



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Σύγκριση απόδοσης κυκλοδεξτρίνων και μη-ιονικών τασιενεργών στην ηλεκτροκινητική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) από ρυπασμένα ιζήματα.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΣΜΠΟΝΙΑΣ ΑΝΔΡΕΑΣ

ΧΑΝΙΑ, 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

«Σύγκριση απόδοσης κυκλοδεξτρινών και μη-ιονικών τασιενεργών στην ηλεκτροκινητική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) από ρυπασμένα ιζήματα»

Η ρύπανση εδαφών με βαρέα μέταλλα οφείλεται κυρίως σε εγκαταλελειμμένα απόβλητα ορυχείων, βιομηχανικά απόβλητα, υπολείμματα χρησιμοποιημένων μπαταριών, στραγγίσματα χωματερών, διαρροές από ατυχήματα και στρατιωτικές δραστηριότητες. Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, όπως εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους, φυσικοχημική ακινητοποίηση και εκχύλιση του εδάφους. Η ηλεκτροκινητική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων έχει αποδειχτεί μία πολλή αποτελεσματική τεχνολογία στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Σε αυτή τη μέθοδο, ηλεκτρόδια εγκαθίστανται κατακόρυφα στο ρυπασμένο έδαφος και συνεχές ρεύμα χαμηλής τάσης εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια. Η πειραματική διαδικασία ήταν η εξής: αρχικά τοποθετήθηκε δείγμα ρυπασμένου ιζήματος σε οριζόντιο ηλεκτροστατικό κελί μήκους 10cm, έπειτα τοποθετήθηκαν εκατέρωθεν δύο κάθετα ηλεκτρόδια στα οποία εφαρμόστηκε χαμηλή τάση (10-20V). Στην άνοδο τοποθετήθηκαν διαλύματα κυκλοδεξτρινών και μη ιονικών τασιενεργών και στην κάθοδο απιονισμένο νερό. Μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της χρήσης των διαλυμάτων στην αύξηση της ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης του χρωμίου, του νικελίου, του χαλκού του ψευδαργύρου, του αρσενικού, του μόλυβδου και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα είναι τα παρακάτω: HPCD, citric acid, Tween 80, Nonidet P40 και Poloxamer 407. Για κάθε πείραμα ξεχωριστά μετρήθηκαν το pH, το Redox και η ηλεκτρική αγωγιμότητα εντός του εδάφους σε διαφορετικές αποστάσεις από την άνοδο. Τέλος, προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και των PAHs και υπολογίστηκε η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

ABSTRACT

“Efficiency evaluation and comparison of cyclodextrins and non-ionic surfactants in the enhanced electroremediation of sediments from heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)”

Soil pollution with heavy metals is due to abandoned mining waste, industrial waste, battery rags, landfill leachate, accidents and leaks of military activities. Many methods have been developed for the rehabilitation of contaminated territories, including extraction of the soil, physical and chemical immobilization and excavation of contaminated soil. The electrokinetic method has been proved a very efficient technology to restore contaminated soil from heavy metals. In this method, electrodes are installed vertically in the contaminated soil and low dc current applied to the electrodes. The experimental process was as follows: at first a sample of polluted sediment was placed into an electrostatic cell (length 10cm) and after that, two electrodes were placed in each side and low voltage (10-20V) was applied. In anode, cyclodextrins and non-ionic surfactants solutions were placed, whereas in cathode deionized water was placed. The effectiveness of using these solutions was investigated in electrokinetic removal of chromium, nickel, copper, zinc, lead, arsenic and PAHs. The reagents used as electrolyte solutions were the followings: HPCD, citric acid, Tween 80, Nonidet P40 and Poloxamer 407. For each experiment pH, Redox and electric conductivity of the sediment were measured in different distances from anode. Finally, concentrations of heavy metals and PAHs specified and energy consumption was calculated.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Γιδάρako, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντάς μου την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τον υποψήφιο Διδάκτωρ του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Γιάννη Χαχλαδάκη, για την πολύτιμη στήριξη και καθοδήγηση και τη γενναιόδωρη βοήθεια του στην έρευνα που απαιτήθηκε για τη συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς επίσης και για την υπομονή που επέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Επίσης, ευχαριστώ το προσωπικό του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων για την εξαιρετική συνεργασία όλο αυτό το διάστημα.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και τον κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, που με τίμησαν με την παρουσία τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους και τους συμφοιτητές για τη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης καθώς και στην οικογένειά μου για την ηθική, ψυχολογική και οικονομική τους στήριξη, χωρίς τη δική τους συνεισφορά θα ήταν αδύνατη η φοίτησή μου στο πανεπιστήμιο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Εισαγωγή.....	1
-------------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΥΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

2.1 Εισαγωγή.....	2
2.2 Χρώμιο (Cr)	2
2.2.1 Εισαγωγή.....	2
2.2.2 Ρύπανση εδαφών με Χρώμιο.....	3
2.3 Νικέλιο (Ni)	3
2.3.1 Εισαγωγή.....	3
2.3.2 Ρύπανση εδαφών με Νικέλιο.....	3
2.4 Χαλκός (Cu)	4
2.4.1 Εισαγωγή.....	4
2.4.2 Ρύπανση εδαφών με Χαλκό.....	4
2.5 Ψευδάργυρος (Zn)	4
2.5.1 Εισαγωγή.....	4
2.5.2 Ρύπανση εδαφών με Ψευδάργυρο.....	5
2.6 Αρσενικό (As)	5
2.6.1 Εισαγωγή.....	5
2.6.2 Ρύπανση εδαφών με Αρσενικό.....	6
2.7 Μόλυβδος (Pb)	6
2.7.1 Εισαγωγή.....	6
2.7.2 Ρύπανση εδαφών με Μόλυβδο.....	7
2.8 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH's)	7
2.8.1 Εισαγωγή.....	7

2.8.2 Ρύπανση του εδάφους με Πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.....	8
---	---

2.8.3 Μοριακή δομή των PAH's.....	8
-----------------------------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ-ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

3.1 Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών.....	9
3.1.1 Εισαγωγή.....	9
3.1.2 Απομόνωση (isolation)	9
3.1.3 Ακίνητοποίηση (Immobilization)	9
3.1.4 Μείωση της τοξικότητας και/ ή της κινητικότητας (Toxicity and/or Mobility Reduction)	10
3.1.5 Διαχωρισμός (Physical Separation)	10
3.1.6 Εκχύλιση (extraction)	11
3.2 Ηλεκτροκινητική τεχνολογία.....	11
3.2.1 Εισαγωγή.....	11
3.2.2 Είδη ρύπων που απομακρύνονται με εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας.....	12
3.2.3 Διεργασίες μεταφοράς κατά την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης.....	13
3.2.3.1 Διάχυση.....	13
3.2.3.2 Ηλεκτρομετανάστευση.....	13
3.2.3.3 Ηλεκτροώσμωση.....	14
3.2.3.4 Ηλεκτροφόρηση.....	15
3.2.3.5 Άλλοι μηχανισμοί.....	15
3.3 Απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων.....	18
3.3.1 Σύσταση εδάφους.....	19
3.3.2 Αγωγιμότητα.....	20

3.3.3.Θερμοκρασία.....	20
3.3.4 Υγρασία.....	21
3.3.5 Οργανική ύλη στο έδαφος.....	21
3.3.6 Βαθμός κορεσμού.....	21
3.3.7 Ηλεκτρόδια.....	22
3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.....	22
3.5 Κόστος.....	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Εισαγωγή.....	25
4.1.1 Προετοιμασία εδάφους.....	25
4.1.2 Δειγματοληψία.....	25
4.1.3 Εδαφικές αναλύσεις.....	27
4.1.4 Ρύπανση εδάφους.....	27
4.2 Διεξαγωγή πειραμάτων.....	28
4.2.1 Εισαγωγή.....	28
4.2.2 Αντιδραστήρια.....	29
4.2.2.1 Κιτρικό οξύ.....	29
4.2.2.2 HPCD.....	29
4.2.2.3 Tween 80.....	30
4.2.2.4 Poloxamer 407.....	31
4.2.2.5 Nonidet P40.....	31
4.3 Πειραματική Διάταξη.....	31
4.4 Πειραματική διαδικασία.....	32
4.5 Μετρήσεις.....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Αποτελέσματα πειραμάτων ηλεκτροκινητικής.....	35
5.2 Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ηλεκτροσμωτικής ροής, έντασης ρεύματος και κατανάλωσης ενέργειας.....	36
5.2.1 1 ^η Σειρά πειραμάτων-απλή μέθοδος.....	36
5.2.1.1 Ένταση ρεύματος.....	37
5.2.1.2 Ηλεκτροσμωτική ροή (EOF)	38
5.2.1.3 pH.....	39
5.2.1.4 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)	40
5.2.1.5 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	41
5.2.1.6 Κατανάλωση ενέργειας.....	42
5.2.1.7 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων.....	43
5.2.1.8 Απομάκρυνση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.....	48
5.2.2 2 ^η Σειρά πειραμάτων-συνδυασμένη μέθοδος.....	52
5.2.2.1 Ένταση ρεύματος.....	53
5.2.2.2 Ηλεκτροσμωτική ροή (EOF)	54
5.2.2.3 pH.....	55
5.2.2.4 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)	56
5.2.2.5 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	57
5.2.2.6 Κατανάλωση ενέργειας.....	57
5.2.2.7 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων.....	58
5.2.2.8 Απομάκρυνση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.....	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	67
--	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	68
------------------------------	-----------

7.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	70
--	-----------

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

I.ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

II.ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΡΥΠΩΝ

III. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ pH, Redox, Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

IV. ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1 Δομή και μοριακός τύπος των Πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.....	8
---	----------

Πίνακας 4.1 Αρχικές τιμές δείγματος εδάφους E7.....	8
--	----------

Πίνακας 4.2 Αρχικές τιμές δείγματος εδάφους E8.....	26
--	-----------

Πίνακας 4.3 Αρχικές συγκεντρώσεις ρύπων δείγματος εδάφους E7.....	27
--	-----------

Πίνακας 4.4 Αρχικές συγκεντρώσεις ρύπων δείγματος εδάφους E8.....	28
--	-----------

Πίνακας 4.5 Παράμετροι 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	33
--	-----------

Πίνακας 4.6 Παράμετροι 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	33
--	-----------

Πίνακας 5.1 Ενεργειακή κατανάλωση 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	42
---	-----------

Πίνακας 5.2 Ποσοστιαία απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	43
---	-----------

Πίνακας 5.3 Ποσοστιαία απομάκρυνση PAHs 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	48
---	-----------

Πίνακας 5.4 Ενεργειακή κατανάλωση 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	57
---	-----------

Πίνακας 5.5 Ποσοστιαία απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	58
---	-----------

Πίνακας 5.6 Ποσοστιαία απομάκρυνση PAHs 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	62
---	-----------

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 5.1 Μετρήσεις έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	37
---	-----------

Διάγραμμα 5.2 Μετρήσεις ηλεκτροωσμωτικής ροής 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων	38
Διάγραμμα 5.3 Μετρήσεις pH 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	39
Διάγραμμα 5.4 Μετρήσεις Redox 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	40
Διάγραμμα 5.5 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	41
Διάγραμμα 5.6 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων πρότυπου πειράματος.....	44
Διάγραμμα 5.7 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 1 ^{ου} πειράματος.....	44
Διάγραμμα 5.8 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 2 ^{ου} πειράματος.....	45
Διάγραμμα 5.9 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 3 ^{ου} πειράματος.....	45
Διάγραμμα 5.10 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 4 ^{ου} πειράματος.....	46
Διάγραμμα 5.11 Συνολική απεικόνιση απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	46
Διάγραμμα 5.12 Απομάκρυνση PAHs 1 ^{ου} πειράματος.....	49
Διάγραμμα 5.13 Απομάκρυνση PAHs 2 ^{ου} πειράματος.....	49
Διάγραμμα 5.14 Απομάκρυνση PAHs 3 ^{ου} πειράματος.....	50
Διάγραμμα 5.15 Απομάκρυνση PAH's 4 ^{ου} πειράματος.....	50
Διάγραμμα 5.16 Συνολική απεικόνιση απομάκρυνσης PAHs 1 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	51
Διάγραμμα 5.17 Μετρήσεις έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	53
Διάγραμμα 5.18 Μετρήσεις ηλεκτροωσμωτικής ροής 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	54
Διάγραμμα 5.19 Μετρήσεις pH 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	55
Διάγραμμα 5.20 Μετρήσεις Redox 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	56
Διάγραμμα 5.21 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	57
Διάγραμμα 5.22 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 5 ^{ου} πειράματος.....	58
Διάγραμμα 5.23 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 6 ^{ου} πειράματος.....	59
Διάγραμμα 5.24 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 7 ^{ου} πειράματος.....	59

Διάγραμμα 5.25 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 8 ^{ου} πειράματος.....	60
Διάγραμμα 5.26 Συνολική απεικόνιση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	60
Διάγραμμα 5.27 Απομάκρυνση PAHs 5 ^{ου} πειράματος.....	62
Διάγραμμα 5.28 Απομάκρυνση PAHs 6 ^{ου} πειράματος.....	63
Διάγραμμα 5.29 Απομάκρυνση PAHs 7 ^{ου} πειράματος.....	63
Διάγραμμα 5.30 Απομάκρυνση PAHs 8 ^{ου} πειράματος.....	64
Διάγραμμα 5.31 Συνολική απεικόνιση απομάκρυνσης PAHs 2 ^{ης} σειράς πειραμάτων.....	64

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.1 Απεικόνιση ηλεκτρονικής αποκατάστασης ρυπασμένου εδάφους.....	12
Εικόνα 3.2 Οι διεργασίες της ηλεκτροώσμωσης και ηλεκτρομετανάστευσης.....	15
Εικόνα 4.1 Μοριακή Δομή κιτρικού οξέος.....	29
Εικόνα 4.2 Μοριακή Δομή HPCD.....	30
Εικόνα 4.3 Μοριακή Δομή Tween 80.....	30
Εικόνα 4.4 Μοριακή Δομή Poloxamer 407.....	31
Εικόνα 4.5 Μοριακή Δομή Nonidet P40.....	31
Εικόνα 4.6 Διάταξη πειράματος ηλεκτροκινητικής.....	32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση των εδαφών, των ιζημάτων και των υπογείων νερών από βαρέα μέταλλα και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα ρυπασμένα εδάφη και τα υπόγεια νερά είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για τους κατοίκους των περιοχών αυτών, καθώς έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία τους. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα αποβαίνουν τοξικά ή θανάσιμα σε χαμηλές (όπως το αρσενικό) ή υψηλές συγκεντρώσεις. Λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής τους στο περιβάλλον, καθώς είναι μη διασπάσιμα και έχοντας την τάση να βιοσυσσωρεύονται, τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σοβαρή απειλή για τη δημόσια υγεία. Η αποκατάσταση του εδάφους κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική σε περιοχές όπου παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων ρύπων. Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται είναι η ηλεκτροκινητική απομάκρυνση. Ωστόσο η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων και των PAHs στο υπέδαφος και η αποτελεσματική αποκατάσταση του εδάφους εξαρτάται από πολλές φυσικοχημικές παραμέτρους που δρουν στη ρυπασμένη περιοχή. Αυτές οι παράμετροι συμπεριλαμβάνουν την υδρογεωλογία της περιοχής, τη διαλυτότητα και κατανομή των χημικών ειδών των μετάλλων στο υπέδαφος, καθώς και τις διαδικασίες εξασθένισης της ρύπανσης και ακινητοποίησης των μετάλλων στα εδάφη και στα ιζήματα.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται μελέτη της απόδοσης απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων με την μέθοδο της ηλεκτροκινητικής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΥΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

2.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος 'βαρέα μέταλλα', αν και δε καθορίζεται εύκολα, αναγνωρίζεται και χρησιμοποιείται ευρέως. Υιοθετείται συνήθως ως όνομα ομάδας για τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή που συνδέονται με τη ρύπανση και την τοξικότητα, αλλά περιλαμβάνει και μερικά στοιχεία που, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς διαβίωσης (Alloway, 1990). Ο όρος 'βαρέα μέταλλα' αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου, όπως ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το βανάδιο, το κάδμιο, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο και άλλα (Οικονομόπουλος et al., 2005). Στη συνέχεια της διατριβής υιοθετείται ο όρος 'τοξικά μέταλλα' αναφερόμενος στα βαρέα μέταλλα που εξετάζονται.

Με τον όρο ρύπανση εννοείται η εισαγωγή από τον άνθρωπο στο περιβάλλον ουσιών ή ενεργειών που μπορεί να προκαλέσουν κινδύνους στην ανθρώπινη υγεία, ζημιά στους πόρους διαβίωσης και τα οικολογικά συστήματα, ζημιά στις δομές ή την παρέμβαση με τις νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος (Alloway, 1990).

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν οδηγήσει στη ρύπανση εδαφών που καλύπτουν αρκετές περιοχές. Οι επιβλαβείς παράγοντες απειλούν την υγεία των κατοίκων στην περιοχή και τον ανεφοδιασμό με υπόγειο νερό (Stegmann et al., 2001).

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβάλλοντος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, κάθε χρόνο δαπανούνται τεράστια χρηματικά ποσά για την εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 60 και 110 δις € (Commission of the European Communities, 2002).

2.2 ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

2.2.1 Εισαγωγή

Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 24. Είναι αργυρόλευκο γυαλιστερό και σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Το χρώμιο που προκύπτει φυσιολογικά αποτελείται από 3 σταθερά ισότοπα: το ^{52}Cr , το ^{53}Cr και το ^{54}Cr με το πρώτο από τα τρία να υπερισχύει σε ποσοστό ύπαρξης από τα άλλα

δύο (83,789%). Δεκαεννιά ισότοπα του χρωμίου έχουν βρεθεί με πιο σταθερά από αυτά τα ^{50}Cr (διάρκεια ημιζωής: παραπάνω από $1,8 \cdot 10^{17}$ χρόνια) και ^{51}Cr (διάρκεια ημιζωής: 27,7 μέρες). Χρησιμοποιείται ευρέως σε οδοντοτεχνικά κράματα, στον επιχρωμιωμένο και ανοξειδωτο χάλυβα καθώς και στην επιχρωμίωση μετάλλων που επιθυμείται η προστασία τους από τη διάβρωση(WebElements.com).

2.2.2 Ρύπανση με Χρώμιο

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του. Ως συνέπεια της ευρείας βιομηχανικής χρήσης του χρωμίου, το στοιχείο αυτό έχει εξελιχθεί σε σοβαρό ρύπο των φυσικών οικοσυστημάτων, καθώς το χρώμιο διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα (WebElements.com).

2.3 ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni)

2.3.1 Εισαγωγή

Το νικέλιο είναι ένα μεταβατικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58.69.Υπάρχουν επτά γνωστά ισότοπα, με το συνηθέστερο να είναι το ^{63}Ni . Η κυριότερη χρήση του νικελίου είναι στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Χρησιμοποιείται επίσης στο γαλβανισμό μετάλλων, κράματα, μπαταρίες Ni-Cd, ηλεκτρονικά συστατικά και πετρελαϊκά προϊόντα.

2.3.2 Ρύπανση με Νικέλιο

Η κυριότερη πηγή εκπομπής νικελίου στην ατμόσφαιρα είναι η καύση πετρελαϊκών παραγώγων. Το πετρέλαιο περιέχει περισσότερο νικέλιο από το κάρβουνο, και αυτό αποδεικνύεται από τις συγκεντρώσεις νικελίου στο έδαφος και στο γρασίδι σε σχέση με την απόσταση από τους κύριους οδικούς άξονες. Επίσης, η καύση ορυκτών και τα ορυχεία νικελίου είναι από τις σημαντικότερες πηγές εκπομπής νικελίου. (Giannis et al, 2010, WebElements.com)

2.4 ΧΑΛΚΟΣ (Cu)

2.4.1 Εισαγωγή

Ο χαλκός έχει κοκκινωπό χρώμα και είναι ιδιαίτερα καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Έχει ατομικό αριθμό 29, ατομικό βάρος 65.546 g/mol και πυκνότητα 8.96 g/cm³. Ο μεταλλικός χαλκός και μείγματα του χαλκού χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο για περισσότερο από 5000 χρόνια. Ίσως είναι το δεύτερο σημαντικότερο μέταλλο μετά τον σίδηρο, όσο αφορά την χρησιμότητά του στους ανθρώπους. Λόγω του συνδυασμού των διαφόρων ιδιοτήτων του (ανθεκτικότητα, ελαστικότητα, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα), χρησιμοποιείται σε ποικιλία παραγωγικών δραστηριοτήτων, όπως η κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων και γενικότερα ηλεκτρικού εξοπλισμού (65% της παραγωγής χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό), επιμεταλλώσεις, παραγωγή κραμάτων (μπρούντζος) και χημικών καταλυτών, αντιδιαβρωτικών χρωμάτων, χαλκούχων σκευών και μυκητοκτόνων. Ο χαλκός επίσης χρησιμοποιείται στις κατασκευές και στις στεγάσεις (χάλκινες οροφές).

2.4.2 Ρύπανση με Χαλκό

Ο χαλκός απελευθερώνεται στο περιβάλλον, τόσο από ανθρώπινες, όσο και από φυσικές πηγές. Οι φυσικές πηγές του χαλκού περιλαμβάνουν την αποσάθρωση των θειούχων και ανθρακούχων ορυκτών και τις φυσικές αποθήκες χαλκού. Παρόλα αυτά, πολύ μικρό ποσοστό του χαλκού που ανιχνεύεται στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές λόγω του ότι τα χαλκούχα ορυκτά τείνουν να είναι ιδιαίτερα αδιάλυτα. Ο χαλκός στο έδαφος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκράτηση καθώς αντιδρά έντονα και συμπλοκοποιείται με οργανικά συστατικά καθώς και με οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου, όπως επίσης και με ανθρακικά ορυκτά. Οι βασικές πηγές υπεύθυνες για τη ρύπανση του εδάφους με χαλκό είναι η γεωργία, οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, η διάθεση της ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, καθώς και η διάθεση αποβλήτων από μεταλλουργικές εγκαταστάσεις. Σημειώνεται ότι η πιο τοξική και βιοδιαθέσιμη μορφή του χαλκού είναι το ιόν Cu²⁺. Συνεπώς, η συμπλοκοποίηση του χαλκού καθώς και αντιδράσεις όπως η προσρόφηση και η κατακρήμνιση, που τείνουν να μειώσουν την συγκέντρωση του ελεύθερου χαλκού, διαδραματίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στην τελική τοξικότητά του (Alloway, 1995, WebElements.com).

2.5 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)

2.5.1 Εισαγωγή

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι χημικό στοιχείο της δεύτερης ομάδας του περιοδικού πίνακα, ανήκει στα λεγόμενα βαρέα μέταλλα και αποτελεί

παράλληλα σημαντικό ιχνοστοιχείο, δηλαδή μέταλλο που είναι απαραίτητο για τον οργανισμό σε μικρές όμως ποσότητες. Είναι μέταλλο χρώματος κυανόλευκου με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65.38. Υπάρχουν πέντε σταθερά ισότοπα με μαζικούς αριθμούς 65, 66, 67, 68 και 70. Ο ψευδάργυρος είναι στοιχείο που μεταναστεύει με το νερό. Ιδιαίτερα χαρακτηριστική είναι η μετανάστευσή του στα θερμά νερά μαζί με το μόλυβδο. Ο μισός από τον παραγόμενο ψευδάργυρο χρησιμοποιείται για την προστασία χαλύβδινων αντικειμένων από τη διάβρωση (επιψευδαργύρωση). Χάριν της καλής του χυτευτικής ιδιότητας και της χαμηλής θερμοκρασίας τήξης, χρησιμοποιείται για γαλβανισμό διαφόρων εξαρτημάτων αεροπλάνου και άλλων μηχανών. Η αντοχή στη διάβρωση των διαφόρων κραμάτων του ψευδαργύρου, όπως ο ορείχαλκος, είναι παρόμοια με αυτή του επιψευδαργυρωμένου χάλυβα. Επίσης, χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του μολύβδου από ευγενή μέταλλα, και πολλές από τις ενώσεις του ψευδαργύρου είναι φθορίζουσες ουσίες και σπουδαίοι ημιαγωγοί (Alloway, 1995, WebElements.com).

2.5.1 Ρύπανση με Ψευδάργυρο

Ο ψευδάργυρος με τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα προέρχεται από φυσικές, αλλά και ανθρωπογενείς πηγές. Στις φυσικές πηγές συγκαταλέγονται η διηπειρωτική σκόνη, και η σκόνη και τα αέρια που εκλύονται από τα ηφαίστεια. Επιπλέον, ψευδάργυρος καταλήγει στον αέρα και από δραστηριότητες, όπως η καύση των ορυκτών καυσίμων από σταθερές πηγές και μεταφορικά μέσα, η αποτέφρωση απορριμμάτων, η βιομηχανική διαδικασία εξαγωγής του (μεταλλουργία) και η ρευστοποίηση μη σιδηρούχων μεταλλευμάτων. Στη λάσπη από βιολογικούς καθαρισμούς περιέχονται σημαντικές ποσότητες ψευδαργύρου, οι οποίες συνδέονται με τα αιωρούμενα σωματίδια. Η συμβατική επεξεργασία των αποβλήτων απομακρύνει 40-74% του ψευδαργύρου από το ρεύμα εισόδου και έτσι παραμένουν υψηλές συγκεντρώσεις στη λάσπη, μεγαλύτερες κατά κανόνα από τις συνηθισμένες συγκεντρώσεις στο έδαφος. Τα λιπάσματα και τα εντομοκτόνα-ζιζανιοκτόνα μπορούν να αυξήσουν τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο έδαφος και το νερό. Όλα τα λιπάσματα περιέχουν ψευδάργυρο, κυρίως με τη μορφή προσμίξεων. Τέλος κάποια εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα περιέχουν ψευδάργυρο έως και σε 25% περιεκτικότητα.

2.6 ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As)

2.6.1 Εισαγωγή

Το Αρσενικό είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 33 και ατομικό βάρος 74,92160. Πολύ μικρό ποσοστό του βρίσκεται σε καθαρή φυσική κατάσταση (αυτοφυές). Το μεγαλύτερο μέρος του είναι ενωμένο με διάφορα ορυκτά (πάνω από 150) κυρίως θειούχα, αρσενικούχα, η προσμίξεις και των δύο

προηγούμενων, και τα λεγόμενα αρσενικά. Το μεγαλύτερο, όμως, μέρος του διακινουμένου στο εμπόριο αρσενικού προέρχεται ως υποπροϊόν από τη κατεργασία μεταλλευμάτων κυρίως χαλκού, μολύβδου, κοβαλτίου και χρυσού. Η κατανάλωση του μεταλλικού αρσενικού είναι σχετικά μικρή, περίπου 500 τόνοι ετησίως. Η μεγαλύτερη παραγωγή και κατανάλωση είναι από τη Σουηδία. Λόγω των ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται σε κράμα 1% στη παραγωγή μολύβδινων σφαιρών, 3% σε μολύβδινους τριβείς καθώς και σε μπαταρίες και περικαλύμματα καλωδίων, ενώ σε υψηλότερη καθαρότητα χρησιμοποιείται μαζί με το πυρίτιο και το γερμάνιο σε κατασκευές ημιαγωγών, καθώς και σε μορφή αρσενικούχου γαλλίου σε διόδους για λείζερ, και σε κρυσταλλοτρίοδους (τρανζίστορς). Σε αντίθεση όμως του περιορισμένου μεταλλικού αρσενικού, σε χιλιάδες τόνους, καταναλώνονται ετησίως σε μορφές πλείστων χημικών ενώσεων του, και ιδίως στη γεωργία, ως εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, ξηραντικά αλλά και απολυμαντικά προϊόντα. Επίσης κάποια εξ' αυτών χρησιμοποιούνται και ως κύρια ύλη βεγγαλικών καθώς και στην υαλουργία για κατασκευή φακών και γι' αποχρωματισμό γυαλιών(WebElements.com).

2.6.2 Ρύπανση με Αρσενικό

Το αρσενικό παρουσιάζει αυξημένη τοξικότητα ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Οι ανθρωπογενείς πηγές του As είναι πολλές προερχόμενες από τη βιομηχανία, την εξόρυξη μετάλλων και κάρβουνου, τα βυρσοδεψεία και τη γεωργία. Το As_2O_3 χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κεραμικής, στην υαλουργία, στα ηλεκτρονικά όργανα, στις βαφές, διαυγάσεις, στην παρασκευή κραμάτων και σε πολλές άλλες χρήσεις. Όλες αυτές οι δραστηριότητες για την παραγωγή και χρήση ενώσεων του As δημιουργούν απόβλητα με σημαντικές συγκεντρώσεις As που μπορεί να ρυπάνουν σοβαρά το εδαφικό περιβάλλον. Οι κύριες εισροές As στο έδαφος προέρχονται από τα φυτοφάρμακα (εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα) και τα κακής ποιότητας λιπάσματα. Η γενικευμένη χρήση φυτοφαρμάκων που περιείχαν ως δραστική ουσία το στοιχείο Αρσενικό μέχρι τα μέσα του έτους 1900 οδήγησε σε εκτεταμένη ρύπανση των εδαφών με As σε παγκόσμιο επίπεδο.

2.7 ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

2.7.1 Εισαγωγή

Ο μόλυβδος είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 82 και πυκνότητα μετάλλου 11.3 g/cm^3 . Είναι ιδιαίτερα τοξικό για τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς, καθ' ότι δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τον μεταβολισμό. Η εύκολη εξόρυξη, το χαμηλό σημείο τήξης και η ολκιμότητα δικαιολογούν την ευρύτατη χρήση που είχε ο μόλυβδος εδώ και 7000 χρόνια. Χρησιμοποιήθηκε

κατά την ρωμαϊκή περίοδο για την παρασκευή σωλήνων νερού ύδρευσης και μέχρι το 1950 χρησιμοποιείτο ευρύτατα σε πολλές χώρες. Η βασική του χρήση ήταν για την παραγωγή μπαταριών αυτοκινήτων, καθώς και για παραγωγή τετρααιθυλιούχου και τετραμεθυλιούχου μολύβδου που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στη βενζίνη. Άλλες χρήσεις βρίσκει στη μεταλλουργία, βαφές, τυπογραφία, βερνίκια, υαλουργία, αγγειοπλαστική, φαρμακευτική, κουτιά κονσερβών, κατασκευή καλλυντικών, εντομοκτόνα, επικάλυψη καλωδίων και βλήματα πυροβόλων όπλων (Alloway, 2008). Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1980, οι πιθανότητες νεαρών παιδιών να υποφέρουν από νευροψυχολογικές παθήσεις λόγω υπερβολικής απορρόφησης μολύβδου, εμφανίζονται να είναι περισσότερο σοβαρές απ' ό τι αρχικά είχε υπολογιστεί. Γι' αυτό το λόγο, η μέγιστη συνιστώμενη συγκέντρωση μολύβδου στο αίμα παιδιών μειώθηκε από 40 $\mu\text{g/dL}$ στα 10 $\mu\text{g/dL}$ ώστε να προστατευθούν τα παιδιά από αρνητικές επιδράσεις στη διανοητική και φυσιολογική τους ανάπτυξη (Chaney and Ryan, 1994, Muysen et al., 2006).

2.7.2 Ρύπανση με Μόλυβδο

Το έδαφος αποτελεί δεξαμενή των ανθρωπογενών εκπομπών μολύβδου στο περιβάλλον και έχουν αναγνωριστεί οι κυριότερες βασικές πηγές. Κυρίως είναι η εξόρυξη και η μεταλλουργία του μολύβδου, η διάθεση ιλύος, η οποία χρησιμοποιείται και ως εδαφοβελτιωτικό στη γεωργία, η ρύπανση από τους κινητήρες των αυτοκινήτων που γίνεται καύση μη αμόλυβδης βενζίνης, και η ατμοσφαιρική εναπόθεση.

2.8 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)

2.8.1 Εισαγωγή

















Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οργανικοί ρύποι που μπορεί να σχηματιστούν από ατελείς καύσεις ή πυρολυτικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας οι οποίες περιλαμβάνουν ορυκτά καύσιμα και άλλες οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα (C) και υδρογόνο (H). Αν και υπάρχουν φυσικές πηγές εκπομπής PAHs (πυρκαγιές δασών, ηφαιστιακή δραστηριότητα) η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως η κυκλοφορία οχημάτων, η καύση στερεών, υγρών και αερίων καυσίμων, η αποτέφρωση απορριμάτων και διάφορες βιομηχανικές διεργασίες (διύλιση πετρελαίου, παραγωγή χάλυβα κ.α.).

2.8.2 Ρύπανση εδαφών με Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες

Η φυσική πτώση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας καθώς και οι βροχές έχουν σαν αποτέλεσμα την παρουσία μικρών συγκεντρώσεων PAHs στο έδαφος. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε περιοχές με βιομηχανική δραστηριότητα καθώς και σε περιοχές με μεγάλη πυκνότητα πληθυσμού.

