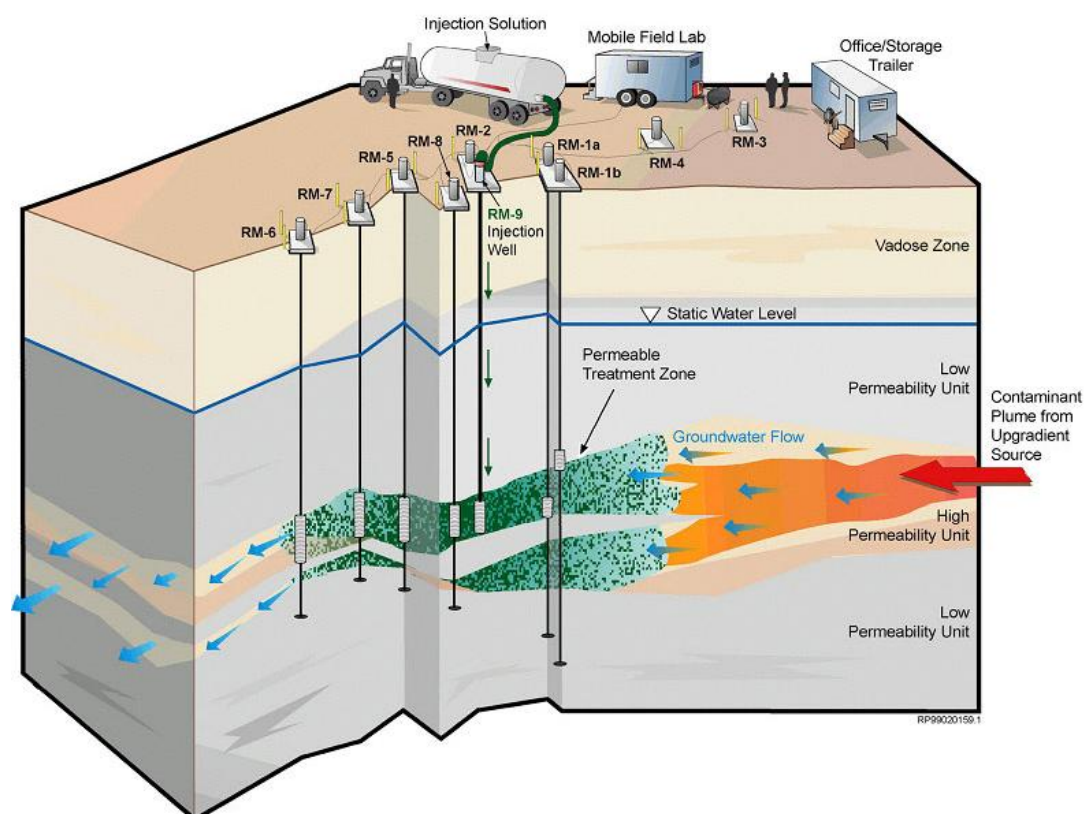
## 2.3 Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης:

Είναι πολύ σημαντική η σωστή κατανόηση της διαδικασίας σύμφωνα με την οποία το ενεργό υλικό αλληλεπιδρά με τους ρύπους και του μηχανισμού της απομάκρυνσης. Γενικότερα, οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των ρύπων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ευρείες κατηγορίες:

- Αποδόμηση: Μέσω χημικών ή βιολογικών αντιδράσεων που οδηγούν στην αποσύνθεση ή την αποδόμηση (αναγωγική, οξειδωτική) των ρύπων σε μη επιβλαβείς ενώσεις.
- Καταβύθιση: Ακίνητοποίηση των ρύπων μέσα στην ενεργή ζώνη με τον σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων. Σε αυτήν την περίπτωση, δεν τροποποιείται η χημική δομή του ρύπου.
- Ρόφηση: Ακίνητοποίηση των ρύπων μέσα στην ενεργή ζώνη μέσω προσρόφησης ή συμπλοκοποίησης. Ομοίως, δεν τροποποιείται η χημική δομή του ρύπου.

Γενικά, οι κατηγορίες των ενεργών υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή Δ.Ε.Φ διακρίνονται σε εκείνες οι οποίες:

- Μεταβάλλουν το pH ή το δυναμικό οξειδοαναγωγής
- Προκαλούν καταβύθιση
- Περιέχουν υλικά με υψηλή ικανότητα ρόφησης, και
- Απελευθερώνουν στοιχεία/οξυγόνο προς ενίσχυση της βιολογικής αποδόμησης.



Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος εισπίεσης  
(Πηγή: [oceanworld.tamu.edu/resources](http://oceanworld.tamu.edu/resources))

Μια έρευνα που διεξήχθη από την U.S.E.P.A, προχώρησε σε ταξινόμηση των ενεργών υλικών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή Δ.Ε.Φ σύμφωνα με τους εκάστοτε ρύπους και τον μηχανισμό απομάκρυνσης (Πίνακας 2.2).

Υπάρχουν θεμελιώδεις διαφορές στην επεξεργασία οργανικών και ανόργανων ρύπων. Οι οργανικοί ρύποι μπορούν να διασπαστούν σε ακίνδυνα στοιχεία και ενώσεις, όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό καθώς πρόκειται για μόρια αποτελούμενα από άνθρακα, υδρογόνο, αλογόνα, οξυγόνο και ενίοτε θείο, φώσφορο και άζωτο. Αντίθετα, οι περισσότεροι ανόργανοι ρύποι είναι οι ίδιοι στοιχεία οπότε δεν μπορούν να καταστραφούν αλλά είναι εφικτή μόνο η μεταβολή του σθένους τους.

Για αυτόν τον λόγο οι στρατηγικές αποκατάστασης πρέπει να στοχεύουν στον μετασχηματισμό των ανόργανων ρύπων σε μορφές οι οποίες είναι μη τοξικές, μη βιοδιαθέσιμες, ακινητοποιημένες ή ικανές να απομακρύνονται από το υπέδαφος. Τα κοινά χαρακτηριστικά αυτών των στοιχείων είναι ότι μπορούν να υποβληθούν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και να σχηματίσουν στερεά ιζήματα με ανθρακικές ρίζες, σουλφίδια και υδροξείδια (Viegneswaran et al., 2008).

*Πίνακας 2.2: Ενεργά υλικά ταξινομημένα βάσει του ρύπου και του μηχανισμού απομάκρυνσης*

| Ρύποι και μηχανισμός απομάκρυνσης            | Ενεργά υλικά                                                                                                                                                                                                 |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ανόργανοι - φραγμοί ρόφησης ή αντικατάστασης | Ενεργοποιημένος άνθρακας, ενεργοποιημένη αλουμίνα, βωξίτης, ανταλλακτική ρητίνη, οξείδια σιδήρου και οξυυδροξείδια, μαγνητίτης, τύρφη, λιγνίτης, κάρβουνο, φωσφορικά άλατα, διοξείδιο του τιτανίου, ζεόλιθος |
| Ανόργανοι - φραγμοί καταβύθισης              | Έμβιοι οργανισμοί, υδροξείδια σιδήρου, ανθρακικός σίδηρος, θειούχος σίδηρος, υδρόθειο, άσβεστος, ιπτάμενη τέφρα, ασβεστόλιθος, στοιχειακά μέταλλα                                                            |
| Ανόργανοι - φραγμοί αποδόμησης               | Έμβιοι οργανισμοί, στοιχειακά μέταλλα                                                                                                                                                                        |
| Οργανικοί - φραγμοί αποδόμησης               | Ενώσεις σιδήρου, απελευθέρωση οξυγόνου, βακτήρια, στοιχειακά μέταλλα                                                                                                                                         |
| Οργανικοί - φραγμοί ρόφησης                  | Ζεόλιθος, ενεργοποιημένος άνθρακας, άργιλοι                                                                                                                                                                  |

Μέχρι σήμερα, έχει αποδειχθεί εργαστηριακά ή σε μικρής κλίμακας εφαρμογές η δυνατότητα των διαπερατών ενεργών φραγμών να απορρυπαίνουν νερό και εκχυλίσματα που έχουν ρυπανθεί από: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tc, U, V,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  καθώς και από οργανικούς ρύπους όπως υδρογονάνθρακες. Σε εφαρμογές πεδίου διαπερατών ενεργών φραγμών, έχει πραγματοποιηθεί επιτυχής απορρύπανση υδάτων ρυπασμένων από Cr, U και Tc.

Στις εφαρμογές πεδίου καθώς και στις περισσότερες εργαστηριακές δοκιμές, το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν κοκκώδης στοιχειακός σίδηρος. Άλλα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως ενεργά υλικά στους διαπερατούς ενεργούς φραγμούς, είναι ο ενεργός άνθρακας, οι φυσικοί ζεόλιθοι και οι μπεντονίτες.

Τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενεργά υλικά σε εργαστηριακές δοκιμές διαπερατών ενεργών φραγμών διάφοροι τύποι αποβλήτων, παραπροϊόντα των μεταλλουργικών διεργασιών, όπως σκωρία, ιπτάμενη τέφρα και ερυθρά ιλύς (Κωστόπουλος, 2007).

## 2.4 Σχεδιασμός φραγμού

Το διάγραμμα 2.1 δείχνει τα βήματα που απαιτούνται στο σχεδιασμό ενός ενεργού διαπερατού φραγμού.

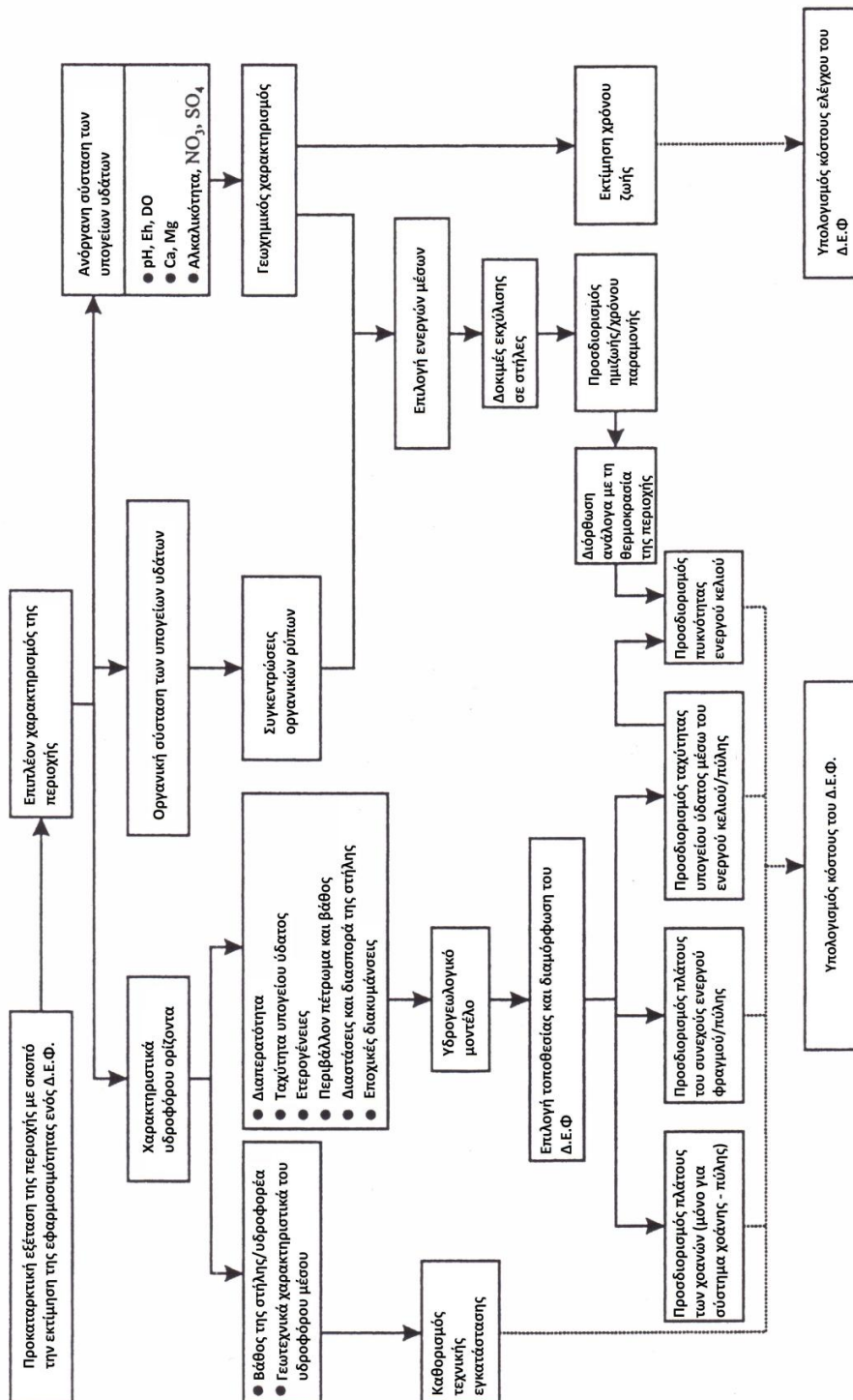
Αυτά τα βήματα περιλαμβάνουν τον καθορισμό :

- Της καταλληλότητας μιας περιοχής για την εφαρμογή Δ.Ε.Φ,
- Των χαρακτηριστικών της περιοχής που επηρεάζουν τον σχεδιασμό του φραγμού,
- Του ρυθμού αντίδρασης ή της ημιζωής (μέσω δοκιμών σε στήλες),
- Της τοποθεσίας, των διαστάσεων και των ρυθμίσεων του φραγμού,
- Του χρόνου ζωής,
- Της στρατηγικής παρακολούθησης απόδοσης,
- Του κόστους

### 2.4.1 Προκαταρκτική εξέταση της περιοχής

Προσδιορίζονται:

- **Τύποι ρύπων.** Προσδιορίζεται η καταλληλότητα των ρύπων για αποδόμηση από υλικά, όπως ο σίδηρος, τα οποία χρησιμοποιούνται στους Δ.Ε.Φ. Φυσικά, νεώτερα ενεργά υλικά θα μπορούσαν να αναπτυχθούν για συγκεκριμένους ρύπους.



Διάγραμμα 2.1 : Βήματα στον σχεδιασμό ενός Δ.Ε.Φ (Πηγή: Gavaskar, 2009)



Εικόνα 2.3: Κατασκευή τυπικού Δ.Ε.Φ (αριστερά) και Δ.Ε.Φ τύπου slurry (δεξιά)  
(Πηγή: [www.adventusgroup.com](http://www.adventusgroup.com), [www.geo-solutions.com](http://www.geo-solutions.com))

- **Διασπορά ρύπου.** Παρότι οι διαστάσεις της ρυπασμένης ζώνης και του υδροφορέα δεν αποτελούν αξεπέραστο εμπόδιο, ζώνες μεγάλου βάθους ή πλάτους μπορεί να αυξήσουν το κόστος του φραγμού. Για παράδειγμα, φραγμοί έχουν εφαρμοστεί σε ζώνες πλάτους έως και 305 m (στο Ντένβερ) και βάθους έως 15 m (αεροπορική βάση Ντόβερ). Καινοτόμες τεχνικές, με χρήση ρευστών υπό πίεση, είναι πολλά υποσχόμενες στο να ξεπεραστούν τα εμπόδια του βάθους.
- **Ταχύτητα υπόγειου νερού.** Η ταχύτητα του υπόγειου νερού κυμαίνεται από 0,3 – 1,8 m/sec. Στην περίπτωση κινούμενου υπόγειου νερού υψηλής ταχύτητας μπορεί να απαιτείται πιο συμπαγής φραγμός για να διασφαλιστεί επαρκής χρόνος παραμονής και αυτό μπορεί να αυξήσει το κόστος. Στην περίπτωση υπόγειου νερού μικρής ταχύτητας ή στάσιμου υπόγειου νερού μπορεί να αποτραπεί η επαφή μεταξύ ρύπων και ενεργού μέσου, μέσα σε ένα λογικό χρονικό πλαίσιο. Οι περισσότερες περιοχές συνήθως βρίσκονται μεταξύ των δύο αυτών άκρων.
- **Γεωτεχνικές παράμετροι.** Η πρόσβαση στο μέτωπο είναι μια βασική παράμετρος για την εφαρμογή ενός Δ.Ε.Φ. Ένα υπερκείμενο κτίριο ή ένα μέτωπο που έχει μετακινηθεί πέρα από τα κατάλληλα όρια είναι παράγοντες που μπορούν να περιορίσουν την πρόσβαση. Επίσης, η ύπαρξη υπόγειων δικτύων μπορούν να κάνουν την εγκατάσταση ενός φραγμού δύσκολη.

Κανένας από τους παραπάνω παράγοντες δεν αποτελεί ανυπέρβλητο πρόβλημα αλλά είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη έτσι ώστε να προκύψει μια ρεαλιστική αρχική προσέγγιση των τεχνικών, οικονομικών και διαχειριστικών χαρακτηριστικών ενός Δ.Ε.Φ για την εκάστοτε περιοχή. Σε αυτό το στάδιο επιλέγονται οι υποψήφιες θέσεις για τον φραγμό.



Εικόνα 2.4: Δ.Ε.Φ προ της αφαίρεσης των μεταλλικών σανίδων  
(Πηγή: [www.rtdf.org](http://www.rtdf.org))

#### 2.4.2 Χαρακτηρισμός της περιοχής

Αντίθετα με τα συστήματα άντλησης και επεξεργασίας, τα οποία μπορούν να μεταφερθούν ή να τροποποιηθούν μετά την εγκατάσταση, ένας διαπερατός φραγμός αποτελεί κυρίως μόνιμη κατασκευή. Από τη στιγμή που θα τοποθετηθούν στο έδαφος, είναι πολύ δύσκολη η μετακίνηση και η επανατοποθέτησή τους σε άλλο σημείο. Η ακριβής γνώση των γεωλογικών χαρακτηριστικών της περιοχής, του υδροφόρου ορίζοντα και των ρύπων θα εξασφαλίσει την σωστή τοποθέτηση και εγκατάστασή τους (βάθος, διαστάσεις, τύπος φραγμού, ενεργό υλικό), ώστε να διασφαλιστεί η αποτελεσματικότητά τους. Η ύπαρξη γεωλογικών χαρτών, υδρογεωλογικών μοντέλων, μοντέλων διασποράς και κατανομής των ρύπων καθώς και άλλων στοιχείων εξασφαλίζουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά.

