



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία:
«Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί σκωρίας και ερυθράς ιλύος –
Απομάκρυνση Cu και Mn από διαλύματα»

Κωστόπουλος Δημήτριος

Εξεταστική επιτροπή:

Κομνίτσας Κων/νος, Αναπλ. Καθηγητής (Επιβλέπων)

Αγιουτάντης Ζαχαρίας, Καθηγητής

Περδικάτσης Βασίλειος, Καθηγητής

Χανιά
Οκτώβριος, 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
Γενικά για τα απόβλητα	6
1.1. Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί (ΔΕΦ)	8
1.2.1. Λειτουργία	9
1.2.2. Προηγούμενες ερευνητικές εργασίες	10
1.2.3. Σχεδιασμός	11
1.2.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των ΔΕΦ	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΥΛΙΚΑ	16
2.1. Ερυθρά ιλύς	16
2.2. Σκωρία	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	24
3.1. Προετοιμασία των στηλών	24
3.2. Δειγματοληψία – Μετρήσεις	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	29
4.1. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας	29
4.1.1. Απορρύπανση διαλύματος χαλκού	29
4.1.2. Απορρύπανση διαλύματος μαγγανίου	37
4.2. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος	45
4.2.1. Απορρύπανση διαλύματος χαλκού	45
4.2.2. Απορρύπανση διαλύματος μαγγανίου	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	59

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και ερευνά πειραματικά την ικανότητα απορρύπανσης διαλυμάτων Cu και Mn με την χρήση της μεθόδου των διαπερατών ενεργών φραγμών. Ως ενεργά υλικά χρησιμοποιήθηκαν απόβλητα μεταλλουργικών διεργασιών και ειδικότερα σκωρία από την πυρομεταλλουργική επεξεργασία του χαλκού και ερυθρά ιλύς από την διεργασία παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη (μέθοδος Bayer).

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

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω την κα Δ. Πεντάρη για την βοήθειά της στην χρήση της μεθόδου της οπτικής φασματοφωτομετρίας. Τέλος, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στον μεταπτυχιακό φοιτητή κ. Ι. Φαφούτη και την κα Δ. Ζαχαράκη για την εν γένει βοήθειά τους και τις διευκολύνσεις που μου προσέφεραν σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την ικανότητα απορρύπανσης διαλυμάτων Cu και Mn με την χρήση διαπερατών ενεργών φραγμών χρησιμοποιώντας ως ενεργά υλικά σκωρία από την πυρομεταλλουργική επεξεργασία του χαλκού και ερυθρά ιλύ από την διεργασία παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη.

Για τον σκοπό αυτό διενεργήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές σε 4 διαφορετικές στήλες μήκους 40 cm και εσωτερικής διαμέτρου 5 cm. Οι δύο πρώτες στήλες πληρώθηκαν με σκωρία ως ενεργό υλικό και τροφοδοτήθηκαν μέσω αντλιών με διαλύματα Mn 20 ppm και Cu 100 ppm αντίστοιχα. Επιλέχθηκαν γραμμικές ταχύτητες τροφοδοσίας 3 ft/day και 1 ft/day αντίστοιχα που αντιστοιχούν σε παροχές 75 mL/h και 25 mL/h. Οι άλλες δύο στήλες τροφοδοτήθηκαν με τα ίδια διαλύματα ρυπαντών έχοντας ως ενεργό υλικό ερυθρά ιλύ. Η διάρκεια των δοκιμών ήταν 4.5 μήνες για την στήλη της σκωρίας που τροφοδοτήθηκε με διάλυμα Mn, 9.5 μήνες για την στήλη της σκωρίας που τροφοδοτήθηκε με διάλυμα Cu και 6 μήνες για τις δύο στήλες της ερυθράς ιλύος.

Κατά την διάρκεια των δοκιμών λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα δείγματα από δύο σημεία, από το μέσον της στήλης και από την απορροή και πραγματοποιούνταν μετρήσεις που αφορούσαν το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, την αγωγιμότητα καθώς και τις συγκεντρώσεις των θειϊκών και διάφορων μετάλλων. Και τα δύο υλικά παρουσίασαν αξιόλογη ικανότητα απορρύπανσης των διαλυμάτων Cu και Mn με κύριο μηχανισμό την καταβύθιση $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και $\text{Mn}(\text{OH})_2$ αντίστοιχα.

Η εργασία είναι δομημένη στα εξής κεφάλαια:

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στους διαπερατούς ενεργούς φραγμούς και στους παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την πλήρωση των στηλών.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η εργαστηριακή μεθοδολογία που ακολουθήθηκε.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και γίνεται ανάλυση και επεξήγησή τους.

Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία, ενώ στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι προτάσεις για περαιτέρω έρευνα και εμβάθυνση του αντικειμένου.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Γενικά για τα απόβλητα

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

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

- Σε διάφορα στάδια των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων και περισσότερο κατά την προσπέλαση
- Με την χρήση εκρηκτικών υλών
- Κατά τον διαχωρισμό των μεταλλευμάτων από τα στείρα με διάφορες μεθόδους
- Κατά τις λατομικές δραστηριότητες
- Κατά τα στάδια της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας (σκωρία)
- Κατά την μορφοποίηση των μετάλλων

Δυστυχώς όμως, υπάρχουν και κάποια μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα, τα οποία δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως αδρανή αλλά θεωρούνται επικίνδυνα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ραδιενεργά απόβλητα, απόβλητα που περιέχουν βαρέα μέταλλα, ο αμίαντος, τα υπερκείμενα λιγνίτη, τα πτωχά μεταλλεύματα μικτών θειούχων, οι ιλύες και οι τέφρες καθώς και μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από διεργασίες καταβύθισης, εμπλουτισμού κ.α.

Το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκαλείται από τα απόβλητα των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών διεργασιών είναι η όξινη απορροή (Acid Mine Drainage, A.M.D.). Η όξινη απορροή, δημιουργείται από την οξείδωση των θειούχων

ενώσεων που περιέχονται στα στερεά απόβλητα, παραμένει ενεργή για πολλά χρόνια και προκαλεί ρύπανση σε εδάφη και υδατικά ρεύματα. Για τον λόγο αυτό, η διάθεση των αποβλήτων αυτών πρέπει να γίνεται σε περιοχές που εξασφαλίζουν τη φυσικοχημική σταθερότητα της δομής τους για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Τα τελευταία χρόνια, η νομοθεσία των περισσότερων προηγμένων χωρών, προβλέπει την υποχρεωτική αδρανοποίηση των παραπάνω επικίνδυνων αποβλήτων και την μείωση της επικινδυνότητάς τους στο ελάχιστο.

Για τον λόγο αυτό, καθώς και την προφανή ανάγκη προστασίας του περιβάλλοντος από τις δυσάρεστες συνέπειες των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων.

Σε πρώτο στάδιο, έχουν εφαρμοστεί τεχνικές που αποβλέπουν στην ασφαλή απόθεση των αποβλήτων και την αποφυγή ρύπανσης της περιοχής απόθεσης. Κάποιες από τις πιο διαδεδομένες είναι η κατασκευή τεχνητών υγροτόπων, φραγμάτων απόθεσης και στερεών καλυμμάτων.

Σε δεύτερο στάδιο, σε εδάφη που έχουν ήδη υποστεί ρύπανση, έχουν εφαρμοστεί μέθοδοι αποκατάστασης. Αυτές οι μέθοδοι, στοχεύουν είτε στην απομάκρυνση των ρυπαντών, είτε στην μετατροπή τους σε σταθερές ενώσεις. Ανάλογα με το είδος της ρύπανσης, τα χαρακτηριστικά του εδάφους, τους αντικειμενικούς στόχους και την περιοχή εφαρμογής τους, χρησιμοποιείται μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων αποκατάστασης. Στην συνέχεια αναφέρονται ενδεικτικά κάποια από τα κριτήρια, με βάση τα οποία γίνεται η ταξινόμηση των μεθόδων.

Οι γενικές κατηγορίες στις οποίες χωρίζονται οι μέθοδοι αποκατάστασης των ρυπασμένων εδαφών, ανάλογα με τον μηχανισμό που χρησιμοποιούν είναι:

- Φυσικοχημικές μέθοδοι

- Βιολογικές μέθοδοι
- Θερμικές μέθοδοι
- Μέθοδοι σταθεροποίησης-στερεοποίησης

Ανάλογα με τους αντικειμενικούς τους στόχους, οι μέθοδοι αποκατάστασης ταξινομούνται σε μεθόδους, οι οποίες αποσκοπούν:

- Στην απομάκρυνση των ρυπαντών, με χημικές ή βιοχημικές μεθόδους
- Στην σταθεροποίηση των ρυπαντών και στην εξουδετέρωση των τοξικών τους χαρακτηριστικών με μετατροπή τους σε αδιάλυτες σταθερές ενώσεις
- Στη στερεοποίηση των εδαφών, η οποία μπορεί να επιτευχθεί μέσω της μετατροπής τους σε υαλώδη μάζα στερεάς μορφής. Με τη μέθοδο αυτή, επιτυγχάνεται, εκτός από την εξουδετέρωση των ρυπαντών και η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του εδάφους.

Τέλος, ανάλογα με την περιοχή εφαρμογής τους, οι μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών διακρίνονται σε μεθόδους:

- Επί τόπου επεξεργασίας των ρυπασμένων εδαφών
- Επεξεργασίας των ρυπασμένων εδαφών εντός της ευρύτερης ρυπασμένης περιοχής
- Επεξεργασίας των ρυπασμένων εδαφών εκτός της ρυπασμένης περιοχής.

1.2. Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί

Πέρα από την ρύπανση των εδαφών, που αναφέρθηκε παραπάνω, η ανεξέλεγκτη διάθεση στερεών και υγρών αποβλήτων από μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες προκαλεί εκτεταμένη ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων [Κομνίτσας, 2005]. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων προκαλείται από τα εκχυλίσματα που παράγονται λόγω της οξείδωσης των υπολειπόμενων θειούχων φάσεων παρουσία νερού, οξυγόνου και βακτηρίων. Τα εκχυλίσματα αυτά

χαρακτηρίζονται σε πολλές περιπτώσεις από χαμηλό pH και υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και θειικών.

Τα τελευταία χρόνια, έχει αναπτυχθεί μια νέα μέθοδος απορρύπανσης των υπόγειων νερών, εναλλακτική της κλασικής μεθόδου άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat method), οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί (Permeable Reactive Barriers, PRB). Το βασικό πλεονέκτημα των διαπερατών ενεργών φραγμών έναντι της παραδοσιακής μεθόδου είναι το μικρότερο κόστος [Komnitsas et al., 2003]. Οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί μειώνουν το κόστος καθαρισμού, γιατί εκμεταλλεύονται την φυσική ροή των υπογείων υδάτων και επιπλέον, μετά την εγκατάστασή τους, το μοναδικό λειτουργικό κόστος έγκειται στην αντικατάσταση του ενεργού υλικού.

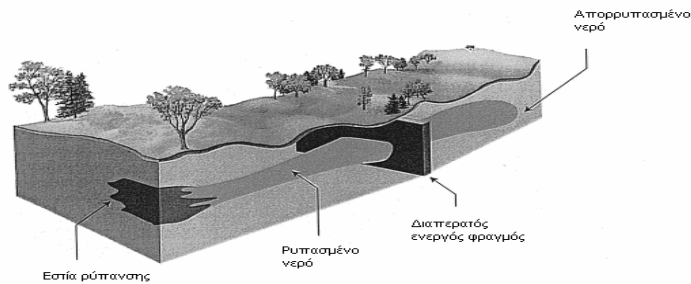
Επίσης, σε περιπτώσεις παραγωγής όξινης απορροής (AMD), προτιμάται συχνά η χρήση της μεθόδου των διαπερατών ενεργών φραγμών για την προστασία των υπόγειων νερών, έναντι άλλων κλασικότερων μεθόδων, όπως για παράδειγμα των τεχνητών υδροτόπων, λόγω του ότι η ρύπανση που προκαλείται δεν περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια του εδάφους αλλά και στο υπέδαφος, όπου η μέθοδος των διαπερατών ενεργών φραγμών προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα [Jarvis et al., 2006].

Η παθητική φύση της μεθόδου, δηλαδή η εκμετάλλευση της φυσικής ροής για να φέρει σε επαφή το νερό με το ενεργό υλικό, καθώς και το γεγονός ότι ο καθαρισμός λαμβάνει χώρα στο υπέδαφος, χαρακτηρίζει τους διαπερατούς ενεργούς φραγμούς ως μία παθητική, επί τόπου (in situ) μέθοδο καθαρισμού [Mayer et al., 2006].

1.2.1. Λειτουργία

Ένας διαπερατός ενεργός φραγμός, αποτελείται από ένα διαπερατό κελί, μέσα στο οποίο είναι τοποθετημένο το ενεργό υλικό (Σχήμα 1.1). Το κελί αυτό είναι το βασικότερο μέρος του φραγμού, γιατί μέσα σε αυτό και μέσω φυσικοχημικών διεργασιών όπως η ιοντοανταλλαγή, η προσρόφηση, η καθίζηση, η οξειδοαναγωγή,

και η στερεοποίηση πραγματοποιείται ο καθαρισμός του νερού [Guerin et al., 2002]. Το κελί περιβάλλεται από υλικά χαμηλής διαπερατότητας, έτσι ώστε όλο το ρυπασμένο νερό να περνάει από το ενεργό υλικό του φραγμού και να καθαρίζεται. Το πλάτος του φραγμού πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το μέτωπο του ύδατος, έτσι ώστε να μην υπάρχουν απώλειες και να εξασφαλίζεται ο καθαρισμός όλου του όγκου του νερού. Τα δύο βασικά συστήματα ενεργών φραγμών που χρησιμοποιούνται είναι το σύστημα χοάνης-πύλης και το συνεχές σύστημα.



Σχήμα 1.1.: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός διαπερατού ενεργού φραγμού [Steven et al., 1999]

1.2.2. Προηγούμενες ερευνητικές εργασίες

Η πρώτη αναφορά στους διαπερατούς ενεργούς φραγμούς ως μέθοδος απορρύπανσης υπόγειων νερών και εκχυλισμάτων έγινε πριν από περίπου είκοσι χρόνια [McCarthy and Elton, 1985], ενώ άρχισε να γίνεται περισσότερο δημοφιλής στα μέσα της προηγούμενης δεκαετίας. Από τότε έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες πάνω στην μέθοδο αυτή, η οποία βρίσκει εφαρμογές σε ολοένα και περισσότερες περιπτώσεις νερών και εκχυλισμάτων που περιέχουν ανόργανους αλλά και οργανικούς ρυπαντές.

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των διαπερατών ενεργών φραγμών, είναι το ενεργό υλικό που τοποθετείται μέσα στο κελί και μέσω των αλληλεπιδράσεων με τον ρυπαντή, οδηγεί στον καθαρισμό του νερού. Φυσικά, ο παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται το είδος του ενεργού υλικού που θα χρησιμοποιηθεί στην κάθε περίπτωση, είναι το είδος του ρυπαντή.