2.8.3 Μοριακή δομή των PAHs

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριό τους συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους. Η δομή και ο μοριακός τύπος των εξεταζόμενων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων φαίνεται στο διάγραμμα 2.1 παρακάτω:

ΡΑΗ (Σύντμηση)	Δομή	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος
Ναφθαλίνιο, Np		$C_{10}H_8$	128
Ακεναφθυλένιο, Acy		$C_{12}H_8$	152
Ακεναφθένιο, Ace		$C_{12}H_{10}$	154
Φλουορένιο, F		$C_{13}H_{10}$	166
Φαινανθρένιο, Ph		$C_{14}H_{10}$	178
Ανθρακένιο, An		$C_{18}H_{10}$	178
Φλουορανθένιο, Fl		$C_{18}H_{10}$	202
Πυρένιο, Py		$C_{18}H_{12}$	202
Βενζο[α]ανθρακένιο, B[a]An		$C_{18}H_{12}$	228
Χρυσένιο, Chry		$C_{18}H_{12}$	228
Βενζο[b]φλουορανθένιο, B[b]Fl		$C_{20}H_{12}$	252
Βενζο[k]φλουορανθένιο, B[k]Fl		$C_{20}H_{12}$	252
Βενζο[α]πυρένιο, B[a]Py		$C_{20}H_{12}$	252
Διβενζο[α,η]ανθρακένιο, dB[a,h]An		$C_{22}H_{14}$	278
Βενζο[ghi]περυλένιο, B[ghi]Pe		$C_{22}H_{12}$	276
Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, I[1,2,3-cd]Py		$C_{22}H_{12}$	276

Πίνακας 2.1 Δομή και μοριακός τύπος των Πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ- ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

3.1 Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών

3.1.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με τοξικά μέταλλα. Αυτές οι τεχνολογίες χωρίζονται σε πέντε κατηγορίες: απομόνωση (isolation), ακινητοποίηση (immobilization), μείωση της τοξικότητας, φυσικός διαχωρισμός (physical separation) και εκχύλιση (extraction). Ο συνδυασμός μιας ή περισσοτέρων από αυτές χρησιμοποιείται συχνά για πιο οικονομικά αποδοτική εξυγίανση ενός ρυπασμένου πεδίου.

3.1.2 Απομόνωση (Isolation)

Οι τεχνολογίες απομόνωσης στοχεύουν στην παρεμπόδιση της μεταφοράς ρύπων μέσω της συγκράτησης αυτών μέσα σε μία καθορισμένη περιοχή. Αυτές οι τεχνολογίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποτροπή περαιτέρω ρύπανσης του υπόγειου νερού όταν άλλες μέθοδοι αποκατάστασης δεν είναι φυσικά ή οικονομικά εφικτές για ένα πεδίο. Ρυπασμένες περιοχές μπορούν επίσης να απομονωθούν προσωρινά προκειμένου να περιοριστεί η μεταφορά των ρύπων κατά τη διάρκεια αξιολόγησης και αποκατάστασης της περιοχής (Evanko and Dzambak 1997).

Οι τεχνολογίες απομόνωσης περιλαμβάνουν:

- την κάλυψη (Capping) και
- τα υποεπιφανειακά φράγματα (Subsurface Barriers)

3.1.3 Ακινητοποίηση (Immobilization)

Οι τεχνολογίες ακινητοποίησης σχεδιάζονται για την μείωση της κινητικότητας των ρύπων αλλάζοντας τα φυσικά χαρακτηριστικά του ρυπασμένου εδάφους ή τα χαρακτηριστικά διήθησης αυτού. Η κινητικότητα συνήθως μειώνεται περιορίζοντας με φυσικό τρόπο την επαφή μεταξύ του ρύπου και του περιβάλλοντος υπογείου νερού, ή μεταβάλλοντας με χημικό τρόπο τον ρύπο μετατρέποντάς τον σε πιο σταθερό, με σκοπό να μειωθεί η διαλυτότητά τους στα υπόγεια νερά. Η χημεία της υδατικής και στερεάς φάσης των μετάλλων συντελεί στην ακινητοποίηση μέσω αυτών των τεχνολογιών. Μία ποικιλία από

μεθόδους για την ακινητοποίηση των μεταλλικών ρύπων, περιλαμβανομένων εκείνων που χρησιμοποιούν χημικά αντιδραστήρια και/ ή θερμική επεξεργασία για την φυσική δέσμευση του ρυπασμένου εδάφους ή λάσπης. Οι περισσότερες τεχνολογίες ακινητοποίησης μπορούν να διενεργηθούν *ex situ* ή *in situ*. Προτιμούνται οι *in situ* διεργασίες λόγω των μικρότερων απαιτήσεων σε εργασία και ενέργεια, αλλά η διεξαγωγή των *in situ* τεχνολογιών θα εξαρτηθούν από τις συνθήκες που επικρατούν στο εκάστοτε πεδίο (Evancko and Dzambak 1997).

Οι τεχνολογίες της ακινητοποίησης περιλαμβάνουν:

- την σταθεροποίηση/ στερεοποίηση (Solidification/ Stabilization) και
- την υαλοποίηση (Vitrification).

3.1.4 Μείωση της τοξικότητας και/ ή της κινητικότητας (Toxicity and/or Mobility Reduction)

Χημικές και/ ή βιολογικές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μεταβάλλουν την μορφή των μεταλλικών ρύπων προκειμένου να μειωθεί η τοξικότητα και/ ή κινητικότητα (Evancko and Dzambak 1997). Οι τεχνολογίες μείωσης της τοξικότητας και/ ή της κινητικότητας περιλαμβάνουν:

- την χημική επεξεργασία (Chemical Treatment)
- τους ενεργούς τοίχους (Permeable Treatment Barriers) και
- τη βιολογική επεξεργασία (Biological Treatment)

3.1.5 Φυσικός διαχωρισμός (Physical Separation)

Ο φυσικός διαχωρισμός είναι μία *ex situ* διεργασία η οποία στοχεύει στο διαχωρισμό των ρύπων από το υπόλοιπο έδαφος εκμεταλλευόμενη συγκεκριμένα υλικά του μετάλλου και του εδάφους. Οι τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού που είναι διαθέσιμες διεξάγονται βασιζόμενες στο μέγεθος των σωματιδίων, την πυκνότητα των σωματιδίων και στις ιδιότητες της επιφάνειας και τις μαγνητικές ιδιότητες του ρυπασμένου εδάφους. Αυτές οι τεχνολογίες είναι πιο αποτελεσματικές όταν το μέταλλο είναι είτε στην μορφή των ξεχωριστών σωματιδίων του εδάφους ή αν το μέταλλο είναι προσροφημένο στα σωματίδια του εδάφους το οποίο συμβαίνει σε ένα συγκεκριμένο κλάσμα μεγέθους των σωματιδίων του εδάφους. Ο φυσικός διαχωρισμός συχνά χρησιμοποιείται ως μία μορφή προεπεξεργασίας προκειμένου να μειωθεί η

ποσότητα των υλικών που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία (Evanko and Dzambak 1997).

Διάφορες τεχνολογίες είναι διαθέσιμες για φυσικό διαχωρισμό των ρυπασμένων εδαφών περιλαμβανομένου:

- κοσκίνισμα (Screening)
- ταξινόμηση (Classification)
- συγκέντρωση λόγω βαρύτητας (Gravity Concentration)
- μαγνητικός διαχωρισμός (Magnetic Separation) και
- επίπλευση αφρού (Froth Flotation)

3.1.6 Εκχύλιση (Extraction)

Περιοχές ρυπασμένες με μέταλλα μπορούν να αποκατασταθούν χρησιμοποιώντας τεχνολογίες κατάλληλα σχεδιασμένες για την εκχύλιση των ρυπασμένων εδαφικών κλασμάτων από το υπόλοιπο έδαφος, είτε *in situ* είτε *ex situ*. Η εκχύλιση των μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί φέρνοντας σε επαφή το ρυπασμένο έδαφος με ένα διάλυμα που περιέχει μέσα εκχύλισης (εδαφική πλύση ή *in situ* εδαφική έκπλυση) ή μέσω ηλεκτροκινητικών διεργασιών. Το ρυπασμένο κλάσμα του εδάφους και/ ή η διεργασία του νερού διαχωρίζονται από το εναπομείναν έδαφος και εναποτίθενται ή επεξεργάζονται (Evanko and Dzambak 1997).

Οι τεχνολογίες απόσπασης περιλαμβάνουν:

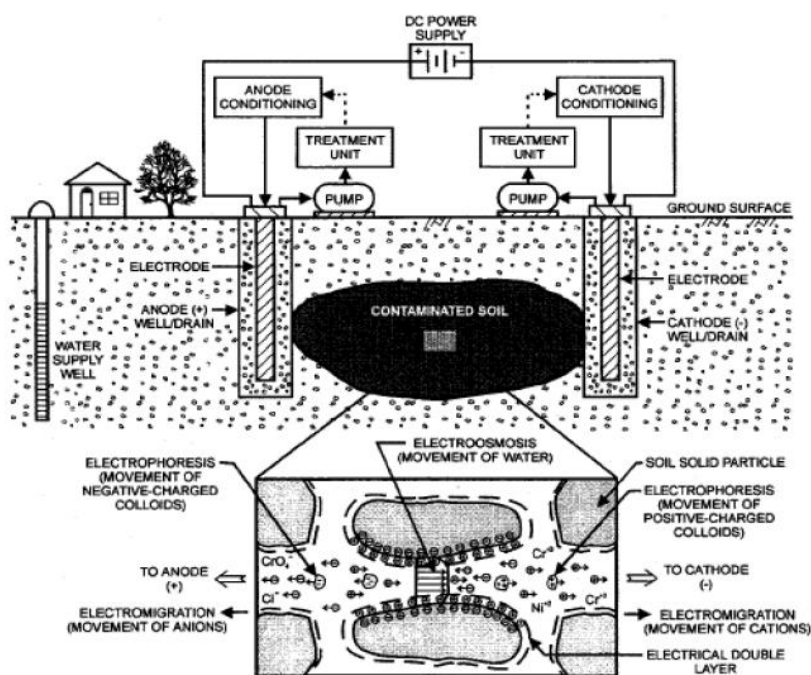
- την εδαφική πλύση (Soil Washing)
- την πυρομεταλλουργική εκχύλιση (Pyrometallurgical Extraction)
- την *in situ* εδαφική έκπλυση (*In situ* Soil Flushing) και
- την ηλεκτροκινητική επεξεργασία (Electrokinetic Treatment).

3.2 Ηλεκτροκινητική τεχνολογία

3.2.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτροκινητική μέθοδος αποτελεί μία νέα και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί *in situ* και να δώσει υψηλή απόδοση αποκατάστασης. Η ηλεκτροκινητική

διαδικασία του εδάφους ονομάζεται επίσης ηλεκτροκινητική αποκατάσταση (electrokinetic remediation), ηλεκτροεπανόρθωση (electro-reclamation), ηλεκτροχημική απορρύπανση (electrochemical decontamination). Χρειάζεται χαμηλού μεγέθους συνεχές ρεύμα της τάξης mA/cm^2 για το πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων ώστε να απομακρυνθούν οι ρυπογόνες ουσίες από το έδαφος. Το χαμηλού μεγέθους συνεχές ρεύμα επιδρά με φυσικοχημικές και υδρολογικές αλλαγές στη μάζα του εδάφους, ξεκινώντας τη μεταφορά των ρύπων με συνδυασμένους μηχανισμούς. Η κύρια ιδέα της τεχνολογίας της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας εδαφών είναι η εισαγωγή ηλεκτροδίων (ανόδου και καθόδου) στο έδαφος και η εφαρμογή χαμηλής τάσης συνεχούς ρεύματος, με στόχο τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου. Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού αυτού πεδίου τα φορτισμένα είδη του εδάφους κινητοποιούνται, με αποτέλεσμα τόσο τα υπάρχοντα ιόντα, όσο και το νερό να κινούνται προς τα κατάλληλα ηλεκτρόδια. Συγκεκριμένα, μεταλλικά κατιόντα, όπως αμμωνιακά κατιόντα, και θετικά φορτισμένα οργανικά συστατικά θα κινηθούν προς την κάθοδο, ενώ ανιόντα (π.χ. χλωρίου, φθορίου και κυανίου) και αρνητικά φορτισμένα οργανικά συστατικά θα κινηθούν προς την άνοδο, δημιουργώντας ένα βασικό και ένα όξινο μέτωπο κοντά στα ηλεκτρόδια, αντίστοιχα (Γιδαράκος Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη, 2005).



Εικόνα 3.1 Απεικόνιση ηλεκτρονικής αποκατάστασης ρυπασμένου εδάφους[12]

3.2.2 Είδη ρύπων που απομακρύνονται με εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας

Οι ρύποι που επηρεάζονται από την ηλεκτροκινητική διεργασία περιλαμβάνουν:

- Βαρέα μέταλλα (μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο, νικέλιο, χαλκός, ψευδάργυρος, χρώμιο)
- Ραδιενεργά στοιχεία (Cs_{137} , Sr_{90} , Co_{60} , Ur)
- Τοξικά ανιόντα (νιτρικά, θειικά)
- Πυκνά μη-υδατικής φάσης υγρά (DNAPLs)
- Κυανίδια
- Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (πετρέλαιο diesel, βενζίνη, κηροζίνη και λάδια λίπανσης)
- Εκρηκτικά
- Μείγματα οργανικών/ ιοντικών ρύπων
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες (TCE)
- Μη- αρωματικοί οργανικοί ρύποι (BTEX) και
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH)

3.2.3 Διεργασίες μεταφοράς κατά την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης

Οι σημαντικότερες διαδικασίες μεταφοράς ρύπων, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, δημιουργούνται εξαιτίας της ροής μάζας μέσω της διάχυσης, της ηλεκτρομετανάστευσης, της ηλεκτροώσμωσης και της ηλεκτροφόρησης. Τα κύρια φαινόμενα μεταφοράς των ρύπων συνοψίζονται παρακάτω:

3.2.3.1 Διάχυση

Είναι η μεταφορά μάζας από μία περιοχή μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε μία περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης.

3.2.3.2 Ηλεκτρομετανάστευση

Είναι η μεταφορά ιόντων και συμπλόκων ιόντων προς το ηλεκτρόδιο του αντίθετου φορτίου. Όταν ηλεκτρική τάση εφαρμόζεται σε ρυπασμένο έδαφος μέσω ηλεκτροδίων που τοποθετούνται στο έδαφος πραγματοποιείται

μετανάστευση των φορτισμένων ιόντων. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα προσελκύονται από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο, και τα αρνητικά ιόντα κινούνται προς την θετικά φορτισμένη άνοδο.

-Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρομετανάστευση

Ο ρυθμός ηλεκτρομετανάστευσης στο έδαφος εξαρτάται από:

- Την πυκνότητα έντασης του ρεύματος
- Το μέγεθος των κόκκων
- Την ευκινησία των ιόντων
- Τη συγκέντρωση των ρύπων
- Την ολική συγκέντρωση των ιόντων

Η απόδοση της διαδικασίας δεν εξαρτάται από την διαπερατότητα του ρευστού στο έδαφος, όσο από την ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού των πόρων και το μήκος της διαδρομής. Αμφότεροι αποτελούν συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας του εδάφους. Όσο η ηλεκτρομετανάστευση δεν εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, είναι εξίσου εφαρμόσιμη σε χονδρόκοκα και λεπτόκοκα εδάφη (Γιδαράκος 2004).

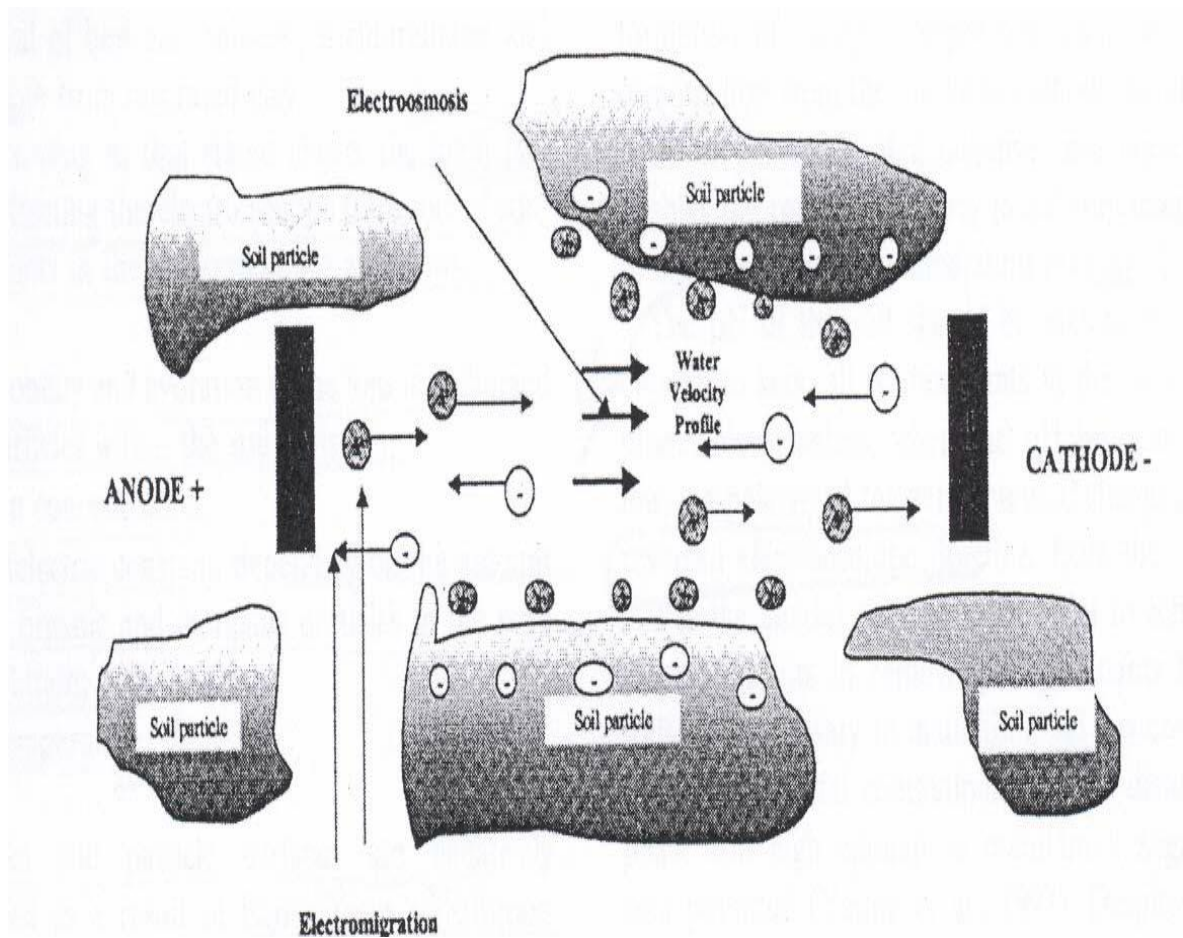
3.2.3.3 Ηλεκτροώσμωση

Είναι η μετακίνηση της υγρασίας του εδάφους ή του υπόγειου νερού από την άνοδο στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού. Αυτή η γενική κίνηση του υπόγειου νερού μεταφέρει τα μη-ιονισμένα είδη μαζί με το νερό και με αυτόν τον τρόπο καθαρίζεται περαιτέρω το ρυπασμένο πλούμιο. (Acar και Alshawabkeh, 1993)

-Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροόσμωση

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροοσμωτική μεταφορά των ρύπων στο σύστημα του εδάφους είναι:

- Η κινητικότητα και ενυδάτωση των ιόντων και των φορτισμένων σωματιδίων στην υγρασία του εδάφους.
- Η συγκέντρωση ιόντος.
- Η διηλεκτρική σταθερά, εξαρτώμενη από την ποσότητα των οργανικών και ανόργανων σωματιδίων στο διάλυμα των πόρων.



Εικόνα 3.2 Οι διεργασίες της ηλεκτροώσμωσης και ηλεκτρομετανάστευσης

3.2.3.4 Ηλεκτροφόρηση

Είναι η μεταφορά των φορτισμένων σωματιδίων ή κολλοειδών υπό την επίδραση του ηλεκτρικού δυναμικού. Οι ρύποι συνδέονται με τα κινούμενα σωματίδια, μεταφέροντάς τα με αυτό τον τρόπο. Η ηλεκτροκινητική διαδικασία εντείνεται με την χρήση απορρυπαντικών ή αντιδραστηρίων για να αυξήσουν του ρυθμούς μετακίνησης των ρύπων προς τα ηλεκτρόδια. Η ηλεκτροφόρηση γίνεται σημαντική διεργασία όταν εισάγονται απορρυπαντικά στο εδαφικό διάλυμα, γιατί τότε δημιουργούνται φορτισμένα σωματίδια με άλλα είδη (Γιδαράκος Ε., 2004).

3.2.3.5 Άλλοι μηχανισμοί

Άλλοι μηχανισμοί που επηρεάζουν την διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι οι αντιδράσεις προσρόφησης-εκρόφησης, κατακρήμνισης και διαλυτοποίησης. Αυτή είναι η αιτία γιατί όλες οι κατάλληλες

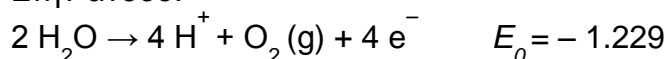
διαδικασίες πρέπει να ληφθούν υπό θεώρηση και εξέταση πριν λάβει χώρα η εφαρμογή της τεχνικής. Η ηλεκτρομετανάστευση και η ηλεκτροώσμωση είναι οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης στην εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας. Η ηλεκτροόσμωση είναι πιο αποτελεσματική στην απομάκρυνση κατιόντων απ' ότι ανιόντων. Από την άλλη μεριά, η ηλεκτρομετανάστευση είναι εξαιρετικής σημασίας και για τα ανιόντα και για τα κατιόντα. Η διάχυση παίζει έναν σχετικά σταθερό και συχνά μη σημαντικό ρόλο για την μεταφορά και των ανιόντων και των κατιόντων. Η ηλεκτροφόρηση, η οποία αναφέρεται στην μεταφορά των φορτισμένων σωματιδίων υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού ρεύματος, μπορεί να είναι ένας σημαντικός μηχανισμός για τις ιλύες, αλλά δεν είναι σημαντική για την μεταφορά των ρύπων μέσα στο έδαφος.

Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των κολλοειδών αιωρημάτων, τα φορτισμένα σωματίδια ελκύονται ηλεκτροστατικά από το ένα ηλεκτρόδιο και απωθούνται από το άλλο. Τα αρνητικά φορτισμένα αργιλικά σωματίδια κινούνται προς την άνοδο και τα θετικά φορτισμένα σωματίδια κινούνται προς την κάθοδο. Αυτό το φαινόμενο καλείται ηλεκτροφόρηση.

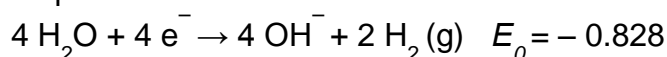
Η διαφορά μεταξύ ηλεκτροφόρησης και ηλεκτροώσμωσης είναι ότι η ηλεκτροφόρηση περιλαμβάνει την μεταφορά ξεχωριστών σωματιδίων μέσω του νερού ενώ η ηλεκτροώσμωση περιλαμβάνει την μεταφορά του νερού μέσω ενός δικτύου συνεχών εδαφικών σωματιδίων. Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία του εδάφους βασίζεται σε μηχανισμούς αλληλεπίδρασης, συμπεριλαμβανομένου της συμμεταφοράς, η οποία δημιουργείται από την ηλεκτροσμωτική ροή και την εξωτερικά εφαρμοζόμενη υδραυλική πίεση, της διάχυσης του όξινου μετώπου προς την κάθοδο, και της μετανάστευσης των κατιόντων και ανιόντων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια.

Οι κύριες και πιο σημαντικές αντιδράσεις μεταφοράς ιόντων που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας είναι λόγω ηλεκτρόλυσης του νερού:

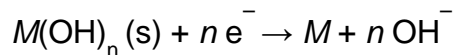
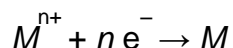
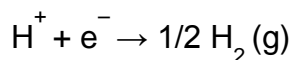
Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:



όπου, E_0 είναι ο βαθμός μείωσης του ηλεκτροχημικού δυναμικού, το οποίο είναι μια μονάδα μέτρησης της τάσης των αντιδρώντων να παράγουν προϊόντα σε κανονικές συνθήκες. Οι δευτερογενείς αντιδράσεις εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων ειδών, για παράδειγμα:



όπου, M αναφέρεται σε μέταλλα. Ο τύπος της ηλεκτρόλυσης που συμβαίνει στα ηλεκτρόδια εξαρτάται από την διαθεσιμότητα των χημικών ειδών και από το ηλεκτροχημικό δυναμικό αυτών των αντιδράσεων. Παρ' όλα αυτά μερικές δευτερογενείς αντιδράσεις ευνοούνται στην κάθοδο εξαιτίας του χαμηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού αυτών των αντιδράσεων.

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω αντιδράσεις, όταν από τα ηλεκτρόδια περάσει ρεύμα, η ηλεκτρόλυση του νερού οδηγεί στο σχηματισμό ιόντων H^+ στην άνοδο και ιόντων OH^- στην κάθοδο. Στην ουσία κάθε άνοδος είναι μία πηγή οξέων (H^+) και κάθε κάθοδος μία πηγή βάσεων (OH^-). Τα ηλεκτρόδια και οι κυκλοφορούμενοι ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται για να προμηθεύσουν και να απομακρύνουν τα ιόντα από το μείγμα εδάφους/ νερού.

Τα υδρογονοκατιόντα που παράγονται στην άνοδο και τα υδροξυλιόντα που παράγονται στην κάθοδο, δημιουργούν ένα πρωτονικό και ένα υδροξυλικό μέτωπο στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Στην άνοδο θα όξινο μέτωπο και στην κάθοδο βασικό, ανάλογα με το ολικό ρεύμα που εφαρμόζεται. Και τα δύο μέτωπα οδεύουν στα αντίθετα ηλεκτρόδια με ηλεκτρομετανάστευση, διάχυση και συμμεταφορά, συμπεριλαμβανομένου της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Όταν τα δύο μέτωπα συναντηθούν, το έδαφος μεταξύ των ηλεκτροδίων θα χωριστεί σε δύο ζώνες, στη χαμηλή και υψηλή ζώνη pH, με απότομη αναπήδηση του pH μεταξύ τους.

Ένας παράγοντας που επηρεάζει την τοποθεσία αναπήδησης του pH είναι η ευκινησία των υδρογονοκατιόντων και των υδροξυλιόντων. Το υδρογονοκατιόν έχει δυο φορές υψηλότερη ευκινησία από το υδροξύλιο. Η ηλεκτροωσμωτική ροή τυπικά ευνοεί την μεταφορά προς την κάθοδο και γι' αυτό ευνοείται η προαγωγή του όξινου μετώπου. Οι συγκεντρώσεις και οι ευκινησίες των άλλων ιόντων που παρουσιάζονται στο διάλυμα επιδρούν επίσης στην τοποθεσία αναπήδησης του pH, επηρεάζοντας την διανομή του ηλεκτρικού πεδίου και σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα υδρογονοκατιόντα και τα υδροξυλιόντα.

Η ηλεκτρολυτική παραγωγή του H^+ στη άνοδο και η μεταφορά του μέσα στην μάζα του εδάφους μέσω μετανάστευσης θα συμβάλει στην εκρόφηση των

κατιόντων. Μία αύξηση στην συγκέντρωση των H^+ οδηγεί σε εκρόφηση των κατιόντων από μία ποσότητα που ελέγχεται από τον τύπο του εδάφους. Οι Acar et al. (1990) και Hamed et al. (1991) έδειξαν ότι η μετακίνηση αυτού του όξινου μετώπου μαζί με τη μετανάστευση και τη μετατόπιση των κατιόντων και ανιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικών κλίσεων αποτελεί τους μηχανισμούς απομάκρυνσης των ρύπων από τα εδάφη.

Η κίνηση του όξινου μετώπου και η ενέργεια των H^+ θα οδηγήσουν στην ανταλλαγή αυτής της ενέργειας με άλλα ανταλλάξιμα κατιόντα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών. Αυτή η ανταλλαγή ιόντων θα οδηγήσει στην απελευθέρωση των προσροφημένων κατιόντων στο υγρό των πόρων. Αν δεν ουδετεροποιηθεί από την άφιξη του όξινου μετώπου, το βασικό μέτωπο που παράγεται στην κάθοδο από την ηλεκτρόλυση θα προκαλέσει κατακρήμνιση των περισσότερων βαρέων μετάλλων και των ραδιενεργών στοιχείων, σχηματίζοντας υδροξείδια τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Το ποσοστό της κατακρήμνισης θα διαφέρει για κάθε είδος και θα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του εδάφους και του υγρού των πόρων που θα καταλήξει και από την συγκέντρωση των ειδών. Σημειώνεται επίσης ότι οι συνθήκες υψηλού pH στην κάθοδο και οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ενός αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου.

Η μετανάστευση του αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου από την κάθοδο στην άνοδο και η μεταφορά των θετικά φορτισμένων ειδών προς την κάθοδο μπορεί να συσσωρεύσουν αυτά τα είδη στην στενή ζώνη της απότομης αλλαγής του pH. Όταν οι ρύποι διαλυθούν, μπορούν ελεύθερα να μεταναστεύσουν προς την άνοδο ή την κάθοδο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, οι ρύποι περνούν μέσω της μεμβράνης των ηλεκτροδίων και μέσα στο διάλυμα των ηλεκτροδίων και απομακρύνονται από το έδαφος για περαιτέρω επεξεργασία και ανάκτηση. Τα φαινόμενα συμβαίνουν όταν το έδαφος φορτίζεται με χαμηλό-ηλεκτρικό δυναμικό συνεχούς ρεύματος. Η διαδικασία εντείνεται με την χρήση απορρυπαντικών ή αντιδραστηρίων για να αυξήσουν του ρυθμούς μετακίνησης των ρύπων στα ηλεκτρόδια.

3.3 Απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων

Ο βαθμός απορρύπανσης εξαρτάται από τους εξής σημαντικούς παράγοντες (Acar and Alshawabkeh, 1993):

- Τα χημικά είδη και τη συγκέντρωση των ρύπων στο εδαφικό διάλυμα, η οποία συνδέεται με ποικίλες πιθανές αλληλεπιδράσεις στερεού / υγρού

(προσρόφηση/εκρόφηση, συμπλοκοποίηση, κατακρήμνιση, διαλυτοποίηση κ.α.).

- Την προετοιμασία του δείγματος, τον τύπο του εδάφους, τον κορεσμό του, την περιεκτικότητα νερού και οργανικών στο έδαφος, το pH και τις μεταβολές του, αλλά και τις χημικές διαδικασίες στα ηλεκτρόδια.
- Την ταχύτητα στους πόρους του διαλύματος, όταν οι ουσίες είναι στο διάλυμα του εδάφους και δε λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις και αλληλεπιδράσεις. Η ταχύτητα εξαρτάται από διάφορες κινητικές δυνάμεις (εφαρμοζόμενη τάση ρεύματος, διαφορά στην υδραυλική πίεση και μέγεθος της συγκέντρωσης) και πέρα από το ηλεκτροοσμωτικό φαινόμενο δεν είναι στενά συνδεδεμένη με τις ιδιότητες του εδάφους.

Παρακάτω αναλύονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της ηλεκτροκινητικής.

3.3.1 Σύσταση εδάφους

Η επιλογή του κατάλληλου εδάφους για τη διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή και πιθανόν πρέπει να πραγματοποιούνται πειράματα προεπεξεργασίας του εδάφους. Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία εφαρμόζεται σε κορεσμένα ή ακόρεστα εδάφη, σε διαλύματα ιλύος και σε ιζήματα. Τα εδάφη στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί ηλεκτροκινητική αποκατάσταση πρέπει να έχουν χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα, υδατοδιαλυτούς ρύπους και σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων που δεν επιθυμείται να απομακρυνθούν. Έχει βρεθεί ότι τα καταλληλότερα εδάφη για αποκατάσταση τοξικών μετάλλων είναι αυτά με καολινίτη, τα αργιλικά και τα αμμώδη. Συγκεκριμένα το αργιλώδες έδαφος συνιστάται επειδή έχει χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα, μειωμένο δυναμικό οξειδοαναγωγής, ελαφρώς αλκαλικό pH (το οποίο είναι κατάλληλο για αποκατάσταση από διάφορους ρύπους βαρέων μετάλλων), υψηλή κατιονεναλλακτική ικανότητα και υψηλή πλαστικότητα. Κάτω από κανονικές συνθήκες, η μετανάστευση των ιόντων είναι πολύ αργή, αλλά επαυξάνεται με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και της υδραυλικής πίεσης (Virikutyte *et al.*, 2002). Ο υψηλότερος βαθμός απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων (πάνω από 90%) έχει επιτευχθεί για αργιλώδη, χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, ενώ για πορώδη, υψηλής διαπερατότητας εδάφη, όπως τύρφη, ο βαθμός της απομάκρυνσης ήταν μόνο 65% (Virikutyte *et al.*, 2002; Alshawabkeh *et al.*, 1999). Εργαστηριακά αποτελέσματα έδειξαν επίσης, ότι η ηλεκτροκινητική απομάκρυνση εστέρων και φαινολών από κορεσμένα αργιλώδη εδάφη που περιείχαν καολινίτη ήταν μεγαλύτερη από 94% (Virikutyte *et al.*, 2002).