#### 2.4.3 Ρυθμοί αντίδρασης και ημιζωές των ρύπων

Οι ρυθμοί αντίδρασης ή οι ημιζωές των ρύπων που βρίσκονται σε επαφή με το ενεργό μέσο είναι απαραίτητοι για τον καθορισμό της πυκνότητας του ενεργού κελιού η οποία θα παρέχει επαρκή χρόνο παραμονής για τους ρύπους, ούτως ώστε να αποδομηθούν στα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Τόσο δοκιμές σε κωνικές φιάλες όσο και δοκιμές σε στήλες έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τον υπολογισμό των ρυθμών αντίδρασης. Επειδή οι δοκιμές σε στήλες προσομοιώνουν καλύτερα το

περιβάλλον δυναμικής ροής του υπόγειου νερού, αποτελούν την συνηθέστερη μέθοδο (Gavaskar, 2009).

#### 2.4.4 Τοποθεσία εγκατάστασης και διαστάσεις φραγμού

Η επιλογή της μεθόδου για την κατασκευή ενός διαπερατού ενεργού φραγμού εξαρτάται κυρίως από το βάθος και το πάχος της ρυπασμένης ζώνης, τον γεωλογικό σχηματισμό, την ασφάλεια και το κόστος κατασκευής. Οι διαστάσεις της ρυπασμένης ζώνης καθώς και το βάθος του αδιαπέραστου υποβάθρου είναι παράγοντες που θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη.

Η παρουσία κροκαλών ή ισχυρά στερεοποιημένων ιζημάτων καθώς και η υπόγεια δραστηριότητα γενικότερα θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την κατασκευή του φραγμού. Τέλος επιφανειακές κατασκευές, όπως κτίρια και δρόμοι μπορούν να καθορίσουν τον τύπο της τεχνικής που επιλέγεται. Ο καθορισμός των τριών διαστάσεων του φραγμού (πάχος, βάθος, πλάτος) λαμβάνει υπόψη τον τύπο της κατασκευής, την ταχύτητα του υπόγειου νερού, τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής και το ενεργό υλικό

- το πάχος του φραγμού καθορίζεται ως  $b = u \cdot t$  όπου  $b$ : το πάχος,  $u$ : η ταχύτητα του υπόγειου νερού,  $t$ : ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής των ρύπων μέσα στο φραγμό. Η ταχύτητα του υπόγειου νερού είναι η ταχύτητα μέσα στο φραγμό και μπορεί να είναι δύο έως πέντε φορές μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή στον υδροφόρο ορίζοντα. Εξαρτάται από το σχετικό πορώδες και την υδραυλική αγωγιμότητα του ενεργού υλικού. Ο χρόνος παραμονής υπολογίζεται με εργαστηριακές δοκιμές από το ρυθμό αντίδρασης του ενεργού υλικού με τον ρύπο.
- το βάθος του φραγμού εξαρτάται από το βάθος του υποκείμενου αδιαπέραστου πετρώματος και την στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα σε όλη τη διάρκεια του έτους.
- το πλάτος του φραγμού εξαρτάται από την υδραυλική αγωγιμότητα του ενεργού υλικού και του περιβάλλοντα χώρου. Όσο μεγαλύτερη είναι η υδραυλική αγωγιμότητα του ενεργού "κελιού", τόσο μικρότερο μπορεί να είναι το πλάτος, διότι ένα μικρότερο φράγμα θα μπορεί να δεχτεί τον ίδιο όγκο νερού σε σχέση με ένα μεγαλύτερο φράγμα μικρότερης υδραυλικής αγωγιμότητας (Μπαζδάνης, 2009).

#### 2.4.5 Χρονική διάρκεια ζωής

Η διάρκεια ζωής ενός Δ.Ε.Φ αποτελεί ένα ζήτημα μεγάλης σημασίας ειδικά όταν οι ρύποι είναι χλωριωμένοι διαλύτες ή ραδιονουκλεΐδια, τα οποία παραμένουν δραστικά για αρκετές δεκαετίες. Η συγκέντρωση ανόργανων συστατικών όπως  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ , και  $\text{Na}$  προσδιορίζει το σχηματισμό και την απόθεση ανόργανων ιζημάτων στην επιφάνεια του ενεργού μέσου με αποτέλεσμα να

μειωθεί η απόδοσή του. Μια αλλαγή στην υδραυλική αγωγιμότητα του φραγμού λόγω καταβυθίσεων στην επιφάνεια του σιδήρου μπορεί να μεταβάλει τη ροή του μετώπου. Γεωχημικά μοντέλα όπως το MINTEQA2 (USEPA) και το PHREEQC (USGS) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη των ορυκτολογικών φάσεων που μπορούν να σχηματιστούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Μια άλλη σημαντική παράμετρος για τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής ενός Δ.Ε.Φ είναι η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου αφού η παρουσία του συμβάλει στο σχηματισμό ιζημάτων του σιδήρου. Για αυτό το λόγο κατασκευάζονται συνήθως ζώνες προεπεξεργασίας όπου το διαλυμένο οξυγόνο καταναλώνεται πριν εισέλθει στη ζώνη του στοιχειακού σιδήρου (Xenidis et.al., 2002).

#### 2.4.6 Στρατηγική παρακολούθησης απόδοσης

Η παρακολούθηση της απόδοσης του φραγμού προϋποθέτει την εφαρμογή διάφορων διαδικασιών, όπως η μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε διάφορα σημεία κατά μήκος της ροής μέσα στο ενεργό μέσο. Αυτή η μέτρηση μπορεί να δώσει μια καλή ένδειξη της ομοιογένειας και της συνέχειας του ενεργού μέσου.

#### 2.4.7 Κόστος

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

### 2.5 Κατασκευαστικές παράμετροι

Έχει αναπτυχθεί ένα ευρύ φάσμα μεθόδων όσον αφορά την εγκατάσταση Δ.Ε.Φ στο υπέδαφος. Η επιλογή μιας μεθόδου εξαρτάται από το βάθος και το πάχος της ζώνης αποκατάστασης, τις συνθήκες ασφαλείας, τις γεωλογικές συνθήκες της περιοχής και το κόστος κατασκευής.

Για να περιορισθεί το κόστος, η μέθοδος κατασκευής πρέπει (1) να διατηρεί τις διαστάσεις της εγκατάστασης ούτως ώστε να αποφευχθεί η σπατάλη ακριβών ενεργών υλικών, (2) να αποφεύγει τη διαρροή νερού και την ταυτόχρονη επεξεργασία του κατά την κατασκευή, (3) να εξασφαλίζει μία, γρήγορη, συνεχή ακολουθία κατασκευής. Μετά τον προσδιορισμό των τεχνικών παραμέτρων (π.χ το υλικό του φραγμού, το βάθος, το πάχος και το μήκος), το πιο σημαντικά κόστη και παράμετροι κατασκευής αποτελούν οι συνθήκες του εδάφους και η ασφάλεια.

Η επιλεγμένη μέθοδος κατασκευής πρέπει να έχει ως αποτέλεσμα τον βέλτιστο συνδυασμό του μικρότερου κινδύνου για τους εργαζόμενους, του μικρότερου δυνατού κόστους και της υψηλής ποιότητας. Για ρηχές εγκαταστάσεις (λιγότερο από 4 m) σε σταθερά εδάφη είναι εφικτή η εφαρμογή σχεδόν κάθε

μεθόδου, αλλά για βαθύτερες εγκαταστάσεις, ή σε προβληματικά εδάφη, το κόστος κατασκευής μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τη μέθοδο, την εμπειρία του κατασκευαστή, τον τύπο των εδαφών, τις συνθήκες των υπογείων υδάτων και το ειλημμένο ρίσκο τραυματισμού των εργαζομένων.

Στις Η.Π.Α, λόγω του ιστορικού των θανάτων από ατυχήματα και των τραυματισμών σε εκσκαφές λόγω φτωχής ασφάλειας, εκσκαφές σε ασταθή εδάφη και όλες οι ανοικτές εκσκαφές με βάθος μεγαλύτερο των 6 m, απαιτούν την επί τόπου επίβλεψη ενός υπεύθυνου, επαγγελματία μηχανικού. Οι σχεδιαστές και οι μηχανικοί που παραβλέπουν τις συνθήκες ασφαλείας μπορεί να είναι υπεύθυνοι ατυχημάτων.

Οι πρώιμες εγκαταστάσεις Δ.Ε.Φ συνήθως βασίζονταν σε συμβατικές μεθόδους κατασκευής σε μικρά βάθη. Οι τυπικές μέθοδοι που εφαρμόζονταν περιελάμβαναν τη διάνοιξη τάφρων με τη χρήση μεταλλικών σανίδων ή κελιών και τη μετέπειτα πλήρωσή τους με το ενεργό υλικό. Τόσο οι μεταλλικές σανίδες όσο και τα κελιά διατηρούν τις διαστάσεις της τάφρου και κατ' επέκταση της ζώνης επεξεργασίας κατά την εκσκαφή και την πλήρωση. Επιπλέον ο σχεδιασμός των κελιών αυξάνει το βαθμό προστασίας των εργαζομένων. Μετά την πλήρωση της τάφρου, την απομάκρυνση των μεταλλικών σανίδων και των κελιών, το υπόγειο νερό αρχίζει να ρέει μέσω της ζώνης επεξεργασίας.

Παρόλη την σχετική απλότητα αυτών των εφαρμογών, έχουν υπάρξει περιπτώσεις στις οποίες η κατάσταση του εδάφους προκαλεί δυσκολίες. Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα με τις εγκαταστάσεις μεταλλικών σανίδων είναι η διείδυση σε σκληρούς σχηματισμούς.

Άλλες πιθανές δυσκολίες με την συμβατική κάλυψη και στήριξη περιλαμβάνουν: συμπίκνωση των κοκκωδών εδαφών λόγω των δονήσεων που προκαλούνται κατά την απομάκρυνση των σανίδων με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαπερατότητα, ελάττωση των διαστάσεων των ενεργών υλικών λόγω δονήσεων, απελευθέρωση τοξικών αερίων κατά την εγκατάσταση των σανίδων, άντληση και επεξεργασία των εισρεόντων κατά την εκσκαφή ρευστών, μεγαλύτερο του απαιτούμενου πλάτους εκσκαφής, περιορισμένο αποτελεσματικό βάθος, μία σχετικά μακρά περίοδος κατασκευής, υψηλό κόστος κεφαλαίου και εργασίας (Day et al., 1999).

## 2.6 Μοντέλα Δ.Ε.Φ.

Ποικίλα μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο ροής ρυπασμένων υδάτων μέσω Δ.Ε.Φ. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το ενεργό υλικό τοποθετήθηκε σε μια ρηχή τάφρο έτσι ώστε το υπόγειο νερό να ρέει μέσα από τον θαμμένο Δ.Ε.Φ. Μερικά συστήματα περιλαμβάνουν κίνηση του υπόγειου νερού προς το ενεργό μέσο μέσω αγωγών.

Μια πρωτότυπη προσέγγιση στην κατασκευή Δ.Ε.Φ με εισπίεση υγρού στο υπέδαφος αναπτύχθηκε από το Pacific Northwest National Laboratory του υπουργείου Ενέργειας των Η.Π.Α ενώ ο αντίστοιχος Δ.Ε.Φ κατασκευάστηκε το 1997. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την εγκατάσταση Δ.Ε.Φ σε μεγαλύτερα βάθη από ότι η συμβατική διάνοιξη τάφρου.

Επίσης, μπορεί να επιτευχθεί μείωση του κόστους εγκαθιστώντας ενεργά υλικά σε πηγάδια που δεν χρησιμοποιούνται για άντληση. Οι γραμμές ροής των υπογείων υδάτων που κατευθύνονται σε ανοικτά διατρήματα αυξάνουν την περιοχή συγκράτησης – επεξεργασίας. Ο Wilson *et al.* (1997) μοντελοποίησαν αυτό το φαινόμενο και πρότειναν ότι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν διατάξεις μη-αντλητικών πηγαδιών για τον σχηματισμό ενός Δ.Ε.Φ. Η μέθοδος αυτή έχει μειώσει το κόστος όσον αφορά ροές που βρίσκονται σε μεγάλο βάθος όπου η εγκατάσταση συμβατικών Δ.Ε.Φ είναι δύσκολη.

Ο έλεγχος της απόδοσης ενός υπόγειου Δ.Ε.Φ είναι μια πρόκληση. Ο σκοπός ενός μοντέλου είναι να αποτιμήσει με ακρίβεια την ροή του ρυπασμένου μετώπου όταν αυτό περνάει μέσα από έναν Δ.Ε.Φ ή όταν τον παρακάμπτει. Πολλοί Δ.Ε.Φ διαθέτουν πηγάδια ελέγχου τοποθετημένα σε μικρή απόσταση που βοηθούν την επίτευξη αυτού του στόχου. Οι ταχύτητες ροής εκτιμώνται από μετρούμενες τιμές της υδραυλικής αγωγιμότητας και την κλίση κατά την οποία κινείται το νερό. Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων βασίζονται σε χημικές αναλύσεις. Δοκιμές ανίχνευσης, όργανα μέτρησης ταχύτητας στα πηγάδια και όργανα μέτρησης *in situ* της ταχύτητας έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της ταχύτητας της ροής των υπογείων υδάτων.

Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις στερεών δειγμάτων μέσω πυρηνοληψίας ή εκσκαφής για την εξέταση της αποδοτικότητας. Το κόστος της εκτενούς παρακολούθησης μπορεί να είναι υψηλό ενώ, παράλληλα, ο ακριβής προσδιορισμός της αποδοτικότητας των Δ.Ε.Φ θεωρείται αναγκαίος (Naftz *et al.*, 2002).

## 2.7 Ιστορικά στοιχεία:

Οι Δ.Ε.Φ που περιέχουν ασβεστόλιθο χρησιμοποιούνται από την δεκαετία του 1970 για την αποκατάσταση της Ο.Α.Μ. Οι περισσότερες από τις εγκαταστάσεις ασβεστολίθου είχαν σκοπό την παθητική επεξεργασία του επιφανειακού νερού ή του ρηχού υπόγειου νερού. Το 1999, ένας Δ.Ε.Φ ασβεστολίθου εγκαταστάθηκε για να επεξεργαστεί ρυπασμένο υπόγειο νερό που προέκυπτε από έναν σωρό γαιάνθρακα στην περιοχή Savannah River στην Νότια Καρολίνα.

Οι πρώτες σοβαρές προσπάθειες για την εξυγίανση υπογείων νερών σε μεγάλη κλίμακα ξεκίνησαν την δεκαετία του 1980. Έρευνες που διεξήχθησαν από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α (U.S.E.P.A) έδειξαν ότι οι

συνηθέστερες χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες «άντλησης και επεξεργασίας» σπάνια αποκαθιστούσαν περιοχές στις οποίες τα υπόγεια νερά ήταν ρυπασμένα. Αυτό επιβεβαιώθηκε σε μια πιο εκτεταμένη έρευνα από το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας (N.R.C) που διεξήχθη το 1994. Σε αυτήν την έρευνα επιθεωρήθηκαν 77 περιοχές στις Η.Π.Α στις οποίες γινόταν χρήση της τεχνολογίας «άντλησης και επεξεργασίας» σε κανονική κλίμακα.

Έπειτα από επιπλέον έρευνες, αποδείχτηκε ότι μία από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες αποκατάστασης είναι οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί, οι οποίοι πληρώνονται με ενεργά υλικά για να εμποδίζουν και να απορρυπάνουν ρυπασμένα υπόγεια νερά. Την τελευταία δεκαετία, έχει παρατηρηθεί μια έξαρση στις δραστηριότητες που αφορούν στην ανάπτυξη και εφαρμογή των Δ.Ε.Φ ([Vigneswaran et al., 2008](#)).

Οι ερευνητές στο πανεπιστήμιο του Waterloo, στο Οντάριο του Καναδά προσδιόρισαν ότι ο στοιχειακός σίδηρος μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στους Δ.Ε.Φ για να αποκαταστήσει υπόγεια ύδατα ρυπασμένα από αλογονοποιημένους οργανικούς διαλύτες. Ο πρώτος Δ.Ε.Φ βασισμένος σε στοιχειακό σίδηρο εγκαταστάθηκε το 1991 στην περιοχή Canadian Forces Base Borden του Οντάριο στον Καναδά. Η επιτυχία αυτού του Δ.Ε.Φ στην αποκατάσταση υπόγειου νερού ρυπασμένου με χλωριομένους οργανικούς διαλύτες σήμανε την έναρξη μιας περιόδου δραστηριότητας, καταλήγοντας στην κατασκευή περισσότερων από 40 Δ.Ε.Φ βασισμένων στον στοιχειακό σίδηρο μεταξύ του 1993 – 2001 ([Naftz et al., 2002](#)).

Σύντομα μετά από την επίδειξη του Borden, οι ερευνητές ξεκίνησαν την διεξαγωγή εργαστηριακών ερευνών για να προσδιορίσουν το δυναμικό του στοιχειακού σιδήρου στην καθίζηση μετάλλων ευαίσθητων στην οξειδοαναγωγή όπως το χρώμιο (Cr) και τα ραδιονουκλεοτίδια όπως το ουράνιο (U).