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, NO₃, PO₄, SO₄ καθώς και από οργανικούς ρυπαντές όπως υδρογονάνθρακες [Blowes et al., 2000; Guerin et al., 2002; Morrison et al., 2002]. 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, [Bartzas et al., 2006; Kamolpornwijit et al., 2003; Liang et al., 2005]. Άλλα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως ενεργά υλικά στους διαπερατούς ενεργούς φραγμούς, είναι ο ενεργός άνθρακας, οι φυσικοί ζεόλιθοι και οι μπεντονίτες [Rabideau and Khanndelwal, 2000].

Τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενεργά υλικά σε εργαστηριακές δοκιμές διαπερατών ενεργών φραγμών διάφοροι τύποι αποβλήτων, παραπροϊόντων μεταλλουργικών διεργασιών, όπως σκωρία, ιπτάμενη τέφρα και ερυθρά ιλύς [Bailey et al, 1999; Komnitsas et al., 2003; Lee et al., 2004]. Η εργασία αυτή έχει ως αντικείμενο την μελέτη της σκωρίας και της ερυθράς ιλύος ως πιθανών ενεργών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό εκχυλισμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα.

1.2.3. Σχεδιασμός

Πριν την εγκατάσταση ενός διαπερατού ενεργού φραγμού στο υπέδαφος αλλά και για να γίνει σύγκριση με την παραδοσιακή μέθοδο της άντλησης, πρέπει να προσδιοριστούν κάποιοι παράγοντες, όπως [Gavaskar, 1999]:

i. Καταλληλότητα της περιοχής

Αρχικά προσδιορίζεται αν οι ρυπαντές της συγκεκριμένης περιοχής μπορούν να διασπαστούν από κάποιο υλικό που μπορεί να πληρώσει έναν διαπερατό ενεργό φραγμό. Στην συνέχεια υπολογίζεται η κατανομή των ρυπαντών στο υπέδαφος και το μέτωπο της ρύπανσης. Αν η εξάπλωσή τους είναι μεγάλη, τότε απαιτείται μεγαλύτερος φραγμός και ίσως κάτι τέτοιο να είναι ασύμφορο σε σχέση με την παραδοσιακή μέθοδο άντλησης. Μέχρι σήμερα, έχουν αναφερθεί επιτυχείς εφαρμογές φραγμών μήκους μεγαλύτερου των 300 μέτρων, που θεωρείται και το ανώτατο όριο για το οποίο η μέθοδος των διαπερατών ενεργών φραγμών κρίνεται συμφέρουσα. Κάτι ανάλογο ισχύει και με την ταχύτητα του ύδατος. Αν η ταχύτητα είναι μεγάλη, τότε, για να εξασφαλιστεί ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής του ρυπασμένου νερού μέσα στον φραγμό απαιτείται μεγαλύτερο πάχος, γεγονός που συνεπάγεται αύξηση του κόστους.

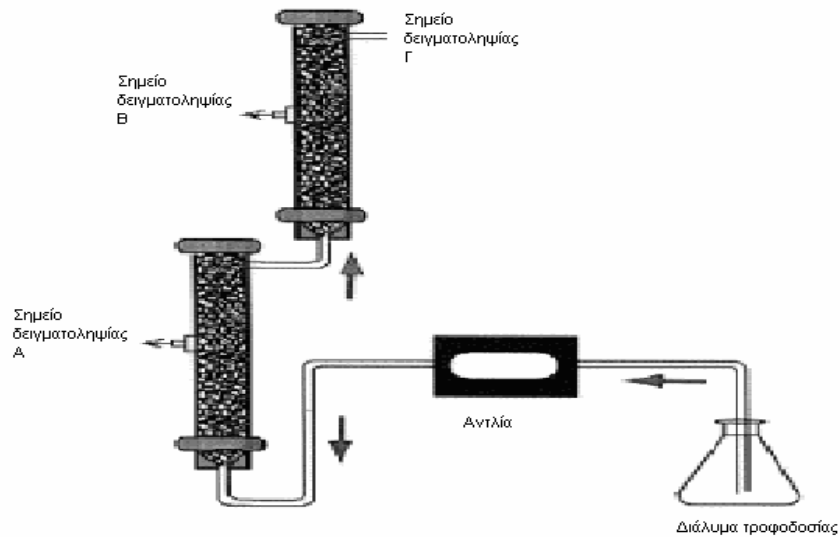
ii. Χαρακτηριστικά του εδάφους

Σε αντίθεση με την παραδοσιακή μέθοδο άντλησης, που θεωρείται γενικά πιο ευέλικτη όσον αφορά την μετακίνηση της εγκατάστασης, οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί χαρακτηρίζονται πιο σταθεροί και στατικοί. Από την στιγμή που τοποθετούνται στο υπέδαφος, είναι πλέον δύσκολο και πολυδάπανο να μετακινηθούν. Γι' αυτό, πριν την εγκατάστασή τους, είναι απαραίτητο να είναι γνωστά τα ακριβή γεωλογικά και υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής.

iii. Ρυθμός εξάντλησης των ενεργών υλικών

Ο ρυθμός που αντιδρούν τα ενεργά υλικά με τους ρυπαντές, πρέπει να προσδιορίζεται πειραματικά, πριν την εγκατάσταση του φραγμού στο υπέδαφος,

ώστε να υπολογίζεται το απαραίτητο πάχος του φραγμού και το χρονικό διάστημα για το οποίο ο φραγμός θα καθαρίζει επαρκώς το νερό. Για τον εργαστηριακό προσδιορισμό του ρυθμού εξάντλησης των ενεργών υλικών, χρησιμοποιούνται συνήθως πειραματικές στήλες από γυαλί ή Plexiglas, όπως αυτή που φαίνεται στο σχήμα 1.2. Παρόμοιες στήλες χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα εργασία ενώ ο τρόπος λειτουργίας τους θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 1.2: Γραφική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης που περιλαμβάνει δύο στήλες σε σειρά [Komnitsas et al, 2004]

iv. Τοποθεσία, διαμόρφωση και διαστάσεις του φραγμού

Η τοποθέτηση του φραγμού πρέπει να γίνεται έτσι, ώστε να εκμεταλλεύεται στον μέγιστο βαθμό η φυσική ροή του νερού. Ο φραγμός συνήθως τοποθετείται με διεύθυνση κάθετη στο επίπεδο του μετώπου της ροής του νερού [Gupta, 1999].

Επίσης, οι διαστάσεις του φραγμού προσδιορίζουν τόσο το τελικό κόστος όσο και την αποτελεσματικότητά του. Το πάχος του φραγμού παίζει πολύ μεγάλο ρόλο στον σχεδιασμό του κι εξαρτάται άμεσα από την ταχύτητα του νερού και τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής στον φραγμό που καθορίζεται από την εξίσωση:

$$b=u*t$$

όπου u η ταχύτητα του νερού και t ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής.

v. Διάρκεια ζωής του φραγμού

Είναι πολύ σημαντικό σε μια εγκατάσταση διαπερατών ενεργών φραγμών να είναι γνωστή η διάρκεια ζωής του φραγμού, ώστε να προσδιοριστεί το διάστημα για το οποίο ο φραγμός θα καθαρίζει επαρκώς το νερό. Επίσης, σημαντικότερος παράγοντας για την αποτελεσματικότητα του φραγμού, είναι η διαπερατότητά του, η οποία σε πολλές περιπτώσεις μειώνεται σε τέτοιο βαθμό με την πάροδο του χρόνου, ώστε ο φραγμός να γίνεται αδιαπέρατος και συνεπώς, άχρηστος. Η διάρκεια ζωής των φραγμών προσδιορίζεται εργαστηριακά.

vi. Κόστος

Οι διαπερατοί ενεργοί φραγμοί πρέπει να έχουν κόστος ανταγωνιστικό σε σχέση με την κλασική μέθοδο της άντλησης. Πράγματι, το κόστος για την εγκατάσταση ενός συστήματος διαπερατών φραγμών είναι αρκετά μικρότερο σε σχέση με την παραδοσιακή μέθοδο και περιλαμβάνει, σε ιδανικές συνθήκες, το κόστος για τον σχεδιασμό και την τοποθέτηση του φραγμού. Μετά από αυτό το αρχικό κόστος, η επιπλέον επιβάρυνση προκύπτει κατά την αντικατάσταση του ενεργού υλικού του φραγμού, η συχνότητα της οποίας διαφέρει ανάλογα με την περίπτωση.

1.2.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των ΔΕΦ

Οι εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια, έχουν αποδείξει την μεγάλη σημασία της γνώσης των φυσικοχημικών συνθηκών της ρυπασμένης περιοχής ώστε να προσδιορισθεί η αποτελεσματικότητα του φραγμού. Ειδικότερα, οι παράμετροι που αποτελούν κριτήρια της επιτυχούς ή όχι εφαρμογής της μεθόδου σε μια περιοχή, είναι το pH, το Eh, η συγκέντρωση των ρυπαντών και η θερμοκρασία του υπεδάφους.

Ανάλογα με το είδος του ρυπαντή και του ενεργού υλικού οι βέλτιστες συνθήκες μπορεί να είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση. Για παράδειγμα, στις εφαρμογές ενεργών φραγμών που χρησιμοποιείται κοκκώδης στοιχειακός σίδηρος, ο βαθμός απορρύπανσης μεταβάλλεται σημαντικά ανάλογα με το pH [Liang et al., 2005].

Υπάρχουν όμως και κάποιοι γενικοί κανόνες οι οποίοι ισχύουν στις περισσότερες εφαρμογές. Για παράδειγμα, ισχύει ότι η ικανότητα απορρύπανσης ενός συγκεκριμένου ενεργού υλικού, είναι αντιστρόφως ανάλογη με την συγκέντρωση των ρυπαντών στο νερό. Επιπλέον, εργασίες που πραγματοποιήθηκαν σε ψυχρά κλίματα, έδειξαν ότι ο βαθμός απορρύπανσης ενός φραγμού μειώνεται σημαντικά σε χαμηλές θερμοκρασίες [Pierce et al., 2005; Snape et al., 2001; Woinarsky et al., 2003].

2. ΥΛΙΚΑ

Ως ενεργά υλικά πλήρωσης των στηλών στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν ερυθρά ιλύς από την διεργασία παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη (μέθοδος Bayer) και σκωρία από μεταλλουργία χαλκού.

2.1. Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό υλικό στις στήλες, προέρχεται από την διεργασία παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη με την μέθοδο Bayer. Η μέθοδος Bayer, είναι η βασική μέθοδος παραγωγής αλουμίνας από τον βωξίτη και πήρε το όνομά της από τον Αυστριακό Karl Bayer που την ανακάλυψε το 1887.

Η αλουμίνα (Al_2O_3), είναι ένα άσπρο υλικό, το οποίο, εκτός από την παραγωγή αλουμινίου, χρησιμοποιείται επίσης ως λειαντικό, στην κεραμοποιεία, ενώ βρίσκεται και πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία.

Ο βωξίτης, είναι ουσιαστικά ένα ετερογενές μείγμα οξειδίων του αργιλίου (Al), ενώ περιέχει επίσης σε μικρότερες ποσότητες οξείδια του σιδήρου (Fe), διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και του τιτανίου (TiO_2).

Ο διαχωρισμός των οξειδίων του αργιλίου από τα υπόλοιπα συστατικά του βωξίτη μέσω της μεθόδου Bayer, επιτυγχάνεται με χρήση καυστικού νατρίου (NaOH). Η συγκέντρωση του καυστικού νατρίου, καθώς και η απαιτούμενη θερμοκρασία και πίεση, εξαρτώνται από τα είδη των οξειδίων του αργιλίου που περιέχει ο βωξίτης. Οι συνήθεις θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η διεργασία κυμαίνονται μεταξύ 140-240 °C ενώ απαιτούνται πιέσεις της τάξης των 35atm. Οι μεγάλες τιμές της πίεσης δικαιολογούνται από το γεγονός ότι το διάλυμα καυστικού νατρίου πρέπει να διατηρείται σε υγρή μορφή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100 °C. Ευνόητο είναι ότι για μεγαλύτερες θερμοκρασίες απαιτούνται και μεγαλύτερες πιέσεις.

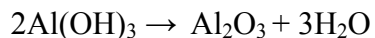
Μια τυπική εγκατάσταση παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη με την μέθοδο Bayer, περιλαμβάνει μια δεξαμενή στην οποία εναλλάσσονται συνεχώς διαδοχικοί κύκλοι θέρμανσης και ψύξης μιας μεγάλης ανακυκλώμενης ποσότητας διαλύματος καυστικού νατρίου. Στο σημείο του κύκλου με την μεγαλύτερη θερμοκρασία προστίθεται ο βωξίτης και τα οξειδία του αργιλίου διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα συστατικά του καθώς αντιδρούν με το καυστικό νάτριο μέσω της αντίδρασης:



Τα υπόλοιπα συστατικά του βωξίτη δεν αντιδρούν με την ίδια ευκολία με το καυστικό νάτριο κι έτσι παραμένουν σε στερεά κατάσταση, οπότε διαχωρίζονται απλά με την χρήση φίλτρων και σχηματίζουν την ερυθρά ιλύ. Στην συνέχεια, το $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ψύχεται, εμπλουτίζεται με $\text{Al}(\text{OH})_3$ και διαχωρίζεται από το νάτριο, μέσω της αντίδρασης:



Τέλος, με θέρμανση του ιζήματος αυτού στους 1100-1200 °C παράγεται η αλουμίνα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το βασικό απόβλητο που προκύπτει από την διαδικασία παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη μέσω της μεθόδου Bayer είναι η ερυθρά ιλύς. Πρόκειται για ένα πολύ αλκαλικό ίζημα ($\text{pH} > 11$) κόκκινου συνήθως χρώματος, το οποίο παράγεται σε ίσες περίπου ποσότητες με την αλουμίνα. Μπορεί να περιέχει χρήσιμα συστατικά σε μικρές ποσότητες, όπως αλουμίνα ή καυστικό νάτριο, αλλά μέχρι στιγμής δεν έχει αναπτυχθεί κάποια οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος ανάκτησής τους [Xenidis et al., 2005]. Χρησιμοποιείται μόνο ως χρωστική ουσία σε μικρές ποσότητες και σε περιορισμένες εφαρμογές, ενώ κατά τα άλλα αποτελεί ένα άχρηστο παραπροϊόν. Η μέθοδος διαχείρισής της περιλαμβάνει είτε διάθεση στη θάλασσα, η οποία σύντομα θα απαγορευτεί, είτε διάθεση σε επίγειες περιοχές. Η επίγεια διάθεση, μετά την απομάκρυνση του πλεονάζοντος νερού, περιλαμβάνει συνήθως κάλυψη με έδαφος ή κάποιο αδρανές υλικό [Snars et al., 2003].