Συγκεκριμένα οι τεχνικές ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης έχουν επιδείξει 85-95% ικανότητα απομάκρυνσης αρσενικού, καδμίου, χρωμίου, καβαλτίου, υδραργύρου, νικελίου, μαγγανίου, μολυβδενίου, ψευδαργύρου, αντιμονίου και μολύβδου από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, π.χ. χώμα, τύρφη, καολινίτη, υψηλής καθαρότητας ψιλού quartz, όπως επίσης αργιλώδους άμμου (Young *et al.*, 1997). Υψηλή απόδοση απομάκρυνσης, πάνω από 90% των τοξικών μετάλλων, παρατηρήθηκε σε καολινίτη και από τους Pamukcu και Wittle (1992). Είναι σημαντικό να βελτιωθεί η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από υψηλής προσροφητικής ικανότητας εδάφη. Παρά τις προηγούμενες επιτυχίες, η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση τέτοιων εδαφών ακόμα χρειάζεται υψηλότερη τάση ρεύματος, χρόνο αποκατάστασης, έξοδα ενέργειας και δαπάνες σε σύγκριση με εδάφη όπως καολινίτη. Όσο υψηλότερο είναι, τέλος, το περιεχόμενο σε ανθρακικά και οργανικά υλικά στο έδαφος, τόσο χαμηλότερη είναι η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων. Εδάφη με υψηλό περιεχόμενο χουμικών ουσιών έχουν χαμηλή ικανότητα ιοντοανταλλαγής και αυξημένη ρυθμιστική ικανότητα, με αποτέλεσμα η ηλεκτροκινητική απόδοση αποκατάστασης να μειώνεται. Επιπρόσθετα, αδιάλυτα οργανικά, όπως μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, είναι ουσιαστικά μη ιονισμένα, και το έδαφος σε επαφή με αυτά δεν φορτίζεται, οπότε εμποδίζουν την απομάκρυνση των μετάλλων. Η απομάκρυνση των αδιάλυτων οργανικών από το έδαφος με ηλεκτροοσμωτική εκκαθάριση του ρευστού είναι περιορισμένη και γίνεται, με νερό και απορρυπαντικό για να διαλυτοποιηθεί το περιεχόμενο (Γιδαράκος Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη, 2005).

3.3.2 Αγωγιμότητα

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος της μεθόδου ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης του εδάφους είναι η αγωγιμότητα. Μαζί με το ρευστό των πόρων και του εδάφους, η αγωγιμότητα επηρεάζει το ρυθμό ηλεκτροωσμωτικής ροής. Η αγωγιμότητα του εδάφους εξαρτάται από την συγκέντρωση και την ευκινησία των ιόντων που υπάρχουν, π.χ. η απομάκρυνση των ρύπων μειώνεται με την μείωση της συγκέντρωσης (Γιδαράκος Ε., 2004).

3.3.3 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει την αγωγιμότητα, την ιονική ευκινησία, την ηλεκτροώσμωση καθώς και τις αντιδράσεις ρόφησης και με αυτούς τους τρόπους επηρεάζει ή μειώνει την απόδοση απομάκρυνσης. Μια θεωρητική ανάλυση της επίδρασης της αύξησης της θερμοκρασίας έγινε από τους

Baraud *et al.* (1999), την οποία επιβεβαίωσαν και πειραματικά. Σύμφωνα με αυτήν η αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει τόσο την κατιονική όσο και την ανιονική μετανάστευση. Αυτό σημαίνει ότι αυξημένες θερμοκρασίες αυξάνουν την ταχύτητα απομάκρυνσης των ρύπων, δηλαδή μειώνουν το χρόνο αποκατάστασης. Όμως προϋποθέτουν μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος και γι' αυτό πρέπει να εξεταστεί περαιτέρω εάν η εξοικονόμηση χρόνου αποζημιώνει την κατανάλωση ενέργειας.

3.3.4 Υγρασία

Πειράματα έχουν δείξει ότι υπάρχει μία ελάχιστη περιεχόμενη υγρασία στην οποία μπορεί να λάβει χώρα η ηλεκτρομετανάστευση και η οποία σχετίζεται με την εναπομείνουσα περιεχόμενη υγρασία, καλούμενη επίσης και ακίνητο νερό από την οποία μπορεί και να εκτιμηθεί. Η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να μπορεί να διεξαχθεί η ηλεκτρομετανάστευση, αλλά για βέλτιστα αποτελέσματα, πρέπει να είναι μικρότερη από την περιεχόμενη υγρασία κορεσμού για την αποφυγή των ανταγωνιστικών αποτελεσμάτων της στρεβλότητας και της περιεκτικότητας των πόρων σε νερό (Cauwenberghe, 1997). Έχει βρεθεί ότι η ελάχιστη περιεχόμενη υγρασία είναι περίπου 3.5% κ.β. και η βέλτιστη περιεχόμενη υγρασία είναι μεταξύ 14 και 18% σε αμμώδη εδάφη (Κουϊμτζής *et al.*, 1998).

3.3.5 Οργανική ύλη στο έδαφος

Αδιάλυτα οργανικά όπως μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, είναι ουσιαστικά μη ιονισμένοι, και το έδαφος σε επαφή με αυτούς δεν φορτίζεται. Η απομάκρυνση των αδιάλυτων οργανικών από το έδαφος μέσω του ηλεκτρικού πεδίου με ηλεκτροωσμωτική εκκαθάριση του ρευστού είναι περιορισμένη και γίνεται, είτε με νερό και απορρυπαντικό για να διαλυτοποιηθεί το περιεχόμενο, είτε ωθώντας το περιεχόμενο μπροστά στο μέτωπο του νερού (Γιδαράκος *E.*, 2004, 2005).

3.3.6 Βαθμός κορεσμού

Σε πολλές τεχνικές αποκατάστασης ένας σημαντικός παράγοντας είναι ο κορεσμός του εδάφους (Pack, 1997). Ανάλογα με τον στόχο του μηχανισμού μεταφοράς, ο βαθμός κορεσμού επιδρά και στην ηλεκτροώσμωση και στην μετανάστευση των ιόντων (Alshawabkeh, 2001).

3.3.7 Ηλεκτρόδια

Για επί τόπου εφαρμογή, το ρυπασμένο πεδίο αυτό καθαυτό και το βυθιζόμενο ηλεκτρόδιο σχηματίζουν ένα τύπο ηλεκτρολυτικού κελιού. Συνήθως, η σχεδίαση του ηλεκτροκινητικού κελιού των εργαστηριακών πειραμάτων αποτελείται από μία ανοιχτής ροής τακτοποίηση των ηλεκτροδίων, η οποία επιτρέπει τη διαρροή του υγρού μέσα στο πορώδες μέσο, με ακολουθούμενη μετακίνηση του ρυπασμένου ρευστού (Reddy *et al.*, 2001). Αναζητώντας βελτιώσεις στην απόδοση, μερικοί ερευνητές δοκίμασαν να τοποθετήσουν τα ηλεκτρόδια όχι απευθείας μέσα στην υγρή μάζα του εδάφους, αλλά μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, σχετιζόμενο με το ρυπασμένο έδαφος, ή χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεμβράνες και άλλα υλικά (Baraud *et al.*, 1999). Με σκοπό να διατηρηθούν κατάλληλες συνθήκες, ένα καθαριστικό μέσο ή καθαρό νερό πρέπει να εγχέει συνεχώς την άνοδο. Έτσι, το ρυπασμένο ρευστό να μπορεί να μετακινηθεί προς την κάθοδο. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αποκατάστασης πρέπει να είναι αδρανή για την ανοδική διαλυτοποίηση. Τα καταλληλότερα, για ερευνητικούς σκοπούς ηλεκτρόδια, περιλαμβάνουν γραφίτη, πλατίνα, χρυσό και άργυρο. Ωστόσο, για πιλοτικές μελέτες, είναι καλύτερο να χρησιμοποιείται το πιο φτηνό αλλά αξιόπιστο, τιτάνιο και ο ανοξειδωτός χάλυβας. Χρησιμοποιώντας αδρανή ηλεκτρόδια, οι αντιδράσεις του ηλεκτροδίου θα παράγουν ιόντα H^+ και αέριο οξυγόνο στην άνοδο και ιόντα OH^- και αέριο υδρογόνο στην κάθοδο, το οποίο σημαίνει ότι εάν το pH δεν ελέγχεται, ένα όξινο μέτωπο θα διαδοθεί μέσα στους πόρους του εδάφους από την άνοδο και ένα βασικό μέτωπο θα κινηθεί έξω από την κάθοδο (Γιδαράκος Ε., 2004). Πειράματα έχουν δείξει ότι όταν τα τοξικά μέταλλα βρεθούν σε βασικές συνθήκες, προσροφώνται στα σωματίδια του εδάφους και κατακρημνίζονται ως υδροξείδια κ.α., ενώ σε όξινες συνθήκες τα ιόντα τους απελευθερώνονται, διαλυτοποιούνται και μεταναστεύουν. Για να αποφευχθούν οι βασικές συνθήκες, γίνεται απομάκρυνση των OH^- με ξέπλυμα της καθόδου. Οι Probststein και Hicks (1993) απομάκρυναν τα ιόντα OH^- ξεπλένοντας την περιοχή της καθόδου με νερό. Επίσης παρατηρήθηκε ότι καθαρίζοντας την περιοχή γύρω από την άνοδο με κατάλληλο μη-τοξικό ρευστό, βελτιώνεται η ηλεκτροωσμωτική αποκατάσταση του εδάφους. Αυτά τα ρευστά περιλαμβάνουν ρυθμιστικές ενώσεις για έλεγχο του pH και διαλύματα που αυξάνουν τη διαλυτότητα των μετάλλων.

3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου

Τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι:

- Είναι κατάλληλη για εξειδικευμένες τοποθεσίες, επειδή η επεξεργασία του εδάφους συμβαίνει μόνο μεταξύ των ηλεκτροδίων.
- Έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί ρυπασμένα εδάφη χωρίς να είναι απαραίτητη η εκσκαφή, οπότε δύναται να χρησιμοποιηθεί σε περιοχές που δεν επιδέχονται εκσκαφή, εκεί όπου άλλες τεχνολογίες αδυνατούν.
- Είναι εφαρμόσιμη σε εδάφη με υψηλό περιεχόμενο σε άργιλο.
- Είναι αποτελεσματική στο έδαφος, γιατί αυτό έχει αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, και σε εδάφη με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Είναι εφαρμόσιμη σε κορεσμένα και σε ακόρεστα εδάφη.
- Είναι ικανή να επεξεργαστεί οργανικούς και ανόργανους ρύπους.
- Έχει την ικανότητα να απομακρύνει ρύπους από ετερογενή φυσικά ιζήματα.
- Έχει χαμηλό κόστος σε σύγκριση με την αποτελεσματικότητα.

Η απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από το έδαφος χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης έχει μερικούς περιορισμούς, οι οποίοι έχουν ευρέως αναλυθεί από πολλούς επιστήμονες και ερευνητές. Αυτοί είναι οι εξής:

- Η διαλυτότητα των ρύπων εξαρτάται πολύ από τις συνθήκες pH του εδάφους.
- Η επεξεργασία ενδέχεται να μην είναι αποδοτική σε εδάφη με μικρή ρύπανση και υψηλές συγκεντρώσεις των ιόντων που δεν ενδιαφέρουν.
- Είναι απαραίτητη η παρουσία ενός αγωγίμου ρευστού στους πόρους του εδάφους που να κινητοποιεί τα μέταλλα καθώς και η εφαρμογή κάποιου διαλύματος εμπλουτισμού στην περιοχή της καθόδου.
- Η τεχνολογία είναι πιο αποδοτική σε χαμηλές τιμές αλατότητας. Όταν υπάρχει σημαντική ποσότητα χλωριόντων, αυτά ανάγονται στην περιοχή της καθόδου και απελευθερώνεται αέριο χλώριο.
- Όταν εφαρμόζεται υψηλότερο δυναμικό στο έδαφος, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας μειώνεται λόγω αύξησης της θερμοκρασίας.
- Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μειώνεται σημαντικά εάν το έδαφος περιέχει ανθρακικά και οργανικά, όπως επίσης μεγάλους βράχους ή χαλίκια.

- Η επιφάνεια των ηλεκτροδίων προσελκύει τα αέρια (υδρογόνο και οξυγόνο) που απελευθερώνονται από την ηλεκτρολυτική διαδικασία κατά την εξέλιξη της αντίδρασης, αυτό όμως μειώνει σημαντικά την απόδοση αποκατάστασης.
- Στα πρώτα στάδια της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας απαιτείται λιγότερη ηλεκτρική τάση. Συνεχίζοντας την διαδικασία αποκατάστασης του εδάφους, η εισερχόμενη ηλεκτρική τάση πρέπει να αυξηθεί για να διατηρηθεί το ίδιο ρεύμα, το οποίο επίσης αυξάνει την μεταβολή του ρεύματος.
- Τα ιόντα OH^- τα οποία σχηματίζονται αντιδρούν με τα κατιόντα και σχηματίζουν ίζημα, το οποίο βουλώνει τους χώρους μεταξύ των σωματιδίων του εδάφους, ταυτοχρόνως εμποδίζει το ηλεκτρικό ρεύμα και μειώνει τη διάχυση με το χρόνο (Γιδαράκος Ε., 2004).

3.5 Κόστος

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος της διαδικασίας ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης. Οι ακόλουθες είναι:

- Τα χαρακτηριστικά εδάφους και η περιεχόμενη υγρασία.
- Οι συγκεντρώσεις ρύπων.
- Οι συγκεντρώσεις των μη-ενδιαφερόμενων ιόντων και η αγωγιμότητα του νερού των πόρων.
- Το βάθος του εδάφους αποκατάστασης.
- Οι απαιτήσεις για προετοιμασία του χώρου.
- Το κόστος ηλεκτρισμού και εργαστηρίου.
- Η υπόλοιπη επεξεργασία αποβλήτων.

Η κατανάλωση ενέργειας είναι άμεσα ανάλογη της ολικής απομάκρυνσης των ρύπων από το έδαφος, π.χ. χρόνος αποκατάστασης. Η ολική ενεργειακή κατανάλωση μπορεί να μειωθεί εάν χρησιμοποιηθούν κατάλληλες καθοδικές τεχνικές πόλωσης. Ο ρυθμός μετανάστευσης των ρύπων διαμέσου του εδάφους είναι περίπου 2–3 cm/day. Εάν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 2–3 m, ο χρόνος που χρειάζεται για επιτυχή αποκατάσταση θα ήταν πάνω από 100 ημέρες. Ωστόσο, η χρήση μιας κατιονικής επιλεγμένης μεμβράνης θα μείωνε την περίοδο αποκατάστασης σε 10 – 20 ημέρες (Cauwenberghe, 1997; Virkutyte et al., 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Εισαγωγή

Σκοπός των πειραμάτων που διεξήχθησαν είναι να μελετηθεί ο βαθμός απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων χρωμίου, νικελίου χαλκού, ψευδαργύρου, αρσενικού και μολύβδου, καθώς και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων από ρυπασμένα εδάφη εφαρμόζοντας την ηλεκτροκινητική μέθοδο.

4.1.1 Προετοιμασία εδάφους

Πριν την εφαρμογή των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής, πρέπει να υπάρξει κάποια προετοιμασία του εδάφους. Πρέπει εκτός από κατάλληλη δειγματοληψία να γίνουν εδαφικές αναλύσεις και προεπεξεργασία του εδάφους.

4.1.2 Δειγματοληψία

Η συλλογή των δύο δειγμάτων εδάφους έγινε απο διαφορετικά σημεία στην περιοχή βορειοδυτικά του κόλπου της Ελευσίνας στο νομό Αττικής το Σεπτέμβριο του 2012. Τα δείγματα διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία -4°C έως κατα τη μεταφορά τους στο εργαστήριο. Έπειτα αποξηράνθηκαν για 48 ώρες, ομογενοποιήθηκαν και πέρασαν μέσα απο ανοξείδωτο κόσκινο χάλυβα με διάμετρο πόρων 2mm. Οι φυσικές ιδιότητες του εδάφους και οι αρχικές συγκεντρώσεις των 6 βαρέων μετάλλων και των 16 κύριων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων φαίνονται στους πίνακες παρακάτω:

Φυσικές Ιδιότητες	Τιμή
Υγρασία (%)	18.9
pH	7.78
Redox (mV)	67
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)	6.98
Οργανική ύλη(%)	5.12

Ορυκτολογία	Ποσοστό (%)
Χαλαζίας - Quartz	30
Ασβεστίτης- Calcite	52
Δολομίτης - Dolomite	6
Μαρμαρυγίας - Mice	3
Χλωρίτης - Chlorite	2
Άστριοι - Feldspars	5
Αιματίτης - Hematite	1
Καολινίτης - Kaolinite	1

Κατανομή μεγέθους σωματιδίων	Ποσοστό (%)
Άμμος - Sand	82
Ιλύς - Silt	8
Πηλός - Clay	0
Ταξινόμηση USCS	Sand (S)

Πίνακας 4.1 Αρχικές τιμές δείγματος εδάφους E7

Φυσικές Ιδιότητες	Τιμή
Υγρασία (%)	21.5
pH	7.85
Redox (mV)	71
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)	8.75
Οργανική ύλη(%)	5.12

Ορυκτολογία	Ποσοστό (%)
Χαλαζίας - Quartz	28
Ασβεστίτης- Calcite	51
Δολομίτης - Dolomite	5
Μαρμαρυγίας - Mice	5
Χλωρίτης - Chlorite	3
Άστριοι - Feldspars	5
Αιματίτης - Hematite	2
Καολινίτης - Kaolinite	1

Κατανομή μεγέθους σωματιδίων	Ποσοστό (%)
Άμμος - Sand	81
Ιλύς - Silt	9
Πηλός - Clay	0
Ταξινόμηση USCS	Sand (S)

Πίνακας 4.2 Αρχικές τιμές δείγματος εδάφους E8

4.1.3 Εδαφικές αναλύσεις

Η περιεχόμενη υγρασία και η ηλεκτρική αγωγιμότητα υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο ASTM D2974 (Standard Test Method for pH of Soils), το pH και το Redox με την μέθοδο ASTM D4972 χρησιμοποιώντας pH-μετρο Crison. Επιλέχθηκε μια τεχνική περίθλασης ακτίνων X με χρήση του διαθλασιμέτρου Siemens 5000 ώστε να προσδιοριστεί η δομή του δείγματος, η οποία και ταξινομήθηκε σύμφωνα με το Unified Soil Classification System (USCS) και την ASTM D2488 ως sand(S).

4.1.4 Ρύπανση εδάφους

Ο προσδιορισμός των συνολικών συγκεντρώσεων των επιλεγμένων 6 βαρέων μετάλλων του δείγματος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο EPA 3051A για πλήρη χώνευση (ICP-MS, Agilent 7500-CX). Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των PAH's υπολογίστηκε με τη μέθοδο DIN ISO 11465 (GC-MS).

Αρχική περιεκτικότητα Βαρέων Μετάλλων	Συγκέντρωση (mg/Kg dw)
Cr	42.59
Ni	25.53
Cu	47.48
Zn	96.67
As	5.59
Pb	87.15

Αρχική περιεκτικότητα PAH's	Συγκέντρωση (ng/g dw)
Napthalene	70
Acenaphthylene	<50 (below detection limit)
Acenaphthene	<50 (below detection limit)
Fluorene	60
Phenanthrene	980
Anthracene	100
Fluoranthene	1100
Pyrene	1300
Benzo(a)anthracene	790
Chrysene	1100
Benzo(b)fluoranthene	870
Benzo(k)fluoranthene	270
Benzo(a)pyrene	450
dibenzo(a,h)anthracene	120
Benzo(d,h,i)perylene	410
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	380
SUM PAH'S	8000

Πίνακας 4.3 Αρχικές συγκεντρώσεις ρύπων δείγματος εδάφους E7

Αρχική περιεκτικότητα Βαρέων Μετάλλων	Συγκέντρωση (mg/Kg dw)
Cr	27,57
Ni	25,64
Cu	49,63
Zn	167,17
As	7,78
Pb	97,99

Αρχική περιεκτικότητα PAH's	Συγκέντρωση (ng/g dw)
Napthalene	80
Acenaphthylene	<50 (below detection limit)
Acenaphthene	50
Fluorene	320
Phenanthrene	2000
Anthracene	250
Fluoranthene	1100
Pyrene	2400
Benzo(a)anthracene	690
Chrysene	1400
Benzo(b)fluoranthene	710
Benzo(k)fluoranthene	230
Benzo(a)pyrene	390
dibenzo(a,h)anthracene	80
Benzo(d,h,i)perylene	330
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	290
SUM PAH'S	10000

Πίνακας 4.4 Αρχικές συγκεντρώσεις ρύπων δείγματος εδάφους E8

4.2 Διεξαγωγή πειραμάτων

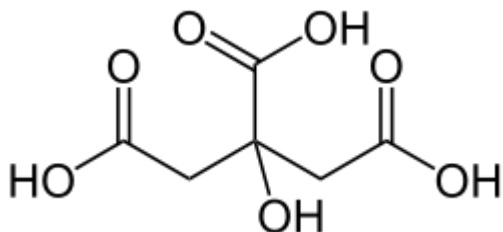
4.2.1 Εισαγωγή

Κατα την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη σειρά (απλή μέθοδος) τοποθετήθηκε στο διαμέρισμα ανόδου ένα αντιδραστήριο (tween 80,poloxamer 407,nonidet P40,HPCD) καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος και στο διαμέρισμα καθόδου απιονισμένο νερό(DI). Στη δεύτερη σειρά (συνδυασμένη μέθοδος) στο διαμέρισμα ανόδου αρχικά τοποθετήθηκε κιτρικό οξύ και στη συνέχεια μέχρι το πέρας της διαδικασίας κάποιο απο τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην πρώτη σειρά, ενώ στο διαμέρισμα καθόδου τοποθετήθηκε και πάλι απιονισμένο νερό.

4.2.2 Αντιδραστήρια

4.2.2.1 Κιτρικό οξύ(citric acid)

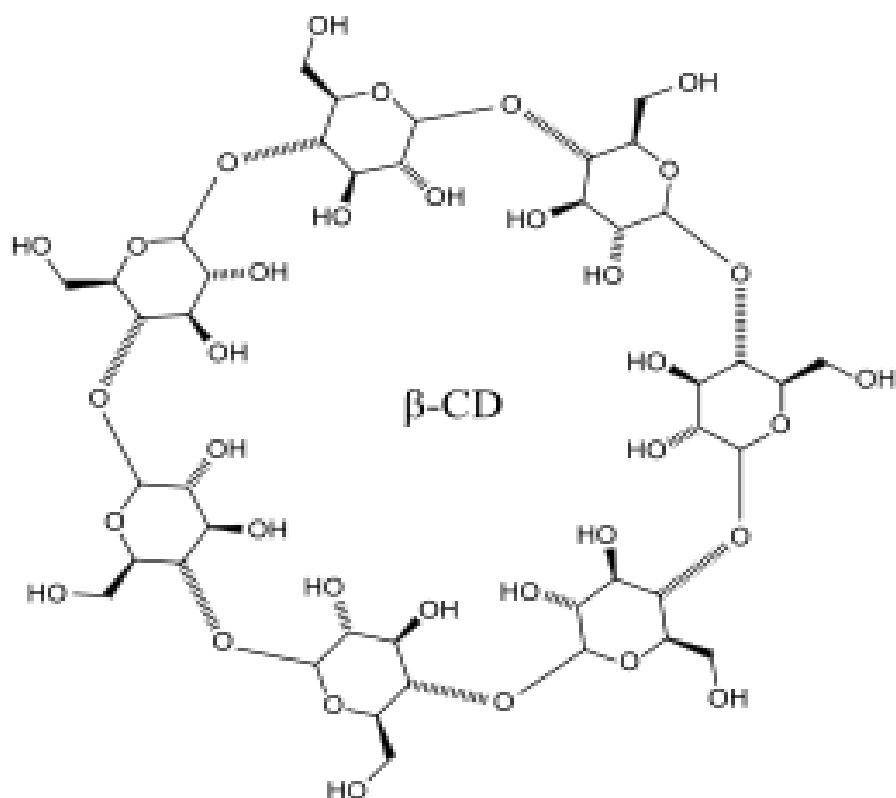
Το κιτρικό οξύ είναι ασθενές οργανικό τρικαρβοξυλικό οξύ με χημικό τύπο $C_6H_8O_7$. Χρησιμοποιείται ως αρωματικό και συντηρητικό στις τροφές και τα ποτά, κυρίως τα μη αλκοολούχα και έχει την ικανότητα να σχηματίζει ενώσεις με τα μέταλλα.



Εικόνα 4.1 Μοριακή Δομή κιτρικού οξέος

4.2.2.2 HPCD (Hydroxypropyl-β-cyclodextrin)

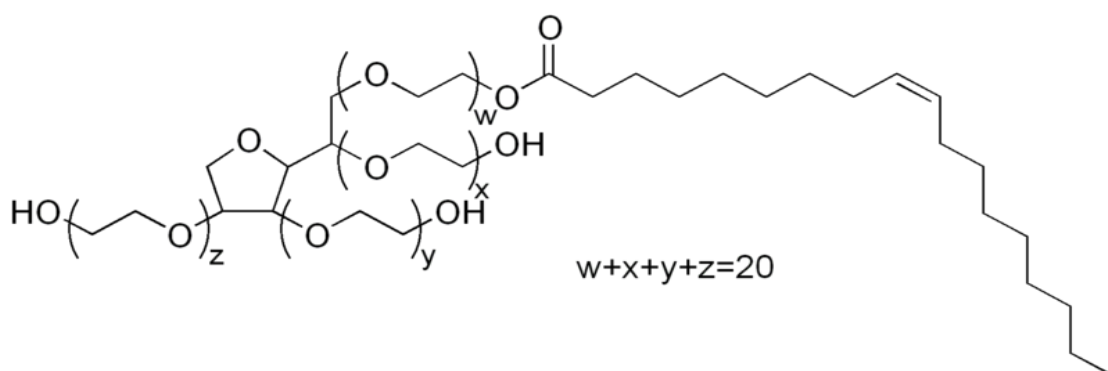
Το HPCD-Hydroxypropyl-β-cyclodextrin είναι μια χημική ένωση που αποτελείται από 7 μόρια σακχάρων ενωμένα σε κύκλο. Παράγεται από άμυλο μέσω ενζυματικής μετατροπής. Χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, χημικών και σε αγροτικές καλλιέργειες. Το εσωτερικό μέρος είναι υδροφοβικό και το εξωτερικό υδροφιλικό και έτσι μπορούν να σχηματίζουν σύμπλοκα με άλλες υδροφοβικές ενώσεις αυξάνοντας τη διαλυτότητά τους.



Εικόνα 4.2 Μοριακή Δομή HPCD

4.2.2.3 Tween 80 (Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate)

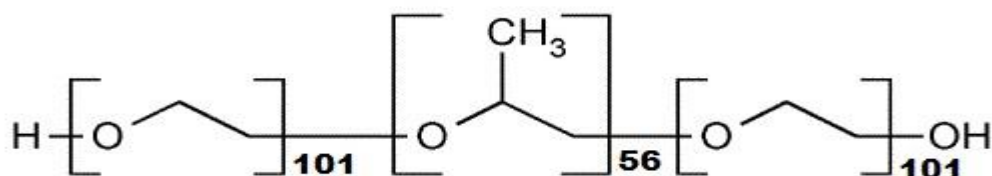
Το Tween 80 αποτελεί την εμπορική ονομασία για το Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate και είναι ένα μη ιοντικό διάλυμα με χημικό τύπο $C_{64}H_{124}O_{26}$. Αποτελεί χημική ένωση μιας ομάδας υδρόφιλων μορίων τα οποία είναι πολυμερή αιθυλοξειδίου και ενός λιπόφιλου τμήματος-στη συγκεκριμένη περίπτωση ελαϊκό οξύ (oleic acid). Χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία τροφίμων και στη φαρμακοβιομηχανία.



Εικόνα 4.3 Μοριακή δομή Tween 80.

4.2.2.4 Poloxamer 407 (2-methyloxirane)

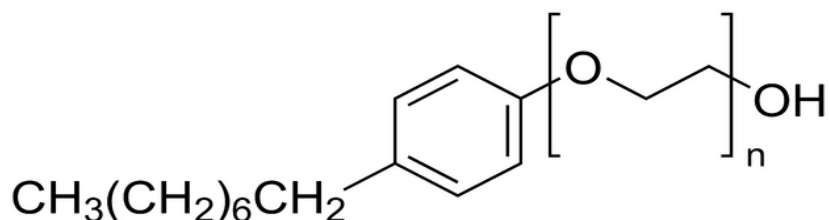
Το Poloxamer 407 είναι ένα μη-ιοντικό τασιενεργό και ανήκει στην κατηγορία συμπολυμερών Poloxamers. Αποτελείται από ένα κεντρικό υδρόφοβο τμήμα προπυλενοξειδίου πλαισιωμένο από δύο υδρόφιλα τμήματα αιθυλενοξειδίου.



Εικόνα 4.4 Μοριακή Δομή Poloxamer 407

4.2.2.5 Nonidet P-40 (Octylphenoxypolyethoxyethanol)

Το Nonidet P-40 είναι ένα μη-ιοντικό τασιενεργό. Η επίσημη ονομασία του σύμφωνα με την IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) είναι Octylphenoxypolyethoxyethanol. Παράγεται από την αντίδραση οκτυλοφαινόλης με 8.5-9.5 mol. αιθυλινοξειδίου. Λόγω της μη-ιοντικής δομής του είναι συμβατό με ανιονικά τασιενεργά και παραμένει σταθερό υπό την παρουσία οξέων, βάσεων και αλάτων.

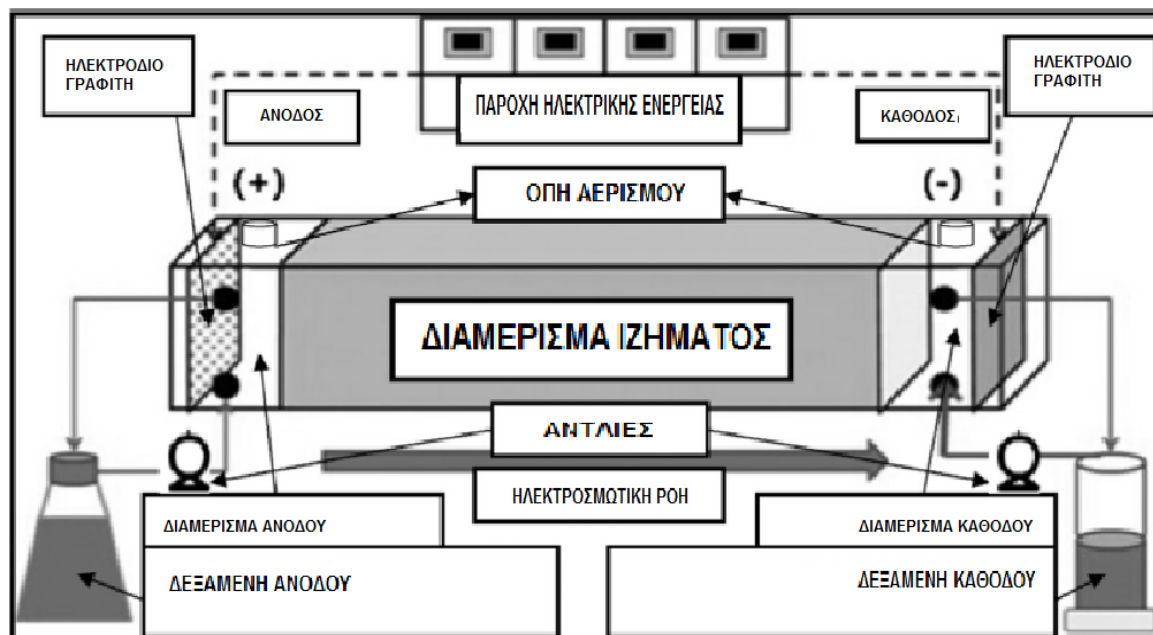


Εικόνα 4.5 Μοριακή Δομή Nonidet P-40

4.3 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη φαίνεται στην σχήμα 4.6 παρακάτω. Χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικό κελί από Plexiglas . Οι διαστάσεις στο διαμέρισμα ιζήματος ήταν 10 cm στο μήκος και 5cm διάμετρο και τα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου 5cm και 5cm αντίστοιχα. Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα αντικαθίστανται κάθε μέρα όπως και τα καλώδια από χαλκό στα ηλεκτρόδια, καθώς παρατηρήθηκαν φαινόμενα διάβρωσης. Εκατέρωθεν του κεντρικού θαλάμου (διαμέρισμα ιζήματος) τοποθετήθηκαν υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας

ηλεκτρόδια απο γραφίτη με διαστάσεις 5cm διάμετρο και 0.5cm πάχος και χάρτινα φίλτρα Whatman ώστε να εμποδιστεί όσο το δυνατόν περισσότερο η είσοδος λεπτών σωματιδίων ιζήματος στα ηλεκτρολυτικά διαμερίσματα. Τροφοδοτικό Statron (0-300V, 0-1.2A) συνεχούς ρεύματος χρησιμοποιήθηκε για την παροχή συνεχούς τάσης στο διαμέρισμα ιζήματος ενώ γινόταν παρακολούθηση των μεταβολών της έντασης του ρεύματος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Υπήρξε συνεχής ανακυκλοφορία των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων με χρήση περιστροφικής αντλίας Watson-Marlow 205 s με σταθερή ταχύτητα ροής της τάξεως 5 ml/min.