Η χρήση Δ.Ε.Φ βασισμένων στον στοιχειακό σίδηρο για την επεξεργασία ανόργανων ρύπων έχει καθυστερήσει σε σχέση με την ανάπτυξη τεχνολογιών που αφορούν τους οργανικούς διαλύτες, μερικώς λόγω του ότι η οργανική ρύπανση είναι επικρατέστερη σε περιοχές της Λίστας Εθνικών Προτεραιοτήτων της U.S.E.P.A.

Ένας ακόμα λόγος είναι ότι οι ανόργανοι ρύποι δεν αποδομούνται ή δεν μεταλλάσσονται σε μη τοξικές ενώσεις όπως γίνεται με τους χλωριωμένους διαλύτες και γι' αυτό η τελική απόρριψη των παραγόμενων αποβλήτων είναι ένα θέμα για την επεξεργασία με χρήση Δ.Ε.Φ.

Οι βασισμένοι στον στοιχειακό σίδηρο Δ.Ε.Φ που επεξεργάζονται ανόργανους ρύπους λειτουργούν προς το παρόν σε 5 περιοχές των Η.Π.Α: Elizabeth City (Βόρεια Καρολίνα), Oak Ridge (Τενεσί), Monticello (Γιούτα), Fry Canyon (Γιούτα), Durango (Κολοράντο). Σε περιοχή του υπουργείου Ενέργειας κοντά στο Durango,

εγκαταστάθηκαν τον Οκτώβριο του 1995 Δ.Ε.Φ που χρησιμοποιούν πολλές μορφές του στοιχειακού σιδήρου, για την επεξεργασία ρυπασμένων υπογείων υδάτων που προέκυπταν από απόβλητα ουρανίου.

Το 1996 εγκαταστάθηκε ένας Δ.Ε.Φ μήκους 46 μέτρων στο σταθμό του Λιμενικού των Η.Π.Α στην Elizabeth City για την επεξεργασία υπογείων υδάτων ρυπασμένων με χρώμιο. Δύο Δ.Ε.Φ εγκαταστάθηκαν στην περιοχή Oak Ridge του υπουργείου Ενέργειας τον Δεκέμβριο του 1997 για την επεξεργασία υπόγειων υδάτων ρυπασμένων με ουράνιο.

Ένας Δ.Ε.Φ που περιείχε στοιχειακό σίδηρο εγκαταστάθηκε σε πιλοτική κλίμακα στο Fry Canyon τον Σεπτέμβριο του 1997 για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ουρανίου. Τον Σεπτέμβριο του 1999, εγκαταστάθηκε ένας Δ.Ε.Φ που περιείχε στοιχειακό σίδηρο μήκους 30 μέτρων στην περιοχή Monticello για την επεξεργασία υπογείων υδάτων ρυπασμένων με ουράνιο και συναφείς ρύπους (Naftz et al., 2002).

Κατά την δεκαετία του 1990 μερικές εγκαταστάσεις Δ.Ε.Φ περιείχαν ενεργά υλικά διαφορετικά από ασβεστόλιθο και στοιχειακό σίδηρο με σκοπό την επεξεργασία ανόργανων ρύπων. Το 1994, ο ζεόλιθος χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία του στροντίου-90 σε δύο Δ.Ε.Φ, ένα στις εγκαταστάσεις του υπουργείου Ενέργειας στο Oak Ridge και ένα σε μία περιοχή στο West Valley στη Νέα Υόρκη. Δ.Ε.Φ με βάση τα μικρόβια που περιείχαν μείγμα οργανικής προέλευσης για την επεξεργασία της Ο.Α.Μ εγκαταστάθηκαν στην περιοχή Nickel Rim στο Οντάριο του Καναδά το 1995 και σε μία περιοχή στο Βανκούβερ στην Βρετανική Κολομβία του Καναδά το 1997.

Το 1995, διαλυμένο διθειονικό νάτριο εισήχθη στο υπέδαφος για να σχηματίσει έναν Δ.Ε.Φ με σκοπό την αποκατάσταση υπογείου νερού ρυπασμένου με Cr(IV) στην περιοχή Hanford του υπουργείου Ενέργειας, στην Ουάσινγκτον. Μείγματα απατίτη και οξυυδροξειδίου του σιδήρου (AFO) με χαλίκι χρησιμοποιήθηκαν σε Δ.Ε.Φ που είχαν εγκατασταθεί στο Fry Canyon το 1997.

Οι Δ.Ε.Φ έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης για την επεξεργασία νιτρικών ( $\text{NO}_3^-$ ) που προκύπτουν από σηπτικά συστήματα. Οι Robertson and Cherry (1995) περιέγραψαν τους Δ.Ε.Φ που χρησιμοποιούνταν για την μείωση της συγκέντρωσης των νιτρικών κοντά σε σηπτικά συστήματα με την έναρξη μικροβιακής δραστηριότητας με οργανικό υλικό όπως το πριονίδι.

## 2.8 Χρόνος ζωής ενεργών υλικών

Ο χρόνος ζωής των ενεργών υλικών είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο τα υλικά λειτουργούν αποτελεσματικά. Εξαρτάται από την ικανότητα κορεσμού της στήλης, την ποσότητα του διαλύματος και την συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα.

### 2.8.1 Στοιχειακός σίδηρος

Αρκετές μελέτες επικεντρώνουν την έρευνά τους στο διάστημα κατά το οποίο οι Δ.Ε.Φ που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο λειτουργούν αποτελεσματικά. Η οικονομικότητα συνδέεται απευθείας με το χρόνο ζωής. Οι Δ.Ε.Φ βασισμένοι σε στοιχειακό σίδηρο στην περιοχή Borden λειτουργούσαν για 4 χρόνια. Η εξέταση των ενεργών μέσων των Δ.Ε.Φ που προέκυψαν από εκσκαφή στη συγκεκριμένη περιοχή αποκάλυψαν μόνο μικρά ποσά καταβύθισης ορυκτών και καμμία ένδειξη μειωμένης απόδοσης.

Ένας εμπορικός Δ.Ε.Φ βασισμένος σε στοιχειακό σίδηρο στο Sunnynvale της Καλιφόρνια λειτουργεί από το 1995. Οι Δ.Ε.Φ στις περιοχές Borden και Sunnynvale εγκαταστάθηκαν για την επεξεργασία οργανικών ρύπων, αλλά οι αντιδράσεις καταβύθισης ορυκτών που περιλαμβάνουν κύρια ιόντα θα έπρεπε να είναι όμοιες με τις αντίστοιχες αντιδράσεις των Δ.Ε.Φ με στοιχειακό σίδηρο, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία ανόργανων ρύπων.

Ο χρόνος ζωής του στοιχειακού σιδήρου μειώνεται πιθανά από τρία φαινόμενα: (1) διάλυση του σιδήρου, (2) καταβύθιση ορυκτών η οποία οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας και (3) παθητικοποίηση του στοιχειακού σιδήρου από επικάλυψη της κοκκώδους επιφάνειάς του.

Ο στοιχειακός σίδηρος διαλύεται παρουσία οξυγονωμένου υπόγειου νερού (2.2). Αν είναι επαρκές το  $O_2$ , ο στοιχειακός σίδηρος οξειδώνεται περαιτέρω και σχηματίζει ένα μείγμα οξυυδροξειδίων του σιδήρου ή σκουριάς (2.3). Η αντίδραση του διαλυμένου  $O_2$  με τον στοιχειακό σίδηρο είναι σχετικά γρήγορη, και το  $O_2$  μειώνεται συνήθως από το υπόγειο νερό μέσα σε μερικά εκατοστά μετανάστευσης μέσω του στοιχειακού σιδήρου.

Αν το υπόγειο νερό είναι οξυγονωμένο, οξυυδροξείδια του σιδήρου θα συγκεντρωθούν στην διεπιφάνεια του Δ.Ε.Φ με το υπόγειο νερό. Οι Mackenzie *et al.* (1997) απέδειξαν, μέσω εργαστηριακών δοκιμών σε στήλες, ότι η δημιουργία στερεών φάσεων μειώνει τη διαπερατότητα. Ο ίδιος, υπέδειξε ότι η τοποθέτηση ζωνών υψηλού πορώδους αποτελούμενες από στοιχειακό σίδηρο με χαλαζιακή άμμο μπορεί να επεκτείνει την ζωή του. Ζώνες αμμοχάλικου χρησιμοποιούνται συνήθως στα άκρα Δ.Ε.Φ για αυτόν τον σκοπό.



Ο στοιχειακός σίδηρος θα διαλυθεί ακόμα και απουσία  $O_2$ . Σε αυτήν την αντίδραση, το νερό είναι το οξειδωτικό μέσο και το αέριο  $H_2$  παράγεται από την αναγωγή υδατικών πρωτονίων. Η αντίδραση οδηγεί σε αύξηση του pH. Αέριο υδρογόνο και αύξηση στις τιμές του pH παρατηρούνται συνήθως σε Δ.Ε.Φ

βασισμένους σε στοιχειακό σίδηρο, επιβεβαιώνοντας την αναερόβια διάλυση του στοιχειακού σιδήρου.

Αύξηση στις τιμές του pH μπορεί να προκαλέσει καταβύθιση ανθρακικών ορυκτών σε αλκαλικά υπόγεια ύδατα (2.1). Η παραγωγή υδροξειδίων του σιδήρου  $[Fe(OH)_3, Fe(OH)_2]$  και ανθρακικών φάσεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της διαπερατότητας. Ενώσεις θείου μπορεί να καταβυθισθούν σε Δ.Ε.Φ που είναι βασισμένοι στον στοιχειακό σίδηρο και να μειώσουν περαιτέρω την διαπερατότητα.

Μέχρι τώρα, λίγα έχουν γίνει γνωστά για το φαινόμενο της επιφανειακής παθητικοποίησης. Υποθετικά τα ορυκτά καταβυθίζονται στην επιφάνεια του στοιχειακού σιδήρου, οδηγώντας τελικά σε επιφανειακή απόθεση η οποία έχει επαρκές πάχος, είναι συνεχής και αποτρέπει να συνεχιστούν διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων.

### 2.8.2 Άλλα ενεργά υλικά

Υπάρχουν λίγα δεδομένα για την εκτίμηση του χρόνου ζωής ενός Δ.Ε.Φ. Η δοκιμαστική επίδειξη στην περιοχή Hanford μειώνει τις συγκεντρώσεις χρωμίου ακόμα και μετά από δύο χρόνια λειτουργίας.

Προκαλείται αύξηση στο pH (2.3) η οποία πιθανά οφείλεται στην καταβύθιση ορυκτών, η οποία θα μπορούσε να μειώσει την διαπερατότητα του Δ.Ε.Φ. Λίγα δεδομένα είναι διαθέσιμα προς το παρόν για την εκτίμηση αυτού του φαινομένου. Καθώς οι ρύποι και άλλα οξειδωμένα είδη του υπόγειου νερού ανάγονται από τον Δ.Ε.Φ, ο  $Fe^{2+}$  οξειδώνεται σε  $Fe^{3+}$  και ο Δ.Ε.Φ θα καταστεί τελικά αναποτελεσματικός.



Ο χρόνος ζωής των οργανικών Δ.Ε.Φ εξαρτάται από την απώλεια οργανικού υλικού και από την μείωση της διαπερατότητας. Το οργανικό υλικό αποδομείται κατά τη διάρκεια της αναγωγής των θειικών αλάτων και άλλων οξειδωτικών αντιδράσεων.

Υλικά όπως τα σαπισμένα φύλλα έχουν σχετικά μικρή πυκνότητα και συμπαγοποιούνται εύκολα. Αυτά τα υλικά πρέπει να αναμιγνύονται με αμμοχάλικο για να προσφέρουν επαρκή διαπερατότητα και αντοχή συμπίεσης. Γι'αυτό, μόνο μια μικρή αναλογία (κατά βάρος) οργανικού υλικού μπορεί να αναμιχθεί με αμμοχάλικο και μπορεί να απαιτηθούν κελιά αντίδρασης μεγάλης χωρητικότητας για να επιτευχθεί ο επιθυμητός χρόνος ζωής.

Οι Δ.Ε.Φ που βασίζονται σε ασβεστόλιθο χάνουν την αποδοτικότητά τους καθώς ο ασβεστόλιθος καλύπτεται από ιζήματα σιδήρου, αργιλίου ή γύψου, πράγμα το οποίο μπορεί να οδηγήσει έμφραξη και αποτυχία του έργου. Υψηλές συγκεντρώσεις σε  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , και διαλυμένου οξυγόνου αυξάνουν τον κίνδυνο

έμφραξης. Τεχνικές όπως η έκπλυση των ιζημάτων από τους Δ.Ε.Φ ερευνώνται και ίσως οδηγήσουν σε αύξηση του χρόνου ζωής.

Λίγα δεδομένα είναι διαθέσιμα για την εκτίμηση του χρόνου ζωής των Δ.Ε.Φ που βασίζονται σε απατίτη. Ένας Δ.Ε.Φ στην περιοχή Fry Canyon λειτουργεί από τον Σεπτέμβριο του 1997 και επεξεργάζεται αποτελεσματικά υπόγεια ύδατα ρυπασμένα με ουράνιο ακόμα και τώρα. Μια συσσώρευση φωσφορικών ενώσεων του ουρανίου στα φωσφορικά ορυκτά θα μπορούσε να αδρανοποιήσει τις ενεργές επιφάνειες και να προκαλέσει παύση των αντιδράσεων.

Ο χρόνος ζωής των Δ.Ε.Φ που βασίζονται σε ζεόλιθο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ικανότητα ρόφησης και την ιδιαιτερότητα ως προς τον ρύπο που ενδιαφέρει την εκάστοτε φορά. Η ικανότητα ρόφησης μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια από πειραματικά αποτελέσματα. Η αντιδράσεις που προκαλούν έμφραξη και επιφανειακή παθητικοποίηση είναι πιθανά λιγότερο σημαντικές καθώς ο χημικός μηχανισμός περιλαμβάνει κυρίως ανταλλαγή κατιόντων (Naftz et al., 2002).

Ρύποι (π.χ., U(VI)) που προσροφώνται στις εξωτερικές επιφάνειες των σωματιδίων AFO (Amorphous Ferric oxyhydroxide) και άλλα ενεργά υλικά που βασίζονται στην προσρόφηση μπορούν να εκροφηθούν και να επανεισαχθούν στο υπόγειο νερό. Ακόμα και αν το υπόγειο νερό είναι ελεύθερο από ρύπους (όπως θα μπορούσε να προκύψει αν η πηγή ρύπανσης απομακρυνθεί), το μέτωπο συγκέντρωσης του ρύπου θα συνεχίσει να μεταναστεύει μέσω του ενεργού μέσου μέχρι να φτάσει στο κατώτερο όριο.

Όταν το μέτωπο είναι σε αυτήν την θέση, ο ρύπος θα απελευθερωθεί στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις οι οποίες καθορίζονται από την χημεία του εισερχόμενου υπόγειου νερού μέχρι την κατάσταση ισορροπίας. Σε δοκιμές σε στήλες με οργανικό υλικό, περισσότερο από το 60% του ροφημένου ουρανίου απελευθερώθηκε λόγω έκπλυσης μετά την επίτευξη κατάστασης ισορροπίας.

Κάποια εργαστηριακά αποτελέσματα δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις του ρύπου στην κατάσταση ισορροπίας μπορεί να είναι μικρότερες από αυτές που προβλέφθηκαν από ένα απλό μοντέλο προσρόφησης λόγω εξάντλησης ή αποδόμησης του οργανικού υλικού.

Αυτό το φαινόμενο μπορεί να προκαλέσει διάχυση στους εσωτερικούς πόρους και επακόλουθη προσρόφηση στις εσωτερικές επιφάνειες, όπως αναφέρθηκε για την προσρόφηση αρσενικού από AFO από τον Fuller et al. (1993). Η αποδέσμευση των ρύπων κατά αυτόν τον τρόπο θα προέκυπτε πιο αργά από την αποδέσμευση ρύπων προσροφημένων στις εξωτερικές επιφάνειες. Μέχρι 40% του ροφημένου ουρανίου παρέμενε προσκολλημένο στο οργανικό υλικό στις δοκιμές σε στήλες που διεξήχθησαν από τον Fuller και τους συνεργάτες του. Οι αντιδράσεις

γήρανσης μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την πιο αποτελεσματική συγκράτηση των ρύπων, η οποία θα μειώσει το μελλοντικό κόστος συντήρησης.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### Ενεργά υλικά και ρύποι

#### 3.1 Ενεργά υλικά και διαδικασίες μείωσης του ρυπαντικού φορτίου

Η επιλογή των ενεργών μέσων βασίζεται στα παρακάτω κριτήρια (Xenidis et al., 2002):

- **Ενεργότητα.** Η ενεργότητα ενός υλικού εκτιμάται ποσοτικά από τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής ή το ρυθμό της αντίδρασης. Είναι επιθυμητό να υπάρχουν υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης και, ως εκ τούτου, μόνο μικροί χρόνοι παραμονής ούτως ώστε το πάχος του φραγμού να κινείται σε αποδεκτά όρια.
- **Σταθερότητα.** Το υλικό πρέπει να παραμένει ενεργό για μεγάλες χρονικές περιόδους, καθώς η αντικατάστασή του δεν επιτυγχάνεται εύκολα. Απαιτείται επίσης σταθερότητα στις αλλαγές του pH, της θερμοκρασίας, της πίεσης και των ανταγωνιστικών παραγόντων.
- **Διαθεσιμότητα και κόστος.** Η απαιτούμενη ποσότητα ενεργού υλικού που απαιτείται για την κατασκευή ενός ενεργού φραγμού είναι αρκετά μεγάλη. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο να υπάρχει αρκετή ποσότητα σε χαμηλή τιμή.
- **Υδραυλική απόδοση.** Η υδραυλική αγωγιμότητα του υλικού εξαρτάται από την κατανομή του μεγέθους των κόκκων και η τιμή της πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση με την αντίστοιχη τιμή του περιβάλλοντος του γεωλογικού σχηματισμού. Παρόλα αυτά πρέπει να προσδιοριστεί το βέλτιστο μέγεθος κόκκων το οποίο θα προσδώσει κατάλληλη διαπερατότητα και επαρκή χρόνο επαφής.
- **Περιβαλλοντική συμβατότητα.** Είναι σημαντικό το ενεργό μέσο να μην σχηματίζει τυχόν παραπροϊόντα καθώς αντιδρά με τους ρύπους και να μην αποτελεί το ίδιο πηγή ρύπανσης λόγω διαλυτοποίησης ή άλλων μηχανισμών κινητοποίησης.
- **Ασφάλεια.** Ο χειρισμός του υλικού δεν θα πρέπει να δημιουργεί κινδύνους για την υγεία των εργαζομένων.