Η ερυθρά ιλύς που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό υλικό στη διπλωματική αυτή εργασία προέρχεται από το εργοστάσιο “Αλουμίνιον της Ελλάδος ” στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας. Περιείχε υγρασία σε ποσοστό $\approx 1\%$. Η χημική της ανάλυση παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 2.1: Χημική σύσταση ερυθράς ιλύος

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
Fe ₂ O ₃	45.48
Al ₂ O ₃	15.65
SiO ₂	6.96
Na ₂ O	3.26
CaO	14.84

Η ερυθρά ιλύς περιείχε επίσης σε μικρότερες ποσότητες συστατικά όπως MgO, K₂O, TiO₂, As, Cr, Ni, Mn κ.α.

Η ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος προέκυψε μετά από ανάλυση με την μέθοδο XRD, με χρήση του οργάνου Siemens 500X Diffractometer και παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 2.2: Ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος

Ορυκτό (χημικός τύπος)	Περιεκτικότητα (%)
Αιματίτης [Fe ₂ O ₃]	50
Ασβεστίτης [CaCO ₃]	25
Διάσπορο [AlOOH]	12
Χαλαζίας [SiO ₂]	8
Γκαιτίτης [FeO(OH)]	5

2.2. Σκωρία

Η σκωρία που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό υλικό στα εργαστηριακά πειράματα προέρχεται από την πυρομεταλλουργική επεξεργασία του χαλκού στο συγκρότημα του Βογ της Σερβίας. Ο χαλκός, ήταν και παραμένει ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στις ιδιότητες του χαλκού, δηλαδή στην εξαιρετική του αντοχή στην διάβρωση, την πολύ καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, την ελαστικότητα και την αντοχή σε θλίψη. Για τις ιδιότητες αυτές, ο χαλκός βρίσκει σήμερα αναρίθμητες εφαρμογές, όπως είναι τα ηλεκτρικά καλώδια, οι διακόπτες, τα δομικά έργα, ο χημικός και φαρμακευτικός εξοπλισμός, οι ηλεκτρονικές συσκευές και πολλά άλλα, ενώ επίσης χρησιμοποιείται και σε πολλά κράματα.

Μεταλλεύματα που περιέχουν χαλκό εξορύσσονται με επιφανειακές ή υπόγειες εκμεταλλεύσεις. Ο χαλκός παράγεται είτε ως κύριο προϊόν είτε ως παραπροϊόν της εξόρυξης κάποιου άλλου μετάλλου, όπως ο χρυσός και ο άργυρος. Το μέταλλευμα σήμερα συνήθως περιέχει μικρή ποσότητα χαλκού (λιγότερο από 1% κατά βάρος) ο οποίος συχνά σχετίζεται με θειούχα ορυκτά. Το κύριο ορυκτό από το οποίο παράγεται σήμερα ο χαλκός είναι ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2) από τον οποίο προκύπτει περίπου το 50% της παγκόσμιας παραγωγής.

Στην πυρομεταλλουργική μέθοδο, η οποία είναι και η περισσότερο διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής χαλκού, το μέταλλευμα, το οποίο περιέχει θειούχες ενώσεις του χαλκού και άλλων μετάλλων, αρχικά θραύεται και εμπλουτίζεται σε χαλκό. Στην συνέχεια ξηραίνεται και τροφοδοτείται σε ειδικά διαμορφωμένους καμίλους. Εκεί, τα ορυκτά οξειδώνονται και τήκονται μερικώς, δημιουργώντας έτσι διαχωριζόμενα στρώματα. Στο κατώτερο μέρος της καμίνου βρίσκονται τα βαρύτερα οξείδια του χαλκού και του σιδήρου (matte), ενώ το ανώτερο στρώμα περιέχει τις υπόλοιπες ενώσεις και ακαθαρσίες, που αναφέρονται ως σκωρία (slag).

Η σκωρία αποτίθεται σε σωρούς ή τοποθετείται σε ειδικά διαμορφωμένα σημεία των περιοχών εκμετάλλευσης, ενώ σπανιότερα χρησιμοποιείται σε άλλες εφαρμογές, όπως στην οδοποιία. Επίσης, κάποια από τα αέρια της καμίνου που περιέχουν διοξείδιο του θείου, συλλέγονται και παράγεται θειϊκό οξύ που χρησιμοποιείται στην υδρομεταλλουργική μέθοδο, η οποία περιγράφεται παρακάτω.

Η υδρομεταλλουργική μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται σπανιότερα, είναι οικονομικώς πιο συμφέρουσα από την πυρομεταλλουργική όταν χρησιμοποιείται για την επεξεργασία μεταλλευμάτων στα οποία ο χαλκός βρίσκεται στην μορφή οξειδίων. Η βασική αρχή της μεθόδου έγκειται στην προσβολή του ορυκτού μέσα σε αντιδραστήρα με κάποιο οξύ, συνήθως θειϊκό, το οποίο προκαλεί την διαλυτοποίηση του χαλκού από το μέταλλευμα, και στην συνέχεια την παραλαβή του, συνήθως με ηλεκτρόλυση.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την παραγωγή χαλκού είναι η πυρομεταλλουργική. Η σκωρία που παράγεται ως παραπροϊόν από την μέθοδο αυτή και θεωρείται απόβλητο, περιέχει συστατικά όπως σίδηρος, αργίλιο, πυρίτιο κ.α. Για κάθε τόνο παραγόμενου μετάλλου παράγονται περίπου 2.2 τόνοι σκωρίας [Birra Gorai et al., 2003]. Η απόθεση της σκωρίας προκαλεί συνήθως μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα και τα τελευταία χρόνια καταβάλλονται σημαντικές προσπάθειες για να βρεθούν πιθανές χρήσεις της. Κάποια από τα χαρακτηριστικά της καθιστούν πιθανή την χρησιμοποίησή της σε εφαρμογές όπως η τσιμεντοποιία, η κεραμοποιία, η παραγωγή λειαντικών κ.α. Επιπλέον αναζητούνται οικονομικές μέθοδοι για την ανάκτηση των χρήσιμων συστατικών της.

Η σκωρία που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό υλικό στην παρούσα διπλωματική εργασία έχει την ακόλουθη χημική σύσταση:

Πίνακας 3: Χημική σύσταση σκωρίας

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
Fe ολικό	36.76
SiO ₂	33.84
Fe ₃ O ₄	8.70
Al ₂ O ₃	5.52
CaO	4.39
K ₂ O	1.46
MgO	1.35

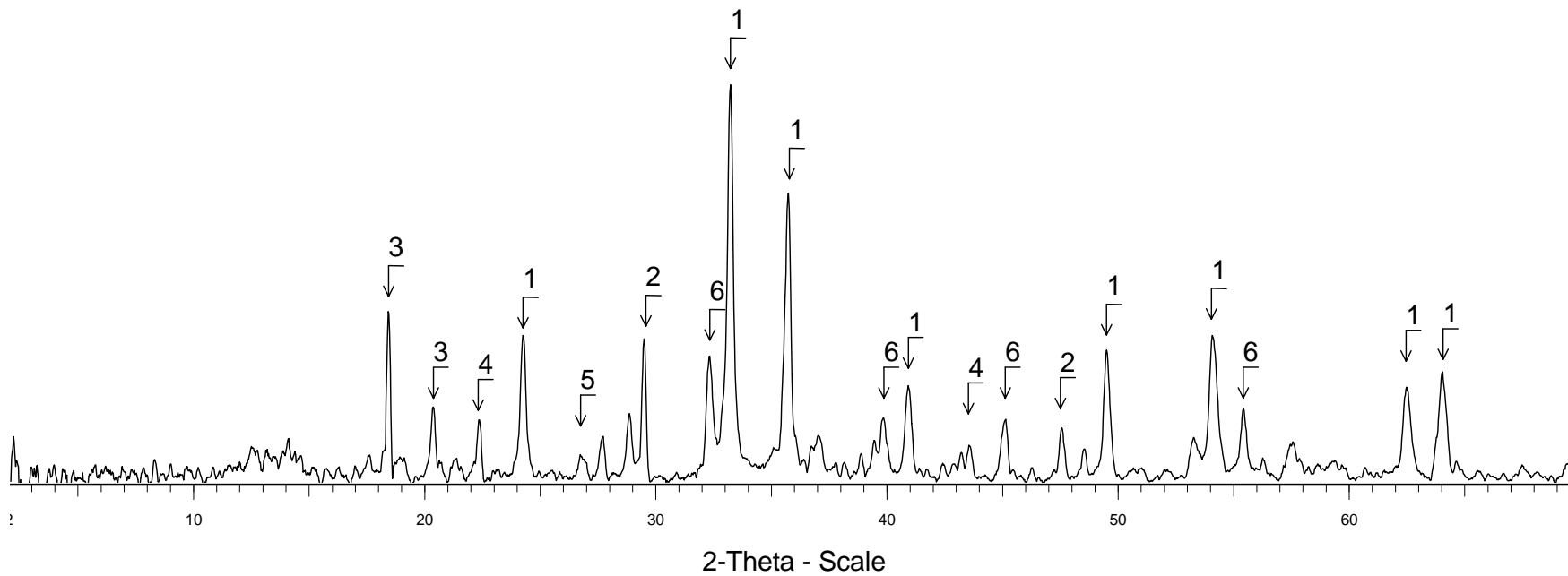
Η σκωρία περιείχε επίσης μικρότερες ποσότητες άλλων συστατικών, όπως Cu, Pb, Zn, S, Se, Mo, Te, As, σε αναλογία μικρότερη του 1%.

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής της σύστασης πραγματοποιήθηκε ανάλυση με την μέθοδο XRD. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

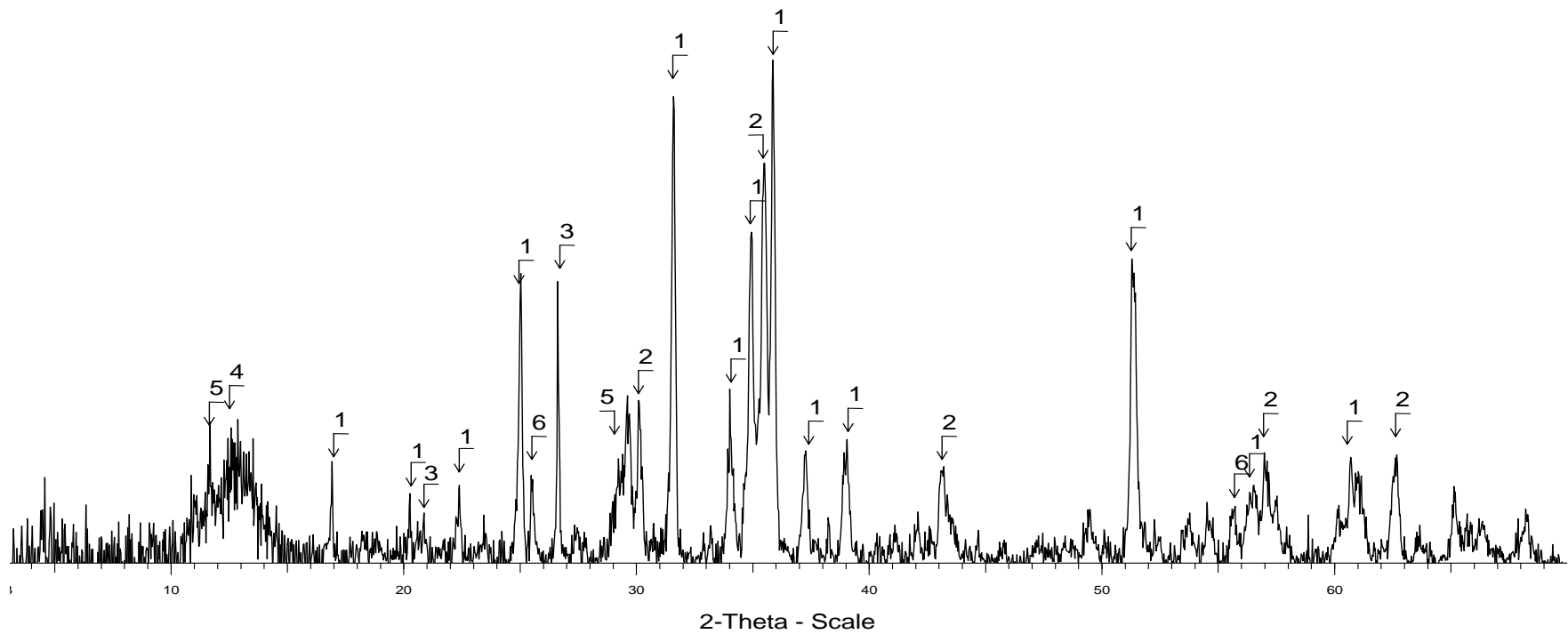
Πίνακας 4: Ορυκτολογική σύσταση σκωρίας

Ορυκτό (χημικός τύπος)	Περιεκτικότητα (%)
Φαυαλίτης [Fe ₂ SiO ₄]	49
Πυριτικό Ασβέστιο [Ca(Si ₂ O ₅)]	25
Μαγνητίτης [Fe ₃ O ₄]	10
Χαλαζίας [SiO ₂]	7
Γύψος [CaSO ₄ (H ₂ O) ₂]	3
Ανυδρίτης [CaSO ₄]	6

Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα XRD για την ερυθρά ιλύ και την σκωρία.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα XRD ερυθράς ιλύος (1: Αιματίτης (Fe_2O_3), 2: Ασβεστίτης (CaCO_3), 3: Γκαιτίτης ($\text{Al}(\text{OH})_3$), 4: Διάσπορο (AlOOH), 5: Χαλαζίας (SiO_2), 6: Κατοίτης ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$))



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα XRD σκωρίας (1: Φαυαλίτης (Fe₂SiO₄), 2: Μαγνητίτης (Fe₃O₄), 3: Χαλαζίας (SiO₂), 4: Καολινίτης (Al(Si₂O₅)(OH)₄), 5: Γύψος (CaSO₄·2H₂O), 6: Ανυδρίτης (CaSO₄))

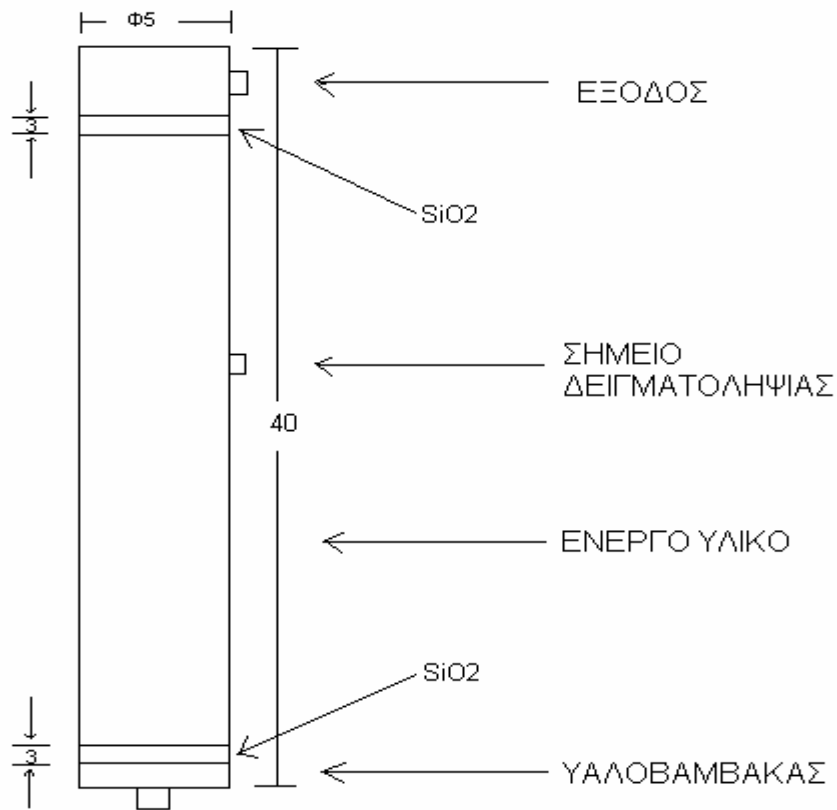
3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1. Προετοιμασία των στηλών

Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις στήλες από Plexiglas, μήκους 40 εκατοστών και εσωτερικής διαμέτρου 5 εκατοστών η καθεμία. Οι διαστάσεις αυτές είναι οι ενδεδειγμένες για τέτοιου είδους έρευνες. Η κάθε στήλη διέθετε τρεις οπές. Μία στο κατώτερο σημείο της για την είσοδο του διαλύματος-ρυπαντή, μία στο ανώτερο σημείο της για την έξοδο του και μία στο μέσο της στήλης για την πραγματοποίηση δειγματοληψίας.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το εσωτερικό της στήλης πληρώθηκε με το ενεργό υλικό που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση. Η σκωρία εισήχθη ως έχει στο εσωτερικό της στήλης, ενώ η ερυθρά ιλύς αναμείχθηκε με πυριτική άμμο (SiO_2) σε αναλογία 3 προς 7 πριν την εισαγωγή της στην στήλη. Η διαδικασία αυτή, είχε ως στόχο την διατήρηση ενός ικανοποιητικού αρχικού πορώδους, την εξασφάλιση συνεχούς ροής και την αποφυγή φαινομένων τσιμεντοποίησης στο εσωτερικό της στήλης με την πάροδο κάποιου χρόνου λόγω καταβυθίσεων.