Εικόνα 4.6 Διάταξη πειράματος ηλεκτροκινητικής

4.4 Πειραματική διαδικασία

Περίπου 250g ξηρού ιζήματος αναμείχθηκαν με 80ml απιονισμένο νερό με και έπειτα εισήχθησαν στο κελί. Συνδέθηκαν τα ηλεκτρόδια μέσω χάλκινων καλωδίων με την τροφοδοσία και τοποθετήθηκαν τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα στα αντίστοιχα διαμερίσματα. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς έλεγχο του pH των διαλυμάτων. Αρχικά εφαρμόστηκε σταθερή τιμή τάσης 2 V/cm η οποία και διατηρήθηκε έως ότου η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος να κορυφωθεί, το οποίο και συνέβαινε έπειτα απο μερικές ώρες. Στη συνέχεια η τάση μειώνεται χειροκίνητα στο 1V/cm μέχρι το πέρας της διαδικασίας, κυρίως λόγω των φαινομένων αφρισμού προερχόμενου απο τα τασιενεργά διαλύματα, καθώς και λόγω εμφάνισης της μέγιστης έντασης του ρεύματος. Κάθε πείραμα διήρκεσε απο 5 έως 7 μέρες. Η διαδικασία σταματούσε όταν πλέον δε συνέβαινε καμία αλλαγή της έντασης του ρεύματος και της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Στην πρώτη σειρά

πειραμάτων(απλή μέθοδος) επιλέχθηκε ένα απο τα τέσσερα αντιδραστήρια για τη δεξαμενή ανόδου καθ'όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Ωστόσο, στη δεύτερη σειρά χρησιμοποιήθηκε κιτρικό οξύ για την πρώτη ημέρα διεξαγωγής και έπειτα κάποιο απο τα υπόλοιπα αντιδραστήρια. Οι παράμετροι των πειραμάτων φαίνονται αναλυτικά στους πίνακες 4.5 και 4.6 παρακάτω.

A/A	Διάλυμα ανόδου	Διάλυμα καθόδου	Τάση (V)	Διάρκεια (d)
1	3 wt.% tween 80	Απιονισμένο νερό	20 / 10	6
2	1mM HPCD σε 1M NaOH	Απιονισμένο νερό	20 / 10	7
3	5 wt.% Nonidet P40	Απιονισμένο νερό	20 / 10	6
4	3 wt.% Poloxamer 407	Απιονισμένο νερό	20 / 10	5

Πίνακας 4.5 Παράμετροι 1^{ης} σειράς πειραμάτων

A/A	Διάλυμα ανόδου	Διάλυμα καθόδου	Τάση (V)	Διάρκεια (d)
5	0,1M citric acid / 1mM HPCD σε 1M NaOH	Απιονισμένο νερό	20 / 10	6
6	0,1M citric acid / 3 wt.% Poloxamer 407	Απιονισμένο νερό	20 / 10	6
7	0,1M citric acid / 5 wt.% Nonidet P40	Απιονισμένο νερό	20 / 10	6
8	0,1M citric acid / 3 wt.% tween 80	Απιονισμένο νερό	20 / 10	6

Πίνακας 4.6 Παράμετροι 2^{ης} σειράς πειραμάτων

4.5 Μετρήσεις

Κατα τη διάρκεια των πειραμάτων γινόντουσαν καθημερινά μετρήσεις της έντασης του ρεύματος και της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Στο τέλος κάθε πειράματος γινόντουσαν μετρήσεις του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, καθώς και μετρήσεις προσδιορισμού των τελικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων και των PAH's.

Μέτρηση του pH

Το pH μετριέται σε πέντε σημεία: σε απόσταση 1cm, 3cm, 5cm, 7cm, και 9cm από την άνοδο. Οι μετρήσεις γίνονται με φορητό πεχάμετρο τύπου Crison pH 25. Πριν την έναρξη των μετρήσεων προηγείται βαθμονόμηση του οργάνου.

Μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox)

Η μέτρηση του Redox γίνεται στα ίδια σημεία όπου μετρήθηκε και το pH και με το ίδιο όργανο, το Crison pH 25, αφού πρώτα συνδεθεί με το κατάλληλο ηλεκτρόδιο μέτρησης του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

Μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας γίνεται στα ίδια σημεία όπου μετρήθηκε το pH και το Redox

Μέτρηση του ρεύματος

Η μέτρηση της έντασης του ρεύματος που περνούσε μέσα από το έδαφος γινόταν καθημερινά.

Μέτρηση της ηλεκτροωσμωτικής ροής (EOF)

Η ηλεκτροωσμωτική ροή μετρούνταν στο τέλος κάθε ημέρας χρησιμοποιώντας μία βαθμονομημένη φιάλη η οποία ήταν συνδεδεμένη με τη δεξαμενή καθόδου.

Μέτρηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και των PAH's στο έδαφος

Η μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων και των PAHs γινόταν σε απόσταση 1cm, 3cm, 5cm, 7cm, και 9cm από την άνοδο. Τα δείγματα αφήνονται να ξηραθούν σε φούρνο με θερμοκρασία 105°C για 24 ώρες και στην συνέχεια μετρούνται οι συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου στα δείγματα αφού πρώτα υποστούν κατάλληλη προεπεξεργασία. Πριν την έναρξη της μέτρησης της συγκέντρωσης των μετάλλων στα δείγματα, το χώμα υφίσταται μία προεπεξεργασία με σκοπό την ομογενοποίησή του.

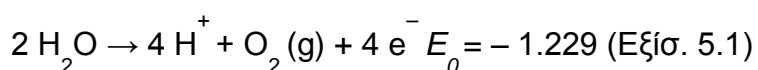
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

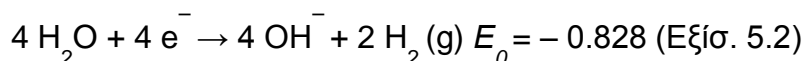
5.1 Αποτελέσματα των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής

Όπως προαναφέρθηκε, την μεγαλύτερη επίδραση για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από το έδαφος, με την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής μεθόδου, έχουν οι αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και την κάθοδο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, οι οποίες δίνονται από τις εξισώσεις 5.1 και 5.2.

Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:



όπου: E_0 είναι ο βαθμός μείωσης του ηλεκτροχημικού δυναμικού, το οποίο είναι μια μονάδα μέτρησης της τάσης των αντιδρώντων να παράγουν προϊόντα σε κανονικές συνθήκες. Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, τα ιόντα H^+ , που παράγονται στην άνοδο, μεταναστεύουν προς την κάθοδο ως ένα όξινο μέτωπο, λόγω του θετικού τους φορτίου, και τα ιόντα OH^- , που παράγονται στην κάθοδο, μεταναστεύουν προς την άνοδο ως ένα βασικό μέτωπο, λόγω του αρνητικού τους φορτίου, προσδίδοντας όξινο ή αλκαλικό pH στο έδαφος από το οποίο περνά το κάθε μέτωπο. Επειδή η κινητικότητα των ιόντων υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από αυτή των ιόντων υδροξυλίου, η μετανάστευση του όξινου μετώπου λαμβάνει χώρα πιο γρήγορα απ' ό,τι η μετανάστευση του βασικού μετώπου. Όπως η μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρογονοκατιόντα υποδηλώνει χαμηλό pH και η μικρή περιεκτικότητα σε αυτά φανερώνει υψηλό pH, έτσι και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υδροξυλιόντα υποδηλώνει χαμηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και αντίστροφα η μεγάλη περιεκτικότητα σε υδροξυλιόντα υποδηλώνει υψηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την άνοδο προκαλώντας οξειδωτικές συνθήκες και ωθούνται μέσα στην κάθοδο προκαλώντας αναγωγικές συνθήκες. Γενικά, όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι πάνω από 200 mV, το σύστημα θεωρείται ελαφρώς οξειδωτικό και όταν είναι πάνω από 800 mV θεωρείται πολύ οξειδωτικό. Επιπλέον, όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι κάτω από 200 mV, υποδηλώνονται ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες και όταν λαμβάνει τιμές κάτω από -100 mV, το περιβάλλον θεωρείται πολύ αναγωγικό.

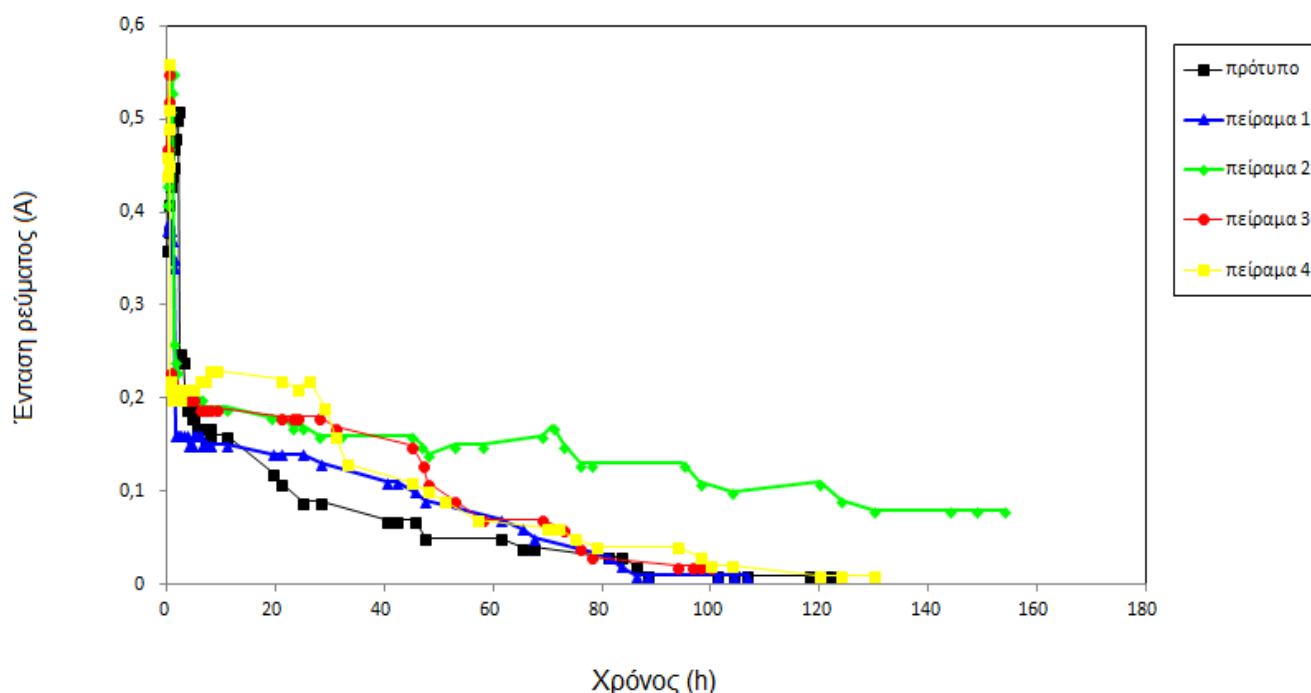
Το ρεύμα που περνά μέσα από το έδαφος εξαρτάται από την αγωγιμότητα του εδάφους, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιοντικών ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα των πόρων. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση ιόντων, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ρεύμα που διαπερνά το έδαφος. Καθώς σε συνθήκες χαμηλού pH, που λαμβάνουν χώρα κοντά στο τμήμα της ανόδου, ευνοείται η διαλυτοποίηση και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα βαρέα μέταλλα να μεταφέρονται κοντά στο τμήμα της καθόδου (Pamukcu,1997). Τα ιόντα OH^- που παράγονται στην κάθοδο αντιδρούν με τα ιόντα και σχηματίζουν ίζημα, το οποίο φράζει τους πόρους μεταξύ των σωματιδίων του εδάφους, ταυτόχρονα εμποδίζει το ηλεκτρικό ρεύμα και μειώνει την έντασή του με το χρόνο (Sah and Chen, 1998). Κυρίαρχος στόχος των μεθόδων αυτών είναι η εξουδετέρωση της αντίδρασης ηλεκτρόλυσης του νερού της καθόδου και κατ' επέκταση η αποφυγή παραγωγής και μεταφοράς μεγάλων ποσοτήτων υδροξυλίων εντός του εδάφους. Για την διευκόλυνση της εξήγησης των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η παρακάτω σύμβαση. Το τμήμα που απέχει 1cm από την άνοδο καλείται 1^ο τμήμα. Αυτό που απέχει 3cm από την άνοδο καλείται 2^ο τμήμα, αυτό που απέχει 5cm καλείται 3^ο τμήμα και ούτω κάθε εξής. Για καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων και της απόδοσης των αντιδραστηρίων χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο το πείραμα στο οποίο είχε στα ηλεκτρολυτικά κελιά απιονισμένο νερό.

5.2 Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ηλεκτροσμωτικής ροής και έντασης ρεύματος

5.2.1 1^η Σειρά πειραμάτων (απλή μέθοδος)

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα μόνο αντιδραστήριο ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα στη δεξαμενή ανόδου. Πιο συγκεκριμένα στο πρώτο πείραμα χρησιμοποιήθηκε το tween 80, στο δεύτερο το HPCD, στο τρίτο το Nonidet P40 και στο τέταρτο το Poloxamer 407. Ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό.

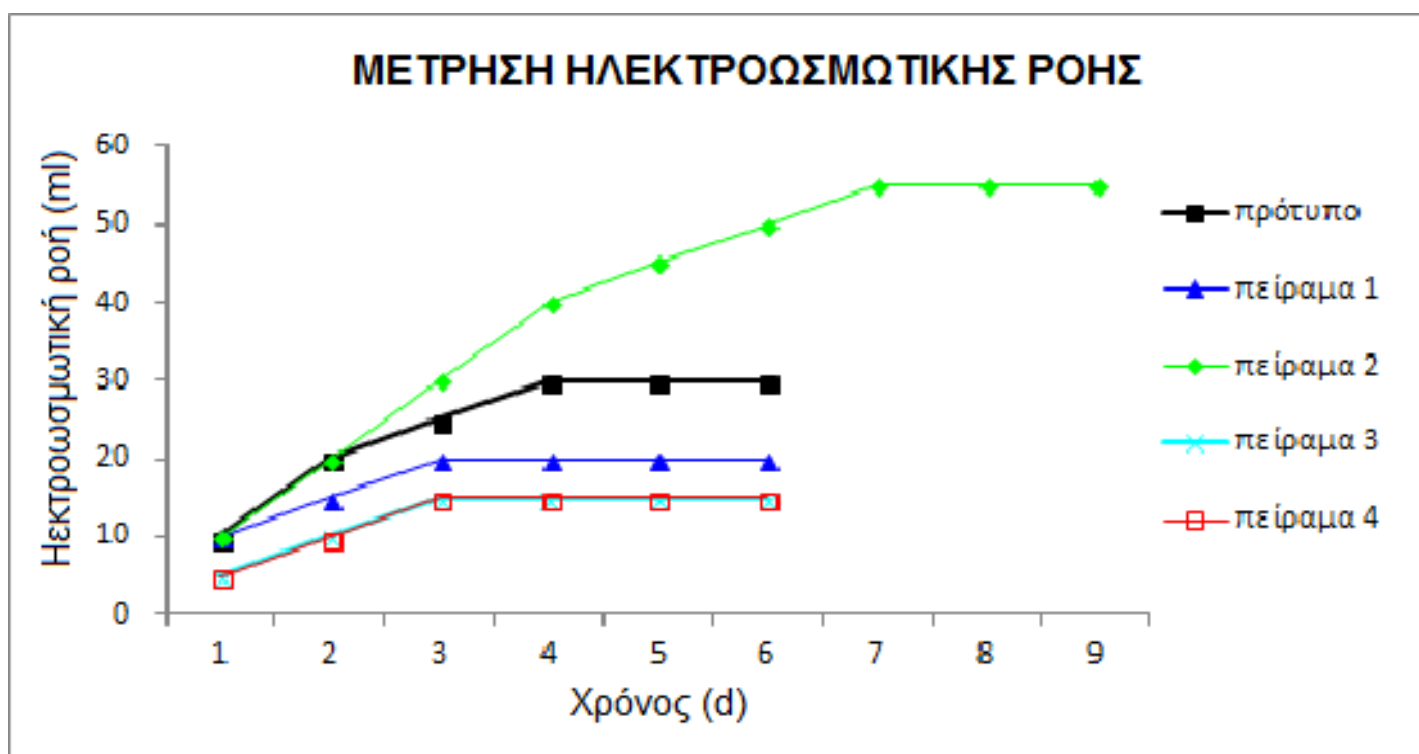
5.2.1.1 Ένταση ρεύματος



Διάγραμμα 5.1 Μετρήσεις έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 1^{ης} σειράς πειραμάτων.

Οι μετρήσεις της έντασης του ρεύματος φαίνονται στο διάγραμμα 5.1. Με εφαρμοζόμενη τάση 20V, οι αρχικές τιμές προσδιορίστηκαν στα 380 mA στο 1^ο πείραμα, 410 mA στο 2^ο και 460 mA στο 3^ο και στο 4^ο. Με την έναρξη της διαδικασίας οι τιμές της έντασης αυξήθηκαν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (1 ώρα περίπου) μέχρι τη μέγιστη τιμή τους, 390 mA στο 1^ο πείραμα, 510 mA στο 3^ο και 560 mA στο 2^ο και στο 4^ο. Ωστόσο, λόγω εμφάνισης αφρού η οποία αποδίδεται στην κινητοποίηση της οργανικής ύλης και στη χρήση των τασιενεργών αντιδραστηρίων, ήταν αναγκαίο να μειωθεί η τάση στα 10 V. Στη συνέχεια, η ένταση μειωνόταν σταδιακά μέχρι τα 10 mA σε όλα τα πειράματα εκτός από το 2^ο όπου η τελική τιμή ήταν 80 mA. Η μείωση αυτή οφείλεται κυρίως στην εξάντληση των κινούμενων ιόντων που αρχικά υπάρχουν σε περίσσεια στην άνοδο, τα οποία στη συνέχεια μετακινούνται προς την κάθοδο υπό την επίδραση των μηχανισμών της ηλεκτροώσμωσης και της ηλεκτρομετανάστευσης, καθώς και στην καθίζηση των μη-αγώγιμων σωματιδίων του ιζήματος. Το 2^ο πείραμα παρουσίασε υψηλότερες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα το οποίο οφείλεται στη χρήση NaOH ως διαλύτη του HPCD και στη χαμηλή συγκέντρωση του HPCD (1mM). Από το διαχωρισμό του NaOH, τα OH⁻ εξουδετέρωσαν τα H⁺ και το Na⁺ μετακινήθηκε προς την κάθοδο διατηρώντας με αυτό τον τρόπο τις υψηλές τιμές της έντασης.

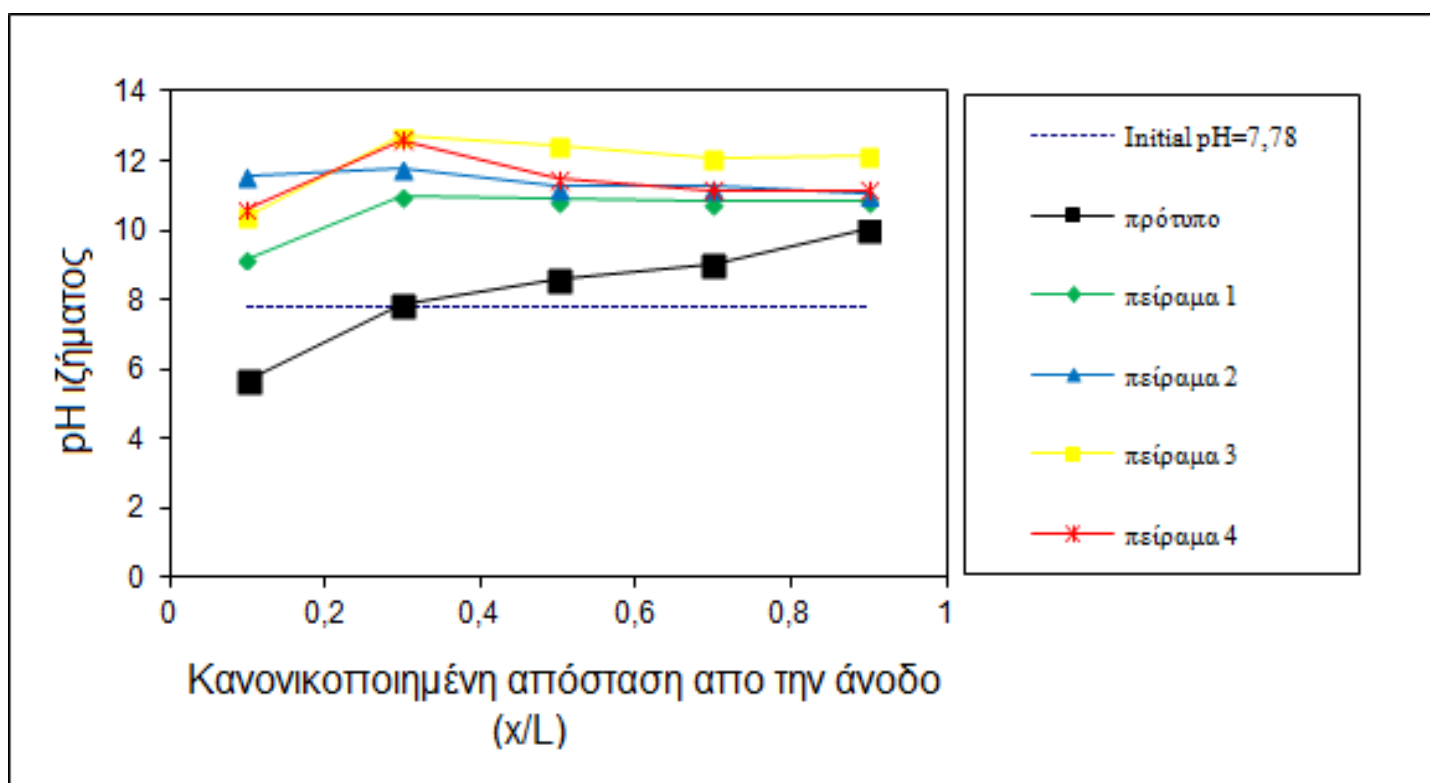
5.2.1.2 Ηλεκτροωσμωτική ροή (EOF)



Διάγραμμα 5.2 Μετρήσεις ηλεκτροωσμωτικής ροής 1^{ης} σειράς πειραμάτων

Η ηλεκτροωσμωτική ροή, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.2, παρουσίασε γενικά χαμηλές τιμές. Ανασταλτικοί παράγοντες είναι η σύσταση του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε (80% άμμος, 0% πηλός) και το μέγεθος των κόκκων (<2 mm) του ιζήματος. Στο 2^ο πείραμα παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα διότι η παρουσία του NaOH διατήρησε τις υψηλές τιμές του pH στην άνοδο και είχε σαν αποτέλεσμα να έχουμε αρνητικές τιμές του ζ δυναμικού το οποίο οδήγησε στην αύξηση της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Η υψηλή διηλεκτρική σταθερά του απιονισμένου νερού εξηγεί το γεγονός ότι στο πρότυπο πείραμα παρατηρήθηκαν οι δεύτερες υψηλότερες τιμές της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Αντίθετα, στο 3^ο και στο 4^ο πείραμα-όπου και παρατηρήθηκαν οι χαμηλότερες τιμές-το υψηλό ιξώδες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (Nonidet P40, Poloxamer 407) την εμποδίζει. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της έντασης του ρεύματος και της ηλεκτροωσμωτικής ροής παρατηρούμε ότι όσο η ένταση του ρεύματος παραμένει σε υψηλά επίπεδα, ανάλογα διατηρείται σε υψηλές τιμές και η ηλεκτροωσμωτική ροή. Με εξαίρεση το 2^ο πείραμα όπου διατηρήθηκε μέχρι και την έβδομη μέρα, η ηλεκτροωσμωτική ροή σταματούσε μετά την τέταρτη ημέρα ενώ η τιμή της έντασης του ρεύματος είχε πέσει κάτω από τα 50mA.

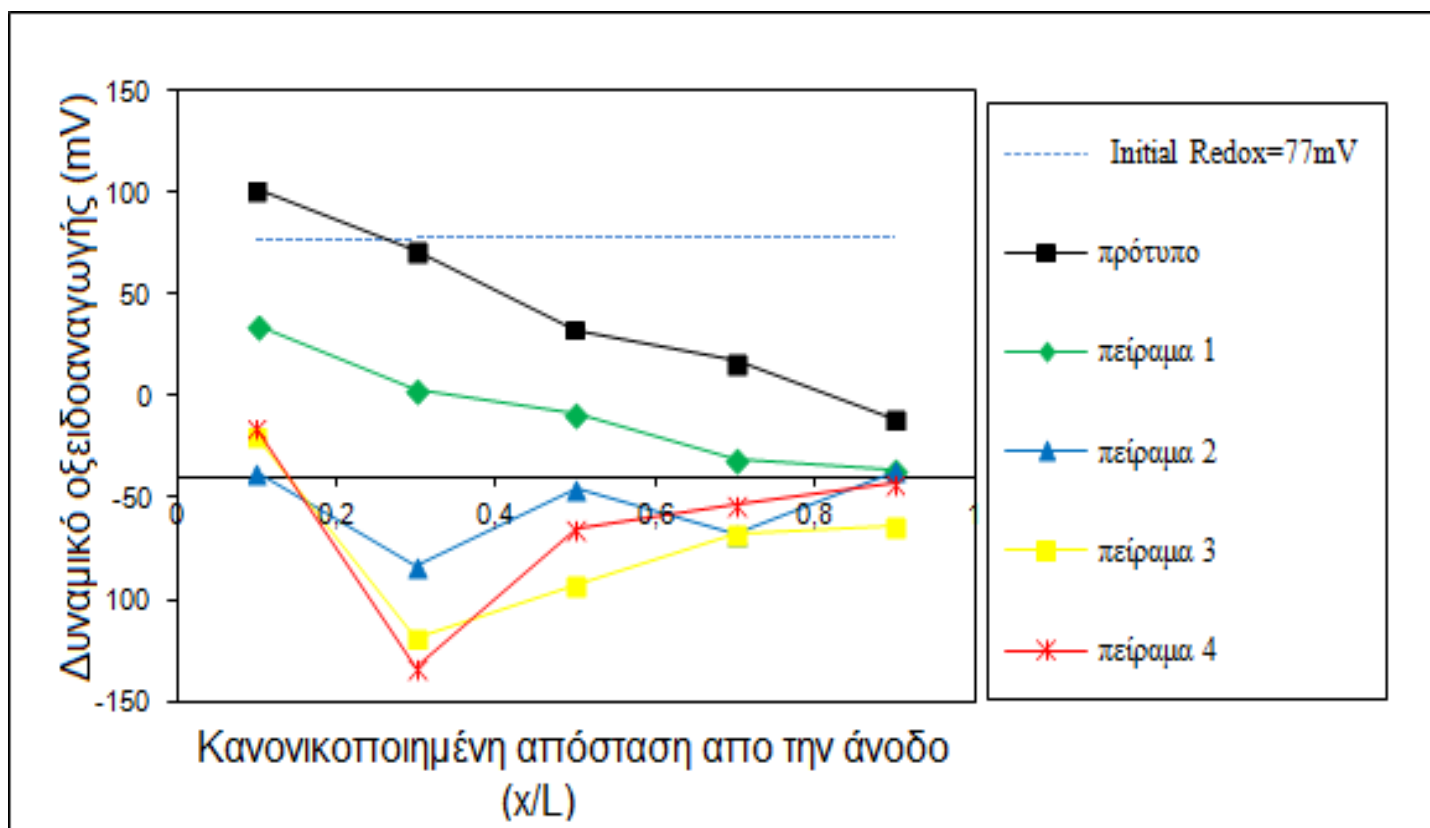
5.2.1.3 pH



Διάγραμμα 5.3 Μετρήσεις pH 1^{ης} σειράς πειραμάτων

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν χωρίς έλεγχο του pH ενώ τα διαλύματα ανανεώνονταν καθημερινά ώστε να παρέχεται επαρκής αριθμός ιόντων για τη διατήρηση της ηλεκτρομετανάστευσης και για να αποφευχθούν οξειδωτικές συνθήκες που εμποδίζουν την ηλεκτροσμητική ροή. Στο πρότυπο πείραμα, η παρατηρούμενη συμπεριφορά του pH της ανόδου και της καθόδου οφείλεται στην παραγωγή ιόντων H^+ στην άνοδο και στην παραγωγή ιόντων OH^- στην κάθοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Στο 2^ο πείραμα η παρουσία OH^- από το NaOH που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης του HPCD εξηγεί το γεγονός της παρατήρησης υψηλού pH στο πρώτο τμήμα το οποίο βρίσκεται κοντά στην άνοδο καθώς και της διατήρησής του σε όλα τα τμήματα του ιζήματος. Την ίδια στιγμή η ηλεκτροσμητική ροή διατηρείται σε υψηλά επίπεδα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος δίνοντας τις υψηλότερες συνολικές τιμές της. Στα υπόλοιπα πειράματα, τα τασιενεργά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά τόσο μεταξύ τους όσο και με το HPCD εμφανίζοντας υψηλές τιμές σε όλα τα τμήματα. Η μοναδική διαφορά με το HPCD είναι η παρατήρηση χαμηλότερου pH στο 1^ο τμήμα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα.

5.2.1.4 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Redox)

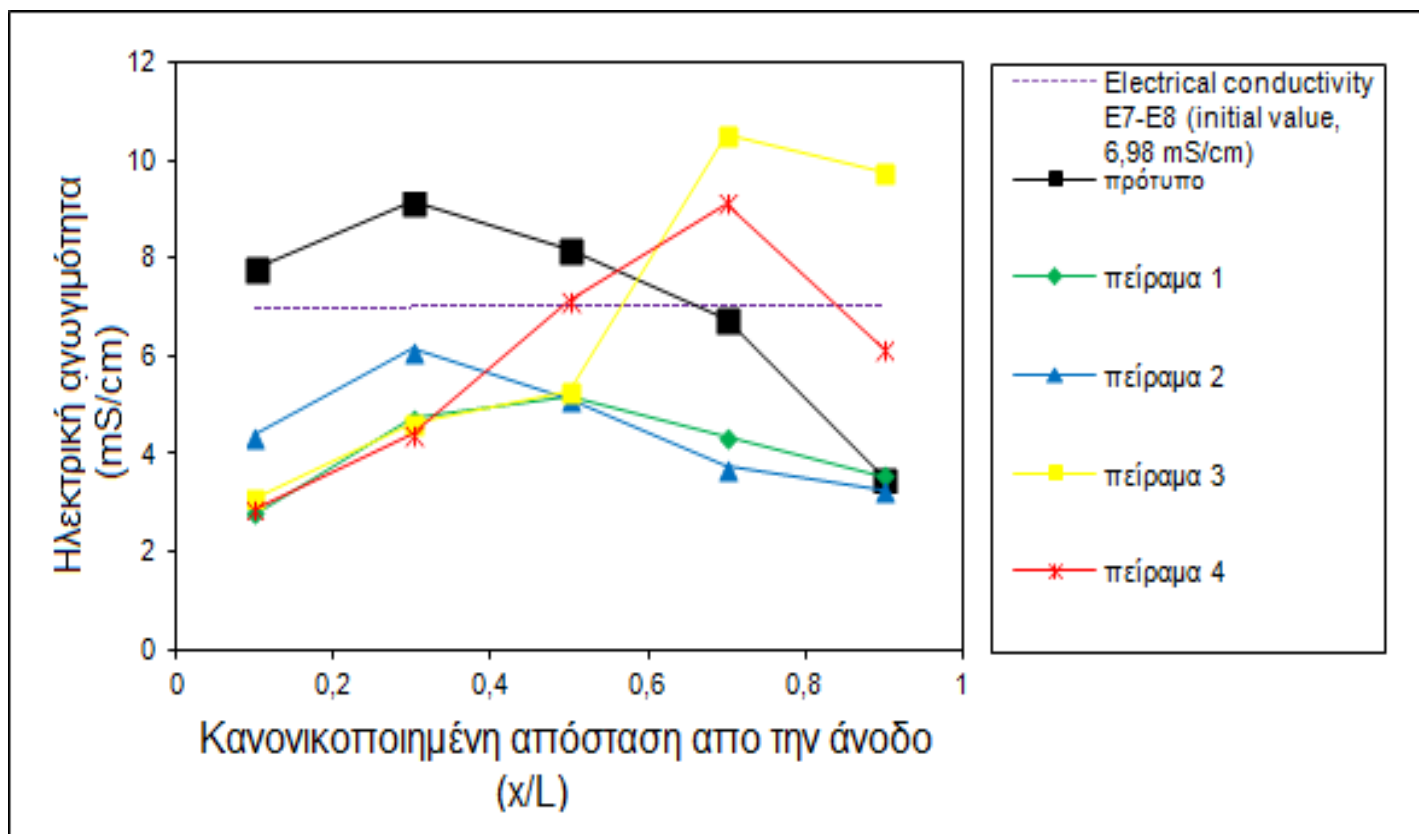


Διάγραμμα 5.4 Μετρήσεις Redox 1^{ης} σειράς πειραμάτων

Στο πρότυπο πείραμα το δυναμικό οξειδοαναγωγής στην άνοδο είναι 130 mV και σταδιακά μειώνεται έως την κάθοδο στα -14 mV. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων H^+ στην άνοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού, ενώ στην κάθοδο, το δυναμικό οξειδοαναγωγής έχει αρνητικές τιμές, φανερώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες το οποίο οφείλεται στην παραγωγή OH^- από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού που πραγματοποιείται στην κάθοδο. Αντίθετα, στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας κάποιο αντιδραστήριο ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής παρουσίασε εντελώς διαφορετική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν αρνητικές τιμές από -16 mV έως -134 mV ακόμα και στα τμήματα που βρίσκονται κοντά στην άνοδο, πράγμα που υποδηλώνει την ύπαρξη αναγωγικών συνθηκών. Συνθήκες όπως αυτές ευνοούν την ηλεκτροωσμωτική ροή και επομένως την απομάκρυνση των PAHs ωστόσο ίσως αναστέλλουν τη μεταφορά των τοξικών μετάλλων. Εξαίρεση αποτελεί το 1^ο πείραμα-που χρησιμοποιήθηκε το tween 80-το οποίο εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με το πρότυπο με χαμηλότερες όμως τιμές, από +34 mV κοντά στην άνοδο έως -36 mV κοντά στην κάθοδο. Το

ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον, ευνοεί την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων.