### 3.2 Χαρακτηριστικά των ενεργών υλικών

#### 3.2.1 Στοιχειακός σίδηρος

Μέχρι σήμερα ένα μεγάλο εύρος ενεργών μέσων έχουν δοκιμαστεί ούτως ώστε να εξυγιάνουν όξινα εκχυλίσματα και ρυπασμένα υπόγεια ύδατα. Ο στοιχειακός σίδηρος φαίνεται να είναι το πιο δημοφιλές, καθώς απομακρύνει τόσο ανόργανους όσο και οργανικούς ρύπους (Komnitsas et al., 2004).

Ο στοιχειακός σίδηρος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην απομάκρυνση οργανικών ή ανόργανων ρύπων. Είναι ικανός να ανάγει και να απομακρύνει ένα ευρύ πεδίο συγκεντρώσεων. Οξειδώνεται εύκολα από οργανικές ενώσεις, για αυτό ανάγει τον ρύπο χωρίς κανένα επιπλέον αντιδραστήριο. Εκτός του ότι είναι εξαιρετικά αναγωγικό υλικό για αρκετούς αλογονοποιημένους υδρογονάνθρακες, μπορεί να ανάγει οξυκατιόντα ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) και οξυανιόντα ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{TcO}_4^-$ ) υψηλής κινητικότητας σε αδιάλυτες μορφές.

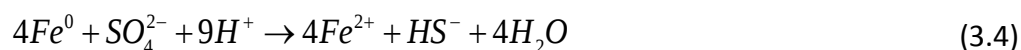
Ο στοιχειακός σίδηρος μπορεί να καταναλώσει ιόντα υδρογόνου σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις καταναλώνοντας οξυγόνο (δημιουργώντας ένα αναερόβιο σύστημα, απαραίτητο για την ανάπτυξη βακτηρίων τα οποία ανάγουν θειικά ιόντα) και παράγοντας υδρογόνο (το οποίο χρησιμοποιείται από τα παραπάνω βακτήρια ως ηλεκτρονιοδότης) (Pagnanelli et al., 2009):



Επιπλέον υπάρχει περίπτωση να λάβει χώρα και η παρακάτω αντίδραση:



Επίσης, η αναγωγή των θειικών ιόντων από τον στοιχειακό σίδηρο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη αντίδραση:

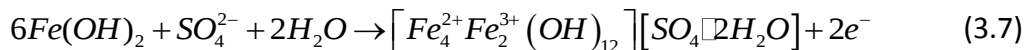
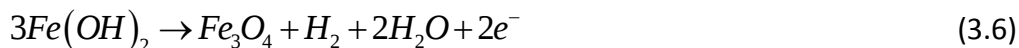


Αυτή η αντίδραση καταναλώνει πολύ περισσότερο στοιχειακό σίδηρο σε σχέση με την ποσότητα που καταναλώνεται από την αναγωγή και καταβύθιση των βαρέων μετάλλων (π.χ. 50 φορές μεγαλύτερη στην περίπτωση αναγωγής Cr).

Η διάβρωση του στοιχειακού σιδήρου, η οποία περιγράφεται από τις παραπάνω αντιδράσεις, εφόσον συνοδεύεται από ταυτόχρονη αύξηση του pH μπορεί να προκαλέσει καταβύθιση δισθενούς σιδήρου υπό την μορφή  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  σύμφωνα με την αντίδραση:



Σε αναγωγικές συνθήκες, ο πρόσφατα καταβυθισμένος  $Fe(OH)_2$  είναι σταθερός αλλά μπορεί να μετατραπεί θερμοδυναμικά είτε σε μαγνητίτη είτε σε ενδιάμεσα προϊόντα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (Komnitsas et al., 2005):

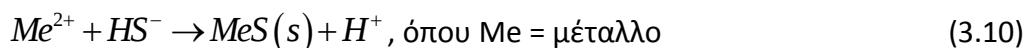
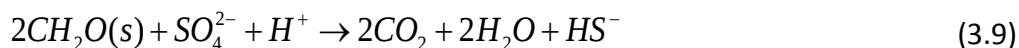
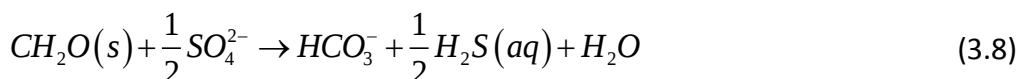


### 3.2.2 Οργανικό υλικό

Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται στους Δ.Ε.Φ είναι γενικά μείγματα άμεσα βιοδιασπώμενων υλικών (φυτικό υλικό, κοπριά αγελάδας, αλόγου και προβάτου) και πιο ανθεκτικών (πριονίδι, τύρφη, άχυρο, φύλλα) ούτως ώστε να εξασφαλιστεί η μακροπρόθεσμη ανάπτυξη βακτηρίων τα οποία ανάγουν τα θειικά ιόντα.

Η οξείδωση του οργανικού υλικού από θειικά ιόντα, η κατανάλωση της οξύτητας και η δημιουργία θειούχων ενώσεων των μετάλλων φαίνονται στις εξισώσεις (3.9) και (3.10). Στους ΔΕΦ δημιουργούνται αναγωγικές συνθήκες, προκαλώντας καταβύθιση μετάλλων και άλλων οξειδοαναγωγικά ενεργών ανόργανων ρύπων.

Οι Δ.Ε.Φ που χρησιμοποιούν βιολογική αναγωγή έχουν επεξεργαστεί επιτυχώς ρύπανση λόγω μετάλλων, θειικών και νιτρικών αλάτων και οξύτητας. Τα βακτήρια είναι ζώντες οργανισμοί που απαιτούν τις κατάλληλες φυσικές και χημικές συνθήκες για να υπάρχουν και να πολλαπλασιάζονται. Η θερμοκρασία των υπογείων νερών επηρεάζει τον πληθυσμό των μικροοργανισμών και το ρυθμό αναγωγής των θειικών ιόντων (Naftz et al., 2002 ; Mayer et al., 2006).



Εφαρμογές πραγματικής κλίμακας βιολογικών Δ.Ε.Φ περιλαμβάνουν προσθήκη αδρανών για την βελτίωση της διαπερατότητας του φραγμού και ασβεστολίθου για τον έλεγχο του pH και την αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης SRB (Pagnanelli et al., 2009).

Έρευνες σε εργαστηριακή κλίμακα αναφέρουν τον χρόνο παραμονής ως παράγοντα κλειδί στην αποδοτικότητα της επεξεργασίας και ότι μικρός χρόνος παραμονής ή υψηλές ταχύτητες ροής οδηγούν σε ατελή κατανάλωση θειικών και γι' αυτό σε ατελή απομάκρυνση ρύπων.

Η διαθεσιμότητα των θειικών ιόντων ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) και του οργανικού υλικού ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) επηρεάζει το εύρος της μικροβιακής δραστηριότητας και ως εκ τούτου την αποδοτικότητα της βιοεπεξεργασίας. Αφού η ΟΑΜ τείνει στο να περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις θειικών αλλά σχετικά λίγο δυσδιάλυτο οργανικό άνθρακα ( $<10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), ο πιο σημαντικός περιοριστικός παράγοντας είναι η διαθεσιμότητα του άνθρακα από μια επιπλέον οργανική πηγή, π.χ η βιοαποδομησιμότητα ενός οργανικού υποστρώματος.

Γι' αυτό, από βιοτεχνολογικής σκοπιάς πρωταρχικός σκοπός είναι η επιλογή ενός κατάλληλου οργανικού υποστρώματος για να γίνει αυτή η διαδικασία αποδοτική και οικονομικά εφικτή (De Pablo et al., 2004).

### 3.2.3 Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς είναι ένα απόβλητο – παραπροϊόν που προκύπτει κατά την επεξεργασία του βωξίτη για την παραγωγή αλουμίνας, μέσω της διαδικασίας Bayer (Komnitsas et al., 2004). Το κόκκινο χρώμα της οφείλεται κυρίως σε προσμίξεις του σιδήρου. Αποτελείται από οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, του ασβεστίου, του πυριτίου και του τιτανίου (Melis et al., 2006 ; Wang et al., 2008).

Προκαλεί σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της υψηλής αλκαλικότητας ( $\text{pH } 10 - 12.5$ ) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται (Wang et al., 2008). Για κάθε τόννο παραγόμενης αλουμίνας, παράγονται 0.5 – 2 τόννοι (ξηρό βάρος) καταλοίπων ερυθράς ιλύος παρότι η ακριβής σύνθεση και ποσότητα εξαρτάται από την εκάστοτε χημική και ορυκτολογική σύνθεση του βωξίτη. Εκτιμάται ότι στην Κίνα, στο άμεσο μέλλον, περίπου 10 εκατομμύρια τόννοι ερυθράς ιλύος θα παράγονται ετησίως (Luan et al., 2007).

Η απόθεση και η διαχείριση των καταλοίπων ερυθράς ιλύος αποτελεί ένα από τα πιο κρίσιμα προβλήματα που αντιμετωπίζει η βιομηχανία αλουμίνας. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να βρεθούν πρακτικές εφαρμογές για την ερυθρά ιλύ, όπως προσθετικές χρωστικές ουσίες για τους όλμους και το τσιμέντο και για την επιφανειακή επεξεργασία ενανθρακωμένων χαλύβων. Προσφάτως, έχουν επεκταθεί οι έρευνες για την ανάπτυξη της ερυθράς ιλύος ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση αρσενικών ενώσεων, τοξικών βαρέων μετάλλων, χρωστικών ουσιών και φαινολών από υδατικά διαλύματα.

Λόγω της υφής και της σύνθεσής της, χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργή επιφάνεια, αλλά μέχρι τώρα δεν έχει εκτιμηθεί ιδιαίτερα ως μέσο απομάκρυνσης ανόργανων ρύπων από ΟΑΜ ή ρυπασμένων πλουμίων. Έχει αποδειχθεί ότι η

ερυθρά ιλύς μπορεί να απομακρύνει φώσφορο, χρώμιο, φθόριο και χρωστικές ουσίες από υδατικά διαλύματα.

Μέχρι σήμερα η ερυθρά ιλύς έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων με την μέθοδο των Δ.Ε.Φ. Πρόσφατα από τους ίδιους ερευνητές πραγματοποιήθηκαν κινητικές δοκιμές με σκοπό τη μελέτη:

- του δυναμικού της ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιείται ως ενεργό υλικό για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων από συνθετικά διαλύματα που προσομοιώνουν όξινα εκχυλίσματα κάτω από συνθήκες δυναμικής ροής
- του όγκου του υλικού που απαιτείται για αποτελεσματική λειτουργία για μεγάλες χρονικές περιόδους

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

Διαπιστώθηκε ότι οι τιμές του pH στα εκχυλίσματα κατά τη διάρκεια των κινητικών δοκιμών ήταν περίπου ίδιες με τις αντίστοιχες που μετρήθηκαν με χρήση ασβεστολιθικού διαπερατού φραγμού. Όταν οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 7-12 τότε τα εκχυλίσματα είναι ακόρεστα σε Ca, το οποίο απελευθερώνεται συνήθως από το CaO που περιέχεται στην ερυθρά ιλύ.

Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι σε αυτό το εύρος pH και σε υψηλές συγκεντρώσεις θειϊκών ιόντων τα εκχυλίσματα είναι υπέρκορα σε γύψο, με συνέπεια την καταβύθιση της φάσης αυτής ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Η απότομη μεταβολή του δείκτη κορεσμού του CaO σε pH 7-8 δείχνει την μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Ca εξ αιτίας της εξάντλησης του CaO της ερυθράς ιλύος ή της επικάλυψης του ενεργού μέσου, η οποία μειώνει τον ρυθμό εξουδετέρωσης.

Σε  $\text{pH} \approx 7$  το εκχύλισμα είναι ακόρεστο σε αιματίτη και βαιμίτη, αλλά υπέρκορο σε γκαιτίτη, υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου και γιββσίτη, φάσεις οι οποίες έχουν την τάση να καταβυθίζονται. Όταν το pH μειωθεί στο 6 το διάλυμα γίνεται ακόρεστο ως προς γιββσίτη αλλά παραμένει υπέρκορο ως προς γκαιτίτη και υδροξείδια σιδήρου (Μπαζδάνης, 2009).

### 3.3 Χαρακτηριστικά των ρύπων

#### 3.3.1 Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα κοινό στοιχείο που εμφανίζεται φυσικά στο περιβάλλον και διαδίδεται σε αυτό μέσω των φυσικών φαινομένων. Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικών καλωδίων, στην παραγωγή διαφόρων κραμμάτων, χρωστικών ουσιών, μαγειρικών σκευών, σωλήνων και στη χημική βιομηχανία. Τα άλατα του χαλκού χρησιμοποιούνται στα συστήματα τροφοδοσίας νερού για τον έλεγχο της ανάπτυξης μικροοργανισμών στους ταμιευτήρες και στους σωλήνες μεταφοράς και στην κατάλυση της οξείδωσης του μαγγανίου.

Μπορεί να βρεθεί σε πολλά είδη τροφίμων, στο πόσιμο νερό και στον αέρα. Η απορρόφηση του χαλκού είναι απαραίτητη, επειδή είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την ανθρώπινη υγεία. Αν και οι άνθρωποι μπορούν να χειριστούν αναλογικά μεγάλες συγκεντρώσεις χαλκού, υπερβολική πρόσληψή του μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα υγείας ([www.food-info.net](http://www.food-info.net)).

Οι περισσότερες ενώσεις του χαλκού μπορούν να δεσμευτούν είτε στα ιζήματα στο νερό είτε σε μόρια του εδάφους. Οι διαλυτές ενώσεις του αποτελούν την μεγαλύτερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Τα βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν χαλκό σε ένα εύρος συγκεντρώσεων από 5 έως 250 mg/L. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση όσον αφορά το πόσιμο νερό ανέρχεται στα 2 mg/L. (Clescerl et al., 1998).

Συγκεντρώσεις χαλκού σε επίπεδα υψηλότερα των 100 mg/L μπορούν εύκολα να μειωθούν με χρήση ηλεκτροχημικής επεξεργασίας αντίστροφης ώσμωσης ή χημική επεξεργασία των αποβλήτων. Παρόλα αυτά η εφαρμογή αυτών των μεθόδων αποδεικνύεται αντιοικονομική σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού.

Μακροπρόθεσμη έκθεση στο χαλκό μπορεί να προκαλέσει ενοχλήσεις στη μύτη, στο στόμα και στα μάτια. Προκαλεί επίσης πονοκεφάλους, πόνους στο στομάχι, ίλιγγο, εμετό και διάρροια. Υψηλές λήψεις του μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά, ακόμη και θάνατο. Δεν έχει καθοριστεί ακόμα εάν ο χαλκός είναι καρκινογόνος. Η χρόνια δηλητηρίαση από χαλκό οδηγεί στην ασθένεια Wilson (Komnitsas et al., 2007), που χαρακτηρίζεται από κίρρωση του ήπατος, εγκεφαλικές βλάβες, απομυελίνωση, νεφρικές ασθένειες και την απόθεση του χαλκού στον κερατοειδή χιτώνα.

#### 3.3.2 Κάδμιο

Το κάδμιο βρίσκεται στο φλοιό της γης. Εμφανίζεται πάντα σε συνδυασμό με τον ψευδάργυρο. Το κάδμιο ευρίσκεται επίσης στα απόβλητα βιομηχανιών που παράγουν ψευδάργυρο, μόλυβδο και χαλκό.

Το κάδμιο χρησιμοποιείται στην βιομηχανία ηλεκτροεπικάλυψης, παραγωγής μπαταριών, παραγωγής χρωστικών ουσιών για χρώματα και σε κράμματα με άλλα μέταλλα. Αφού χρησιμοποιηθεί αποβάλλεται στα περιβάλλον, καθώς ανιχνεύεται στα φυσικά λιπάσματα (κοπριά) και στα φυτοφάρμακα.

Άτομα τα οποία ζουν κοντά σε περιοχές με επιβλαβή απόβλητα ή κοντά σε εργοστάσια που απελευθερώνουν κάδμιο στον αέρα μπορούν να υποστούν υψηλές εκθέσεις στο κάδμιο καθώς και τα άτομα που εργάζονται σε βιομηχανίες καθαρισμού μετάλλων (η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση καδμίου όσον αφορά την άρδευση και το πόσιμο νερό είναι 0,01 mg/L (Clescerl et al., 1998). Όταν οι άνθρωποι αναπνέουν το κάδμιο μπορεί να προκύψει σοβαρή βλάβη των πνευμόνων. Αυτό μπορεί να προκαλέσει ακόμη και το θάνατο.