Στο κατώτερο σημείο της κάθε στήλης, ακριβώς πάνω από το σημείο εισόδου του διαλύματος τροφοδοσίας, τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας (Σχήμα 2.3). Η τοποθέτησή του αποσκοπούσε στην αποφυγή φραξίματος της εισόδου τροφοδοσίας του διαλύματος λόγω μεταφοράς λεπτομερούς ενεργού υλικού και καταβυθιζόμενων ενώσεων. Το ενεργό υλικό με το οποίο πληρώθηκε η κάθε στήλη, οριοθετούνταν στο ανώτερο και κατώτερο σημείο του από δύο μικρά στρώματα πυριτικής άμμου πάχους 3 εκατοστών το καθένα, τα οποία διασφάλιζαν την συνεχή ροή του διαλύματος και δεν επέτρεπαν την μεταφορά σωματιδίων του ενεργού υλικού. Το στρώμα της πυριτικής άμμου και ο υαλοβάμβακας λειτουργούσαν ως φίλτρα.



Σχήμα 2.3.: Γραφική αναπαράσταση της στήλης που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η δυνατότητα απορρύπανσης νερού που περιείχε χαλκό (Cu) και μαγγάνιο (Mn). Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν διαλύματα χαλκού 100ppm και μαγγανίου 20ppm διαλύοντας σε απιονισμένο νερό την κατάλληλη ποσότητα $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις αυτές επιλέχθηκαν για να προσομοιώσουν, τις συγκεντρώσεις των δύο αυτών ρυπαντών σε πραγματικές συνθήκες, δηλαδή είτε σε εκχυλίσματα που παράγονται σε περιοχές διάθεσης αποβλήτων είτε σε ποιότητα ρυπασμένου νερού. Τα διαλύματα

τοποθετούνταν σε δοχεία χωρητικότητας 20 λίτρων το καθένα και αντικαθιστούνταν όταν έπρεπε με νέο διάλυμα, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η συνεχής ροή του διαλύματος διαμέσου της στήλης. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα δοχεία με διαλύματα, όσα δηλαδή και οι στήλες, τα οποία ανά δύο ήταν όμοια (Σχήματα 2.4, 2.5), έτσι ώστε να προκύψουν όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί:

Cu 100ppm → Σκωρία

Cu 100ppm → Ερυθρά ιλύς

Mn 20ppm → Σκωρία

Mn 20ppm → Ερυθρά ιλύς

Για την τροφοδοσία του διαλύματος στην στήλη αλλά και για την διατήρηση συνεχούς ροής χρησιμοποιήθηκαν ειδικές περισταλτικές αντλίες, οι οποίες ρυθμίστηκαν έτσι ώστε να προσφέρουν παροχή 25mL/h για το διάλυμα χαλκού (αντλία τύπου OMEGAFLEX FPU 250) και 75mL/h για το διάλυμα μαγγανίου (αντλία τύπου PROMINENT GAMMA /4). Οι παροχές αυτές αντιστοιχούν σε ταχύτητα υπόγειου νερού 0.3m την ημέρα και 0.9m την ημέρα αντίστοιχα κι επιλέχτηκαν για να προσομοιωθεί, όσο το δυνατόν, η φυσική κίνηση του υπόγειου ύδατος και προκύπτουν από τους παρακάτω υπολογισμούς:

Διάμετρος στήλης: $5\text{cm} = 0.05\text{m}$

Ακτίνα : $2.5\text{cm} = 0.025\text{m}$

Ύψος : $40\text{cm} = 0.4\text{m}$

Εμβαδόν διατομής : $E = \pi \cdot R^2 = 19.625\text{cm}^2 = 0.0019625\text{m}^2$

Όγκος κυλίνδρου : $V = E \cdot Y = 785\text{cm}^3 = 0.000785\text{m}^3 = 0.785\text{L}$

Για ταχύτητα υπογείου ύδατος 1ft/day ισχύει:

$0.3\text{m/day} / 24 = 0.0125\text{m/h}$

$0.0125\text{m/h} * 0.0019625\text{m}^2 = 0.00002453125\text{m}^3/\text{h} = 24.531250\text{mL/h}$

Για ταχύτητα υπογείου ύδατος 0.9m/day ισχύει:

$0.9\text{m/day} / 24 = 0.0375\text{m/h}$

$0.0375\text{m/h} * 0.0019625\text{m}^2 = 0.00007359375\text{m}^3/\text{h} = 73.593750\text{mL/h}$



Σχήμα 2.4: Στήλη με ενεργό υλικό ερυθρά ιλύ



Σχήμα 2.5: Στήλη με ενεργό υλικό σκωρία

3.2. Δειγματοληψία – Μετρήσεις

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το διάλυμα, με την βοήθεια της αντλίας, διερχόταν την στήλη με το ενεργό υλικό με φορά από κάτω προς τα πάνω, μέχρι την έξοδο του από το ανώτατο σημείο της και την αποθήκευσή του σε δοχεία όμοια με αυτά που περιείχαν το αρχικό διάλυμα.

Για τον προσδιορισμό του βαθμού απορρύπανσης του διαλύματος από το εκάστοτε ενεργό υλικό, συγκρίνονταν οι συγκεντρώσεις του αρχικού και του τελικού διαλύματος, σε τακτά χρονικά διαστήματα (ανά 3-4 ημέρες), ενώ πραγματοποιούνταν δειγματοληψία και από το μέσον της στήλης. Όσον αφορά στην δειγματοληψία από το μέσον της στήλης, χρησιμοποιούνταν σύριγγες χωρητικότητας 3mL, οι οποίες εισέρχονταν προσεκτικά από την οπή, έτσι ώστε να μην διαταραχτεί το ενεργό υλικό της στήλης. Στην συνέχεια, ακολουθούσε διήθηση του δείγματος, με χρήση φίλτρων Macherey-Nagel MN 615, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ενεργού υλικού. Η διαδικασία της διήθησης πραγματοποιούνταν επίσης και για τα δείγματα από την έξοδο της στήλης. Μετά την διήθηση, τα δείγματα τοποθετούνταν σε πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 100mL και μετρούνταν οι συγκεντρώσεις καθώς και κάποιες ιδιότητές τους. Αρχικά μετρούνταν το pH και το ηλεκτρικό δυναμικό (Eh), με την χρήση του οργάνου HANNA pH 211 pH/Ehmeter και στην συνέχεια η αγωγιμότητα του κάθε δείγματος με το όργανο HANNA EC 215 Conductivity meter.

Μετά τις πρώτες αυτές μετρήσεις, στο κάθε δείγμα προσθέτονταν μία έως δύο σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος (37% κ.ό.), για την αποφυγή καταβύθισης ιόντων, και στην συνέχεια τα δείγματα φυλάσσονταν σε θερμοκρασία 4°C. Σε τακτά χρονικά διαστήματα, μετρούνταν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στα διαλύματα με την μέθοδο της φλογοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης. Τα στοιχεία αυτά είναι ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn), ο σίδηρος (Fe), το αργίλιο (Al) και το νικέλιο (Ni). Επίσης μετρούνταν, με την χρήση της μεθόδου οπτικής φασματοφωτομετρίας, η συγκέντρωση σε θειϊκά ιόντα. Όταν η ποιότητα του τελικού διαλύματος ήταν ίδια με

την αρχική, σήμαινε ότι η ικανότητα απορρόπησης του ενεργού υλικού είχε εξαντληθεί.

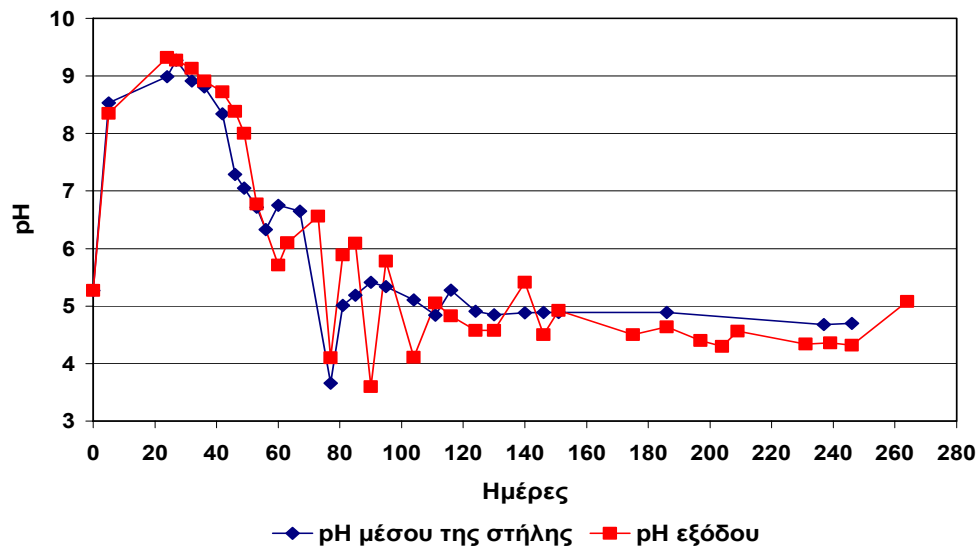
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, για τον έλεγχο της απορρύπανσης του διαλύματος, πραγματοποιούνταν δειγματοληψία από το μέσον και την έξοδο της κάθε στήλης σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στην συνέχεια και με την χρήση των μεθόδων και οργάνων που αναφέρθηκαν, μετρούνταν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Cu, Mn, Fe, Al, SO₄, όπως επίσης το pH, το Eh και η αγωγιμότητα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στην συνέχεια.

4.1. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας

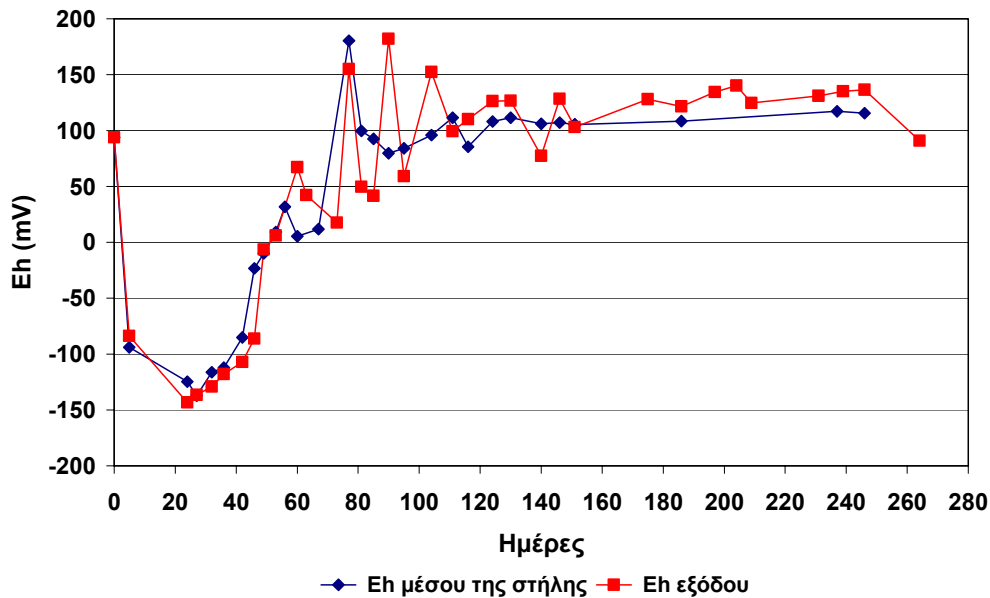
4.1.1. Απορρύπανση διαλύματος χαλκού

Η πρώτη στήλη περιείχε σκωρία Σερβίας σε αναλογία 100%. Για την πλήρωσή της χρησιμοποιήθηκε ποσότητα 1165g. Χρησιμοποιήθηκε αρχικό διάλυμα Cu 100 ppm με pH 5.27, Eh +93.80 mV και αγωγιμότητα 314 μS/cm. Η παροχή του διαλύματος, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, καθορίστηκε στα 25mL την ώρα (1ft/μέρα) κι έμεινε σταθερή για 264 μέρες (στην στήλη τροφοδοτήθηκαν 158 L διαλύματος Cu 100ppm). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στα ακόλουθα σχήματα.