5.2.1.5 Ηλεκτρική αγωγιμότητα



Διάγραμμα 5.5 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας 1^{ης} σειράς πειραμάτων

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ανάλογη του συνολικού αριθμού διαλυμένων ιόντων. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, το πρότυπο το 1^ο και το 2^ο πείραμα ακολούθησαν την ίδια τάση, εμφανίζοντας σχετικά υψηλές τιμές στα τμήματα κοντά στην άνοδο οι οποίες σταδιακά μειώθηκαν στα τμήματα που βρίσκονται κοντά στην κάθοδο. Καθώς τα ιόντα απομακρύνονται λόγω φαινομένων προσρόφησης και καθίζησης, η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει πτωτική τάση ειδικά σε περιοχές που έχουμε αλλαγή των τιμών του pH. Ως εκ τούτου οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνονται μετά το 3^ο τμήμα πλησιάζοντας την κάθοδο στα προαναφερθέντα πειράματα. Ωστόσο στο 3^ο και στο 4^ο πείραμα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται από την άνοδο στην κάθοδο μέχρι και το 4^ο τμήμα από 3.11 mS/cm και 2.88 mS/cm σε 10.54 mS/cm και 9.12 mS/cm αντίστοιχα ενώ στο 5^ο τμήμα που βρίσκεται κοντά στην κάθοδο η τιμή μειώνεται σχεδόν στην αρχική. Αυτή η τάση πιθανότατα συνδέεται με τη διάλυση ιόντων λόγω θερμότητας που οφείλεται στο φαινόμενο Joule εξ' αιτίας του οποίου αυξάνεται η θερμοκρασία

του ιζήματος μέσα στο κελί. Αυτή η αύξηση συμβαίνει διότι εφαρμόστηκε αρχική τάση 2 V/cm ενώ η θερμοκρασία έφτασε έως και 40° C κατα την πρώτη ώρα της πειραματικής διαδικασίας.

5.2.1.6 Κατανάλωση ενέργειας

Για τον υπολογισμό της ενεργειακής κατανάλωσης $E_u(t)$ ανα μονάδα όγκου ιζήματος (u_s) χρησιμοποιήθηκε ο εξής μαθηματικός τύπος:

$$E_u(t) = \frac{1}{u_s} \int_0^t VI(t)dt$$

V:εφαρμοζόμενη τάση

I(t): ένταση του ρεύματος

A/A	Ενεργειακή κατανάλωση [kWh/m ³]	Διάλυμα ανόδου
πρότυπο	460,69	Απιονισμένο νερό
πείραμα 1	484,31	3 wt.% tween 80
πείραμα 2	1105,02	1mM HPCD σε 1M NaOH
πείραμα 3	629,74	5 wt.% Nonidet P40
πείραμα 4	585,91	3 wt.% Poloxamer 407

Πίνακας 5.1 Ενεργειακή κατανάλωση 1^{ης} σειράς πειραμάτων

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.1 παραπάνω, η μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας παρουσιάστηκε στο 2^ο πείραμα, συγκεκριμένα καταναλώθηκαν 1105.02 kWh/m³ με διάρκεια πειράματος 9 ημέρες. Λαμβάνοντας υπόψη την τιμή αγοράς του ηλεκτρολυτικού διαλύματος HPCD σε σχέση με τα υπόλοιπα καθώς και τη μεγάλη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για την πιο ακριβή επιλογή. Στο 1^ο πείραμα με 484.31 kWh/m³ όπου χρησιμοποιήθηκε 3 wt.% Tween 80 είχαμε τη χαμηλότερη κατανάλωση-μόνο το πρότυπο είχε χαμηλότερη με 460.39 kWh/m³ – ενώ το 3^ο και το 4^ο που είχαν ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα 5 wt.% Nonidet P40 και 3 wt.% Poloxamer 407 αντίστοιχα είχαμε παρόμοια κατανάλωση, λίγο μεγαλύτερη από το 1^ο πείραμα αλλά πολύ μικρότερη σε σχέση με το 2^ο.

5.2.1.7 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων

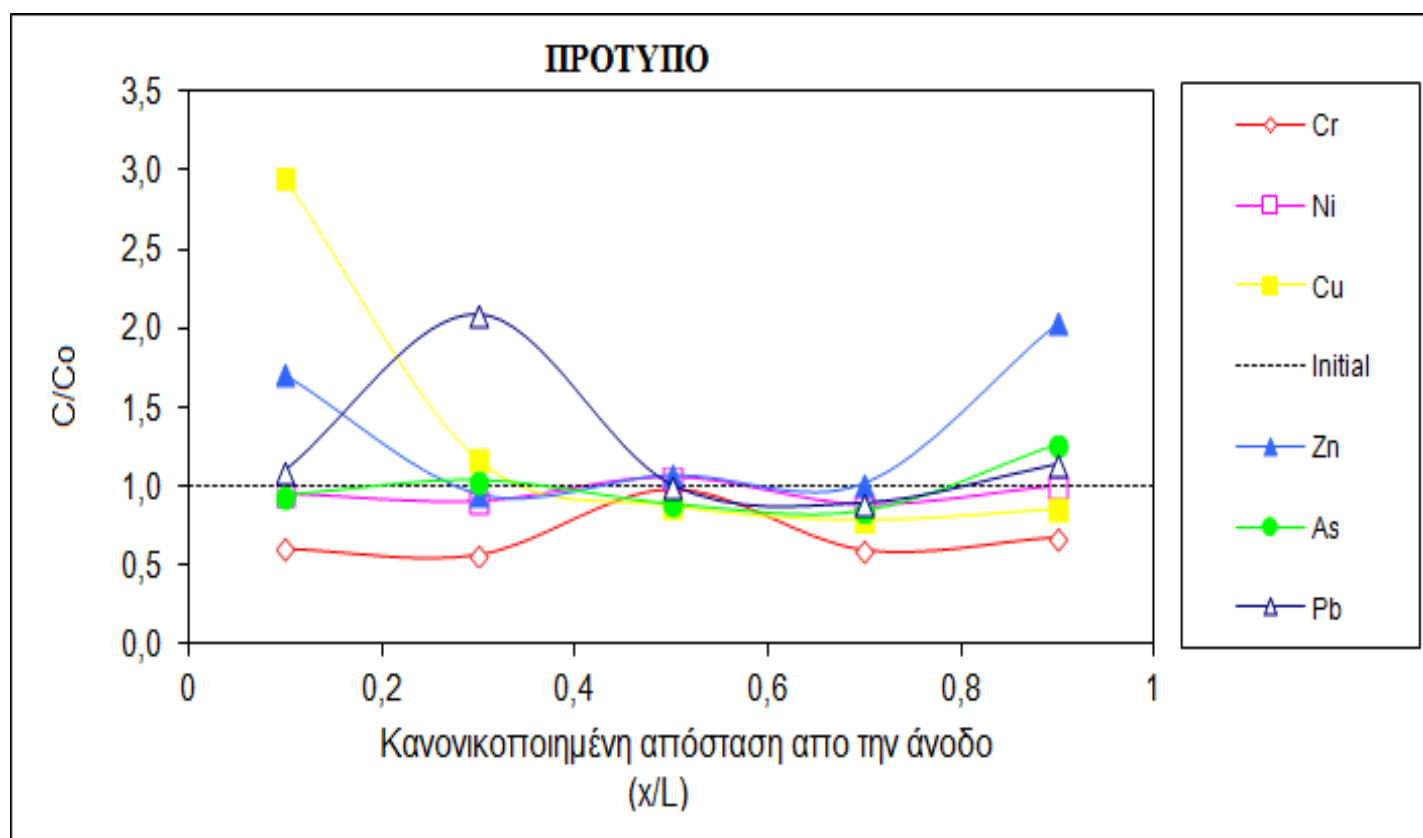
Για τον υπολογισμό της απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων απο κάθε τμήμα του ιζήματος χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος:

$$\text{Removal efficiency} = \frac{C_o - C_i}{C_o} * 100\%$$

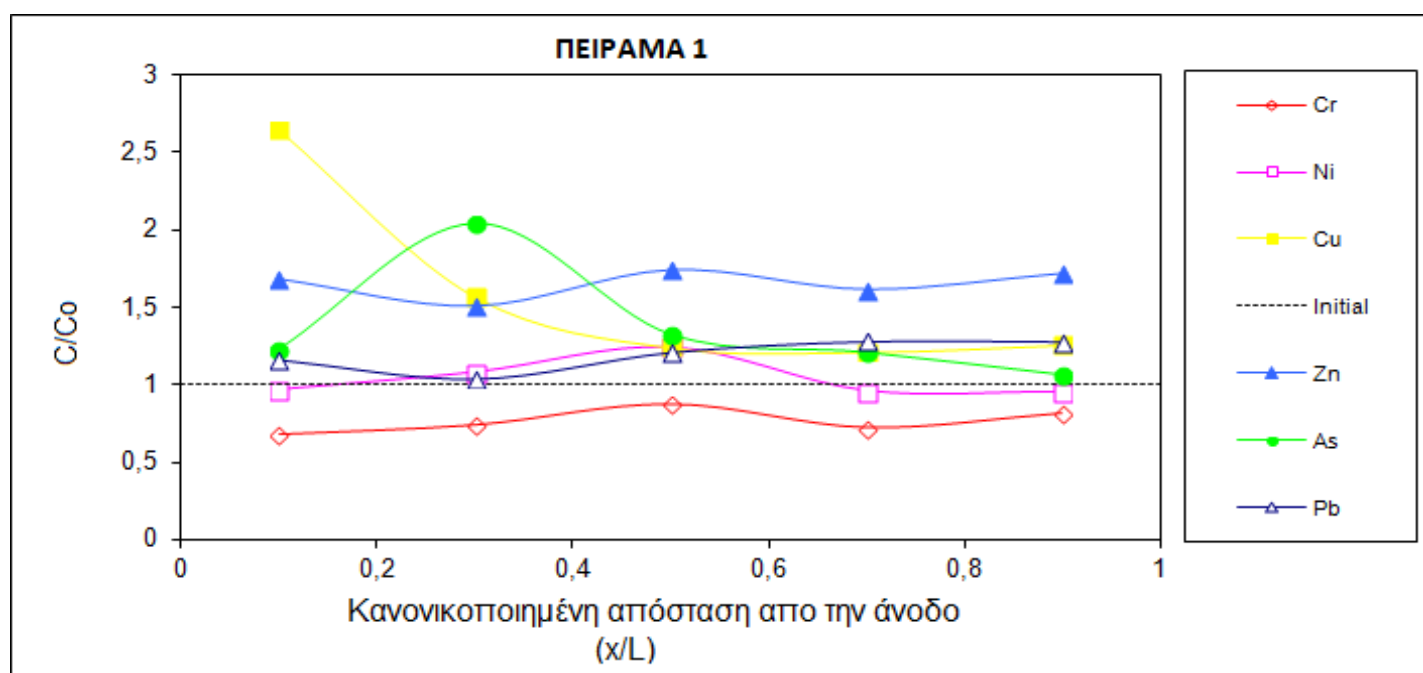
Όπου C_i η συγκέντρωση του ρύπου σε κάθε τμήμα μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας και C_o η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο ίζημα. Αναλυτικότερα, η απομάκρυνση των ρύπων φαίνεται στα διαγράμματα παρακάτω:

	Πρότυπο	Πείραμα 1	Πείραμα 2	Πείραμα 3	Πείραμα 4
Cr	43,07%	32,24%	35,57%	16,76%	4,41%
Ni	11,59%	4,67%	8,82%	22,81%	6,42%
Cu	22,09%	0,00%	20,18%	3,91%	0,00%
Zn	5,16%	0,00%	0,00%	74,98%	71,62%
As	15,02%	0,00%	22,00%	71,40%	50,16%
Pb	10,65%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

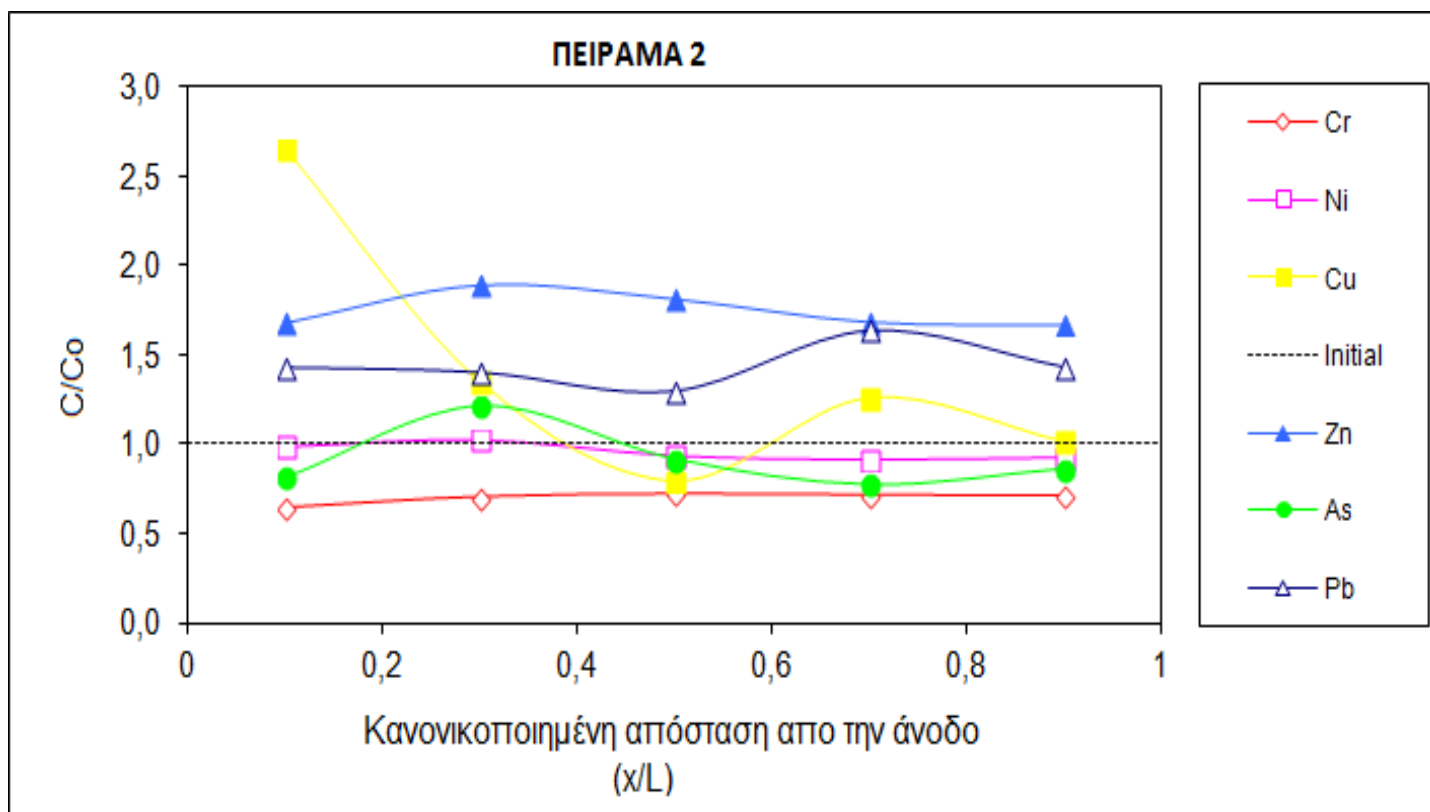
Πίνακας 5.2 Ποσοστιαία απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 1^{ης} σειράς πειραμάτων



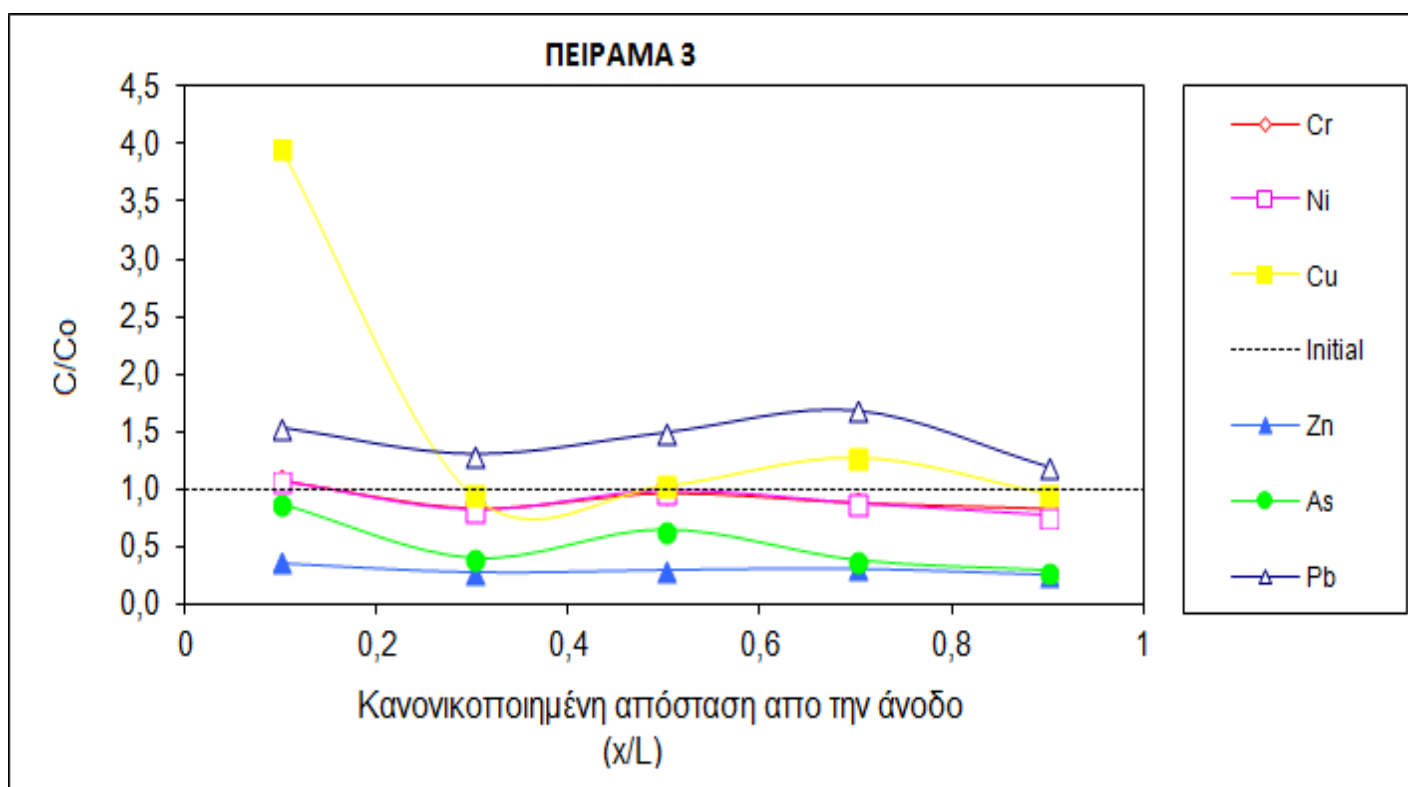
Διάγραμμα 5.6 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων πρότυπου πειράματος



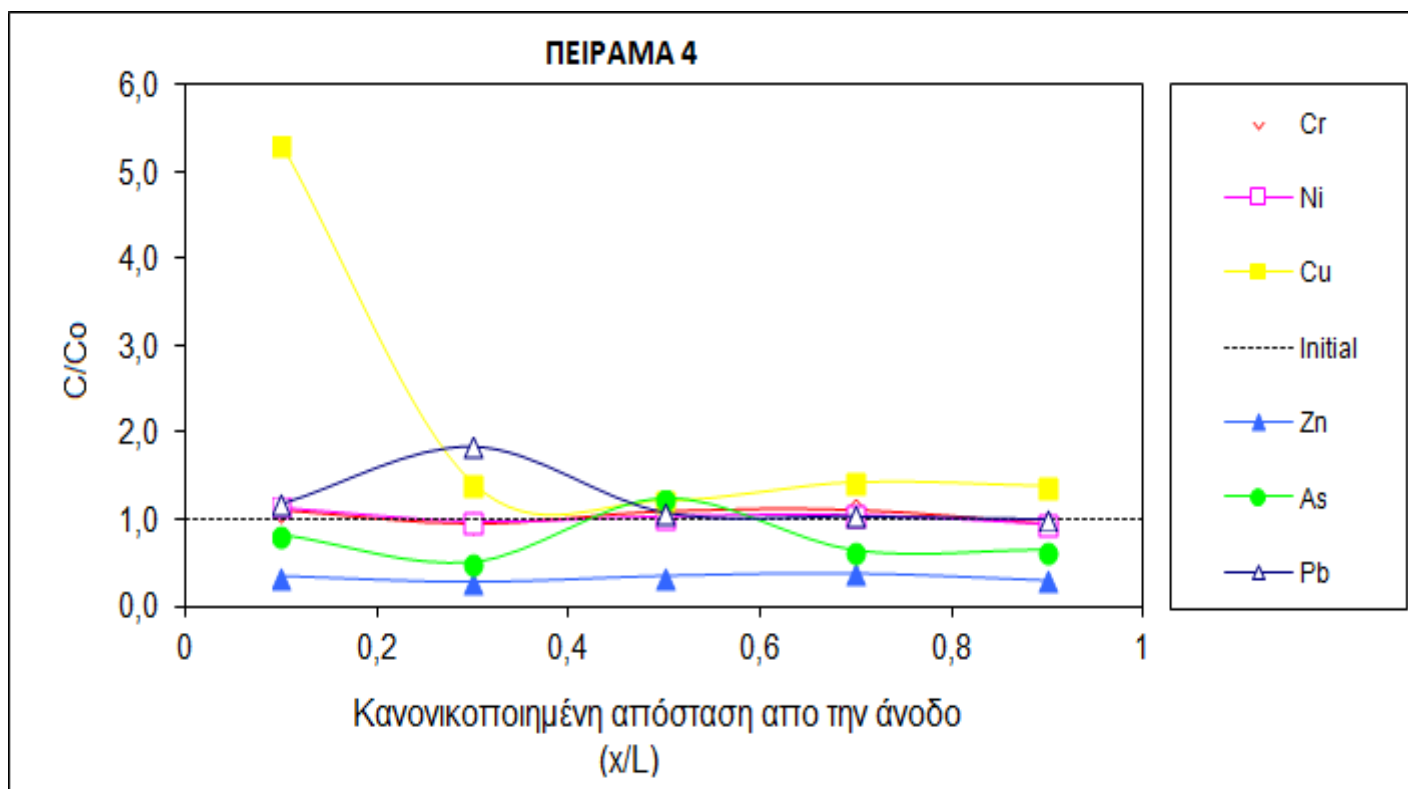
Διάγραμμα 5.7 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 1ου πειράματος



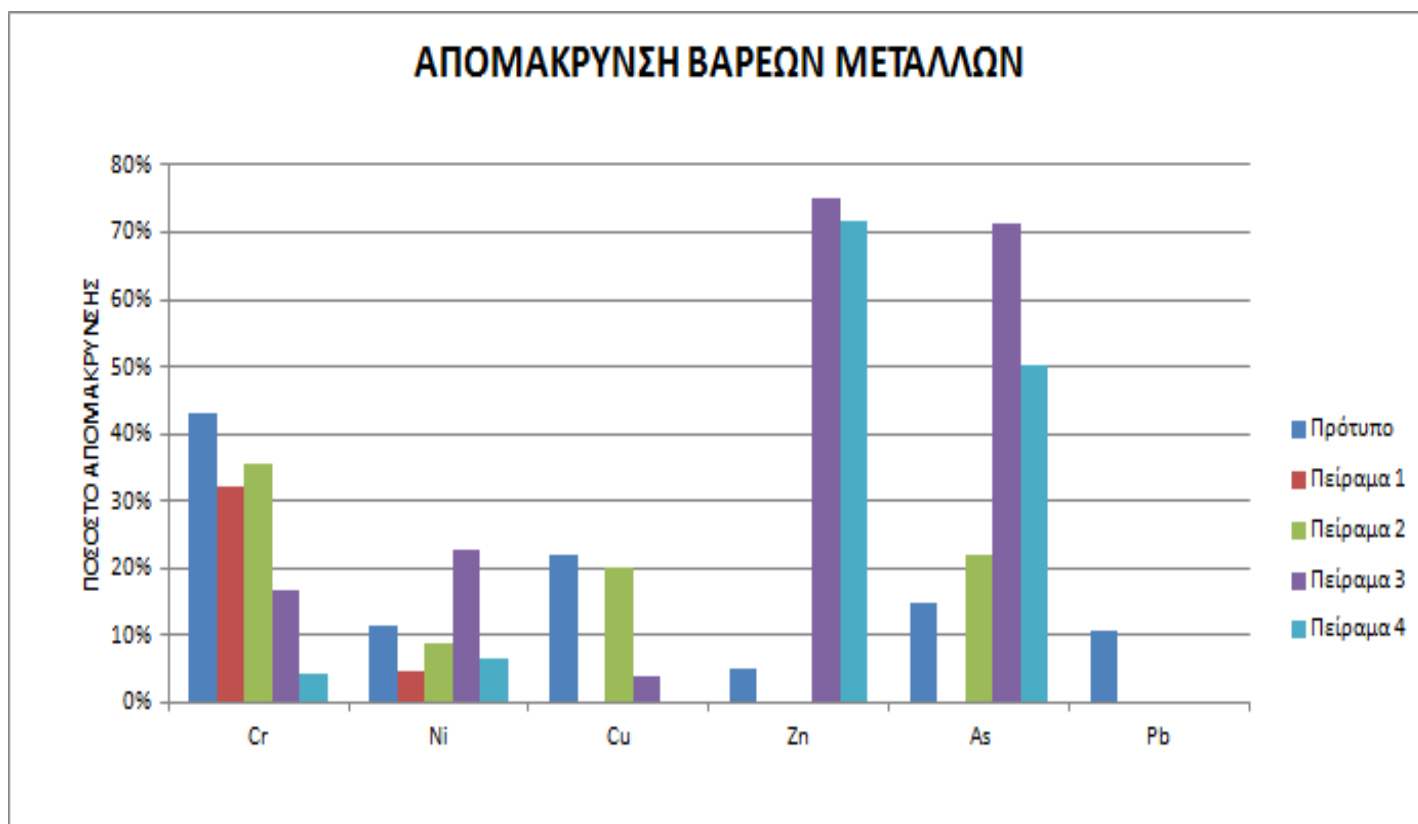
Διάγραμμα 5.8 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 2ου πειράματος



Διάγραμμα 5.9 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 3ου πειράματος



Διάγραμμα 5.10 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 4ου πειράματος



Διάγραμμα 5.11 Συνολική απεικόνιση απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων 1ης σειράς πειραμάτων

Το μόνο πείραμα που παρατηρήθηκε απομάκρυνση όλων των εξεταζόμενων τοξικών μετάλλων ήταν το πρότυπο. Είχαμε μέτρια απόδοση απομάκρυνσης που κυμάνθηκε από 5% για τον ψευδάργυρο έως 43% για το χρώμιο. Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα, το χρώμιο επέδειξε τάση απομάκρυνσης σε όλα τα πειράματα της 1^{ης} σειράς που διεξήχθησαν. Μετακινήθηκε προς τη δεξαμενή ανόδου ενώ σημαντική ποσότητα προσροφήθηκε στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος παρουσίασαν μια τάση συσσώρευσης στα τμήματα κοντά στην άνοδο (1^ο και 2^ο τμήμα) και απομάκρυνσης από αυτά της καθόδου (4^ο και 5^ο τμήμα). Αυτό οφείλεται στη μετανάστευση διαλυμένων συμπλόκων οργανικής ύλης που σχηματίστηκαν, από την κάθοδο προς την άνοδο. Επίσης η εικονική αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού που εμφανίστηκε σε όλα τα πειράματα προήλθε από τη διάβρωση των συρμάτων χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν. Τέλος, για το αρσενικό παρατηρήθηκε ότι υπήρξε απομάκρυνση από τα τμήματα κοντά στην κάθοδο.

Το 1^ο και το 2^ο πείραμα επέδειξαν παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά την απομάκρυνση των ρύπων. Ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος δεν απομακρύνθηκαν καθόλου και με εξαίρεση το αρσενικό, τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα παρουσίασαν χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης σε σχέση με το πρότυπο πείραμα, συγκεκριμένα 8% για το νικέλιο και 35% για το χρώμιο. Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου και του μόλυβδου αυξήθηκαν σε όλη την έκταση του ιζήματος υποδεικνύοντας εμπλουτισμό αυτών των στοιχείων. Αυτό αποδίδεται στις υψηλές τιμές του pH σε όλα τα τμήματα που οδήγησε τα περισσότερα κατιοντικά μέταλλα να καθιζάνουν καθώς και στην προσρόφηση μετάλλων από οργανική ύλη που βρίσκεται στο ίζημα. Το χρώμιο-όπως και στο πρότυπο πείραμα-μετακινήθηκε προς την άνοδο και παρουσίασε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης. Την ίδια τάση επέδειξε και το αρσενικό στο 1^ο πείραμα λόγω των ανιονικών υδατικών συμπλόκων που δημιουργήθηκαν, ενώ και στο 2^ο πείραμα μετακινήθηκε προς την άνοδο (2^ο τμήμα) και απομακρύνθηκε σε ποσοστό 22%.

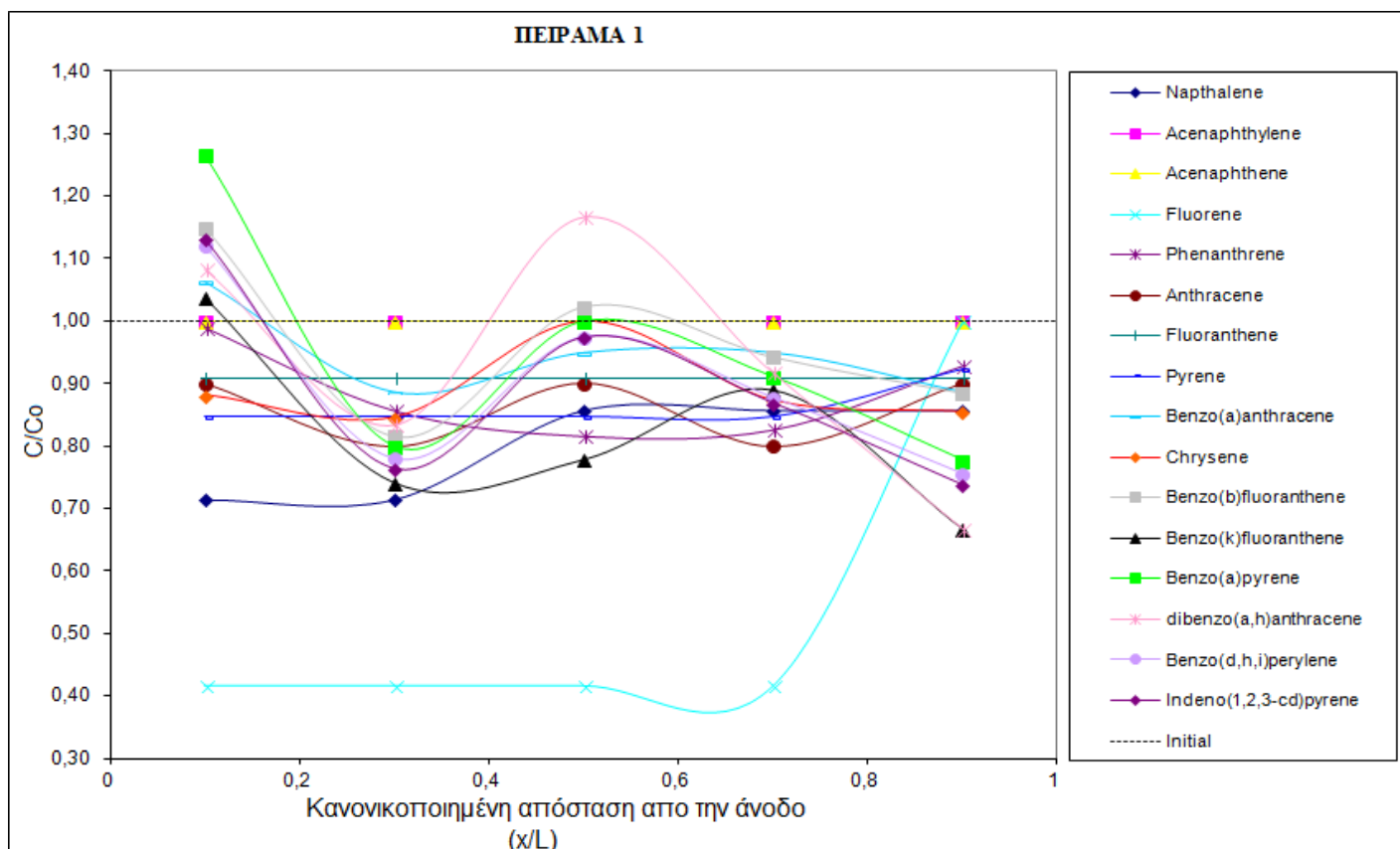
Στο 3^ο και στο 4^ο πείραμα παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση των ποσοστών απομάκρυνσης του αρσενικού και του ψευδάργυρου. Το αρσενικό απομακρύνθηκε σε ποσοστό 71% στο 3^ο και 50% στο 4^ο, ενώ ο ψευδάργυρος 74% και 72% αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά εξηγείται από το υψηλό pH την υψηλή διαλυτική ικανότητα που παρουσίασαν τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν, τα Nonidet P40 και Poloxamer 407.