Το κάδμιο μεταφέρεται αρχικά στο συκώτι μέσω του αίματος. Εκεί, δεσμεύεται σε πρωτεΐνες για να διαμορφώσει τα σύμπλοκα που μεταφέρονται στα νεφρά. Το κάδμιο συσσωρεύεται στα νεφρά, όπου βλάπτει τους μηχανισμούς φιλτραρίσματος. Αυτό προκαλεί την έκκριση των απαραίτητων πρωτεϊνών και των σακχάρων από το σώμα και την περαιτέρω βλάβη των νεφρών. Χρειάζεται πολύς χρόνος έως ότου το κάδμιο που έχει συσσωρευθεί στα νεφρά, εκκριθεί από το ανθρώπινο σώμα ([www.food-info.net](http://www.food-info.net)).

Άλλες επιπτώσεις στην υγεία που μπορούν να προκληθούν από το κάδμιο είναι:

- Διάρροια, πόνοι στο στομάχι και έντονοι εμετοί
- Κατάγματα
- Ανεπιτυχής αναπαραγωγή και εδεχομένως και στειρότητα
- Βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα
- Βλάβη στο ανοσοποιητικό σύστημα
- Ψυχολογικές διαταραχές
- Ενδεχομένως βλάβη στο DNA ή ανάπτυξη καρκίνου.

### 3.3.3 Νικέλιο

Το νικέλιο είναι ένα στοιχείο που εμφανίζεται στο περιβάλλον σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Οι άνθρωποι χρησιμοποιούν το νικέλιο σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Η πιό κοινή εφαρμογή του νικελίου είναι η χρήση του ως συστατικό του χάλυβα και σε άλλα μεταλλικά προϊόντα. Μπορεί να βρεθεί, επίσης, σε συνήθη μεταλλικά αντικείμενα όπως τα κοσμήματα ([www.food-info.net](http://www.food-info.net)).

Τα τρόφιμα περιέχουν μικρές ποσότητες νικελίου. Η λήψη νικελίου αυξάνεται όταν οι άνθρωποι τρώνε μεγάλες ποσότητες λαχανικών από ρυπασμένο χώμα. Είναι γνωστό ότι τα φυτά συσσωρεύουν το νικέλιο και κατά συνέπεια η λήψη νικελίου από τα λαχανικά θα είναι υψηλή. Οι καπνιστές λαμβάνουν περισσότερο νικέλιο μέσω των πνευμόνων τους. Τέλος, το νικέλιο μπορεί να βρεθεί στα απορρυπαντικά.

Οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν στο νικέλιο με την αναπνοή του αέρα, το πόσιμο νερό (η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση νικελίου όσον αφορά την άρδευση ορίζεται στα 0,2 mg/L ενώ για το πόσιμο νερό στα 0,1 mg/L ([Clescerl et al., 1998](#)), την κατανάλωση των τροφίμων ή το κάπνισμα. Η επαφή του δέρματος με το ρυπασμένο από νικέλιο χώμα ή νερό, μπορεί επίσης να προκαλέσει έκθεση στο νικέλιο. Σε μικρές ποσότητες το νικέλιο είναι απαραίτητο, αλλά όταν η λήψη είναι πολύ υψηλή μπορεί να αποτελέσει κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Πρόσληψη πάρα πολύ μεγάλων ποσοτήτων νικελίου έχει τις ακόλουθες συνέπειες:

- Υψηλές πιθανότητες ανάπτυξης καρκίνου των πνευμόνων, καρκίνου στη μύτη, καρκίνου στο λάρυγγα και καρκίνου του προστάτη
- Εμβολή πνευμόνων
- Αναπνευστική ανεπάρκεια
- Ανωμαλίες κατά τη γέννηση
- Άσθμα και χρόνια βρογχίτιδα
- Αλλεργικές αντιδράσεις
- Καρδιακές ανωμαλίες

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

### Πειραματικό μέρος

#### 4.1 Ρύποι

Οι χημικές μορφές των βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στις εργαστηριακές δοκιμές είναι οι ακόλουθες:

- Cu ως ένυδρος θειϊκός χαλκός ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )
- Ni ως ένυδρο θειϊκό νικέλιο ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ )
- Cd ως ένυδρο θειϊκό κάδμιο ( $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ )

#### 4.2 Ενεργά υλικά

##### 4.2.1 Οργανικό υλικό

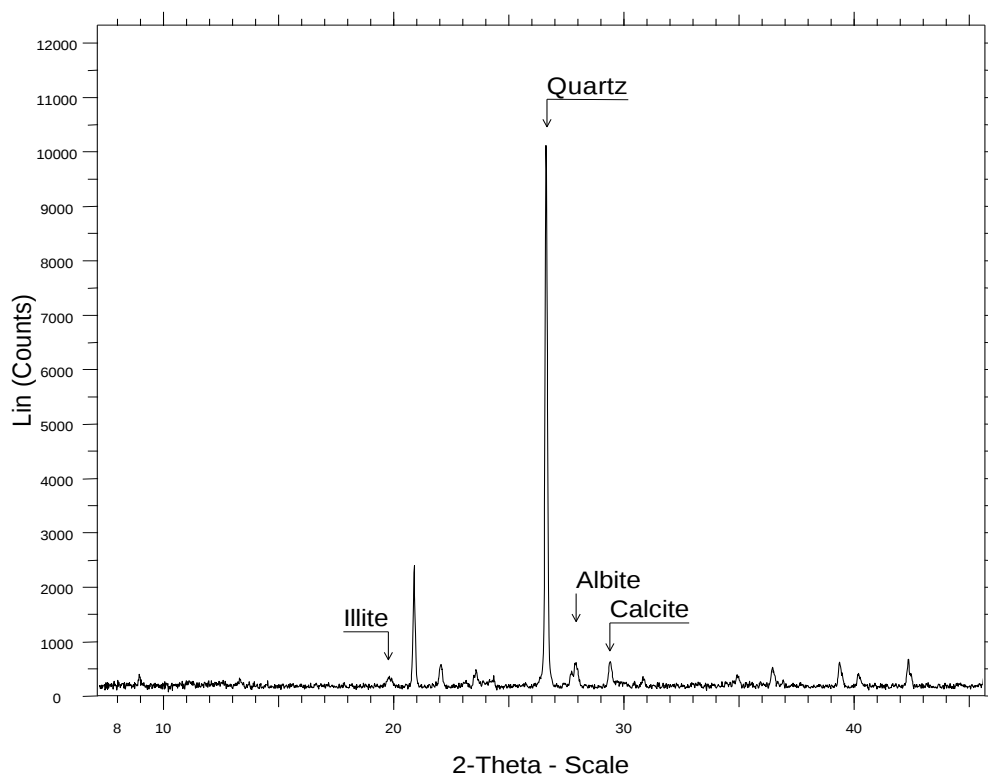
Το οργανικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι βιολογικό λίπασμα του εμπορίου (κατσικίσια κοπριά 90%), με την επωνυμία ΒΙΟΛ-ΛΙ ΦΥΣΙΚΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΛΙΠΑΣΜΑ. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά του οργανικού υλικού, όπως αυτά αναγράφονται στη συσκευασία του.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά οργανικού υλικού

|                                   |                                                                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>pH</b>                         | 7                                                                                |
| <b>Οργανική ουσία</b>             | 47%                                                                              |
| <b>Στοιχεία</b>                   | N, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> O, Ca, Mg, Fe, Mn<br>B, Mo, Zn |
| <b>Ολικοί<br/>μικροοργανισμοί</b> | $21 \cdot 10^{12}$ αποικίες/ g                                                   |

Στο σχήμα 4.1 φαίνεται η ανάλυση XRD του οργανικού υλικού, στο οποίο εμφανίζονται οι ακόλουθες φάσεις:

- Χαλαζίας ( $SiO_2$ )
- Ασβεστίτης ( $CaCO_3$ )
- Αλβίτης ( $NaAlSi_3O_8$ )
- Ιλλίτης ( $KAl_4Si_2O_9(OH)_3$ )



Σχήμα 4.1: Ανάλυση XRD του οργανικού υλικού

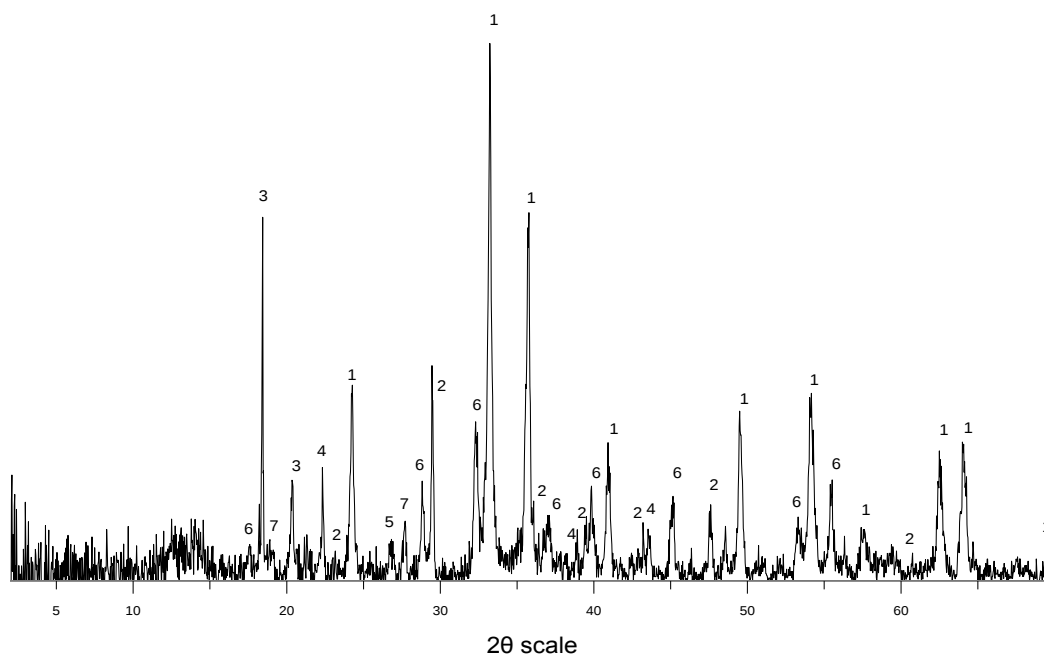
#### 4.2.2 Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από το εργοστάσιο “Αλουμίνιον της Ελλάδος” στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας. Περιείχε υγρασία σε ποσοστό περίπου 1%. Η χημική της σύσταση, σε μορφή οξειδίων παρουσιάζεται στον πίνακα:

Πίνακας 4.2: Χημική σύσταση ερυθράς ιλύος

| Συστατικό                      | Περιεκτικότητα (%) |
|--------------------------------|--------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 45.48              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15.65              |
| SiO <sub>2</sub>               | 6.96               |
| Na <sub>2</sub> O              | 3.26               |
| CaO                            | 14.84              |

Στο σχήμα 4.2 φαίνεται η ανάλυση XRD της ερυθράς ιλύος.



Σχήμα 4.2: Ανάλυση XRD της ερυθράς ιλύος (1: Αιματίτης  $[Fe_2O_3]$ , 2: Ασθεσίτης  $[CaCO_3]$ , 3: Γιβσίτης  $[Al(OH)_3]$ , 4: Διάσπορο  $[AlO(OH)]$ , 5: Κατοΐτης  $[Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8]$ , 6: Κανκρινίτης  $[Na_8(Al_6Si_6O_{24})(OH)_{2.04}(H_2O)_{2.66}]$ )

### 4.2.3 Στοιχειακός σίδηρος

Ο στοιχειακός σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε, προμηθεύτηκε από την εταιρεία *Gotthart Maier* με έδρα τη Γερμανία. Ήταν σε κοκκώδη μορφή ενώ η ορυκτολογική του ανάλυση επιβεβαίωσε την ύπαρξη σιδήρου, γραφίτη αλλά και οξειδίων του σιδήρου (έως 10%). Η χημική του σύσταση παρουσιάζεται στον πίνακα 4.3:

Πίνακας 4.3: Χημική σύσταση στοιχειακού σιδήρου

| % κ.β.                                 | ZVI     |
|----------------------------------------|---------|
| Fe                                     | 92.03   |
| C                                      | 3.31    |
| Si                                     | 2.04    |
| Mn                                     | 0.63    |
| Al                                     | 0.16    |
| S                                      | 0.09    |
| Ni                                     | 0.06    |
| Cr                                     | 0.05    |
| P                                      | 0.04    |
| H <sub>2</sub> O                       | 0.4     |
| Φαινόμενη πυκνότητα, g/cm <sup>3</sup> | 2.7-2.9 |
| Κοκκομετρία, mm                        | 0.2-1   |
| Ειδική επιφάνεια, cm <sup>2</sup> /g   | 482     |

### 4.3 Προετοιμασία των πειραμάτων

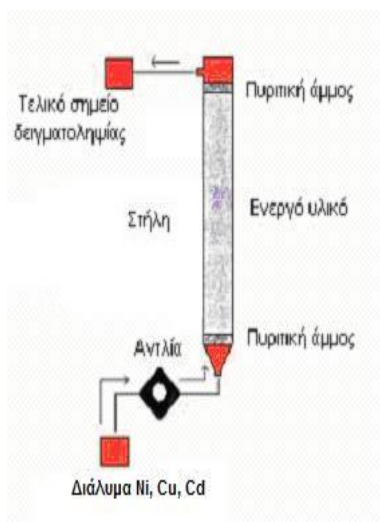
Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο χώρο του εργαστηρίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις στήλες από plexiglas, μήκους 40 εκατοστών και εσωτερικής διαμέτρου 5 εκατοστών η καθεμία. Οι διαστάσεις αυτές είναι ενδεδειγμένες σε τέτοιου είδους έρευνες.

Σε όλες τις στήλες τοποθετήθηκε στρώμα υαλοβάμβακα στη βάση όπως και στρώμα χαλαζιακής άμμου ( $\text{SiO}_2$ ) ούτως ώστε να αποφευχθεί η διαφυγή λεπτομερών σωματιδίων στην απορροή, λόγω καταβυθίσεων. Επίσης, μετά την πλήρωση και την πάκτωση των στηλών, τοποθετήθηκε ένα στρώμα χαλαζιακής άμμου στο ανώτερο τμήμα τους το οποίο λειτουργεί ως φίλτρο και αποτρέπει πιθανή εξάτμιση του εκχυλιστικού διαλύματος.

Όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα χρησιμοποιήθηκε διάταξη στηλών με ανοδική ροή διαλύματος. Το διάλυμα, με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, διέρχεται από την στήλη με το ενεργό υλικό και συλλεγόταν στην έξοδο του συστήματος.

Σκοπός της συγκεκριμένης διάταξης ήταν:

- να αποφευχθούν προτιμητέες ροές εντός της στήλης
- να επιτευχθεί σταθερή ροή του διαλύματος και
- να προσομοιωθούν με αρκετή ακρίβεια οι πραγματικές συνθήκες



Εικόνα 4.1: Πειραματική διάταξη

Στα άκρα κάθε στήλης τοποθετήθηκαν δύο σωληνάκια για την τροφοδοσία του διαλύματος και τη συλλογή της εκροής. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε περιείχε τρία στοιχεία με συγκέντρωση 50 mg/L Cu, 20 mg/L Ni και 20 mg/L Cd. Το διάλυμα αποθηκευόταν σε πλαστικά δοχεία 20 L από τα οποία γινόταν η

τροφοδοσία των στηλών για 63 μέρες. Συνολικά τροφοδοτήθηκαν στο σύστημα 129L.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το περιεχόμενο των στηλών και η ονομασία καθεμίας.

Πίνακας 4.4: Περιεχόμενο στηλών

| Ονομασία<br>στήλης | Περιεκτικότητα σε<br>οργανικό υλικό (%) | Περιεκτικότητα σε<br>ερυθρά ιλύ (%) | Περιεκτικότητα σε<br>στοιχειακό σίδηρο (%) |
|--------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| GOM                | 100                                     | -                                   | -                                          |
| GOMRM              | 80                                      | 20                                  | -                                          |
| GOMZVI             | 90                                      | -                                   | 10                                         |

Η δειγματοληψία από την έξοδο της κάθε στήλης γινόταν την πρώτη βδομάδα κάθε δύο μέρες και στη συνέχεια μία φορά τη βδομάδα.

#### 4.4 Συντήρηση δειγμάτων

Μετά από την λήψη κάθε δείγματος και την μέτρηση του pH, του Eh και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, προσθέτονταν 2 σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl) για την αποφυγή καταβύθισης ιόντων, και φυλάσσονταν στο ψυγείο έως ότου γίνει η μέτρηση της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου στο κάθε δείγμα.

#### 4.5 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Για την μέτρηση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh χρησιμοποιήθηκε πεχάμετρο HANNA pH 211 pH / Eh.



Εικόνα 4.2: Πεχάμετρο HANNA pH 211 pH / Eh

Για την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε αγωγιμόμετρο HANNA EC 215.



*Εικόνα 4.3: Αγωγιμόμετρο HANNA EC 215*

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με χρήση φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης Analyst 100 – Perkin Elmer.

Επιπλέον, μετά το πέρας των πειραμάτων έγινε λήψη δειγμάτων από τα άκρα και το μέσο της κάθε στήλης, στα οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση με χρήση περίθλασης ακτίνων – Χ (XRD). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 με χρήση λυχνίας Co ή τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Το φάσμα σάρωσης κυμαίνεται από  $3^\circ$  έως  $70^\circ$   $2\theta$ , με βήμα  $0.03^\circ$  και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/ βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.