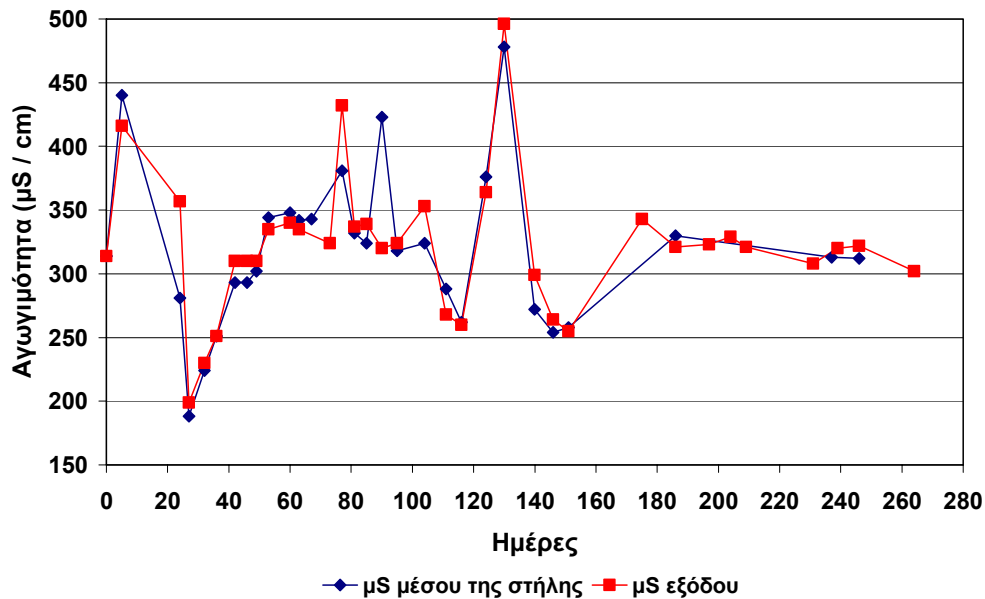
Σχήμα 4.1: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

Από το σχήμα 4.1, παρατηρείται ότι το pH, ενώ ξεκινάει από αρχική τιμή 5.27, αυξάνεται στην αρχή και μέχρι την 30ή μέρα διεξαγωγής του πειράματος και παραμένει σε περιοχές άνω του 7 μέχρι την 40ή μέρα. Στο διάστημα αυτό και σύμφωνα με το σχήμα 4.2 που ακολουθεί, στο διάλυμα επικρατούσαν αναγωγικές συνθήκες. Μετά την 30ή μέρα το pH αρχίζει να πέφτει, για να φτάσει την 80ή μέρα περίπου στην χαμηλότερη τιμή του, γύρω στο 3.5. Από εκεί και μετά ανεβαίνει λίγο, φτάνει σε μια τιμή περίπου 5 και παραμένει σχεδόν σταθερό σε μια τιμή μεταξύ 4 και 5 για όλες τις υπόλοιπες μέρες.



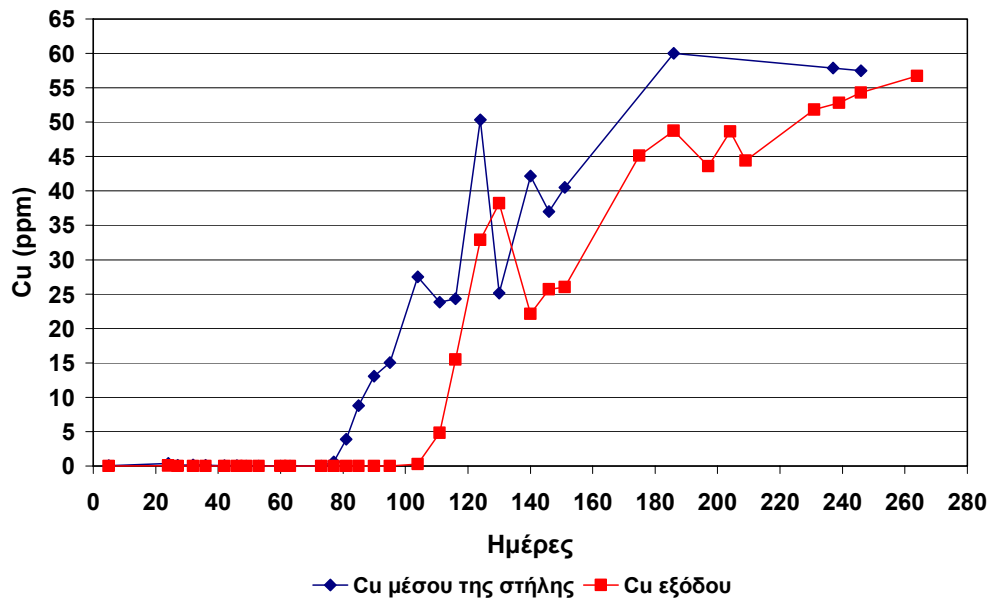
Σχήμα 4.2: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

Από το σχήμα 4.2, παρατηρείται ότι το Eh, ξεκινάει από μια αρχική τιμή περίπου 100mV και μειώνεται απότομα για τις πρώτες 30 μέρες, μέχρι να αρχίσει να αυξάνεται πάλι, ενώ παίρνει αρνητικές τιμές μέχρι την 50ή μέρα περίπου. Στην συνέχεια, φτάνει σε μια ανώτατη τιμή γύρω στα 180 mV την 80ή μέρα για την έξοδο και την 90ή για το μέσο της στήλης, μετά την οποία μειώνεται ξανά για να μείνει σταθερό σε όλη την υπόλοιπη διάρκεια του πειράματος, σε τιμές περίπου 120mV.



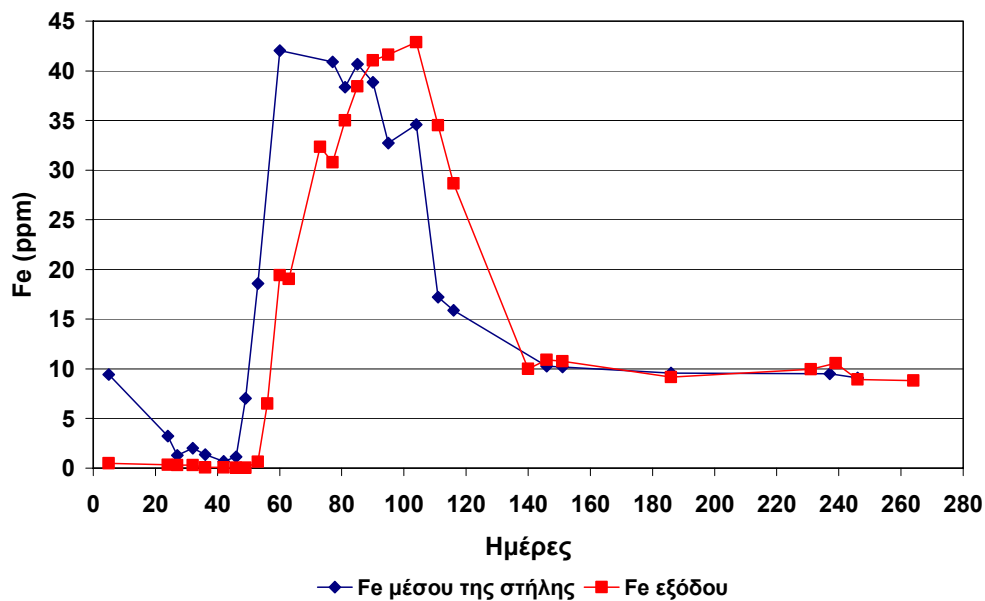
Σχήμα 4.3: Διακύμανση αγωγιμότητας ($\mu\text{S}/\text{cm}$) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

Η αγωγιμότητα του διαλύματος παρέμεινε σχετικά σταθερή κατά την διάρκεια του πειράματος σε τιμές που κυμαίνονταν μεταξύ 300 και 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ εμφανίζοντας δύο απότομες μεταβολές την 30ή και την 130ή μέρα περίπου, που πιθανώς σχετίζονται με την μεταβολή των συγκεντρώσεων Fe και Cu στο διάλυμα, όπως προκύπτει από τα ακόλουθα σχήματα.



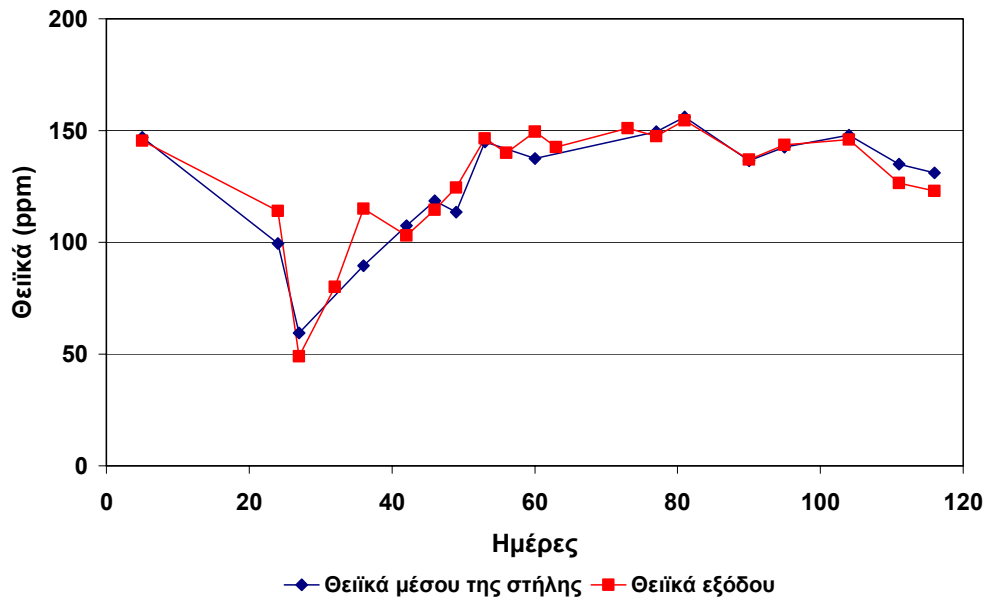
Σχήμα 4.4: Διακύμανση συγκέντρωσης Cu (ppm) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

Η συγκέντρωση Cu στο μέσο της στήλης και στην έξοδο ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης (≤ 1 ppm) έως την 80ή και την 100ή μέρα αντίστοιχα. Μέχρι το σημείο αυτό η απορρύπανση του διαλύματος ήταν πλήρης. Από το σημείο αυτό και μετά η συγκέντρωση του Cu στα δείγματα αυξανόταν συνεχώς για να φτάσει τα 60 ppm περίπου στο τέλος του πειράματος.



Σχήμα 4.5: Διακύμανση συγκέντρωσης Fe (ppm) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

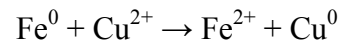
Η αρχικά χαμηλή συγκέντρωση Fe στο διάλυμα οφείλεται στις υψηλές τιμές pH τις πρώτες μέρες διεξαγωγής του πειράματος, που καθιστούσαν δύσκολη την παραγωγή του Fe. Είναι γνωστό ότι η συγκέντρωση Fe στο διάλυμα μειώνεται σε τιμές pH μεγαλύτερες του 4. Από την 55η μέρα και μετά η πτώση του pH σε όξινα επίπεδα αύξησε την διαλυτοποίηση του Fe από την σκωρία.



Σχήμα 4.6: Διακύμανση συγκέντρωσης θειϊκών (ppm) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

Η συγκέντρωση των θειϊκών στο διάλυμα κυμάνθηκε μεταξύ 100 και 150 ppm και οφείλεται στην συγκέντρωσή τους στο αρχικό διάλυμα. Όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα, ο φραγμός σκωρίας δεν έχει ικανότητα απορρύπανσης θειϊκών ιόντων από διαλύματα.

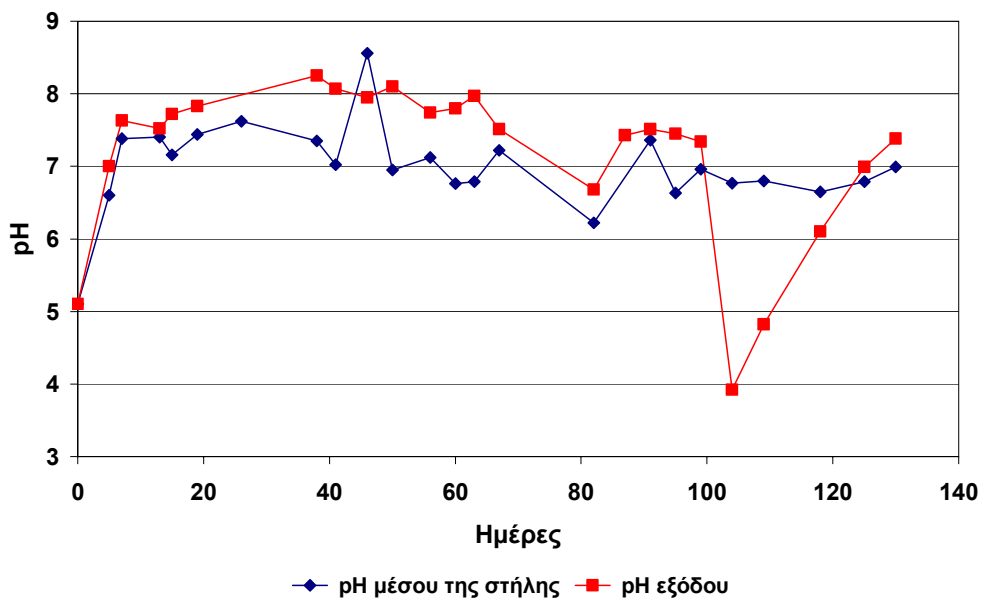
Από την πειραματική αυτή σειρά προκύπτει ικανοποιητική απορρύπανση διαλυμάτων που περιέχουν 100 ppm Cu σε διαπερατούς ενεργούς φραγμούς σκωρίας. Η ικανότητα απορρύπανσης του συστήματος είναι μέγιστη για τις πρώτες 100 μέρες. Η απομάκρυνση του Cu οφείλεται πιθανότατα στον σχηματισμό $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ενώ σημαντική θεωρείται και η απομάκρυνση μέσω της αντίδρασης



όπως προκύπτει από την μελέτη του σχήματος 4.5. Ο ρυθμός απορρύπανσης υπολογίστηκε πως είναι 0.038mg Cu/g σκωρίας/μέρα για το σύνολο των ημερών που διήρκησε το πείραμα.

4.1.2. Απορρύπανση διαλύματος μαγγανίου

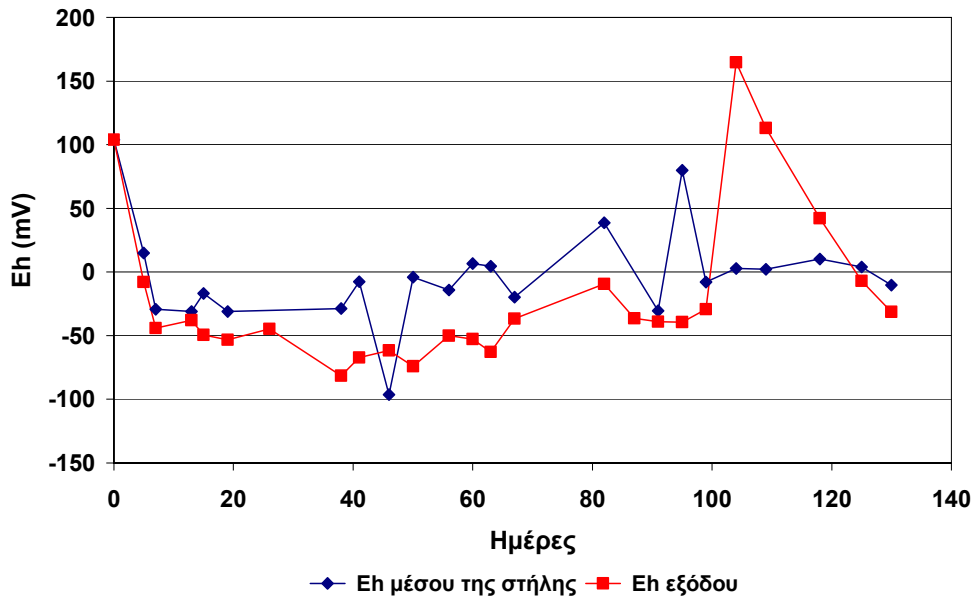
Η δεύτερη στήλη που περιείχε σκωρία Σερβίας τροφοδοτήθηκε με αρχικό διάλυμα Mn 20ppm. Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά της στήλης, ισχύει ότι και προηγουμένως, ενώ το διάλυμα Mn 20ppm είχε αρχικά pH 5.10, Eh 103.80 mV και αγωγιμότητα 38.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Η παροχή του διαλύματος ήταν 75 mL την ώρα (0.9 m/μέρα) σταθερή για 130 μέρες (στην στήλη τροφοδοτήθηκαν 230 L διαλύματος Mn 20 ppm). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην συνέχεια.