5.2.1.8 Απομάκρυνση πολυκυκλικων αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs)

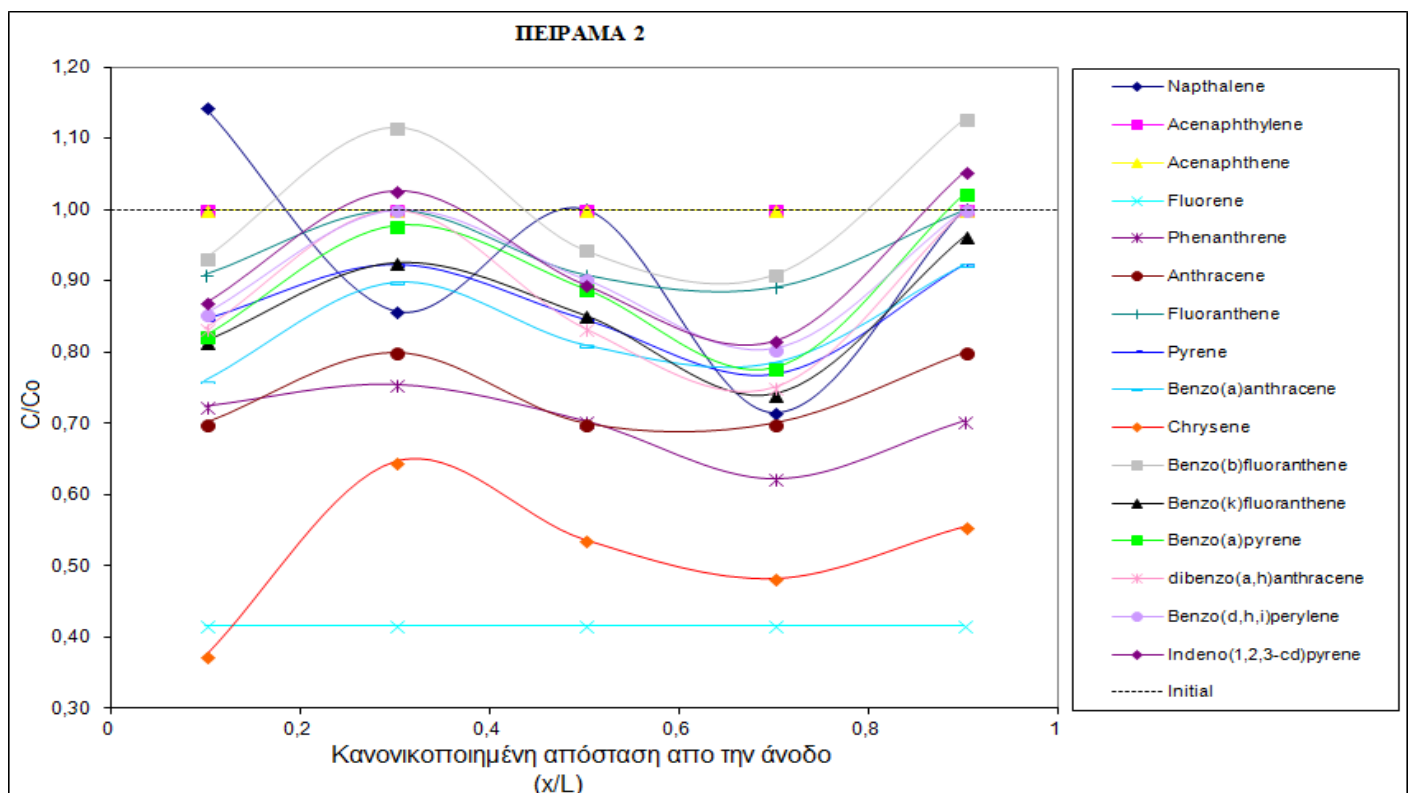
Για τον υπολογισμό της απομάκρυνσης των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος μαθηματικός τυπος που χρησιμοποιήθηκε για τους αντίστοιχους υπολογισμούς για τα βαρέα μέταλλα. Αναλυτικά, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα:

PAH's	Πείραμα 1	Πείραμα 2	Πείραμα 3	Πείραμα 4
Napthalene	29,00%	28,57%	68,75%	68,75%
Acenaphthylene	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Acenaphthene	0,00%	0,00%	50,00%	50,00%
Fluorene	58,00%	58,33%	92,19%	75,00%
Phenanthrene	18,00%	37,76%	70,00%	50,00%
Anthracene	20,00%	30,00%	60,00%	44,00%
Fluoranthene	9,00%	10,91%	40,00%	30,00%
Pyrene	15,00%	23,08%	41,67%	37,50%
Benzo(a)anthracene	11,00%	24,05%	50,72%	39,13%
Chrysene	15,00%	62,73%	75,00%	81,43%
Benzo(b)fluoranthene	18,00%	9,20%	38,03%	28,17%
Benzo(k)fluoranthene	33,00%	25,93%	56,52%	52,17%
Benzo(a)pyrene	22,00%	22,22%	46,15%	35,90%
dibenzo(a,h)anthracene	33,00%	25,00%	68,75%	68,75%
Benzo(d,h,i)perylene	24,00%	19,51%	45,45%	36,36%
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	26,00%	18,42%	48,28%	37,93%
SUM PAHs EPA	16,00%	26,00%	48,00%	43,00%

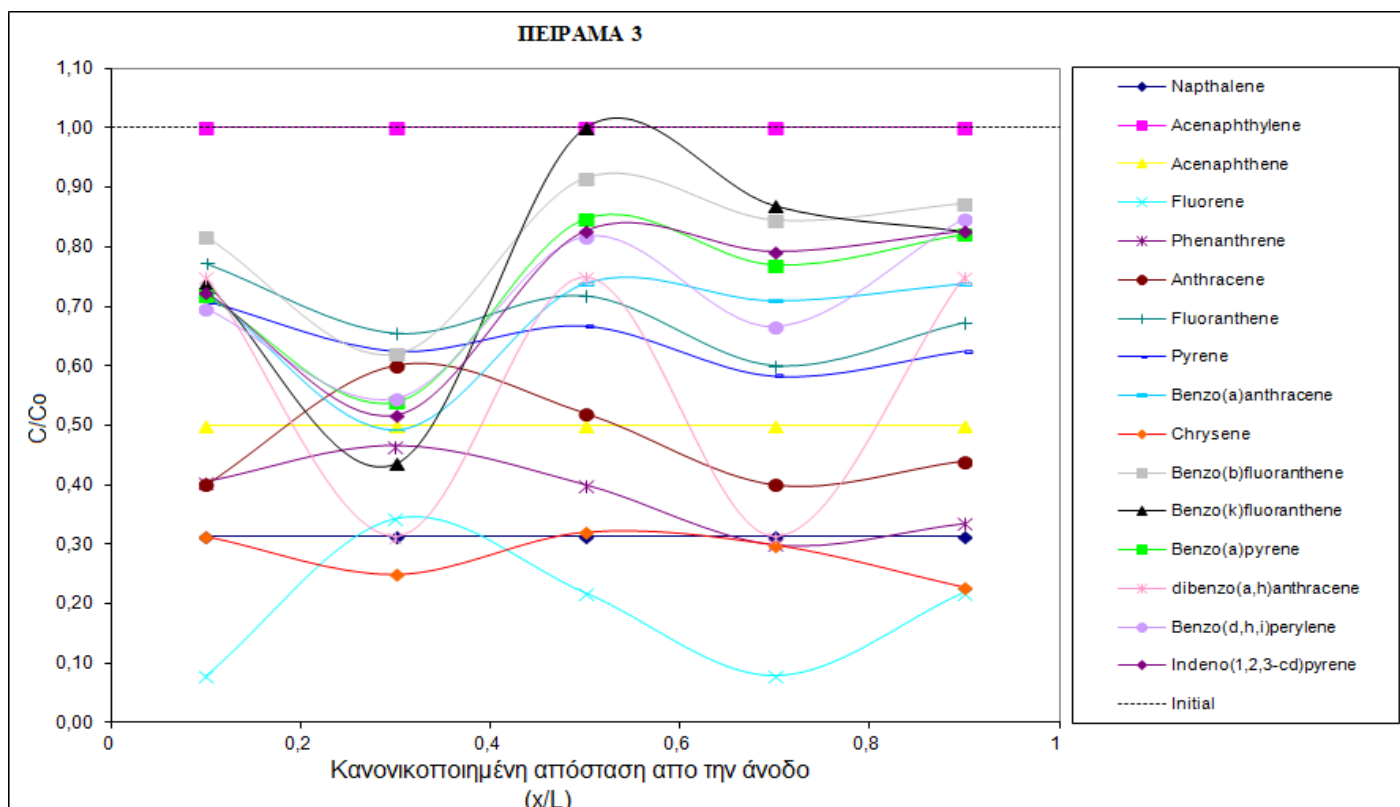
Πίνακας 5.3 Ποσοστιαία απομάκρυνση PAHs 1^{ης} σειράς πειραμάτων



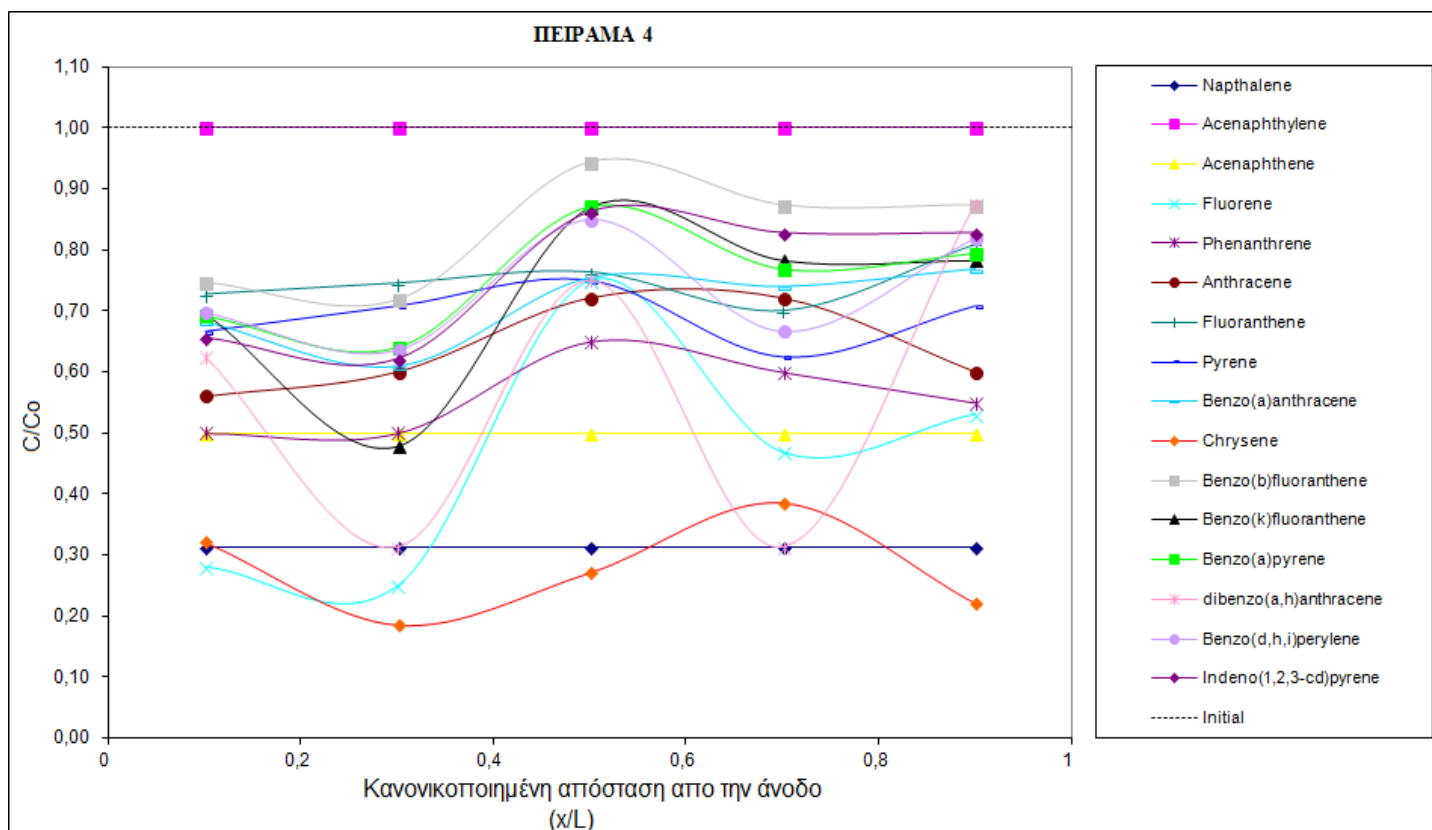
Διάγραμμα 5.12 Απομάκρυνση PAHs 1^{ου} πειράματος



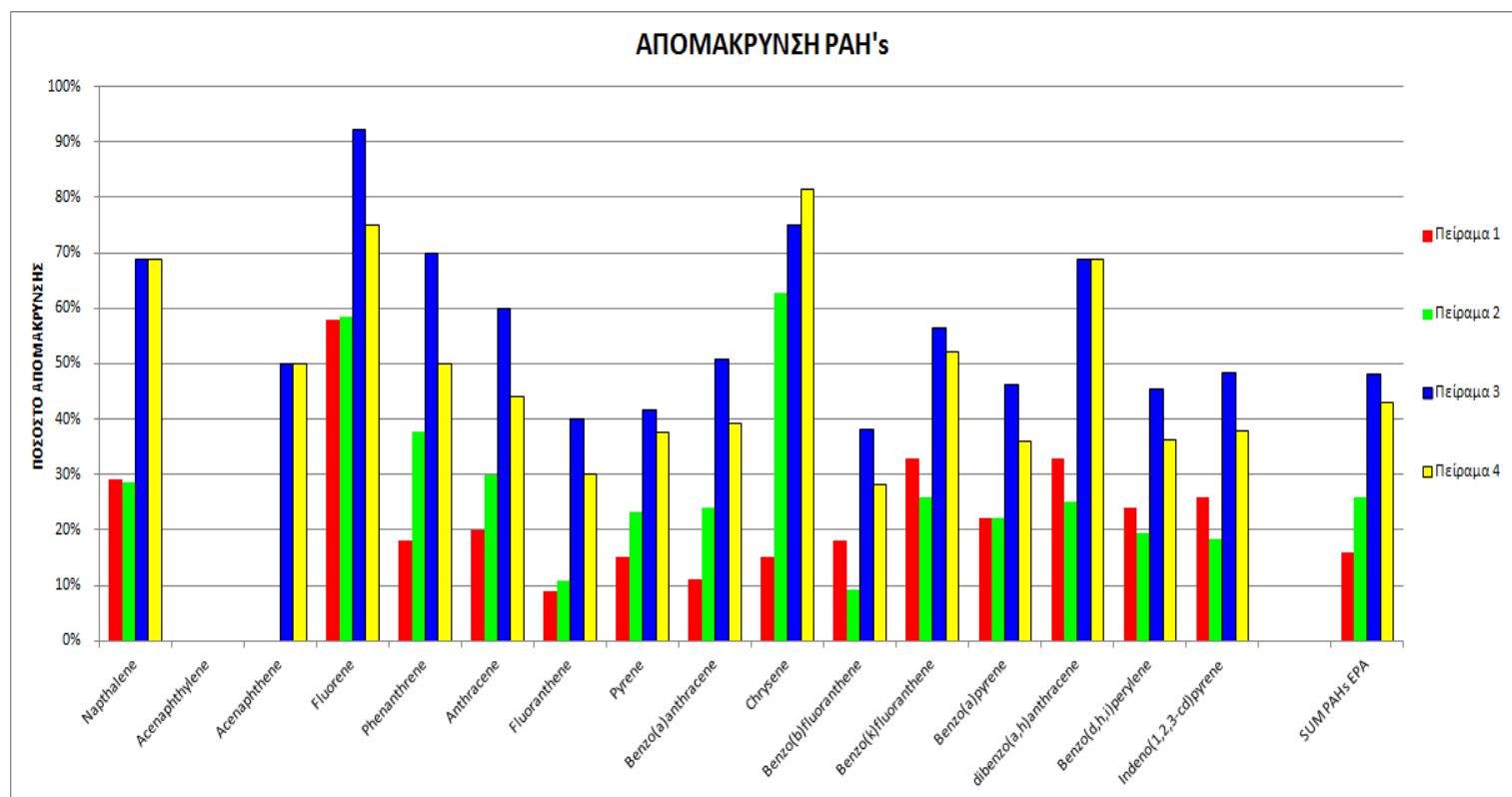
Διάγραμμα 5.13 Απομάκρυνση PAHs 2^{ου} πειράματος



Διάγραμμα 5.14 Απομάκρυνση PAHs 3^{ου} πειράματος



Διάγραμμα 5.15 Απομάκρυνση PAHs 4^{ου} πειράματος



Διάγραμμα 5.16 Συνολική απεικόνιση απομάκρυνσης PAHs 1^{ης} σειράς πειραμάτων

Στο 1^ο πείραμα παρατηρήθηκαν τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης PAHs. Ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε το Tween 80, το οποίο παρουσίασε περιορισμένη ικανότητα στο να απομακρύνει PAH's, το οποίο αποδίδεται κυρίως στην προσρόφηση του σε σωματίδια του ιζήματος και στην αποπρωτονοποίηση του. Στα τμήματα κοντά στην κάθοδο κυρίως υπήρξε απομάκρυνση όλων των PAH's σε μικρά ποσοστά ωστόσο, από 9% έως 33%, ενώ συσσωρεύθηκαν στο 1^ο τμήμα οι περισσότεροι από τους βαρείς υδρογονάνθρακες -δηλαδή αυτοί που έχουν από 4 έως 6 αρωματικούς δακτυλίους.

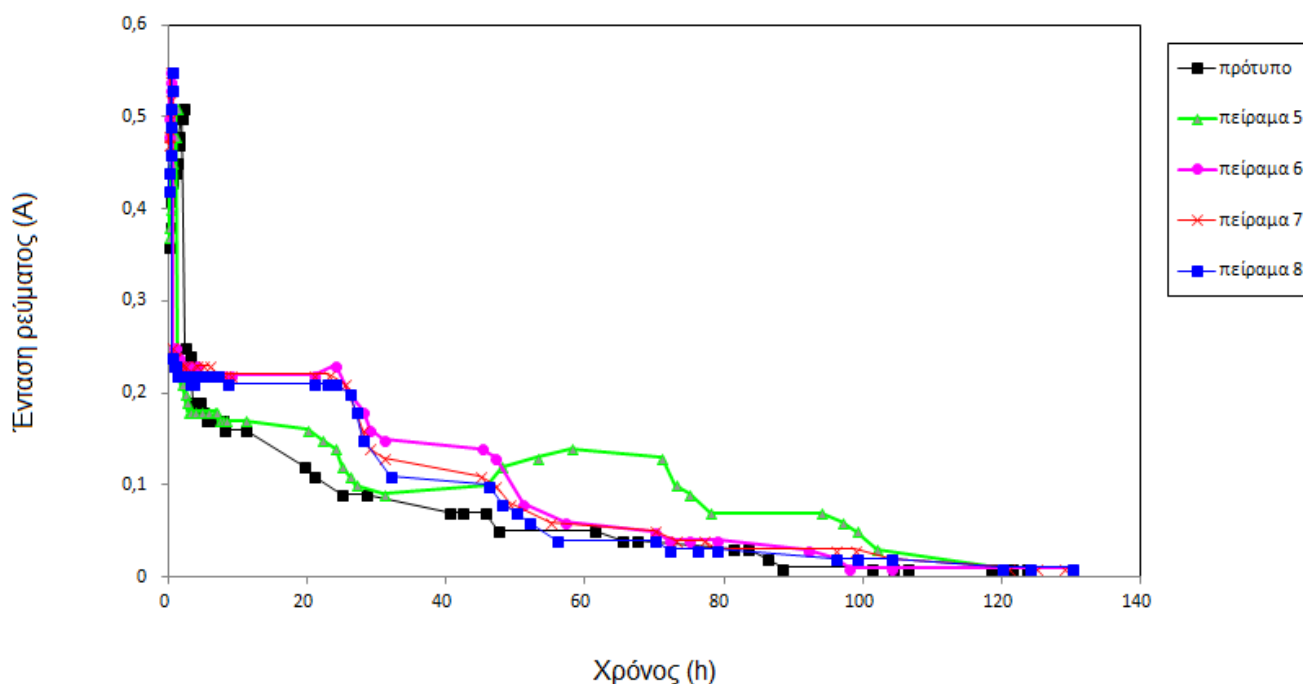
Χρησιμοποιώντας στο 2^ο πείραμα HPCD, είχαμε ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης και των ελαφρών αρωματικών υδρογονανθράκων-δηλαδή αυτών με 2 ή 3 αρωματικούς δακτυλίους- αλλά και των βαρέων. Με εξαίρεση το ακεναφαθένιο (acenaphthene) και το ακεναφθυλένιο (acenaphthylene) όλοι οι υπόλοιποι ελαφροί αρωματικοί υδρογονάνθρακες επέδειξαν την τάση να μετακινηθούν από τα δύο άκρα του κελιού (1^ο και 2^ο τμήμα), παρουσιάζοντας ποσοστά απομάκρυνσης από 11% για το φλουροανθένιο (fluoranthene) έως 58% για το φλουορένιο (fluorene). Το ναφθαλίνιο (naphthalene), το φαινανθρένιο (phenanthrene) και το ανθρακένιο (anthracene) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 29%, 38% και 30% αντίστοιχα. Όσον αφορά τα ποσοστά απομάκρυνσης των βαρέων αρωματικών υδρογονανθράκων, αυτά κυμάνθηκαν σε τιμές από 9% για το βενζο(β)φλοροανθένιο

(benzo(b)fluoranthene), έως 63% για το χρυσένιο (chrysene). Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.13, η πλειοψηφία των PAH's παρουσίασε τιμές της αναλογίας τελικής προς αρχικής συγκέντρωσης (C/C_0)-ιδιαίτερα στο 1^ο και στο 5^ο τμήμα- κάτω από 1, υποδηλώνοντας ότι είχαν απομακρυνθεί εν μέρει από τα τμήματα αυτά, ενώ η συνολική απομάκρυνση έφτασε σε ποσοστό 26%. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στο 2^ο πείραμα παρατηρήθηκαν υψηλές τιμές ηλεκτροσμωτικής ροής, η οποία είναι ο κυριότερος μηχανισμός απομάκρυνσης των PAH's, ενώ πιθανότατα έπαιξαν ρόλο το χαμηλό ιξώδες του ηλεκτρολυτικού διαλύματος HPCD σε σχέση με το Nonidet P40 και το Poloxamer 407 καθώς και το γεγονός ότι δεν αντιδρά με το έδαφος.

5.2.2 2^η Σειρά πειραμάτων-συνδυασμένη μέθοδος

Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε την πρώτη ημέρα κίτρικό οξύ ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα στη δεξαμενή ανόδου και τις υπόλοιπες ημέρες αντικαταστάθηκε με κάποιο από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και στην πρώτη σειρά. Πιο συγκεκριμένα στο πέμπτο πείραμα χρησιμοποιήθηκε το HPCD, στο έκτο το Poloxamer 407, στο έβδομο το Nonidet P40 και στο όγδοο το tween 80.

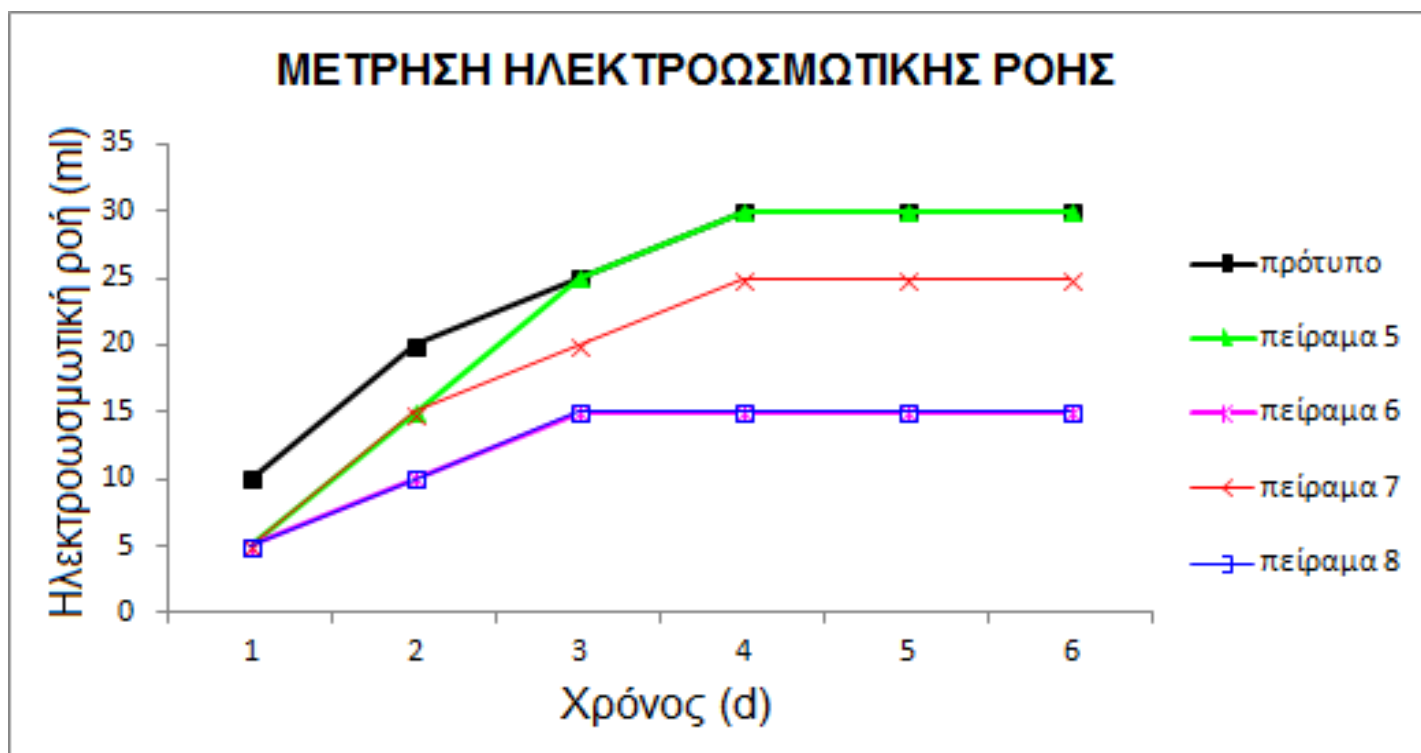
5.2.2.1 Ένταση ρεύματος



Διάγραμμα 5.17 Μετρήσεις έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 2^{ης} σειράς πειραμάτων

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.17 παραπάνω, οι αρικές τιμές της έντασης του ρεύματος κυμάνθηκαν από τα 370 mA στο 5^ο πείραμα έως τα 480 mA στο 8^ο πείραμα, ενώ οι υψηλότερες τιμές ήταν τα 510 mA στο 5^ο και 550 mA στα υπόλοιπα, με αρχική τάση 20 V η οποία στη συνέχεια-λόγω εμφάνισης αφρού-μειώθηκε στα 10 V. Αυτό οδήγησε στη σταδιακή μείωση της τιμής της έντασης σε όλα τα πειράματα μέχρι τα 10 mA που ήταν και η τελική. Η μείωση αυτή προκύπτει αφενός από τη μείωση της τάσης, αφετέρου από την καθίζηση των μη-αγώγιμων σωματιδίων του ιζήματος και την εξάντληση των κινούμενων ιόντων. Οι υψηλές αρχικές τιμές της έντασης αποδίδονται στην εισροή του όξινου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (κιτρικό οξύ), το οποίο οδήγησε στη μείωση του pH και κατ'επέκταση σε επιπλέον διάλυση των μετάλλων. Με την πάροδο του χρόνου τα ιόντα εξαντλούνται και μετακινούνται προς τα ηλεκτρόδια (μέσω του μηχανισμού της ηλεκτρομετανάστευσης), ως εκ τούτου, η ένταση του ρεύματος διαρκώς μειώνεται. Η αλλαγή των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων στη δεξαμενή ανόδου προκάλεσε την ελάττωση του ρυθμού μείωσης της έντασης-όπως φαίνεται και στο διάγραμμα-η οποία οφείλεται πιθανότατα στην παραγωγή OH⁻ από τα υδατικά διαλύματα που εισήχθησαν στην άνοδο, και τα οποία εξουδετέρωσαν τα H⁺ διατηρώντας έτσι την ένταση, ενώ στο 5^ο πείραμα λόγω της ύπαρξης του NaOH ως διαλύτη του HPCD η ένταση ακολούθησε ανοδική τάση για ένα χρονικό διάστημα.

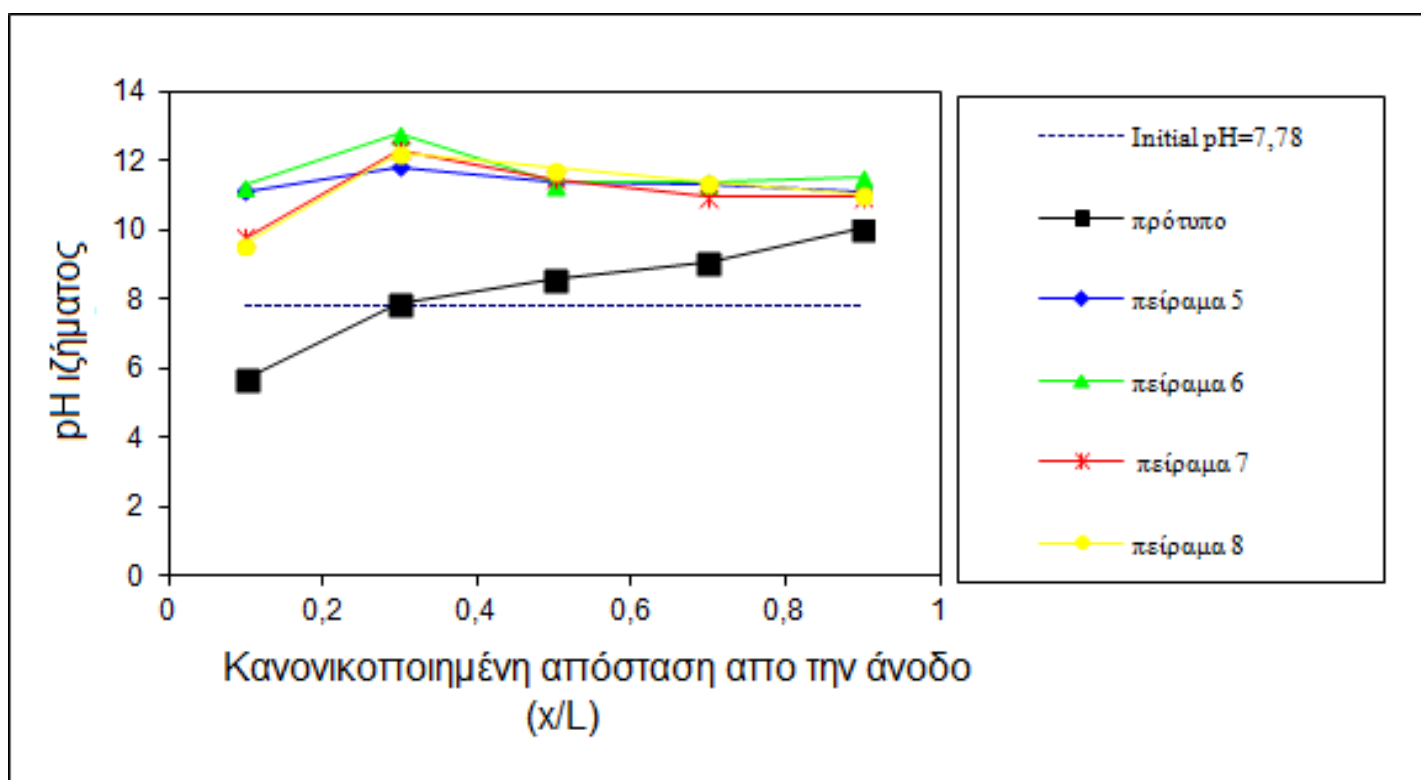
5.2.2.2 Ηλεκτροωσμωτική ροή (EOF)



Διάγραμμα 5.18 Μετρήσεις ηλεκτροωσμωτικής ροής 2^{ης} σειράς πειραμάτων

Η ηλεκτροωσμωτική ροή παρουσίασε χαμηλότερες τιμές σε σχέση με την πρώτη σειρά οι οποίες κυμάνθηκαν από 15 ml στο 6^ο και στο 8^ο πείραμα έως 30 ml στο 5^ο και στο πρότυπο. Το γεγονός ότι οι υψηλότερες τιμές ηλεκτροωσμωτικής ροής παρουσιάστηκαν στο πρότυπο πείραμα εξηγείται με τη θεωρία Helmholtz–Smoluchowski, σύμφωνα με την οποία η υψηλή διηλεκτρική σταθερά του απιονισμένου νερού ευνοεί την ηλεκτροωσμωτική ροή. Ωστόσο το μέγεθος των κόκκων του ιζήματος που χρησιμοποιήθηκε (<2mm) καθώς και η ταξινόμησή του (άμμος), είναι ανασταλτικοί παράγοντες στην δημιουργία ηλεκτροωσμωτικής ροής, ενώ όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.18 αυτή πρακτικά σταματούσε μετά την 4^η ημέρα.