*Εικόνα 4.4: Περισταλτική αντλία τύπου PROMINENT GAMMA/4*

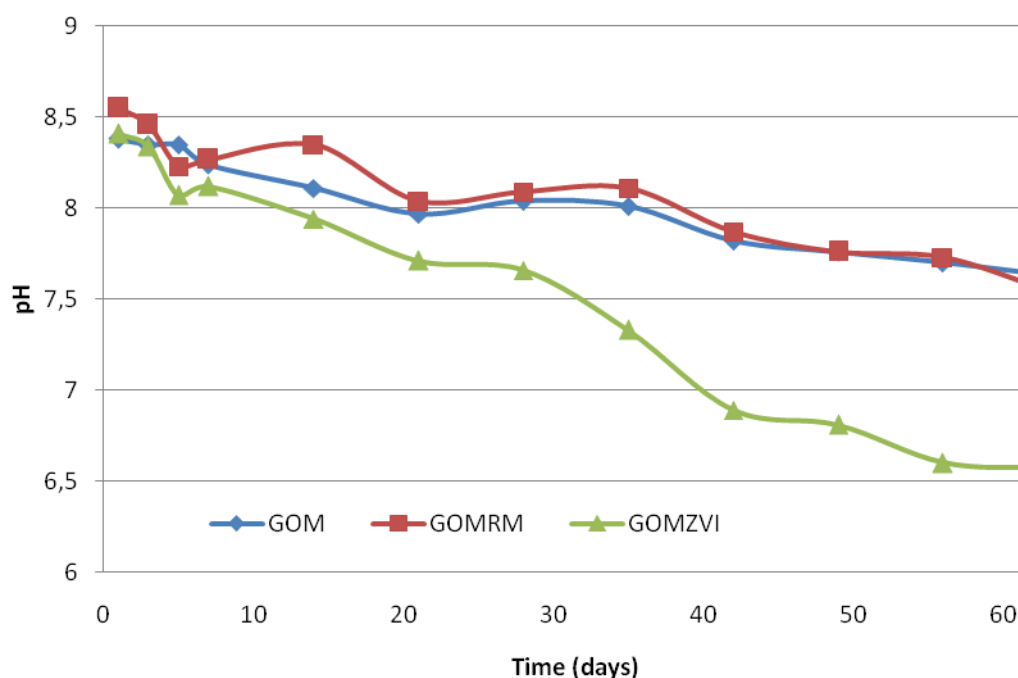
Για την τροφοδοσία του διαλύματος, στην κάθε στήλη αλλά και για την διατήρηση συνεχούς ροής χρησιμοποιήθηκαν ειδικές περιστατικές αντλίες (τύπου PROMINENT GAMMA/4), οι οποίες ρυθμίστηκαν έτσι ώστε να έχουν παροχή 85 mL/h.

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

### Αποτελέσματα και συζήτηση

#### 5.1 Σύγκριση pH, Eh και E.C

Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH των εκροών κάθε στήλης.

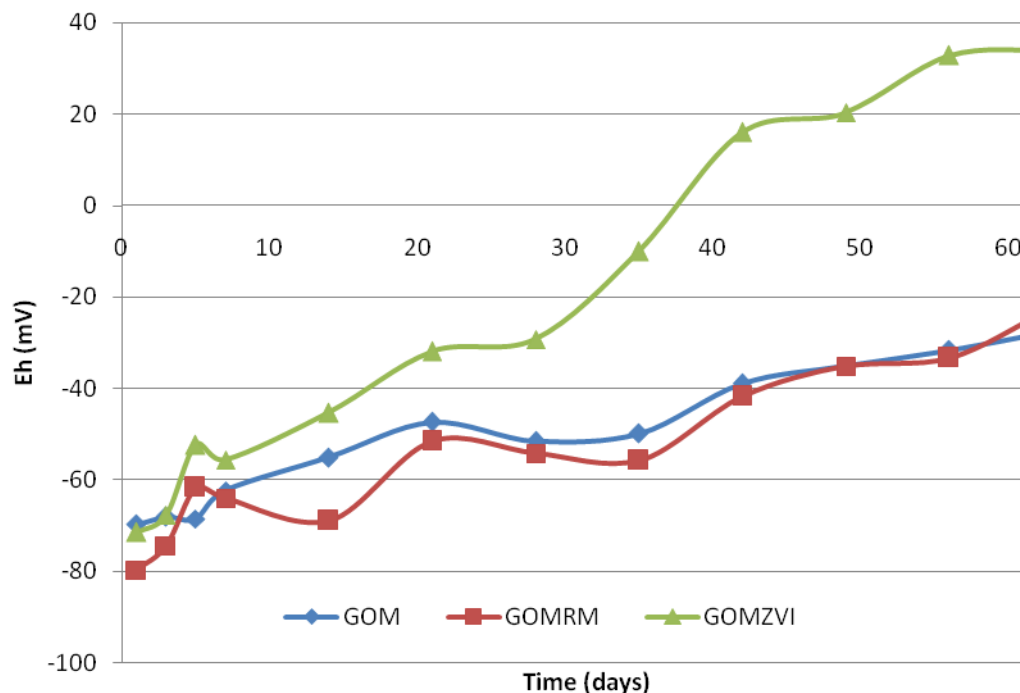


Διάγραμμα 5.1: Διακύμανση pH κάθε στήλης

Παρατηρείται ότι τα ενεργά υλικά των στηλών GOM και GOMRM παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ενώ το υλικό της στήλης GOMZVI προκαλεί σαφώς μεγαλύτερη μείωση του pH. Μέσα στις πρώτες 24 ώρες παρατηρείται αύξηση του pH και στα τρία διαλύματα των στηλών από  $5,86 \pm 0,44$  σε 8,4 – 8,6.

Στη συνέχεια, για τα υλικά των δύο πρώτων στηλών παρατηρείται πτώση του pH, όπου στις 20 μέρες η τιμή του pH είναι κοντά στο 8 και διατηρείται σταθερή και για τις επόμενες 20 μέρες ενώ μέχρι το πέρας των πειραμάτων παρουσιάζει και πάλι πτώση όπου η τιμή του pH είναι 7,5. Όσον αφορά το υλικό της τρίτης στήλης η τιμή του pH από την δεύτερη μέρα μειώνεται σταδιακά όπου στο τέλος των πειραμάτων η τιμή του ήταν κοντά στο 6,5.

Στο διάγραμμα 5.2 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) των εκροών κάθε στήλης.



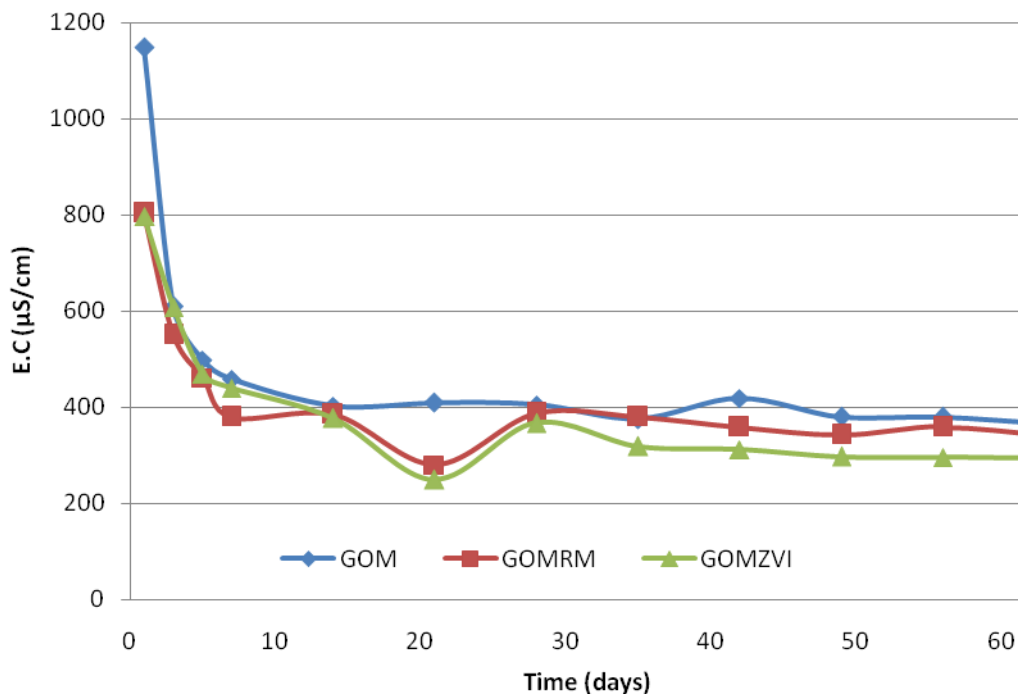
Διάγραμμα 5.2: Διακύμανση Eh κάθε στήλης

Το Eh παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με το pH. Ομοίως με παραπάνω, τα υλικά των στηλών GOM και GOMRM παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ενώ το υλικό της στήλης GOMZVI παρουσιάζει αποκλίσεις από αυτές. Το αρχικό διάλυμα που τροφοδοτούσε τις στήλες είχε  $Eh\ 76,5 \pm 26,2$ , το οποίο υποδηλώνει ότι επικρατούσαν ήπια αναγωγικές συνθήκες.

Μέσα στις πρώτες 24 ώρες παρατηρείται σημαντική μείωση του Eh και στα τρία διαλύματα στα  $-70$  έως  $-80$  mV (έντονα αναγωγικές συνθήκες). Στη συνέχεια, για τα υλικά των δύο πρώτων στηλών παρατηρείται ήπιος ρυθμός αύξησης του Eh, το οποίο στο τέλος των πειραμάτων κυμαίνεται στα  $-22$  έως  $-27$  mV. Όσον αφορά το υλικό της τρίτης στήλης η τιμή του Eh παρουσιάζει μέτριο ρυθμό αύξησης όπου στο τέλος των πειραμάτων φτάνει τα 34 mV.

Στο διάγραμμα 5.3 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C) των εκροών κάθε στήλης.

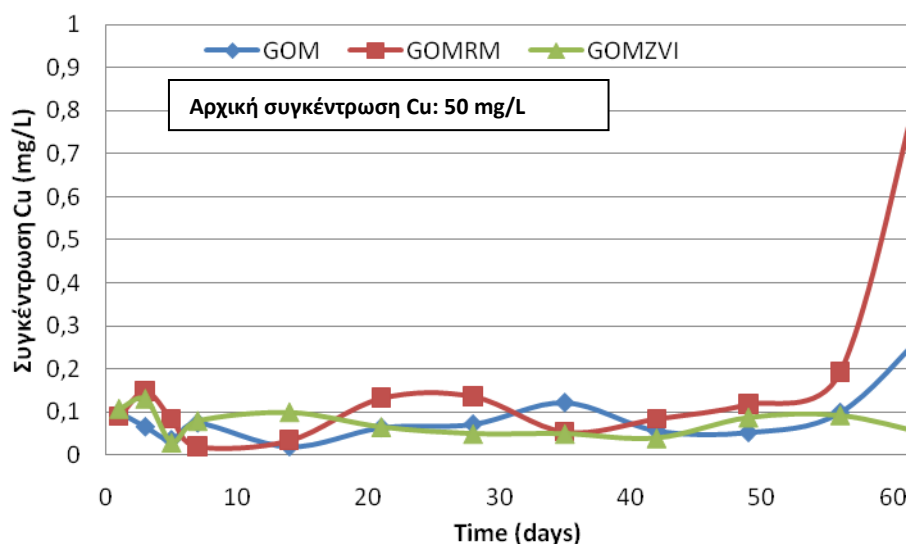
Αρχικά παρατηρείται ότι τα υλικά των στηλών GOMRM και GOMZVI παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ενώ το υλικό της στήλης GOM παρουσιάζει ελάχιστες αποκλίσεις από αυτές. Το αρχικό διάλυμα που τροφοδοτούσε τις στήλες είχε  $E.C\ 272 \pm 55\ \mu S/cm$ . Μέσα στις πρώτες 24 ώρες παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και στα τρία διαλύματα. Στα δύο πρώτα αυξήθηκε στα  $800\ \mu S/cm$ , ενώ στο τρίτο στα  $1148\ \mu S/cm$ . Στη συνέχεια, παρατηρείται πτώση του E.C και για τα τρία υλικά, όπου στο τέλος των πειραμάτων κυμαίνεται από  $293 - 365\ \mu S/cm$ .



Διάγραμμα 5.3: Διάγραμμα E.C κάθε στήλης

## 5.2 Απομάκρυνση Χαλκού (Cu), Νικελίου (Ni) και Καδμίου (Cd)

Στο διάγραμμα 5.4 παρατηρείται η απομάκρυνση του χαλκού (Cu) από τα ενεργά υλικά των στηλών GOM, GOMRM και GOMZVI.



Διάγραμμα 5.4: Συγκέντρωση χαλκού (Cu)

Παρατηρείται ότι και τα τρία υλικά συγκράτησαν σημαντική ποσότητα χαλκού, καθώς στα διαλύματα που λήφθηκαν από την έξοδο των στηλών στις

πρώτες 24 ώρες κυμαινόταν στα 0,1 mg/L. Στη συνέχεια, παρατηρείται περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού η οποία προσεγγίζει το μηδέν.

Κατά το διάστημα μέχρι τις 50 μέρες παρατηρείται μικρή αύξηση της συγκέντρωσης, η οποία κυμαίνεται από 0,03 – 0,137 mg/L. Μέχρι το τέλος του πειράματος η συγκέντρωση στο διάλυμα που προέρχεται από τη στήλη GOMRM έφτασε στο 1 mg/L, ενώ οι συγκεντρώσεις στα διαλύματα που προέρχονται από τις στήλες GOM και GOMZVI έφτασαν στα 0,3 και 0,05 mg/L αντίστοιχα.

Και στα τρία ενεργά υλικά παρατηρείται αύξηση του pH και, αντίστοιχα, μείωση του Eh, γεγονός το οποίο οφείλεται στην αντίδραση (3.9). Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα η αντίδραση (5.1) στην οποία οφείλεται η μείωση της συγκέντρωσης του Cu και η παράλληλη μείωση του pH.



Όσον αφορά το ενεργό υλικό της στήλης GOM η μικρή μείωση της απομάκρυνσης του χαλκού στο τέλος του πειράματος πιθανά οφείλεται στην κάλυψη των ενεργών θέσεων του οργανικού υλικού από θειούχο χαλκό (CuS).

Όσον αφορά το υλικό της στήλης GOMZVI, στην απομάκρυνση του χαλκού συνεισφέρει η παρακάτω αντίδραση (5.2). Επιπλέον, στην αύξηση του pH συμβάλλουν οι αντιδράσεις (3.1), (3.2), (3.3), (3.4).

Λόγω της αύξησης του pH και της διάβρωσης του σιδήρου παράγονται ιόντα  $Fe^{2+}$  (5.2) τα οποία μπορεί να καταβυθιστούν υπό τη μορφή  $Fe(OH)_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση (3.5).



Λόγω των ήπια αναγωγικών συνθηκών που επικρατούν δε θεωρείται πιθανή η μετατροπή του  $Fe(OH)_2$  σε μαγνητίτη ή ενδιάμεσα προϊόντα σύμφωνα με τις αντιδράσεις (3.6), (3.7).

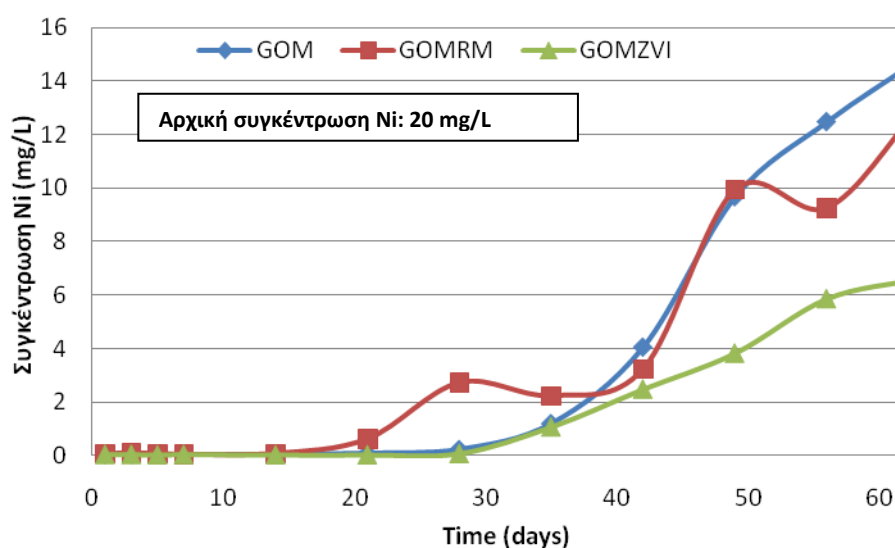
Όσον αφορά το υλικό GOMRM λόγω της αύξησης του pH αναμένεται καταβύθιση σιδήρου υπό τη μορφή υδροξειδίων και θειικών. Η αποδέσμευση του χαλκού που παρατηρείται κατά το τελευταίο διάστημα του πειράματος πιθανά οφείλεται στην κάλυψη των ενεργών θέσεων των υλικών από τη καταβύθιση υδροξειδίων και θειικών ενώσεων στη στήλη της ερυθράς ιλύος καθώς και θειούχου χαλκού στη στήλη του οργανικού υλικού.

Στο διάγραμμα 5.5 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του νικελίου (Ni) από τα ενεργά υλικά των στηλών GOM, GOMRM και GOMZVI.

Παρατηρείται ότι και τα τρία υλικά συγκράτησαν σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα του νικελίου, καθώς η συγκέντρωση του κυμαινόταν στα 0,06 mg/L μέχρι

την 14<sup>η</sup> μέρα των πειραμάτων. Στη συνέχεια παρατηρείται αύξηση ηπίου ρυθμού για το διάλυμα που προέρχεται από τη στήλη GOMZVI φτάνοντας μέχρι το τέλος του πειράματος στα 6,6 mg/L. Τέλος, η συγκέντρωση του νικελίου για τα υλικά των στηλών GOM και GOMRM παρουσιάζει μέτριου ρυθμού αύξηση φτάνοντας τα 14,8 και 13 mg/L, αντίστοιχα.