Σχήμα 4.7: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

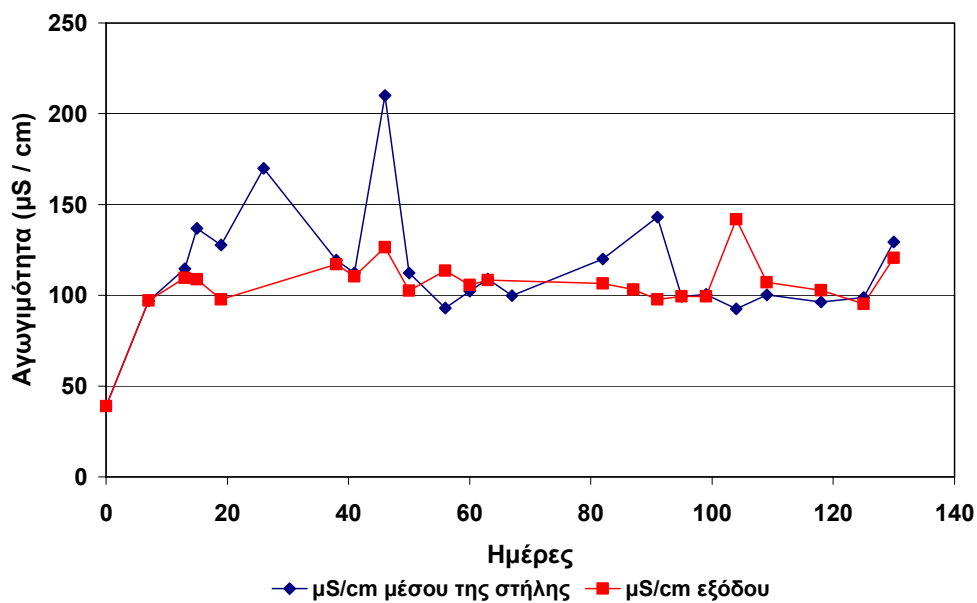
Το αρχικό pH του διαλύματος Mn ήταν 5.1 και τις πρώτες μέρες διεξαγωγής του πειράματος ανήλθε σε τιμές άνω του 7, όπως παρατηρείται και από το παραπάνω σχήμα. Στην συνέχεια κυμάνθηκε σε τιμές πλησίον του 7 μέχρι το τέλος των

πειραμάτων. Η παροδική πτώση του pH μετά τις 100 μέρες πιθανόν να οφείλεται σε διαλυτοποίηση κάποιων παλαιών προϊόντων οξείδωσης.



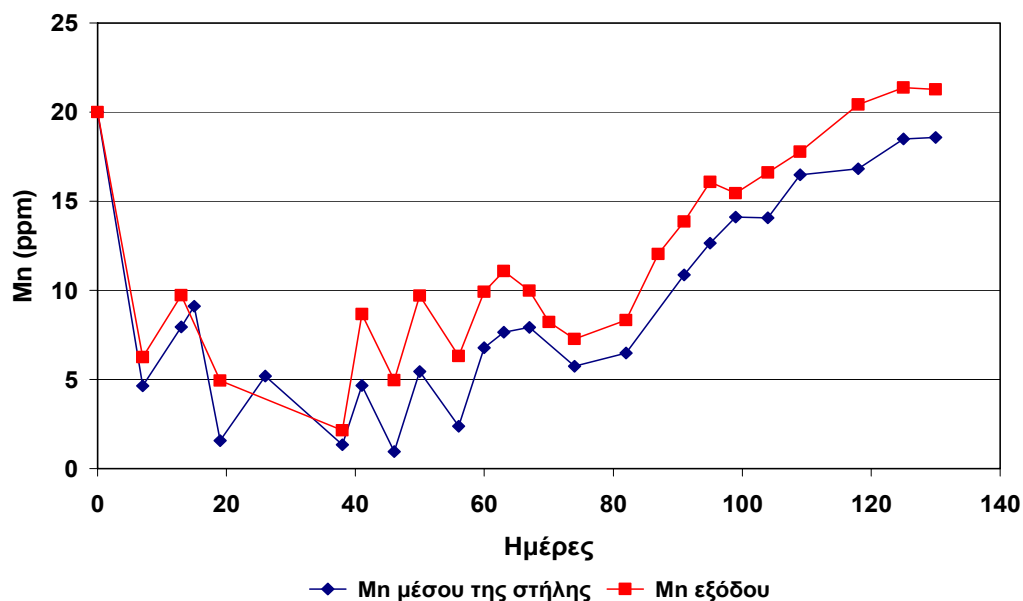
Σχήμα 4.8: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος εμφάνισε πτώση από την αρχική τιμή των 103.8mV στα -50mV περίπου. Γενικά, οι τιμές του Eh ήταν αρνητικές ή λίγο πάνω από το μηδέν σε όλη την διάρκεια του πειράματος, γεγονός που αποδεικνύει ότι στο διάλυμα δεν επικρατούσαν οξειδωτικές συνθήκες.



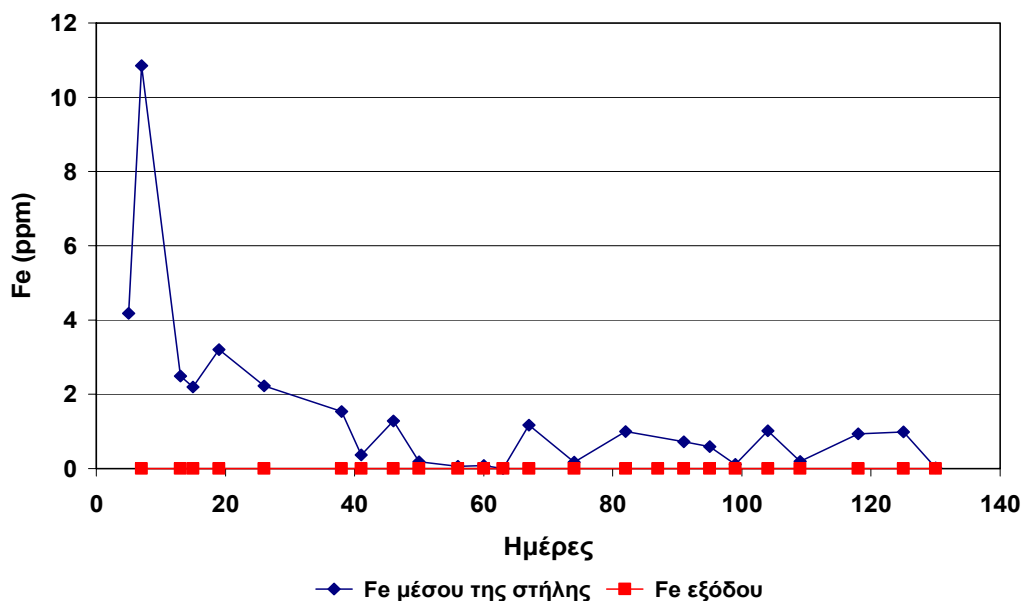
Σχήμα 4.9: Διακύμανση αγωγιμότητας ($\mu\text{S}/\text{cm}$) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

Οι τιμές της αγωγιμότητας παρουσίασαν μικρή διακύμανση στην διάρκεια του πειράματος και παρέμειναν σταθερές στα 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ περίπου. Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές pH και δυναμικού.



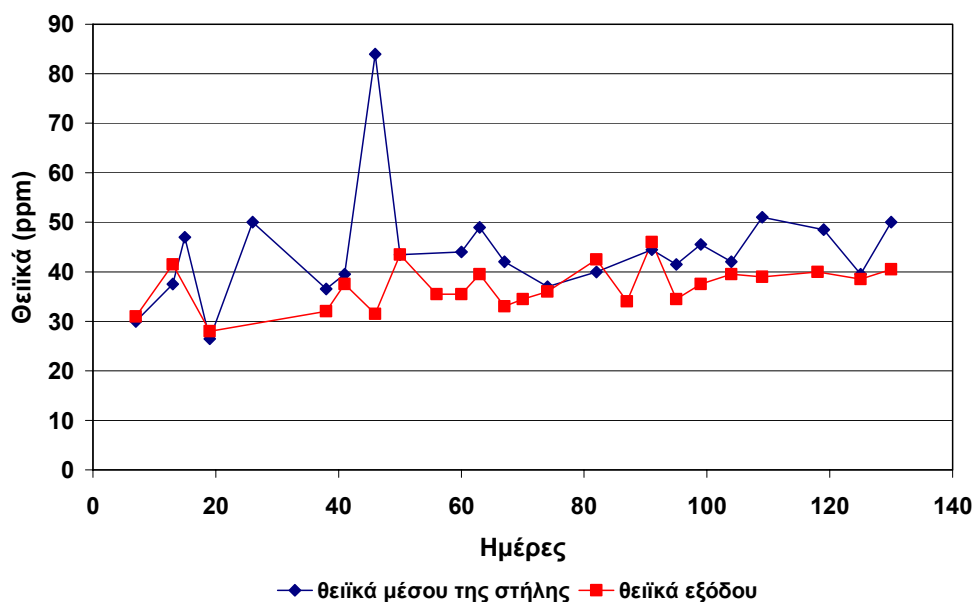
Σχήμα 4.10: Διακύμανση συγκέντρωσης Mn (ppm) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

Η απορρύπανση του αρχικού διαλύματος από Mn δεν κρίνεται ικανοποιητική. Αυτό οφείλεται σε γενικές γραμμές στην υψηλή κινητικότητα του μετάλλου σε μεγάλο εύρος τιμών pH και στην δυσκολία διαλυτοποίησης της σκωρίας ώστε να μεταφερθούν στο διάλυμα ιόντα τα οποία θα μπορούσαν να αντιδράσουν με το Mn και να το απομακρύνουν από το διάλυμα.



Σχήμα 4.11: Διακύμανση συγκέντρωσης Fe (ppm) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι η συγκέντρωση σε Fe τόσο στο μέσον όσο και στην απορροή της στήλης είναι μηδαμινή. Οι αρχικές σχετικά υψηλές τιμές για το μέσον της στήλης πιθανόν οφείλονται σε διαλυτοποίηση παλαιών προϊόντων οξείδωσης της σκωρίας. Παρατηρείται ότι η συμπεριφορά του Fe είναι εντελώς διαφορετική στο παρόν σύστημα από αυτήν που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.5. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα διακύμανσης του pH και του δυναμικού (σχήματα 4.1 και 4.7, 4.2 και 4.8 αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα της προηγούμενης σειράς προκύπτει ότι κατά την διέλευση διαλύματος Cu επικρατούσαν στο σύστημα ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες.



Σχήμα 4.12: Διακύμανση συγκέντρωσης θειϊκών (ppm) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός σκωρίας με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

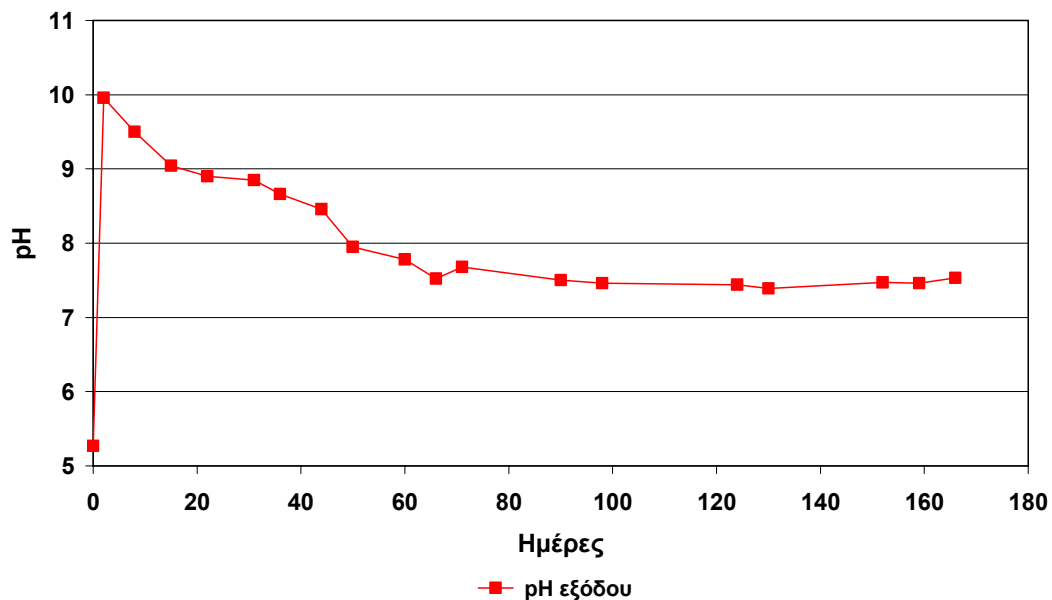
Όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα και αυτής της σειράς, ο φραγμός σκωρίας δεν έχει ικανότητα απορρύπανσης θειϊκών ιόντων από διαλύματα.

Από την πειραματική αυτή σειρά προκύπτει, σε αντίθεση με την προηγούμενη, μη ικανοποιητική απορρύπανση διαλυμάτων 20 ppm Mn σε διαπερατούς ενεργούς φραγμούς σκωρίας. Οι λόγοι αναφέρονται στην επεξήγηση του σχήματος 4.10. Η μερική απομάκρυνση του Mn από την σκωρία οφείλεται πιθανότατα στον σχηματισμό $Mn(OH)_2$. Ο ρυθμός απορρύπανσης υπολογίστηκε ότι είναι 0.021 mg Mn/gr σκωρίας/μέρα για όλη την διάρκεια του πειράματος.