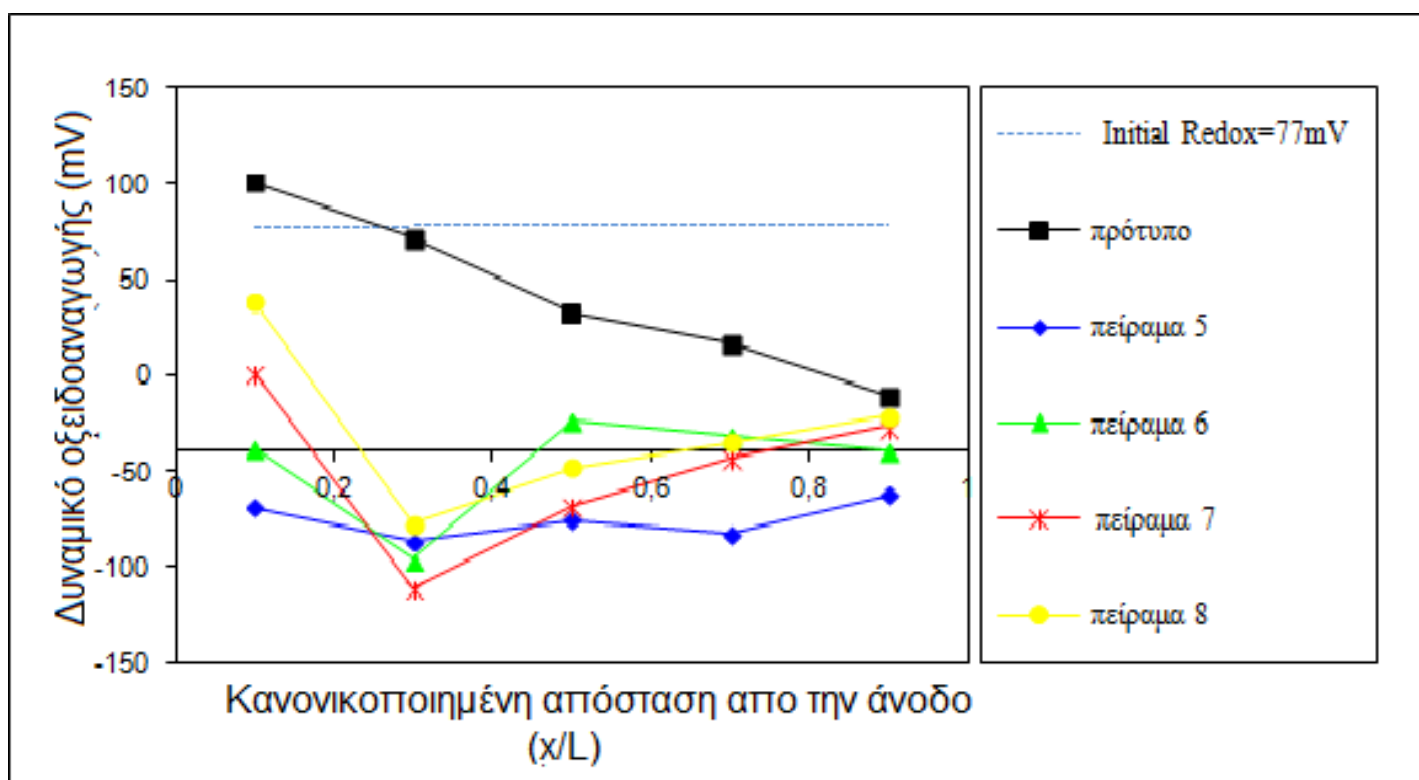
5.2.2.3 pH



Διάγραμμα 5.19 Μετρήσεις pH 2^{ης} σειράς πειραμάτων

Όπως και στην 1^η σειρά το pH παρουσίασε υψηλές τιμές, οι οποίες κυμάνθηκαν στο 1^ο τμήμα από 9.6 για το 8^ο πείραμα, έως 11.3 για το 6^ο. Στο 2^ο τμήμα οι τιμές του pH αυξήθηκαν σε όλα τα πειράματα και η υψηλότερη τιμή που καταγράφηκε ήταν 12.7 (6^ο πείραμα). Οι υψηλές τιμές του pH σε συνδυασμό με τις αρνητικές τιμές που κατέγραψε το redox αποδεικνύουν την επικράτηση αναγωγικών συνθηκών, πιθανόν λόγω της καθημερινής ανανέωσης των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Παρ' όλο που αρχικά χρησιμοποιήθηκε κιτρικό οξύ, τον κύριο ρόλο στις τιμές του pH τον είχαν τα υπόλοιπα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν.

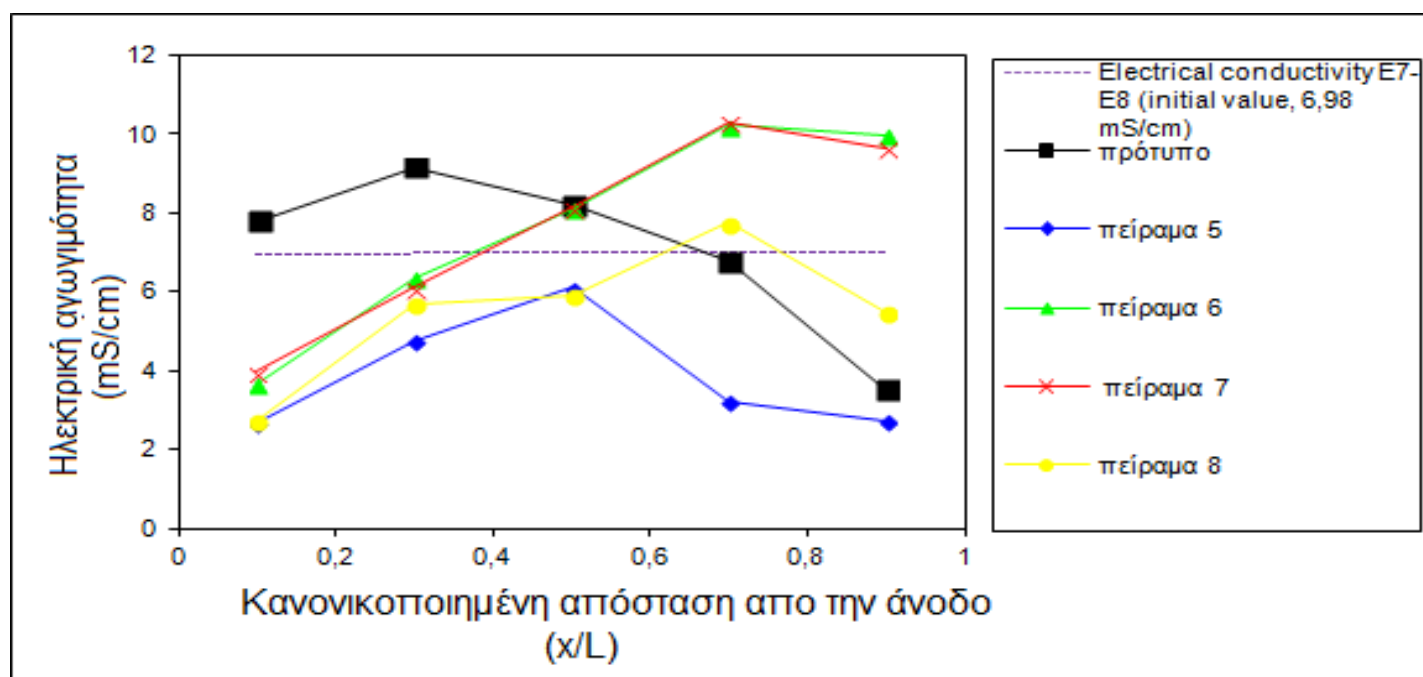
5.2.2.4 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)



Διάγραμμα 5.20 Μετρήσεις Redox 2^{ης} σειράς πειραμάτων

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής επέδειξαν παρόμοια συμπεριφορά σε όλα τα πειράματα, εμφανίζοντας την υψηλότερη τιμή στο 1^ο τμήμα και τη χαμηλότερη στο 2^ο, ενώ στα υπόλοιπα τμήματα το redox είχε ανοδική τάση πλησιάζοντας προς την κάθοδο. Στο 1^ο τμήμα η υψηλότερη τιμή που καταγράφηκε ήταν 38mV για το 8^ο πείραμα και η χαμηλότερη -69 mV για το 5^ο και στο 2^ο τμήμα οι τιμές κυμάνθηκαν από -78 mV (8^ο πείραμα) έως -111 mV (7^ο πείραμα), ενώ σε όλα τα υπόλοιπα τμήματα οι τιμές του redox ήταν αρνητικές. Οι αναγωγικές συνθήκες που επικράτησαν συνήθως ευνοούν την ηλεκτροωσμωτική ροή και κατ' επέκταση την απομάκρυνση PAH's ωστόσο το υψηλό ιξώδες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων σε συνδυασμό με τη σύσταση του ιζήματος την περιόρισαν.

5.2.2.5 Ηλεκτρική αγωγιμότητα



Διάγραμμα 5.21 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2^{ης} σειράς πειραμάτων

Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας απεικονίζονται στο διάγραμμα 5.21. Σε όλα τα πειράματα εκτός του 5^{ου} είχαμε χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τις αρχικές στα τμήματα κοντά στην άνοδο-από 2.73 mS/cm στο 8^ο πείραμα, οι οποίες αυξάνονταν όσο πλησιάζαμε προς την κάθοδο-10.3 mS/cm στο 4^ο τμήμα του 7^{ου} πειράματος. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην προσρόφηση των μεταλλικών προσμίξεων λόγω του υψηλού pH του ιζήματος. Ωστόσο στα τμήματα κοντά στην κάθοδο του 5^{ου} πειράματος οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώθηκαν, συγκεκριμένα είχαμε 2.75 mS/cm στο 5^ο τμήμα.

5.2.2.6 Κατανάλωση ενέργειας

A/A	Ενεργειακή κατανάλωση [kWh/m ³]	Διάλυμα ανόδου
πρότυπο	460,69	Απιονισμένο νερό
πείραμα 5	673,63	0,1M citric acid / 1mM HPCD σε 1M NaOH
πείραμα 6	626,62	0,1M citric acid / 3 wt.% Poloxamer 407
πείραμα 7	597,14	0,1M citric acid / 5 wt.% Nonidet P40
πείραμα 8	549,91	0,1M citric acid / 3 wt.% tween 80

Πίνακας 5.4 Ενεργειακή κατανάλωση 2^{ης} σειράς πειραμάτων

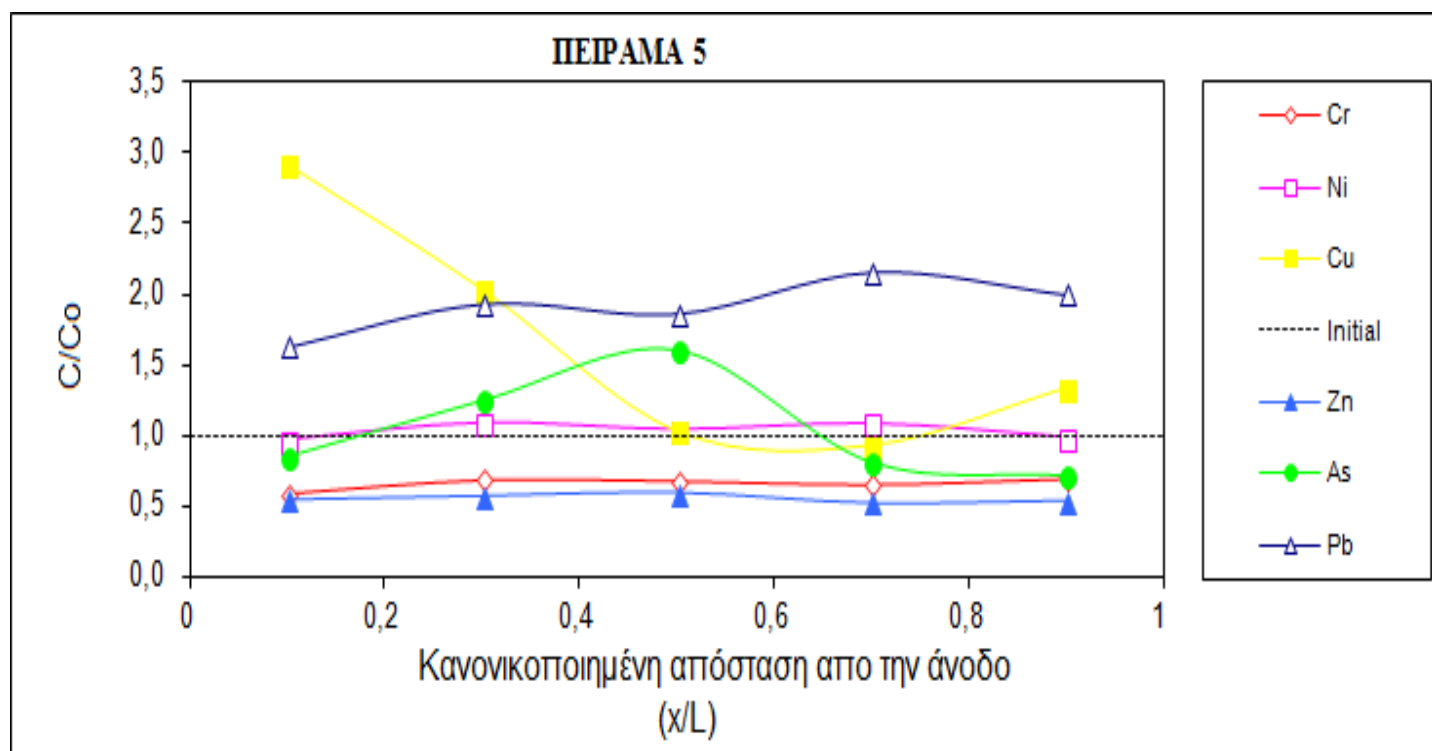
Όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.3, το πρότυπο πείραμα είχε την χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας. Τα πειράματα της 2^{ης} σειράς επέδειξαν παρόμοια

συμπεριφορά με αυτά της 1^{ης} με εξαίρεση το 5^ο που χρησιμοποιήθηκε το HPCD, το οποίο είχε τη μεγαλύτερη κατανάλωση με 673 kWh/m³, αλλά πολύ μικρότερη σε σχέση με το αντίστοιχο πείραμα της 1^{ης} σειράς. Όσον αφορά τα υπόλοιπα, την χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση παρουσίασε το 8^ο πείραμα-όπου χρησιμοποιήθηκε το tween 80- με 549.91 kWh/m³ ενώ το 6^ο (Poloxamer 407) και το 7^ο (Nonidet P40) κατανάλωσαν 626.62 kWh/m³ και 597.14 kWh/m³ αντίστοιχα.

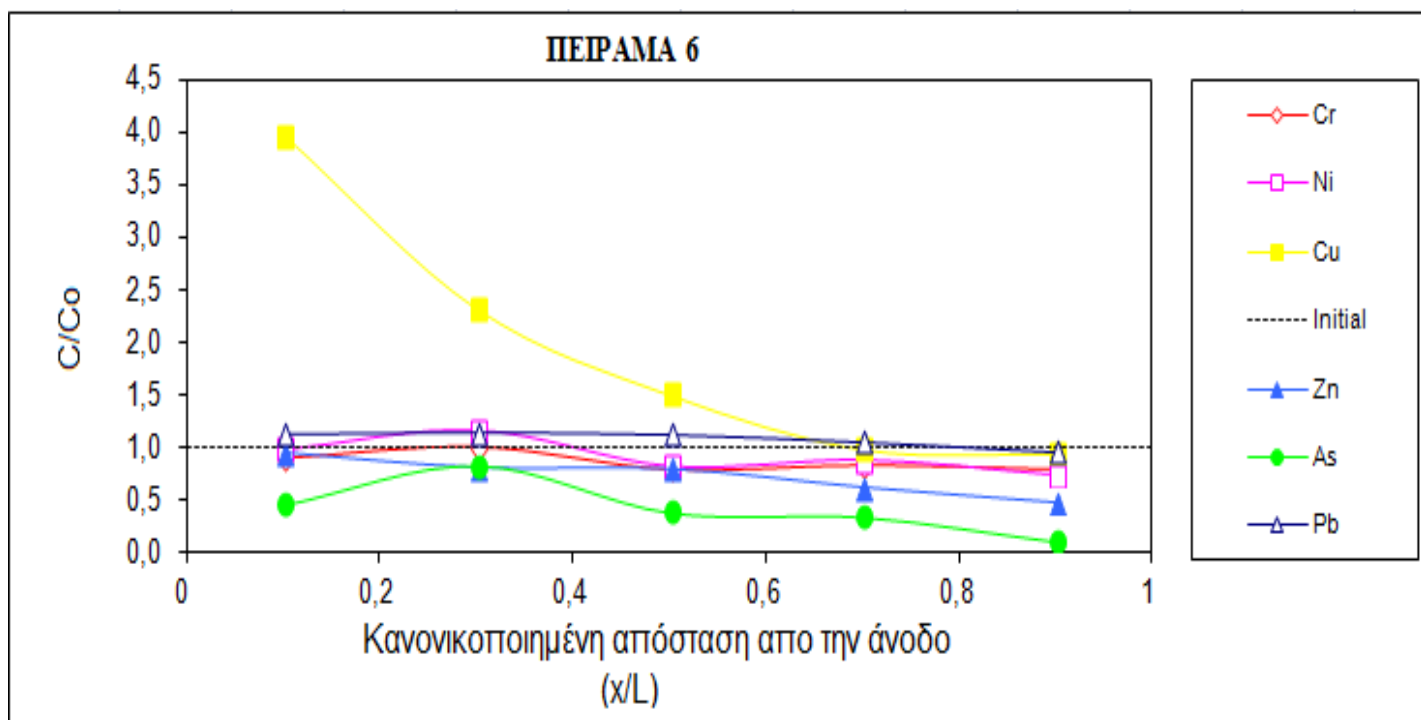
5.2.2.7 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων

	Πρότυπο	Πείραμα 5	Πείραμα 6	Πείραμα 7	Πείραμα 8
Cr	43,07%	40,79%	20,71%	22,81%	16,03%
Ni	11,59%	3,00%	26,76%	14,20%	17,67%
Cu	22,09%	6,89%	5,44%	5,16%	0,00%
Zn	5,16%	47,34%	51,64%	38,48%	0,00%
As	15,02%	19,69%	88,56%	73,39%	12,85%
Pb	10,65%	0,00%	3,30%	6,98%	14,09%

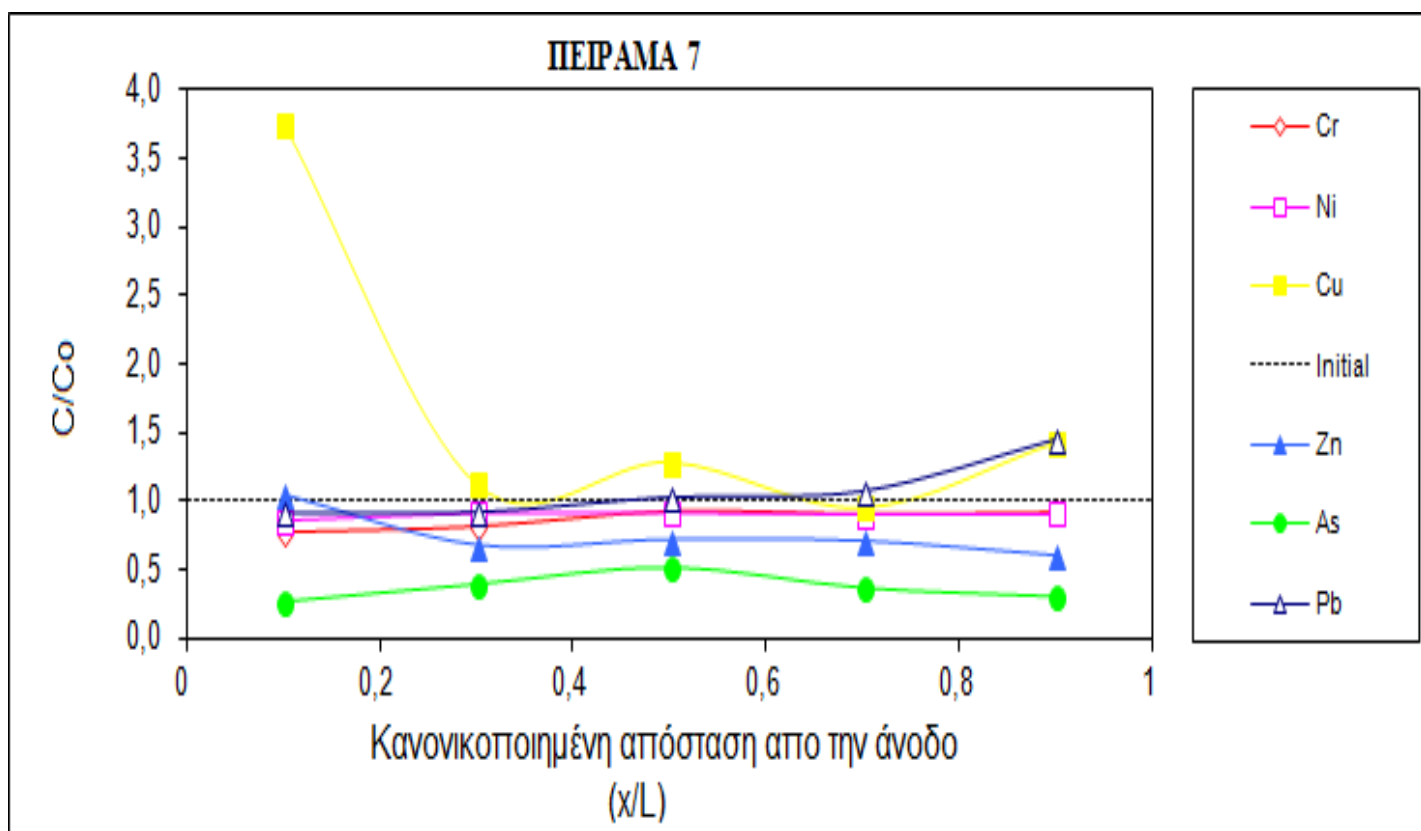
Πίνακας 5.5 Ποσοστιαία απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 2^{ης} σειράς πειραμάτων



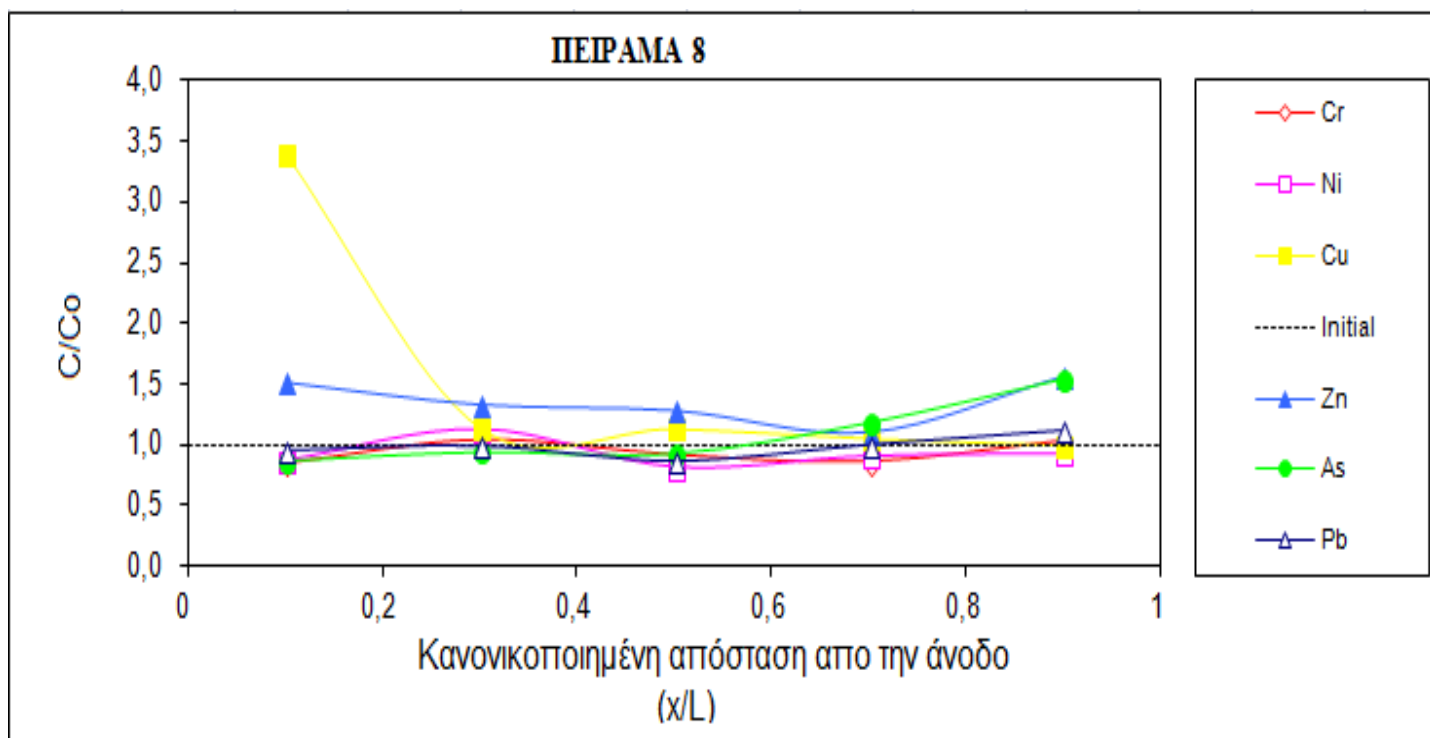
Διάγραμμα 5.22 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 5^{ου} πειράματος



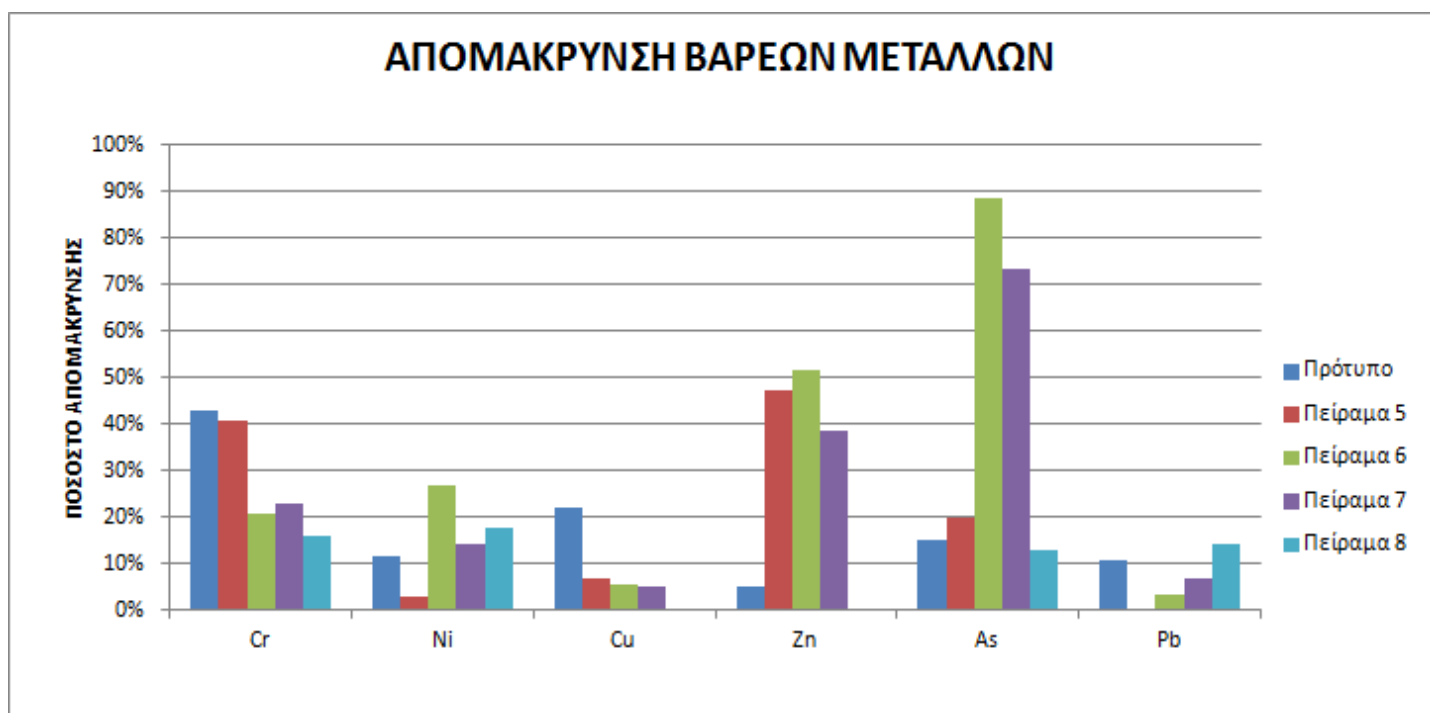
Διάγραμμα 5.23 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 6^{ου} πειράματος



Διάγραμμα 5.24 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 7^{ου} πειράματος



Διάγραμμα 5.25 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων 8^{ου} πειράματος



Διάγραμμα 5.26 Συνολική απεικόνιση απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων 2^{ης} σειράς πειραμάτων

Η χρησιμοποίηση κιτρικού οξέως ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα γενικά λειτούργησε ενισχυτικά στην απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων απο το ίζημα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στο διάγραμμα 5.26. Στο

5^ο πείραμα-όπως και στο 2^ο όπου χρησιμοποιήθηκε το HPCD-ο μόλυβδος δεν απομακρύνθηκε καθόλου, αντίθετα είχαμε αύξηση της συγκέντρωσής του σε όλα τα τμήματα του ιζήματος. Τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης παρουσίασαν ο ψευδάργυρος σε ποσοστό 47% και το χρώμιο σε ποσοστό 40%, το αρσενικό απομακρύνθηκε σε ποσοστό 19% ενώ τα χαμηλότερα ποσοστά παρουσίασαν το νικέλιο και ο χαλκός με 3% και 6.89% αντίστοιχα.

Στο 6^ο πείραμα-όπου χρησιμοποιήθηκε το Poloxamer 407- ο μόλυβδος και ο χαλκός παρουσίασαν χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης, 5.44% και 3.30% αντίστοιχα, ενώ το χρώμιο και το νικέλιο απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 20-25% περίπου. Ο ψευδάργυρος- διατήρησε το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης όπως και στο 5^ο πείραμα-συγκεκριμένα 51.64%, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό επέδειξε το αρσενικό το οποίο απομακρύνθηκε σε ποσοστό 88.56%. Αυτή η τάση αποδίδεται στην κατακρήμνηση και μετακίνηση της διαλυμένης οργανικής ύλης-συμπεριλαμβανομένων και των μετάλλων που προσροφήθηκαν σε αυτή-στο ίζημα. Ο χαλκός συσσωρεύθηκε στο 1^ο τμήμα, τάση που παρουσίασε και σε όλα τα πειράματα της 2^{ης} σειράς.

Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε και στο 7^ο πείραμα. Όσον αφορά το αρσενικό και τον ψευδάργυρο παρουσίασαν ελαφρώς μειωμένα ποσοστά, 73.39% και 38.48% αντίστοιχα. Ο χαλκός συσσωρεύθηκε στο 1^ο τμήμα, ο μόλυβδος πρακτικά δεν απομακρύνθηκε καθόλου, ενώ το χρώμιο και το νικέλιο όπως και στο 6^ο πείραμα παρουσίασαν τα ίδια χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης, συγκεκριμένα 22.81% για το πρώτο και 14.20% για το δεύτερο.