Και στα τρία υλικά παρατηρείται αύξηση του pH και, αντίστοιχα, μείωση του Eh, γεγονός το οποίο οφείλεται στην αντίδραση (3.9). Στη συνέχεια, πιθανά λαμβάνει χώρα η αντίδραση (5.3) στην οποία οφείλεται η μείωση της συγκέντρωσης του Ni και η παράλληλη μείωση του pH.



Διάγραμμα 5.5: Συγκέντρωση νικελίου (Ni)



Όσον αφορά το υλικό της στήλης GOM η μεγάλη μείωση της απομάκρυνσης του νικελίου στο τέλος του πειράματος πιθανά οφείλεται στην κάλυψη των ενεργών θέσεων του οργανικού υλικού από θειούχο νικέλιο (NiS).

Όσον αφορά το υλικό της στήλης GOMZVI, στην απομάκρυνση του νικελίου συνεισφέρει η παρακάτω αντίδραση (5.4). Επιπλέον, στην αύξηση του pH συμβάλλουν οι αντιδράσεις (3.1), (3.2), (3.3), (3.4).

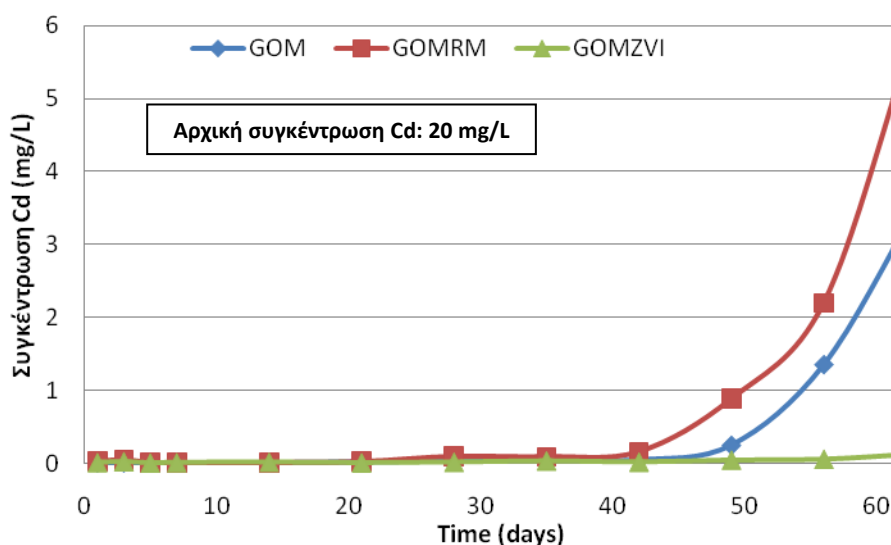
Λόγω της αύξησης του pH και της διάβρωσης του σιδήρου παράγονται ιόντα  $\text{Fe}^{2+}$  (5.4) τα οποία μπορεί να καταβυθιστούν υπό τη μορφή  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση (3.5).



Λόγω των ήπια αναγωγικών συνθηκών που επικρατούν δε θεωρείται πιθανή η μετατροπή του  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  σε μαγνητίτη ή ενδιάμεσα προϊόντα σύμφωνα με τις αντιδράσεις (3.6), (3.7).

Όσον αφορά το υλικό της στήλης GOMRM λόγω της αύξησης του pH αναμένεται η καταβύθιση σιδήρου υπό τη μορφή υδροξειδίων και θειϊκών. Η μείωση της απομάκρυνσης του νικελίου που παρατηρείται κατά το τελευταίο διάστημα του πειράματος πιθανά οφείλεται στην κάλυψη των ενεργών θέσεων των ενεργών υλικών από τη καταβύθιση υδροξειδίων και θειϊκών στη στήλη της ερυθράς ιλύος καθώς και του θειούχου νικελίου στη στήλη του οργανικού υλικού.

Στο διάγραμμα 5.6 παρατηρείται η απομάκρυνση του καδμίου (Cd) από τα υλικά των στηλών GOM, GOMRM και GOMZVI.



Διάγραμμα 5.6: Συγκέντρωση καδμίου (Cd)

Παρατηρείται ότι και τα τρία υλικά συγκράτησαν σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα του καδμίου, καθώς η συγκέντρωσή του ήταν σχεδόν μηδενική μέχρι και τη 42<sup>η</sup> μέρα των πειραμάτων. Στη συνέχεια παρατηρείται αύξηση μεγάλου ρυθμού για το διάλυμα που προέρχεται από τις στήλες GOM και GOMRM φτάνοντας μέχρι το τέλος των πειραμάτων στα 3,5 και 6 mg/L, αντίστοιχα. Τέλος, η συγκέντρωση του καδμίου για το υλικό της στήλης GOMZVI παρέμεινε σχεδόν στα ίδια επίπεδα μέχρι το τέλος του πειράματος.

Και στα τρία υλικά παρατηρείται αύξηση του pH και, αντίστοιχα, μείωση του Eh, γεγονός το οποίο οφείλεται στην εξίσωση (3.9). Στη συνέχεια, πιθανά λαμβάνει χώρα η αντίδραση (5.5) στην οποία οφείλεται η μείωση της συγκέντρωσης του Cd και η παράλληλη μείωση του pH.



Όσον αφορά το υλικό της στήλης GOM η μεγάλη μείωση της απομάκρυνσης του καδμίου στο τέλος του πειράματος πιθανά οφείλεται στην κάλυψη των ενεργών θέσεων του οργανικού υλικού από θειούχο κάδμιο (CdS).

Όσον αφορά το υλικό της στήλης GOMZVI, στην απομάκρυνση του καδμίου συνεισφέρει η παρακάτω αντίδραση (5.6). Επιπλέον, στην αύξηση του pH συμβάλλουν οι αντιδράσεις (3.1), (3.2), (3.3), (3.4).

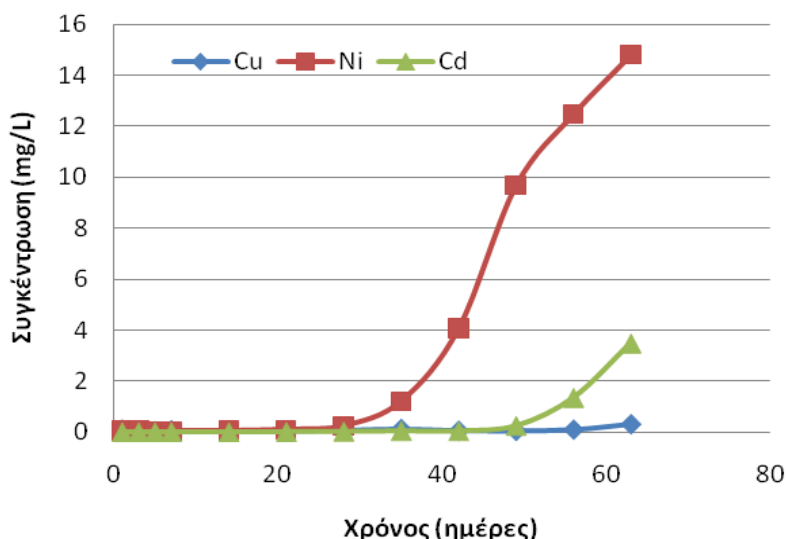
Λόγω της αύξησης του pH και της διάβρωσης του σιδήρου παράγονται ιόντα  $Fe^{2+}$  (5.6) τα οποία μπορεί να καταβυθιστούν υπό τη μορφή  $Fe(OH)_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση (3.5).



Λόγω των ήπια αναγωγικών συνθηκών που επικρατούν δε θεωρείται πιθανή η μετατροπή του  $Fe(OH)_2$  σε μαγνητίτη ή ενδιάμεσα προϊόντα σύμφωνα με τις αντιδράσεις (3.6), (3.7).

Όσον αφορά το υλικό της στήλης GOMRM λόγω της αύξησης του pH αναμένεται η καταβύθιση σιδήρου υπό τη μορφή υδροξειδίων και θειϊκών ενώσεων. Η μείωση της αποδέσμευσης του καδμίου που παρατηρείται κατά το τελευταίο διάστημα του πειράματος πιθανά οφείλεται στην κάλυψη των ενεργών θέσεων των ενεργών υλικών από τη καταβύθιση υδροξειδίων και θειϊκών ενώσεων στη στήλη της ερυθράς ιλύος καθώς και θειούχου καδμίου στη στήλη του οργανικού υλικού.

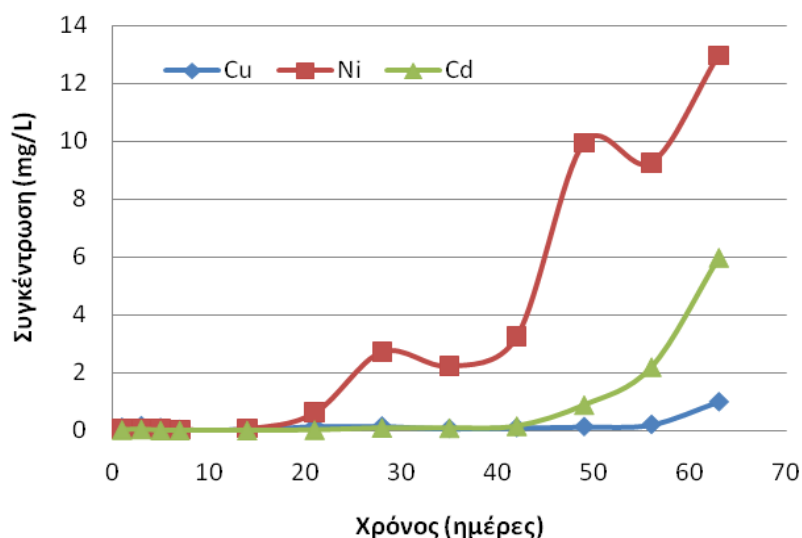
Στο διάγραμμα 5.7 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο διάλυμα που εκρέει από τη στήλη GOM.



Διάγραμμα 5.7: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην απορροή της στήλης GOM

Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι το ενεργό υλικό της GOM απομακρύνει όλα τα βαρέα μέταλλα τις πρώτες 20 μέρες. Από την 21<sup>η</sup> μέρα παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του νικελίου, ενώ ο χαλκός και το κάδμιο απομακρύνονται εξαιρετικά μέχρι το τέλος του πειράματος.

Στο διάγραμμα 5.8 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, στο διάλυμα που εκρέει από τη στήλη GOMRM.



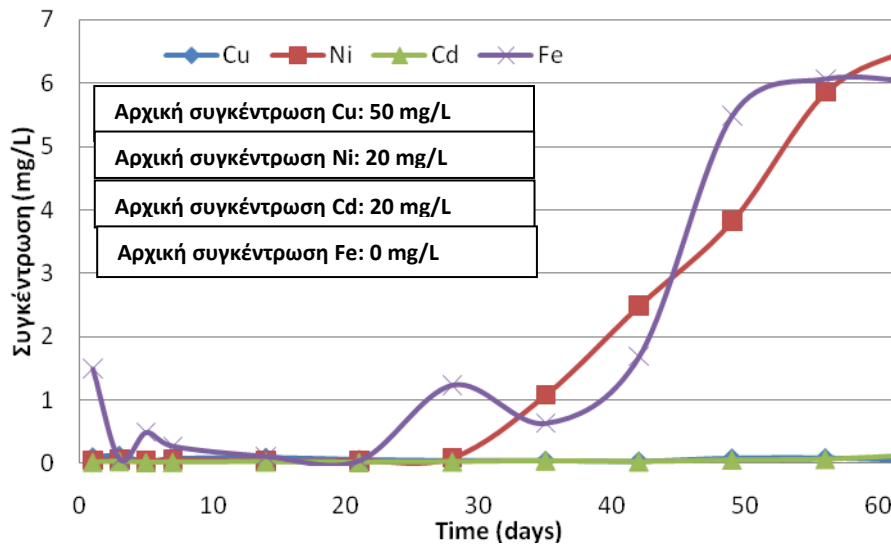
Διάγραμμα 5.8: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην απορροή της στήλης GOMRM

Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι το ενεργό υλικό της GOMRM απομακρύνει όλα τα βαρέα μέταλλα τις πρώτες 20 μέρες. Από την 21<sup>η</sup> μέρα παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του νικελίου, ενώ ο χαλκός και το κάδμιο απομακρύνονται εξαιρετικά μέχρι το τέλος του πειράματος.

Στο διάγραμμα 5.9 παρουσιάζεται διακύμανση της συγκέντρωσης του σιδήρου σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, στο διάλυμα που εκρέει από τη στήλη GOMZVI.

Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι το ενεργό υλικό της GOMZVI απομακρύνει όλα τα βαρέα μέταλλα τις πρώτες 30 μέρες. Από την 31<sup>η</sup> μέρα παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του νικελίου, ενώ ο χαλκός και το κάδμιο απομακρύνονται εξαιρετικά μέχρι το τέλος του πειράματος.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση του σιδήρου παρατηρείται ότι στις πρώτες 24 ώρες του πειράματος, κατά το οποίο ελαχιστοποιείται η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων, υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 1,5 mg/L. Αυτό οφείλεται στην οξείδωση του σιδήρου λόγω των αντιδράσεων (3.1), (3.2), (3.3), (3.4), (5.2), (5.4) και (5.6). Στη συνέχεια, παρατηρείται μηδενισμός της μέχρι την 20<sup>η</sup> μέρα του πειράματος. Αυτό πιθανά οφείλεται στην καταβύθιση του δισθενούς σιδήρου υπό τη μορφή  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  σύμφωνα με την αντίδραση (3.5). Από τότε και μέχρι το τέλος του πειράματος παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου έως τα 6 mg/L.



Διάγραμμα 5.9: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και σιδήρου (Fe) στην απορροή της στήλης GOMZVI

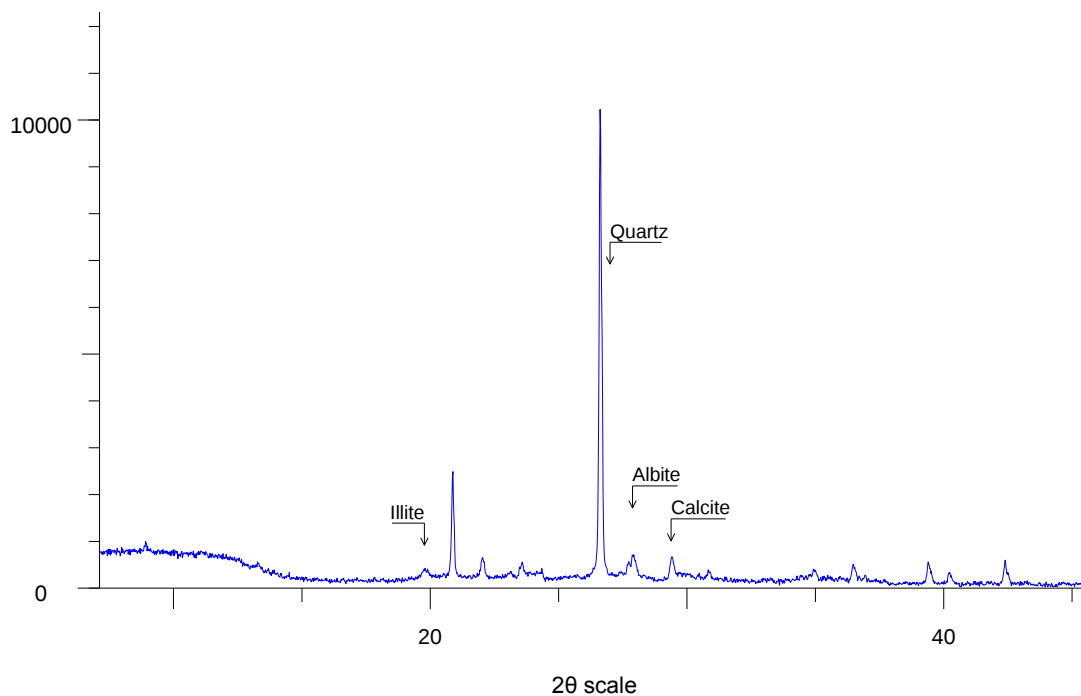
### 5.3 Αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD)

Στο διάγραμμα 5.10 φαίνεται η ανάλυση XRD που πραγματοποιήθηκε στο ενεργό υλικό της στήλης GOM, στο οποίο εμφανίζονται οι ακόλουθες φάσεις:

- Χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ )
- Ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ )
- Αλβίτης ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )
- Ιλλίτης ( $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ )

Ο χαλαζίας προέκυψε από στρώμα χαλαζιακής άμμου που υπήρχε πάνω από το ενεργό υλικό.

Επιπλέον ο ασβεστίτης προέκυψε από το προϋπάρχον Ca του οργανικού υλικού, ενώ ο αλβίτης και ο ιλλίτης από το εδαφικό υλικό που ήταν αναμεμιγμένο με το οργανικό υλικό.