4.2. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος

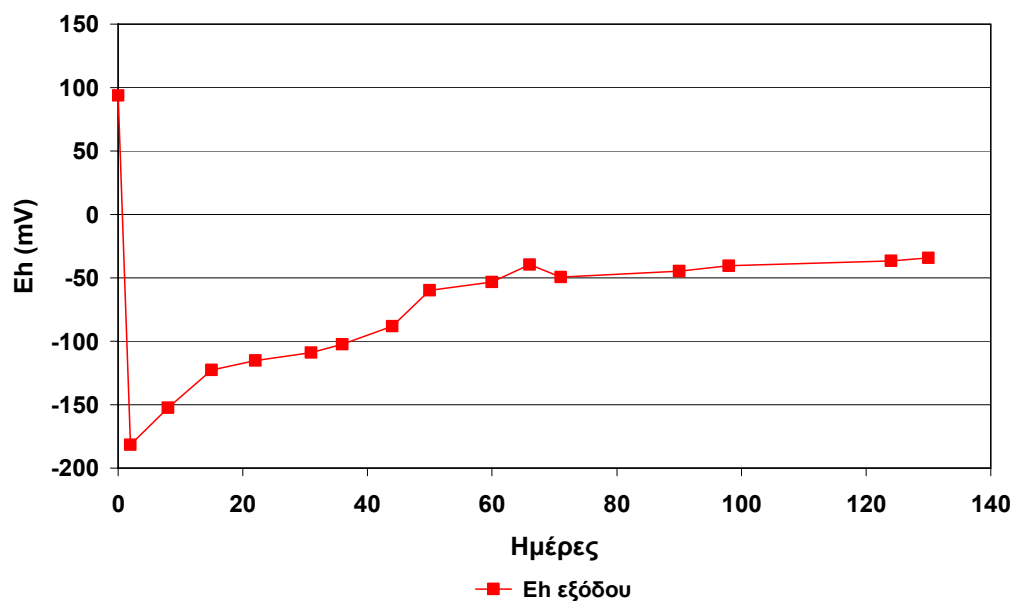
4.2.1. Απορρύπανση διαλύματος χαλκού

Το δεύτερο ενεργό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στις στήλες ήταν η ερυθρά ίλυς. Στην πρώτη από τις δύο στήλες ερυθράς ιλύος το διάλυμα με το οποίο τροφοδοτήθηκε ήταν διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm. Η στήλη περιείχε ερυθρά ιλύ αναμειγμένη με SiO₂ σε αναλογία 3 προς 7 (30%). Η ποσότητα της ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 306.6g. Η παροχή του διαλύματος ήταν σταθερή 25 mL την ώρα (0.3 m/ μέρα) και το πείραμα διήρκεσε 166 μέρες (97 L διαλύματος Cu 100 ppm τροφοδοτήθηκαν στην στήλη). Σημειώνεται εδώ ότι στις στήλες αυτές δεν πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από το μέσον της στήλης εξαιτίας προβλημάτων που προκλήθηκαν στην χρήση σύριγγας λόγω της κοκκομετρίας του υλικού (πολύ λεπτόκοκκο, έφραζε την βελόνα της σύριγγας). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στα ακόλουθα σχήματα.



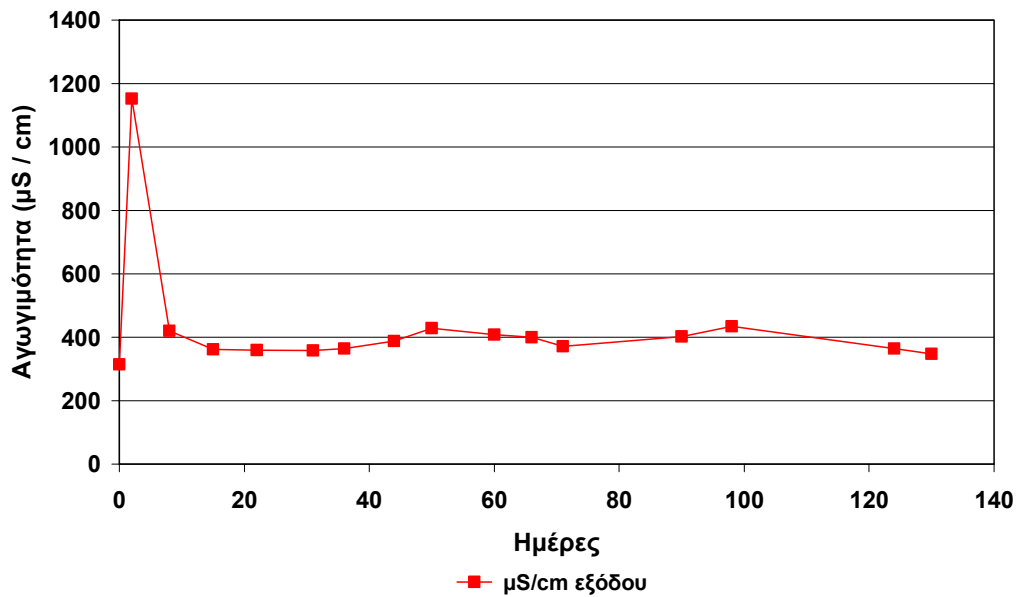
Σχήμα 4.13: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

Από το σχήμα 4.13, φαίνεται ότι το pH του διαλύματος που διέρχεται από την στήλη, γίνεται αμέσως αλκαλικό, σε αντίθεση με το ερχικό που έχει pH 5.5. Στην συνέχεια μειώνεται σταδιακά αλλά παραμένει στην αλκαλική περιοχή καθ'όλη την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ερυθρά ιλύς παράγει αλκαλικότητα, λόγω της διαλυτοποίησης CaO, η εξάντληση του οποίου προκαλεί μείωση του pH.



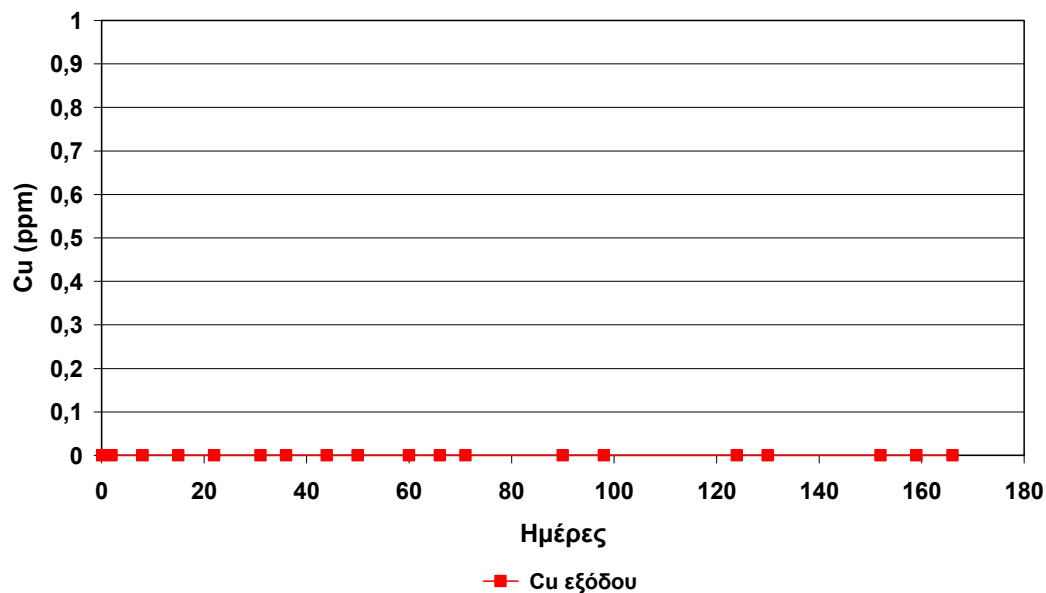
Σχήμα 4.14: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

Στο παραπάνω σχήμα, παρατηρείται, ότι στην αρχή του πειράματος, το Eh πέφτει απότομα και παίρνει την μικρότερη τιμή του 170 mV, ενώ και στην συνέχεια και παρά την μικρή ανοδική τάση, συνεχίζει να έχει αρνητικές τιμές. Σε συνδυασμό με το σχήμα 4.13, προκύπτει ότι στο διάλυμα που διέρχεται την στήλη της ερυθράς ιλύος επικρατούν αναγωγικές συνθήκες.



Σχήμα 4.15: Διακύμανση αγωγιμότητας (μS/cm) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

Η αγωγιμότητα του διαλύματος παρέμεινε σχεδόν σταθερή σε μια τιμή περίπου 400 μS/cm σε όλη την διάρκεια του πειράματος. Σε σύγκριση με την πρώτη σειρά πειραμάτων παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα στο παρόν σύστημα παίρνει μεγαλύτερες τιμές και παρουσιάζει μικρότερες διακυμάνσεις.



Σχήμα 4.16: Διακύμανση συγκέντρωσης Cu συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος με διάλυμα Cu αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm

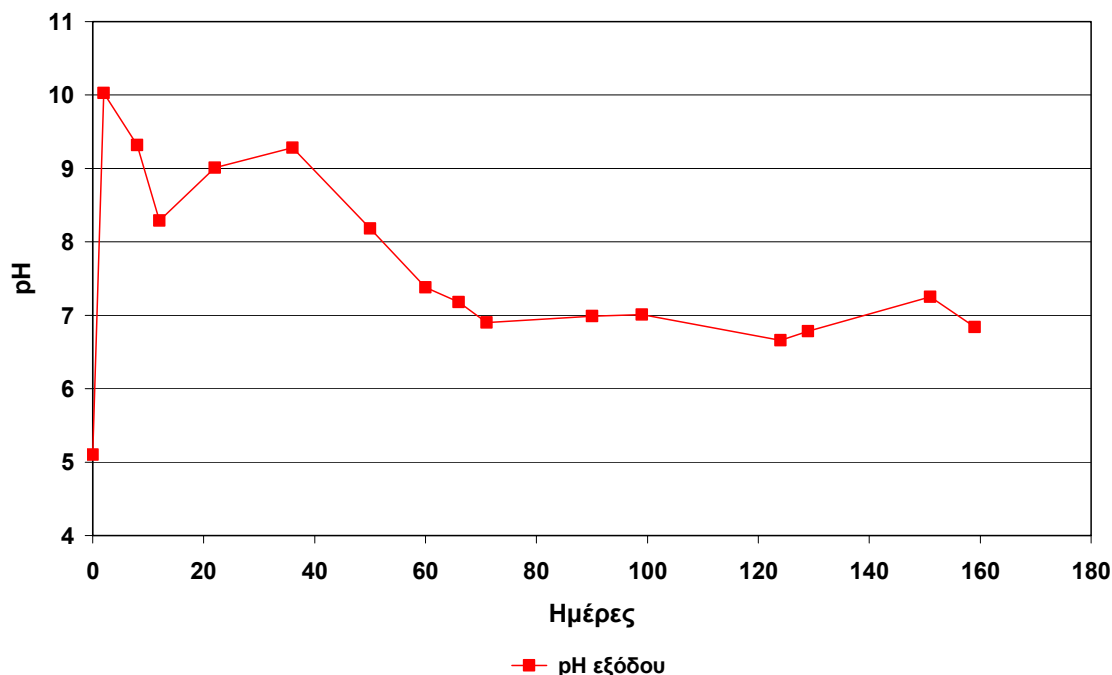
Από το σχήμα 4.16, προκύπτει, ότι η απορρύπανση του αρχικού διαλύματος Cu 100ppm, ήταν πλήρης καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος, αφού η συγκέντρωση σε Cu ήταν κάτω από τα ανιχνεύσιμα όρια του οργάνου. Οι τιμές για τις συγκεντρώσεις Fe και SO₄ στα δείγματα ήταν επίσης κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Όπως προκύπτει από την συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, η απορρύπανση του αρχικού διαλύματος ήταν πλήρης μέχρι και την 166ή μέρα. Ο λόγος της διακοπής λειτουργίας της στήλης στο σημείο αυτό, δεν ήταν η εξάντληση του ενεργού υλικού της στήλης, όπως συνέβη με την σκωρία, αλλά φαινόμενα φραξίματος που καθιστούσαν αδύνατη την διέλευση του διαλύματος διαμέσου της στήλης.

Η πολύ καλή απορρύπανση του αρχικού διαλύματος από Cu, οφείλεται στον σχηματισμό ενώσεων όπως Cu(OH)₂ και CuCO₃. Ο βαθμός απορρύπανσης υπολογίστηκε ότι είναι 0.19mg Cu/gr ερυθράς ιλύος/μέρα για το σύνολο του πειράματος.

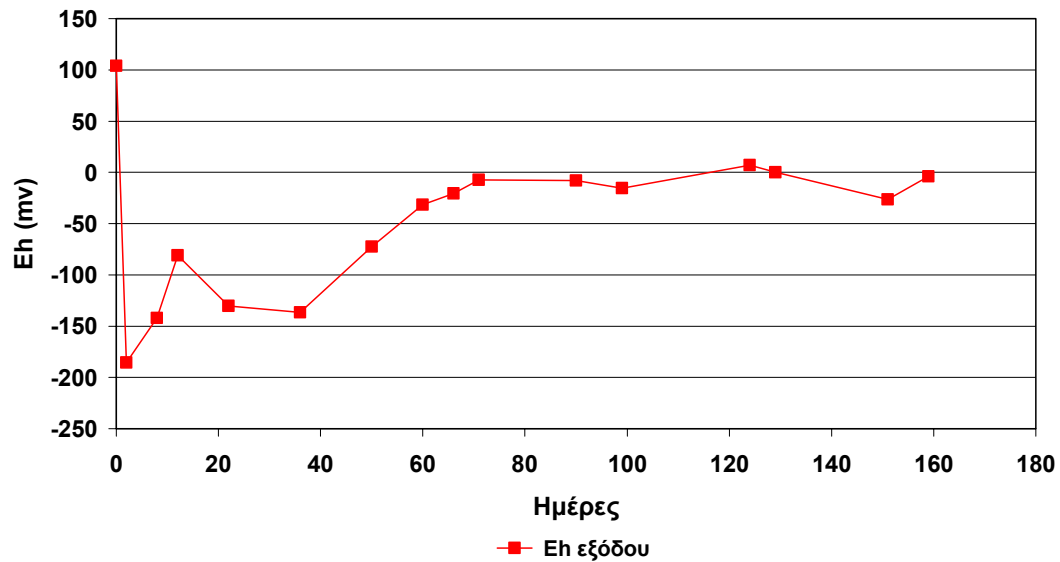
4.2.2. Απορρύπανση διαλύματος μαγγανίου

Η τελευταία σειρά πειραμάτων περιελάμβανε τροφοδοσία διαλύματος Mn συγκέντρωσης 20 ppm. Η ποσότητα της ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 298.8 g. Η στήλη παρέμεινε σε λειτουργία για 159 μέρες (στην στήλη τροφοδοτήθηκαν 192L διαλύματος μαγγανίου 20 ppm). Τα επόμενα σχήματα παρουσιάζουν τα αποτελέσματα που προέκυψαν.