Διάγραμμα 5.10: Ανάλυση XRD του οργανικού υλικού (στήλη GOM)

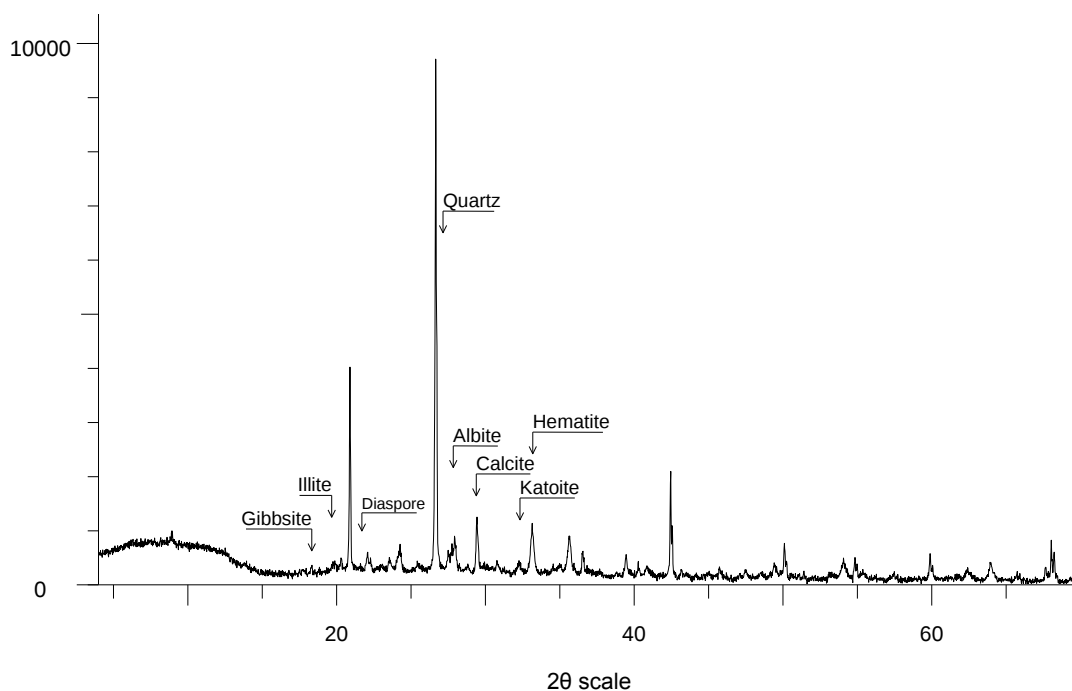
Στο διάγραμμα 5.11 φαίνεται η ανάλυση XRD που πραγματοποιήθηκε στο ενεργό υλικό της στήλης GOMRM, στο οποίο εμφανίζονται οι ακόλουθες φάσεις:

- Χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ )
- Αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- Γιββσίτης ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )
- Ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ )
- Διάσπορο ( $\text{AlO}(\text{OH})$ )
- Κατοΐτης ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ )
- Ιλλίτης ( $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ )
- Αλβίτης ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

Όσον αφορά τον χαλαζία και αιματίτη, πρόκειται για συστατικά που προϋπήρχαν στην ερυθρά ιλύ.

Ο γιββσίτης και το διάσπορο προέκυψαν από τη διαλυτοποίηση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και καταβύθιση του Al υπό τη μορφή υδροξειδίων.

Ο κατοΐτης προέκυψε από τη διαλυτοποίηση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και του  $\text{CaO}$  και την καταβύθιση του Al και του Ca υπό τη μορφή υδροξειδίου.



Διάγραμμα 5.11: Ανάλυση XRD του οργανικού υλικού – ερυθράς ιλύος (στήλη GOMRM)

Επιπλέον το  $\text{CaCO}_3$  προέκυψε από το προϋπάρχον Ca του οργανικού υλικού και της ερυθράς ιλύος, ενώ ο ιλλίτης και ο αλβίτης προέκυψαν από το εδαφικό υλικό που ήταν αναμεμιγμένο με το οργανικό υλικό.

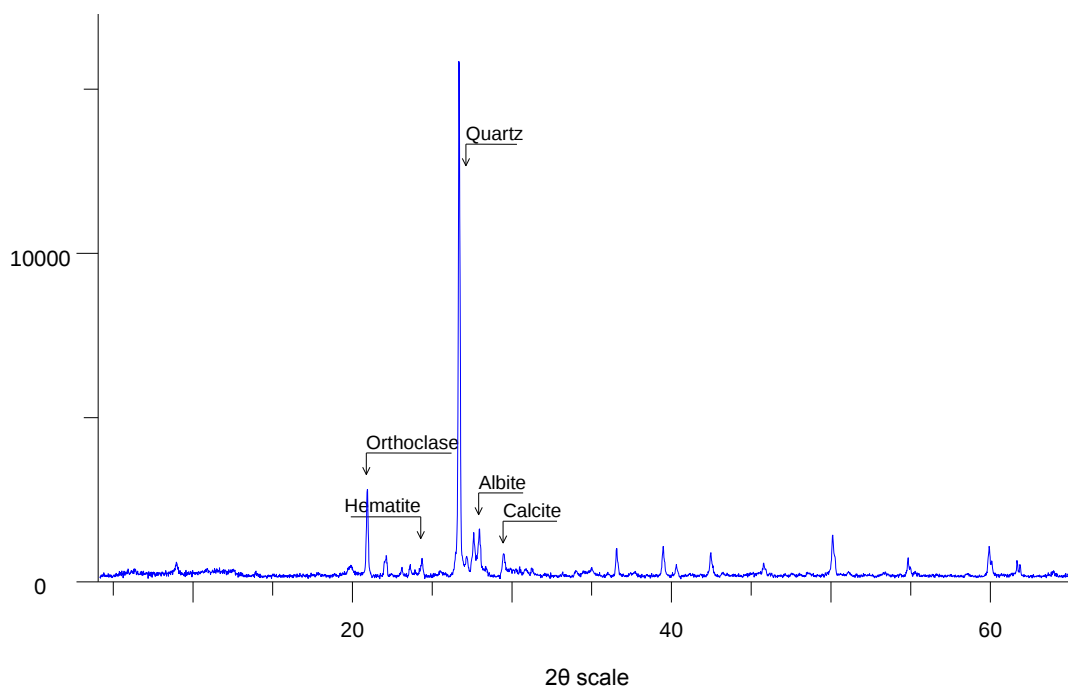
Στο διάγραμμα 5.12 φαίνεται η ανάλυση XRD που πραγματοποιήθηκε στο ενεργό υλικό της στήλης GOMZVI, στο οποίο εμφανίζονται οι ακόλουθες φάσεις:

- Χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ )
- Ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ )
- Αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- Ιλλίτης ( $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ )
- Αλβίτης ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )
- Ορθόκλαστο ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

Ο χαλαζίας προέκυψε από στρώμα χαλαζιακής άμμου που υπήρχε πάνω από το ενεργό υλικό.

Ο αιματίτης προέκυψε από την οξείδωση του στοιχειακού σιδήρου που προσθέσαμε στο οργανικό υλικό.

Επιπλέον το  $\text{CaCO}_3$  προέκυψε από το προϋπάρχον Ca του οργανικού υλικού, ενώ ο ιλλίτης, ο αλβίτης και το ορθόκλαστο προέκυψαν από το εδαφικό υλικό που ήταν αναμεμιγμένο με το οργανικό υλικό.



Διάγραμμα 5.12: Ανάλυση XRD του οργανικού υλικού – στοιχειακού σιδήρου (στήλη GOMZVI)

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>

### Συμπεράσματα και προτάσεις

#### 6.1 Συμπεράσματα

Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

##### 6.1.1 Οργανικό υλικό

- Απομάκρυνση Cu

Το οργανικό υλικό παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Cu από το διάλυμα (Cu 50 mg/L), σε ποσοστό 99,96 %. Η τελική συγκέντρωση της απορροής είναι 0,02 mg/L. Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης, 9,5 mg/g ενεργού υλικού, μέχρι την 56<sup>η</sup> μέρα του πειράματος, ενώ σταδιακά αρχίζει να μειώνεται μέχρι τη λήξη του πειράματος (63 μέρες).

- Απομάκρυνση Ni

Το οργανικό υλικό παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Ni από το διάλυμα (Ni 20 mg/L), σε ποσοστό 99,79%. Η τελική συγκέντρωση της απορροής είναι 0,041 mg/L. Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης, 1,8 mg/g ενεργού υλικού μέχρι την 28<sup>η</sup> μέρα, ενώ σταδιακά αρχίζει να μειώνεται μέχρι τη λήξη του πειράματος.

- Απομάκρυνση Cd

Το οργανικό υλικό παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Cd από το διάλυμα (20 mg/L), σε ποσοστό 99,93%. Η τελική συγκέντρωση της απορροής είναι 0,013 mg/L. Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης, 3,3 mg/g ενεργού υλικού, μέχρι την 49<sup>η</sup> μέρα, ενώ σταδιακά αρχίζει να μειώνεται μέχρι τη λήξη του πειράματος.

##### 6.1.2 Οργανικό υλικό – Ερυθρά ιλύς

- Απομάκρυνση Cu

Η προσθήκη της ερυθράς ιλύος δεν επέφερε κάποια αλλαγή στην απομάκρυνση του Cu. Συγκεκριμένα το οργανικό υλικό σε συνδυασμό με την

ερυθρά ιλύ παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Cu από το διάλυμα (Cu 50 mg/L), σε ποσοστό 99,96%. Η τελική συγκέντρωση της απορροής είναι 0,021 mg/L. Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης, 9,5 mg/g ενεργού υλικού, μέχρι την 56<sup>η</sup> μέρα του πειράματος, ενώ σταδιακά αρχίζει να μειώνεται μέχρι τη λήξη του πειράματος.

- Απομάκρυνση Ni

Το οργανικό υλικό σε συνδυασμό με την ερυθρά ιλύ παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Ni από το διάλυμα (Ni 20 mg/L), σε ποσοστό 99,81% μειώνοντας ωστόσο το χρόνο ζωής του ενεργού υλικού στις 21 ημέρες. Η τελική συγκέντρωση της απορροής είναι 0,038 mg/L. Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης, 1,5 mg/g ενεργού υλικού μέχρι την 21<sup>η</sup> μέρα, ενώ σταδιακά αρχίζει να μειώνεται μέχρι τη λήξη του πειράματος.

- Απομάκρυνση Cd

Το οργανικό υλικό σε συνδυασμό με την ερυθρά ιλύ παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Cd από το διάλυμα (20 mg/L), σε ποσοστό 99,93% μειώνοντας ωστόσο το χρόνο ζωής στις 42 ημέρες. Η τελική συγκέντρωση της απορροής είναι 0,013 mg/L. Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης, 2,8 mg/g ενεργού υλικού, μέχρι την 42<sup>η</sup> μέρα, ενώ σταδιακά αρχίζει να μειώνεται μέχρι τη λήξη του πειράματος.

### 6.1.3 Οργανικό υλικό – Στοιχειακός σίδηρος

- Απομάκρυνση Cu

Η προσθήκη του στοιχειακού σιδήρου επηρέασε θετικά την απομάκρυνση του Cu αυξάνοντας το χρόνο ζωής του ενεργού υλικού μέχρι τη λήξη του πειράματος. Το οργανικό υλικό σε συνδυασμό με τον στοιχειακό σίδηρο παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Cu από το διάλυμα (Cu 50 mg/L), σε ποσοστό 99,94%. Η τελική συγκέντρωση της απορροής είναι 0,03 mg/L. Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης, 10,7 mg/g ενεργού υλικού, μέχρι και τη λήξη του πειράματος.

- Απομάκρυνση Ni

Η προσθήκη του στοιχειακού σιδήρου δεν επέφερε κάποια αλλαγή στην απομάκρυνση του Ni. Το οργανικό υλικό παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Ni από το διάλυμα (Ni 20 mg/L), σε ποσοστό 99,82%. Η τελική συγκέντρωση της απορροής είναι 0,036 mg/L. Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης,

1,8 mg/g ενεργού υλικού μέχρι την 28<sup>η</sup> μέρα, ενώ σταδιακά αρχίζει να μειώνεται μέχρι τη λήξη του πειράματος.

- Απομάκρυνση Cd

Η προσθήκη του στοιχειακού σιδήρου επηρέασε θετικά την απομάκρυνση του Cd αυξάνοντας το χρόνο ζωής του ενεργού υλικού μέχρι τη λήξη του πειράματος. Το οργανικό υλικό σε συνδυασμό με τον στοιχειακό σίδηρο παρουσιάζει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης του Cd από το διάλυμα (20 mg/L), σε ποσοστό 99,93%. Η τελική συγκέντρωση της απορροής είναι 0,013 mg/L. Η απομάκρυνση είναι σχεδόν πλήρης, 4,3 mg/g ενεργού υλικού μέχρι τη λήξη του πειράματος.

## 6.2 Προτάσεις

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, όσον αφορά την αποδοτικότητα των Δ.Ε.Φ, προτείνονται να εξεταστούν τα ακόλουθα σε περίπτωση περαιτέρω έρευνας:

- Μελέτη των παραπάνω βαρέων μετάλλων σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (π.χ 100 – 300 mg/L).
- Μελέτη των παραπάνω ενεργών υλικών σε διαφορετική αναλογία (π.χ 40 % ερυθρά ιλύ – 60 % οργανικό υλικό, 30 % στοιχειακός σίδηρος – 70 % οργανικό υλικό).
- Χρήση μικρότερων ταχυτήτων ροής, με σκοπό την αύξηση του χρόνου παραμονής στον Δ.Ε.Φ.
- Διαμόρφωση της παρούσας πειραματικής διάταξης σε διάταξη συνεχόμενων στηλών, ώστε να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής του διαλύματος.

## Βιβλιογραφία

### Διεθνής

1. Clescerl, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D., (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> ed., American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington DC.
2. Day, S.R., O'Hannesin, S.F., Marsden, L., (1999). Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials* 67, 285 – 297.
3. De Pablo, J., Gilbert, O., Cortina, J.L., Ayora, C., (2004). Chemical characterization of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage, *Water Research* 38, 4186 – 4196.
4. Della Rocca, C., Belgiorno, V., Meriç, S., (2007). Overview of in – situ applicable nitrate removal processes, *Desalination* 204, 46 – 62.
5. Di Natale, F., Di Natale, M., Greco, R., Lancia, A., Laudante, C., Musmarra, R., (2008). Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials* 160, 428 - 434.
6. Gavaskar, A.R., (1999). Design and construction techniques for permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials* 68, 41 - 71.
7. Gusmão, A.D, de Campos, T.M.P, Nodre, M.d.M.M, Vargas Jr., E.d.A, (2004). Laboratory tests for reactive barrier design, *Journal of Hazardous Materials* 110, 105 – 112.
8. Jun, D., Yongsheng, Z., Weihong, Z., Mei, H., (2008). Laboratory study on sequenced permeable reactive barrier remediation for landfill leachate – contaminated groundwater, *Journal of Hazardous Materials* 161, 224 - 230.
9. Kalin, R.M., (2004). Engineered passive bioreactive barriers: risk – managing the legacy of industrial soil and groundwater pollution, *Current Opinion in Microbiology* 7, 227 - 238.
10. Komnitsas, K., Bartzas, G., Paspaliaris, I., (2004). Efficiency of limestone and red mud barriers: Laboratory column studies, *Mineral Engineering* 17, 183 – 194.
11. Komnitsas, K., Bartzas, K., Paspaliaris, I., (2005). Laboratory evaluation of Fe<sup>0</sup> barrier to treat acidic leachates, *Mineral Engineering* 19, 505 - 514.
12. Komnitsas, K., Bartzas, G., Fytas, K., Paspaliaris, I., (2007). Long – term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean – up of copper containing solutions, *Minerals Engineering* 20, 1200 – 1209.

13. Luan, Z., Zhang, S., Liu, C., Peng, X., Ren, H., Wang, J., (2007). Arsenate removal from aqueous solutions modified red mud, *Journal of Hazardous Materials* 152, 486 - 492.
14. Mayer, K.U., Benner, S.G., Blowes, D.W., (2006). Process – based reactive transport modeling of a permeable reactive barrier for the treatment of mine drainage, *Journal of Contaminant Hydrology* 85, 195 – 211.
15. Melis, P., Castaldi, P., Santona, L., (2006). Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals, *Journal of Hazardous Materials* 136, 324 - 329.
16. Naftz, D.L., Morrison, S.J., Davis, J.A., Fuller, C.C., (2002). *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers, Applications to Radionuclides, Trace Metals and Nutrients*, Academic Press.
17. Pagnanelli, F., Viggi, C.C., Mainelli, S., Toro, L., (2009). Assessment of solid reactive mixtures for development of biological permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials* 170, 998 - 1005.
18. Sbaffoni, S., Boni, M.R., (2008). The potential of compost – based biobarriers for Cr (VI) removal from contaminated groundwater: Column test, *Journal of Hazardous Materials* 166, 1087 - 1095.
19. Viegneswaran, S., Thiruvengkatachari, R., Naidu, R., (2008). Permeable reactive barrier for groundwater remediation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14, 145 – 156.
20. Wang, S., Huang, W., Zhu, Z., Li, L., Yao, X., Rudolph, V., Haghseresht, F., (2008). Phosphate removal from wastewater using red mud, *Journal of Hazardous Materials* 158, 35 - 42.
21. Xenidis, A., Moirou, A., Paspaliaris, I., (2002). Reactive materials and attenuation processes for permeable reactive barriers, *Mineral Wealth* 123, 35 - 48.
22. Zucca, A., Bertocchi, A., Marcello, G., Peretti, R., (2005). Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn, *Journal of Hazardous Materials* 134, 112 - 119.

## Ελληνική

1. Κορνίτσας, Κ., (2005). Τεχνολογίες Προστασίας και Αποκατάστασης Πειβάλλοντος, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχ.Ο.Π, Π.Κ.
2. Κωστόπουλος, Δ., (2007). Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί σκωρίας και ερυθράς ιλύος – Απομάκρυνση Cu και Mn από διαλύματα, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχ.Ο.Π, Π.Κ.
3. Μπαζδάνης, Γ., (2009). Διερεύνηση μηχανισμών απομάκρυνσης Mn από υγρά μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχ.Ο.Π, Π.Κ.

### Ιστοσελίδες

1. <http://oceanworld.tamu.edu/resources> (08/02/2010)
2. <http://www.adventusgroup.com> (09/03/2010)
3. <http://www.campus.skelleftea.se> (08/02/2010)
4. <http://www.food-info.net> (10/04/2010)
5. <http://www.geo-solutions.com> (21/04/2010)
6. <http://www.rtdf.org> (17/03/2010)