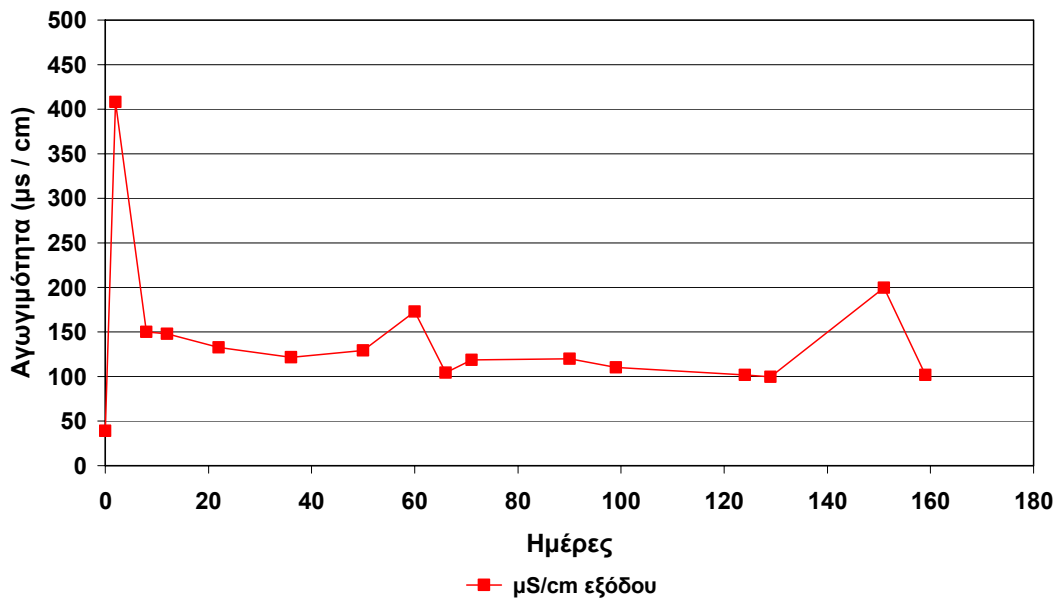
Σχήμα 4.17: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

Από το παραπάνω σχήμα, προκύπτει, ότι όπως και στην στήλη που τροφοδοτήθηκε με Cu, η ερυθρά ιλύς παράγει αλκαλικότητα λόγω διαλυτοποίησης του CaO που περιέχει. Το pH αρχικά αυξάνεται για να φτάσει την ανώτατη τιμή του στο, όπως και στο σχήμα 4.13, ενώ στην συνέχεια και όσο το CaO της ερυθράς ιλύος εξαντλείται, το pH του διαλύματος μειώνεται, προσεγγίζοντας την ουδέτερη περιοχή μετά την 60ή μέρα, όπως και στο σχήμα 4.7.



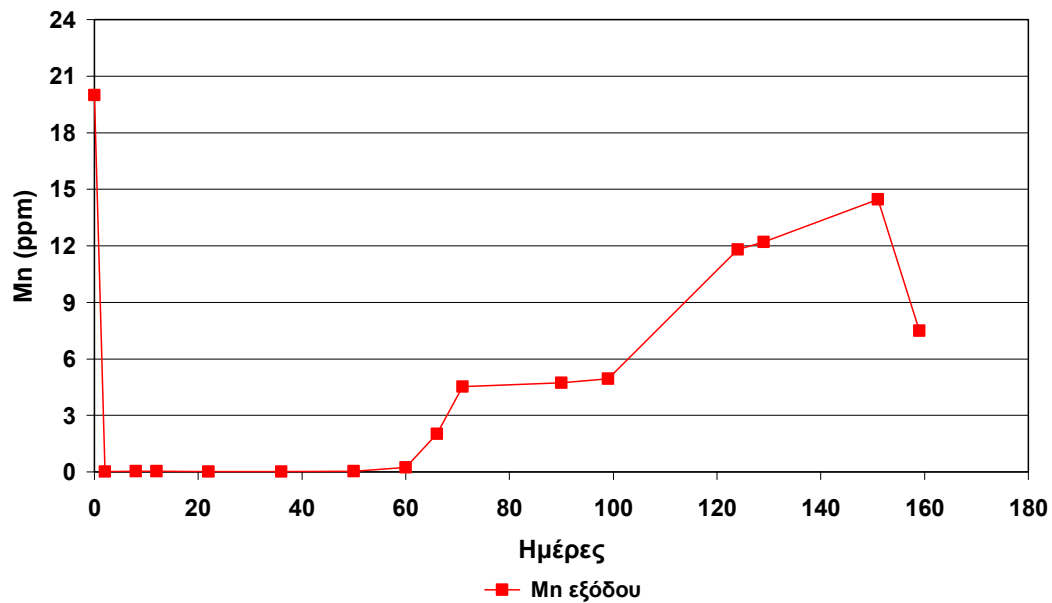
Σχήμα 4.18: Διακύμανση Eh συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

Στο διάγραμμα της διακύμανσης του Eh συναρτήσει του χρόνου, παρατηρείται ότι, στο διάλυμα που διέρχεται την στήλη επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, όπως και στην στήλη που χρησιμοποιήθηκε ερυθρά ιλύ για την απορρύπανση διαλύματος Cu (σχήμα 4.14). Το Eh μειώνεται στην αρχή και παίρνει την χαμηλότερη τιμή του (-200mV), ενώ στην συνέχεια αυξάνεται σταδιακά και προσεγγίζει το 0 από την 75η μέρα και μετά, όπως και στο σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.19: Διακύμανση αγωγιμότητας ($\mu\text{S}/\text{cm}$) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

Η αγωγιμότητα του διαλύματος κυμάνθηκε σε ένα εύρος από 100 έως 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ σε όλη την διάρκεια του πειράματος. Το σχήμα 4.19 παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το σχήμα 4.9, τόσο στις τιμές όσο και στο εύρος, ενώ στην σειρά αυτή η αγωγιμότητα κυμάνθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα από αυτά που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.15.



Σχήμα 4.20: Διακύμανση συγκέντρωσης Mn (ppm) συναρτήσει του χρόνου. Διαπερατός ενεργός φραγμός ερυθράς ιλύος με διάλυμα Mn αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm

Στο διάγραμμα 4.20, παρατηρείται ότι αρχικά, η συγκέντρωση του Mn στα δείγματα από την έξοδο της στήλης είναι κατώτερη του ορίου ανίχνευσης του οργάνου και άρα η απορρόπηση από Mn είναι πλήρης. Αυτό συμβαίνει μέχρι την 60ή μέρα διεξαγωγής του πειράματος, σημείο στο οποίο η συγκέντρωση του Mn παύει να είναι μηδενική και αυξάνεται σταδιακά, για να φτάσει σε μια τιμή περίπου 5 ppm και να παραμείνει εκεί μέχρι την 100ή μέρα, όπου αρχίζει να αυξάνεται πάλι μέχρι την ανώτατη τιμή των 14 ppm την 150ή μέρα διεξαγωγής του πειράματος. Σε σύγκριση με το σχήμα 4.10 προκύπτει ότι η ερυθρά ιλύς παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα για την απορρόπηση διαλυμάτων Mn. Όπως και για την προηγούμενη στήλη, οι τιμές για τις συγκεντρώσεις Fe και SO₄ στα δείγματα ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης (1ppm).

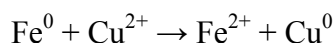
Συγκρίνοντας την σειρά πειραμάτων αυτή με την αντίστοιχη της σκωρίας ως προς την απορρόπηση διαλύματος Mn, παρατηρείται ότι η ερυθρά ιλύς παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα, αν και η απορρόπηση του διαλύματος Mn δεν είναι πλήρης σε όλη την διάρκεια του πειράματος, όπως συνέβη με το διάλυμα του Cu. Το γεγονός αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο ότι η ερυθρά ιλύς παράγει περισσότερη αλκαλικότητα λόγω της μεγαλύτερης διαλυτοποίησης CaO. Ο βαθμός απορρόπησης υπολογίστηκε σε 0.057mg Mn/gr ερυθράς ιλύος/μέρα για όλη την διάρκεια του πειράματος.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που περιλάμβαναν συνεχείς δοκιμές σε στήλες, απέδειξαν την ικανότητα απορρύπανσης των διαπερατών ενεργών υλικών που χρησιμοποιούν ως ενεργά υλικά σκωρία και ερυθρά ιλύ για διαλύματα που περιέχουν Cu και Mn σε συγκεντρώσεις 100 ppm και 20 ppm αντίστοιχα. Ο κύριος μηχανισμός απορρύπανσης εκτιμάται ότι ήταν η καταβύθιση των ρυπαντών ως υδροξείδια ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ και $\text{Mn}(\text{OH})_2$).

Η ερυθρά ιλύς παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα στην απορρύπανση των διαλυμάτων λόγω της μεγαλύτερης αλκαλικότητας που παράγει, κάτι που εξηγείται από την ευκολότερη διαλυτοποίηση του CaO . Ο ενεργός φραγμός της ερυθράς ιλύος όμως, παρουσίασε προβλήματα φραξίματος, λόγω κυρίως της μικρότερης κοκκομετρίας αλλά και της φύσης του υλικού.

Στον φραγμό της σκωρίας, πιθανότατα υφίσταται και ένας δεύτερος μηχανισμός απορρύπανσης, η καταβύθιση χαλκού μέσω της αντίδρασης



που λαμβάνει χώρα στο διάλυμα. Ο σίδηρος που περιέχει η σκωρία οξειδώνεται, με αποτέλεσμα την καταβύθιση του χαλκού. Αυτό αποδεικνύεται και από την συσχέτιση των σχημάτων 4.4 και 4.5. Στην ερυθρά ιλύ δεν συμβαίνει κάτι παρόμοιο.

Παρά το γεγονός αυτό όμως η ερυθρά ιλύ παρουσίασε μεγαλύτερη ικανότητα απορρύπανσης των διαλυμάτων, όπως φαίνεται και από την σύγκριση του ρυθμού απορρύπανσης που υπολογίστηκε στο τέλος των πειραμάτων και είναι σημαντικά μεγαλύτερος στην περίπτωση των φραγμών της ερυθράς ιλύος σε σχέση με αυτόν της σκωρίας για το ίδιο υλικό.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας προτείνεται όπως στο μέλλον διερευνηθούν:

- Διαπερατοί ενεργοί φραγμοί με άλλα υλικά, όπως ιπτάμενη τέφρα, στοιχειακό σίδηρο (Fe^0) και ασβεστόλιθο
- Η ικανότητα απορρύπανσης διαλυμάτων που περιέχουν άλλα επικίνδυνα ιόντα (As, Cr, Co, Ni, Pb κλπ)
- Η απορρύπανση διαλυμάτων υψηλότερων συγκεντρώσεων και ροών, σε μεγαλύτερες εργαστηριακές στήλες, ώστε να προκύψει μεγαλύτερη ποσότητα ιζήματος η οποία θα μπορεί να μελετηθεί με τεχνικές XRD, μικροσκοπίας κλπ
- Η απορρύπανση διαλυμάτων που περιέχουν περισσότερα του ενός ιόντα
- Ο χρόνος ζωής των διαπερατών ενεργών φραγμών
- Η μοντελοποίηση των διεργασιών που συμβάλλουν στην απομάκρυνση των ιόντων

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

1. Κομνίτσας, Κ., 2005. Απορρύπανση εκχυλισμάτων – υπογείων υδάτων με χρήση διαπερατών ενεργών φραγμών, Πρακτικά 5^{ου} Εθνικού Συνεδρίου Διαχείρισης Υδατικών Πόρων, 6-9 Απριλίου 2005, Ξάνθη, σελ. 87-94.

Ξενόγλωσση

1. Bailey S., Olin T., Bricka M., Adrian D., 1999. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33 (11), 2469-2479
2. Bartzas G., Komnitsas K., Paspaliaris I., 2006. Laboratory evaluation of Fe⁰ barriers to treat acidic leachates. *Minerals Engineering* 19(5), 505-514
3. Bipra Gorai, R.K. Jana, Premchand, 2003. Characteristics and utilization of copper slag - a review. *Resources, Conservation and Recycling* 39(4), 299-313
4. Blowes D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G.,McRae, C.W.T., Bennet, T.A., Puls, R.W., 2000. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *Journal Of Contaminant Hydrology* 45, 123-137
5. Gavaskar, A.R., 1999. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials* 68, 41-71
6. Guerin T.F., Stuart Horner, Terry McGovern and Brent Davey, 2002. An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. *Water Research* 36(1), 15-24
7. Gupta N., 1999, Hydrogeologic modeling for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*. 68, 285-297
8. Jarvis A.P., Moustafa M., Orme P.H.A., Younger P.L, 2006. Effective remediation of grossly polluted acidic, and metal-rich, spoil heap drainage using a novel, low-cost,

- permeable reactive barrier in Northumberland. *Environmental Pollution*, 143(2), 261-268
9. Kamolpornwijit W., Liang L., West O. R., Moline G.R., Sullivan A.B., 2003. Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: column study. *Journal of Contaminant Hydrology* 66(3-4), 161-178
 10. Komnitsas K., Bartzas G., Paspaliaris I, 2003. Clean up of acidic leachates using fly ash barriers: Laboratory column studies. *Global Nest: the Int. J.* 6(1), 81-89
 11. Komnitsas K., Bartzas G., Paspaliaris I., 2004. Efficiency of limestone and red mud barriers: Laboratory column studies. *Minerals Engineering* 17(2), 183-194
 12. Lee T, Park J.W., Lee J.H., 2004. Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water. *Chemosphere* 56, 571-581
 13. Liang L., Moline G.R., Kamolpornwijit W., 2005. West O.R.. Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: A field investigation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78(4), 291-312
 14. McCarthy D.C., Elton R.O., 1985. New approach to in situ treatment of contaminated groundwaters. *Environ. Prog.* 4(3), 168-170
 15. Morrison, S.J., Donald, R.M., Brian, P.D., 2002. Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 56, 99-116
 16. Pierce E.M., Icenhower J.P., Serne R.J., Catalano J.G., 2005. Experimental determination of $UO_2(cr)$ dissolution kinetics: Effects of solution saturation state and pH. *Journal of Nuclear Materials* 345(2-3), 206-218
 17. Rabideau A.J., Khandelwal A., 2000. Enhancement of soil-bentonite barrier performance with the addition of natural humus. *Journal of Contaminant Hydrology* 45(3-4), 267-282
 18. Snape I., Morris C. E., Cole C. M., 2001. The use of permeable reactive barriers to control contaminant dispersal during site remediation in Antarctica. *Cold Regions Science and Technology* 32(2-3), 157-174

19. Snars K., Glikes R., Hughes J., 2003. Effect of soil amendment with bauxite Bayer process residue (red mud) on the availability of phosphorus in very sandy soils. *Australian Journal of Soil Research* 41(6), 1229-1241
20. Steven R.D., Stephanie F.H., Lloyd M., 1999. Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials* B67, 285-297
21. Woinarsky A.Z., Snape I., Stevens G.W., Stark S.C., 2003. The effects of cold temperature on copper iron exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica. *Cold Regions Science and Technology* 37, 159-168
22. Xenidis A., Harokopou A.D., Mylona E., Brofas G., 2005. Modifying Alumina Red Mud to Support a Revegetation Cover. *JOM* 57(2), 42-46(5)