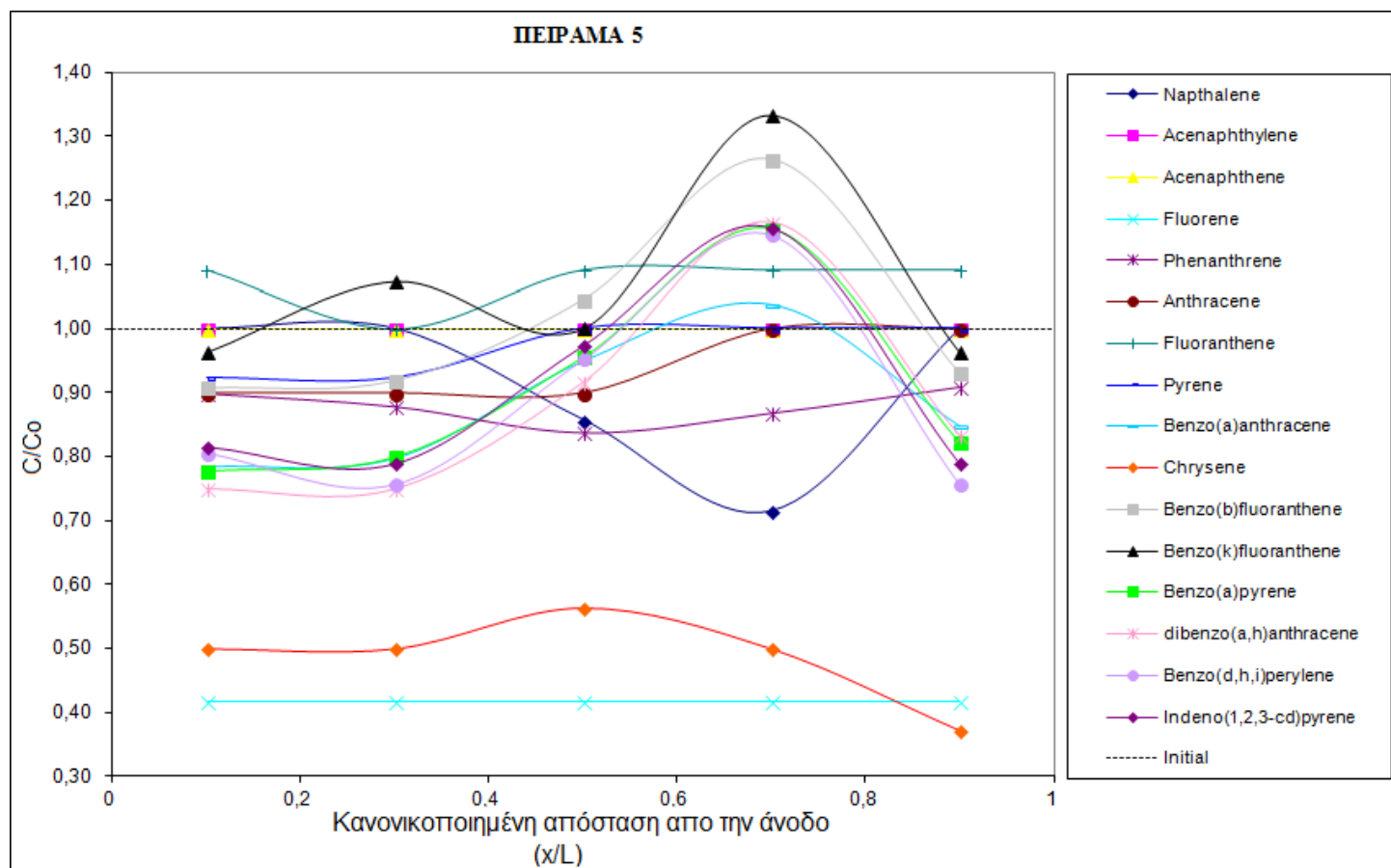
Τέλος, το 8^ο πείραμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε το Tween 80, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος συσσωρεύθηκαν στο πρώτο τμήμα και δεν απομακρύνθηκαν καθόλου, ενώ το νικέλιο, το χρώμιο, το αρσενικό και ο μόλυβδος εμφάνισαν χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης από 12.85% έως 17.67%. Η απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων εμφανίζεται περιορισμένη κυρίως λόγω του υψηλού pH σε όλα τα τμήματα, καθώς προκάλεσε καθίζηση των περισσότερων κατιοντικών μετάλλων. Επίσης το Tween 80 εμφάνισε περιορισμένη ικανότητα διαλυτοποίησης, ενώ αδιάλυτη οργανική ύλη ενδεχομένως να προσρόφησε μέταλλα και η συνεισφορά του κιτρικού οξέος στην απομάκρυνσή τους εμποδίστηκε από αυτήν την προσρόφηση.

5.2.2.8 Απομάκρυνση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων

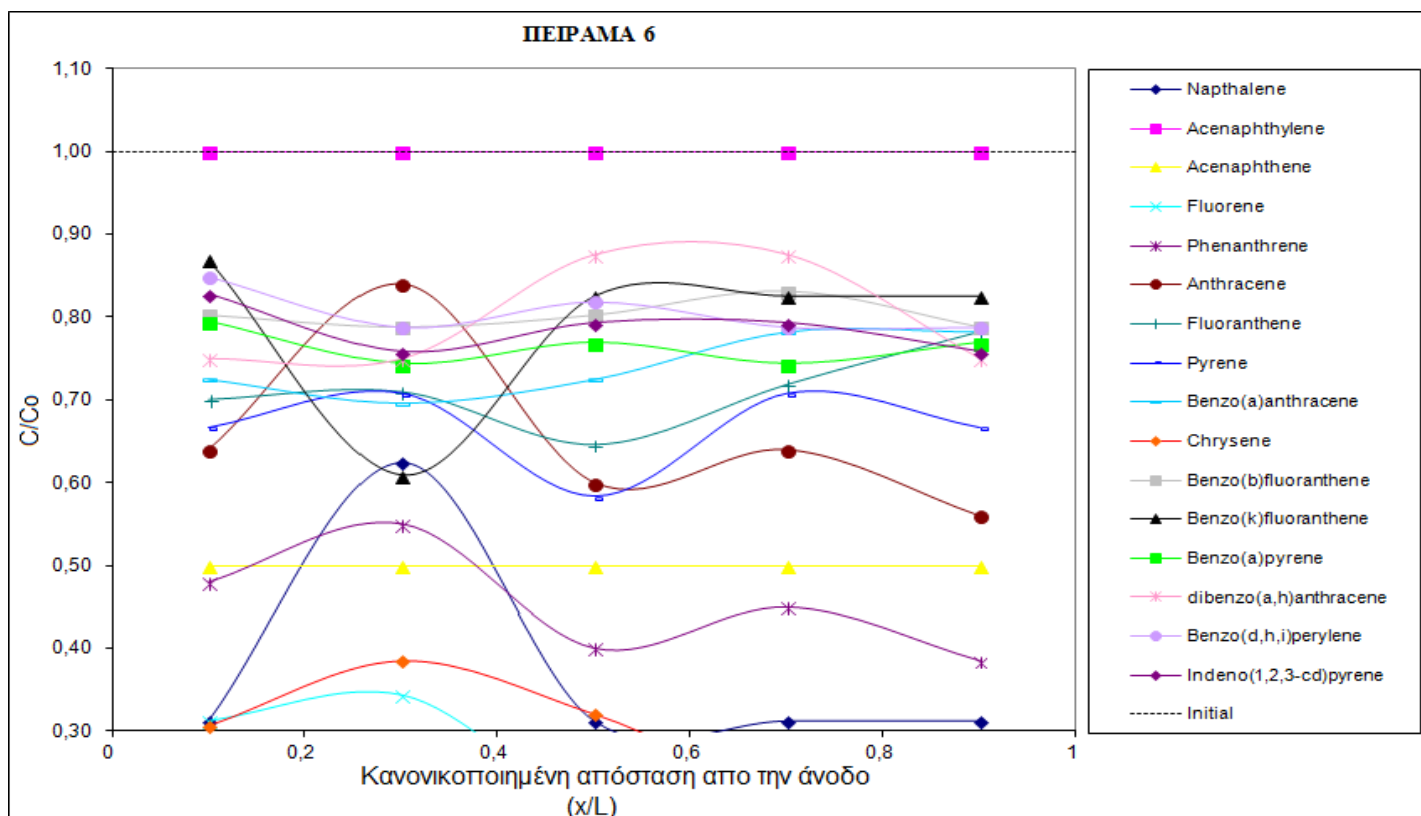
Η απομάκρυνση των PAHs στη 2^η σειρά πειραμάτων φαίνεται στα διαγράμματα παρακάτω:

PAH's	Πείραμα 5	Πείραμα 6	Πείραμα 7	Πείραμα 8
Napthalene	28,57%	68,75%	68,75%	37,50%
Acenaphthylene	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Acenaphthene	0,00%	0,00%	50,00%	50,00%
Fluorene	58,33%	84,38%	92,19%	62,50%
Phenanthrene	16,33%	61,50%	68,50%	30,00%
Anthracene	10,00%	44,00%	48,00%	32,00%
Fluoranthene	0,00%	35,45%	40,00%	18,18%
Pyrene	7,69%	41,67%	41,67%	25,00%
Benzo(a)anthracene	21,52%	30,43%	46,38%	27,54%
Chrysene	62,73%	76,43%	79,29%	21,43%
Benzo(b)fluoranthene	9,20%	21,13%	38,03%	21,13%
Benzo(k)fluoranthene	3,70%	39,13%	39,13%	39,13%
Benzo(a)pyrene	22,22%	25,64%	38,46%	20,51%
dibenzo(a,h)anthracene	25,00%	25,00%	68,75%	37,50%
Benzo(d,h,i)perylene	24,39%	21,21%	30,30%	21,21%
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	21,05%	24,14%	34,48%	20,69%
SUM PAHs EPA	17,00%	43,00%	48,00%	21,00%

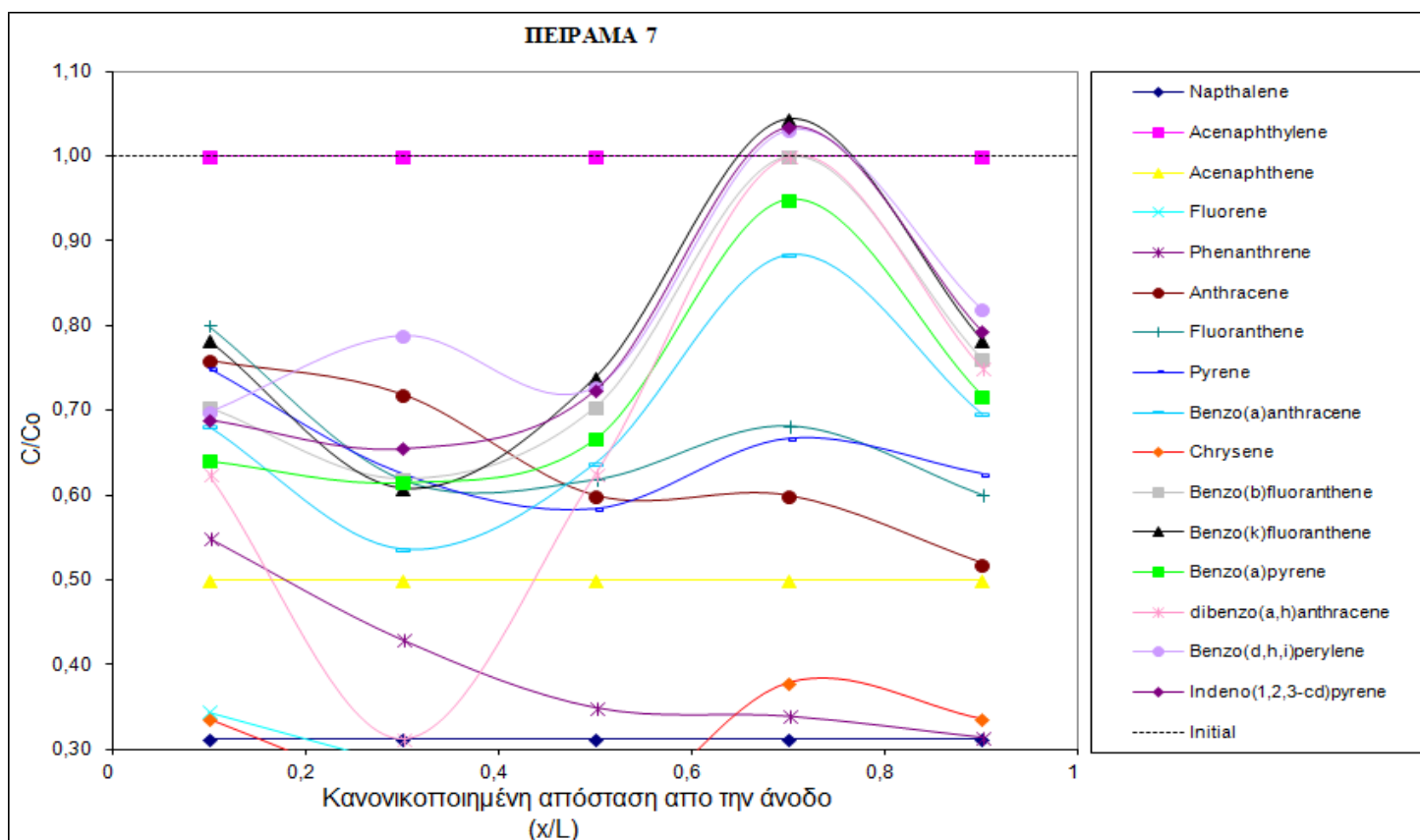
Πίνακας 5.6 Ποσοστιαία απομάκρυνση PAHs 2^{ης} σειράς πειραμάτων



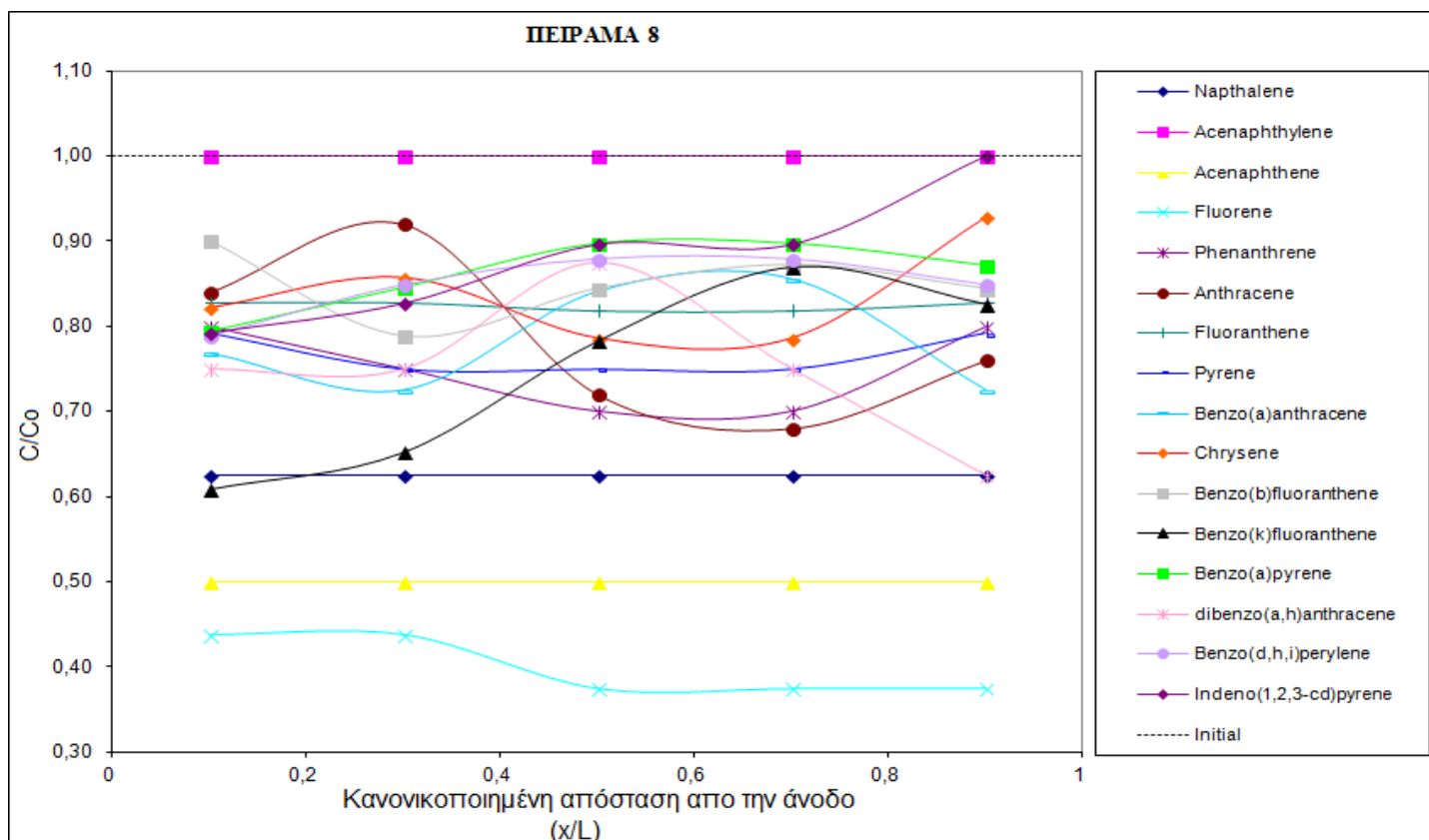
Διάγραμμα 5.27 Απομάκρυνση PAHs 5^{ου} πειράματος



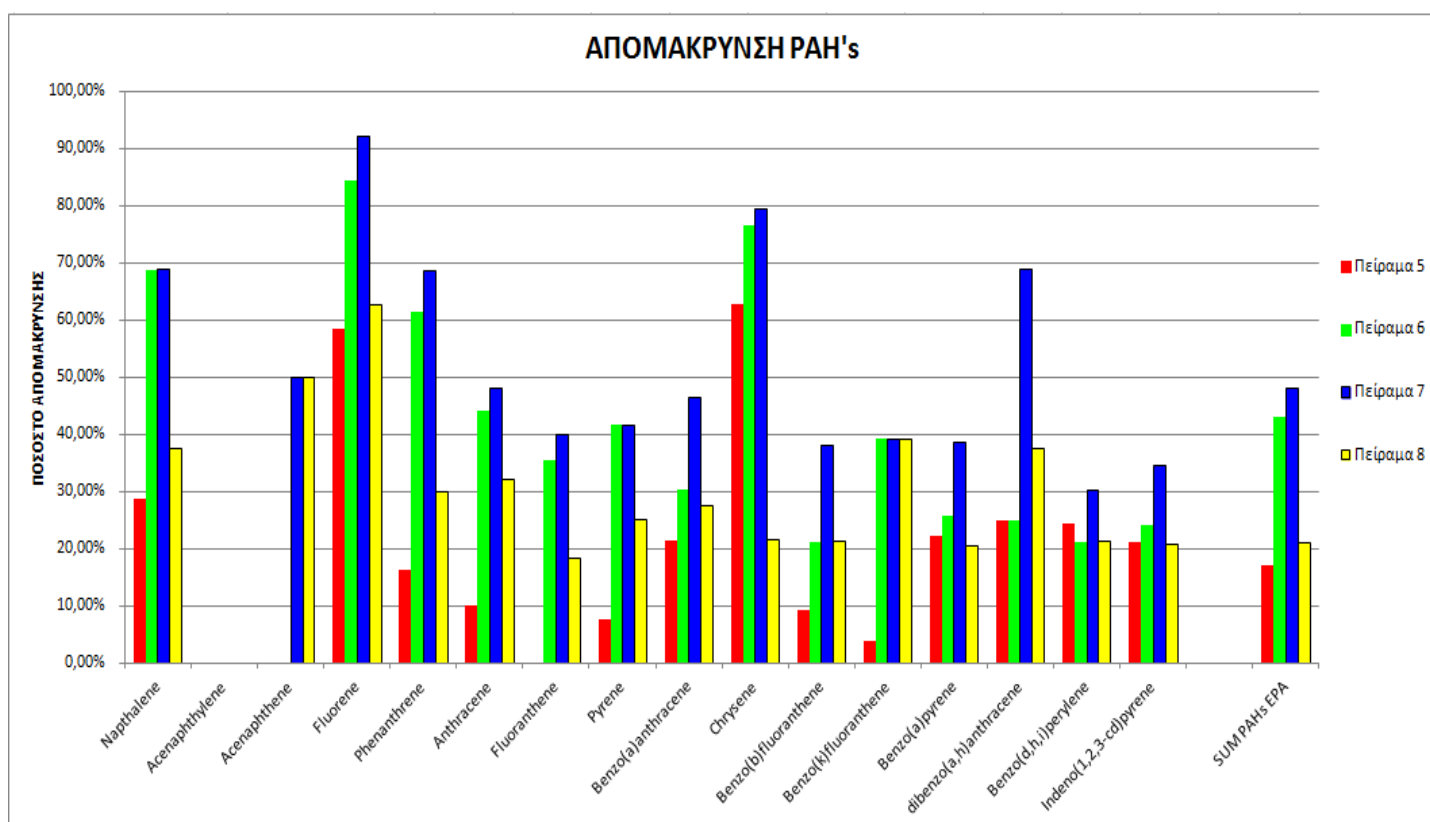
Διάγραμμα 5.28 Απομάκρυνση PAHs 6^{ου} πειράματος



Διάγραμμα 5.29 Απομάκρυνση PAHs 7^{ου} πειράματος



Διάγραμμα 5.30 Απομάκρυνση PAHs 8^{ου} πειράματος



Διάγραμμα 5.31 Συνολική απεικόνιση απομάκρυνσης PAHs 2^{ης} σειράς πειραμάτων

Στο 5^ο πείραμα το χρυσένιο εμφάνισε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης με 62.73% και ακολούθησε το φλουορένιο με 58.33%. Το ναφθαλένιο, το βενζο(α)ανθρακένιο, το βενζο(α)πυρένιο, το διβενζο(α,η)ανθρακένιο, το βενζο(d,h,i)περυλένιο και το ινδενο(1,2,3-cd)πυρένιο απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 21%-28.57%, ενώ χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης παρουσίασαν το πυρένιο, το φαινανθρένιο, το βενζο(b)φλουροανθένιο, το βενζο(k)φλουροανθένιο με 3% έως 16%. Το ακεναφθυλένιο, το ακεναφθαίνιο, το φλουορένιο και το φλουροανθένιο δεν απομακρύνθηκαν καθόλου ενώ τα περισσότερα βαρέα PAHs (4-6 αρωματικοί δακτύλιοι) παρουσίασαν τάση συσσώρευσης στα τμήματα κοντά στην κάθοδο και πιο συγκεκριμένα στο 4^ο τμήμα. Γενικά είχαμε χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης, συνολικά απομακρύνθηκε το 17% των PAHs. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι την πρώτη ημέρα της πειραματικής διαδικασίας, όπου οι συνθήκες που επικρατούν (ένταση ρεύματος, ηλεκτροσμωτική ροή) ευνοούν την μετακίνηση των PAHs, χρησιμοποιήθηκε κεντρικό οξύ.

Στο 6^ο πείραμα-στο οποίο χρησιμοποιήθηκε το rolaxamer 407-παρουσιάστηκε σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης σχεδόν όλων των PAH's, ενώ όπως και στο πείραμα, τα βαρέα PAH's συσσωρεύθηκαν στα τμήματα κοντά στην κάθοδο. Τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης είχαν το φλουορένιο (84.36%), το φαινανθρένιο (61.5%), το χρυσένιο (76.43%) και το ναφθαλίνιο (68.75%) ενώ τα υπόλοιπα απομακρύνθηκαν σε ποσοστά που κυμάνθηκαν από 21% έως 44%. Η τάση αυτή οφείλεται στην υψηλή διαλυτική ικανότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε (rolaxamer) καθώς και στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την CMC (critical micelle concentration- κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου), το οποίο οδήγησε στο σχηματισμό πολυάριθμων μικκυλίων ενισχύοντας την διαλυτότητά του αυξάνοντας έτσι τα ποσοστά απομάκρυνσης παρ'όλο που η ηλεκτροσμωτική ροή ήταν μειωμένη. Συνολικά απομακρύνθηκε το 43% των PAHs.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο 7^ο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε το nonidet P40 ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.29, η πλειοψηφία των PAHs μετακινήθηκε από τα τμήματα κοντά στην άνοδο προς αυτά κοντά στην κάθοδο, ενώ ικανοποιητικό ποσοστό απομακρύνθηκε από το ίζημα. Το φλουορένιο και το χρυσένιο είχαν πάλι το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης με 92.2% και 79.3% αντίστοιχα. Με εξαίρεση το ακεναφθυλένιο τα PAH's απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 30%-40% ενώ το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης ήταν το υψηλότερο της 2^{ης} σειράς πειραμάτων και έφτασε το 48%.

Τέλος, στο 8^ο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε το tween 80, το φλουορένιο (62.5%) και το ακεναφθένιο (50%) παρουσίασαν τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης, ενώ τα υπόλοιπα παρουσίασαν χαμηλότερα από 18% έως

30% περίπου. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.30, τα περισσότερα βαρέα PAHs (4-6 αρωματικοί δακτύλιοι) μετακινήθηκαν προς τα τμήματα κοντά στην άνοδο, ενώ ελαφρά (2-3 αρωματικοί δακτύλιοι) στα τμήματα κοντά στην κάθοδο. Συνολικά απομακρύνθηκε το 21% των PAHs. Οι κυριότερες αιτίες για τα χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης στο 8^ο πείραμα είναι η προσρόφηση σε σωματίδια του ιζήματος ή αποπρωτονιοποίηση καθώς και το υψηλό ιξώδες του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Tween 80.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Το αντικείμενο της μελέτης ήταν η σύγκριση της απόδοσης των 4 διαφορετικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων από το φυσικά ρυπασμένο ίζημα. Τα 4 διαλύματα επιλέχθηκαν επειδή είναι μη τοξικά, βιοδιασπώμενα και έχουν χαμηλό κόστος καθώς συνδυάζουν χαμηλή CMC (critical micelle concentration- κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου) και υψηλή διαλυτοποιητική ικανότητα.

Όσον αφορά τα PAHs, την υψηλότερη απόδοση παρουσίασε το Nonidet P40 και ακολούθως το Poloxamer 407. Το HPCD παρουσίασε υψηλές τιμές ηλεκτροσωματικής ροής χωρίς ωστόσο να έχει ανάλογα υψηλή απόδοση απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων, ενώ τη χαμηλότερη απόδοση είχε το Tween 80 το οποίο και κρίνεται ακατάλληλο για την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση του συγκεκριμένου ιζήματος.

Όσον αφορά τα τοξικά μέταλλα, χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό στη δεξαμενή ανόδου η απόδοση ήταν χαμηλή, ωστόσο επετεύχθη απομάκρυνση και των 6 μετάλλων κάτι που δεν παρατηρήθηκε στα υπόλοιπα πειράματα. Χρησιμοποιώντας τα Nonidet P40 και Poloxamer 407, είχαμε υψηλή απόδοση απομάκρυνσης για το αρσενικό και τον ψευδάργυρο με ποσοστά που έφτασαν το 75% αλλά απέτυχαν στο να απομακρύνουν τα υπόλοιπα τοξικά μέταλλα, ενώ το HPCD και το Tween 80 απέδωσαν χαμηλότερα από το απιονισμένο νερό. Η χρήση χηλικών αντιδραστηρίων-στην προκειμένη περίπτωση το κιτρικό οξύ-αυξάνει την απόδοση απομάκρυνσης, οπότε χρησιμοποιώντας το συνδυαστικά με μη-ιονικά τασιενεργά όπως έγινε στη 2^η σειρά πειραμάτων, πετυχαίνουμε ικανοποιητική απόδοση.

Σε επόμενες μελέτες θα ήταν χρήσιμο να εξεταστεί η επίδραση της βαρύτητας στην ηλεκτροκινητική αποκατάσταση χρησιμοποιώντας κάθετη διάταξη του ηλεκτρολυτικού κελιού αντί για οριζόντια, διαδικασία που θα έδινε χρήσιμα συμπεράσματα για την εφαρμογή της τεχνολογίας στο πεδίο. Επίσης, η εναλλαγή των διαλυμάτων σε άνοδο και κάθοδο ανά τακτά χρονικά διαστήματα θα ήταν χρήσιμη ώστε να διατηρηθεί το pH σε ουδέτερες τιμές, καθώς η επικράτηση όξινων ή βασικών συνθηκών στο έδαφος δεν είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή. Τέλος, η χρησιμοποίηση μη ιοντικών τασιενεργών ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα στη δεξαμενή καθόδου ίσως αύξανε περαιτέρω τη διαλυτοποίηση όλων των ρύπων (ανόργανων και οργανικών) ευνοώντας ακόμα περισσότερο την όλη διεργασία της ηλεκτροαποκατάστασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Acar Y.B. and Alshawabkeh A.N. (1996) Electrokinetic remediation. 1. Pilot-scale tests with Pb-spikes kaolinite. *Journal of Geotechnical Engineering*, 122(3), 173-185.
2. Acar Y.B. and Alshawabkeh A.N. (1993) : Principles of Electrokinetic Remediation, *Journal of Environmental Science and Technology*, 27 (13): 2638-2647
3. Alkorta I., Hernandez-Allica J., Becerril J.M., Amezaga I., Albizu I., Onaindia M. and Garbisu C. (2004) Chelate-enhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metals. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 3, 55-70.
4. Alloway B.J. (1995) *Heavy metals in soils*, 2nd edition, Blackie Academic and Professional, Great Britain.
5. Alshawabkeh A.N., Yeung A.T. and Bricka M.R. (1999) Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction. *Journal of Environmental Engineering* 125(1), 27-35.
6. Chaney L.R. and Ryan J.A. (1994) *Risk based standards for arsenic, lead and cadmium in urban soils*, DECHEMA, Frankfurt, Germany.
7. Giannis Apostolos, Gidakos Evangelos,(2005) Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil *Journal of Hazardous Materials*, 123,Issues1–3, 165-175.
8. Giannis Apostolos , Pentari Despina, Wang Jing-Yuan, Gidakos Evangelos (2010) Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils *Journal of Hazardous Materials*, 184,Issues1–3, 547-554.
9. Giannis Apostolos, Gidakos Evangelos, Skouta Antigoni (2008) Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation *Journal of Environmental Management*, 86,Issue3, 535-544.
10. Giannis Apostolos, Nikolaou Aris, Pentari Despina, Gidakos Evangelos (2009). Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils *Environmental Pollution*, 157, Issue 12, 3379-3386.

- 11.Ε. Γιδάρκος, και Μ. Αϊβαλιώτη, 2005. “Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους”, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.
- 12.Ε. Γιδάρκος, 2004. Πανεπιστημιακές Παραδόσεις “Τεχνολογίες Εξυγίανσης Εδαφών και Υπογείων Νερών”, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- 13.Evangelou, M.W.H.; Ebel M, Schaeffer A. (2007) Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil: effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. *Chemosphere*, 68, 989-1003.
- 14.Evanko Cynthia R. and Dzambak David A. 1997. “Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater”, Technology Evaluation Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Carnegie Mellon University, Department of Civil and Environmental Engineering, Pittsburgh, PA.
- 15.Hahladakis John N. , Calmano Wolfgang, Gidaracos Evangelos (2013) Use and comparison of the non-ionic surfactants Poloxamer 407 and Nonidet P40 with HP-β-CD cyclodextrin, for the enhanced electroremediation of real contaminated sediments from PAHs *Separation and Purification Technology*, 113, 104-113.
- 16.Kim S - J, Park J - Y, Lee Y - J, Lee J - Y, Yang J - W(2005). Application of a new electrolyte circulation method for the ex situ electrokinetic bioremediation of a laboratory – prepared pentadecane contaminated kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* , 127, 1-13.
- 17.Maturi K. and Reddy K. (2006). Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with modified cyclodextrin.*Chemosphere* 63, 1022–1031.
- 18.Mercier G., Duchesne J. and Blackburn D. (2002). Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water, Air, and, Soil Pollution*, 135(1), 105-130.
- 19.Page M.M. and Page C.L. (2002). Electroremediation of contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 208-219.
- 20.Reddy K.R. and Chinthamreddy S. (2003). Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 129(3), 263-277.

21. Sauer E. and Davis E.J. (1994). Electrokinetically enhanced sedimentation of colloidal contaminants. *Environmental Science and Technology*, 28, 737-745.
22. Sivapullaiah P.V. and Prakash B.S.N. (2007) Electroosmotic flow behaviour of metal contaminated expansive soil. *Journal of Hazardous Material*, 143, 682-689.
23. Stumm W. and Morgan J.J. (1996) *Aquatic chemistry*, 3rd Edition, Wiley, New York, USA.
24. V. Flotron, J. Houessou, A. Bosio, et al. (2003), "Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using microwave-assisted solvent extraction: comparison with other extraction methods," *Journal of Chromatography A* 999(1–2):175–184.
25. Van Cauwenberghe L. (1997), *Electrokinetics: Technology overview report*, Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre, 1-17.
26. Virkutyte J., Sillanpää M. and Latostenna P. (2002), Electrokinetic soil remediation-critical overview. *The science of the Total Environment*, 289, 97-121.
27. Yeung A.T. (1990) Electrokinetic barriers to contaminant transport through compacted clay. *PhD dissertation*, University of California at Berkeley, Berkeley, California.
28. Yeung A.T. and Datla S. (1995) Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 32, 569-583.

7.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

<http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclodextrin>

http://en.wikipedia.org/wiki/Polysorbate_80

http://en.wikipedia.org/wiki/Poloxamer_407

http://en.wikipedia.org/wiki/Citric_acid

http://en.wikipedia.org/wiki/Nonidet_P-40

http://en.wikipedia.org/wiki/Polycyclic_aromatic_hydrocarbon

http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_mass_spectrometry

<http://www.webelements.com/nickel/>

<http://www.webelements.com/copper/>

<http://www.webelements.com/zinc/>

<http://www.webelements.com/palladium/>

<http://www.webelements.com/arsenic/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

ΠΕΙΡΑΜΑ 1(3Ε7ΕΚ)

Time	El. Current	EOF	Energy increment	Energy	Energy
0,00	0,38		[Wh]	[Wh]	[kWh/m3]
0,16	0,39		1,23	1,23	6,28
0,32	0,39		1,25	2,48	12,64
0,50	0,38		1,39	3,87	19,70
1,00	0,37		3,75	7,62	38,81
1,16	0,35		1,15	8,77	44,68
1,32	0,34		1,10	9,87	50,30
1,48	0,16		0,80	10,67	54,38
1,82	0,16		0,54	11,21	57,12
2,00	0,16		0,29	11,50	58,62
2,32	0,16		0,51	12,02	61,23
3,00	0,16		1,09	13,10	66,77
3,50	0,16		0,80	13,90	70,85
4,00	0,15		0,78	14,68	74,80
4,50	0,15		0,75	15,43	78,62
4,66	0,15		0,24	15,67	79,84
4,82	0,16		0,25	15,92	81,11
5,00	0,16		0,29	16,21	82,57
5,50	0,16		0,80	17,01	86,65
6,00	0,16		0,80	17,81	90,73
6,20	0,16		0,32	18,13	92,36
6,50	0,15		0,47	18,59	94,73
6,82	0,15		0,48	19,07	97,17
7,30	0,15		0,72	19,79	100,84
7,80	0,15		0,75	20,54	104,66
8,00	0,15		0,30	20,84	106,19
11,00	0,15	15,00	4,50	25,34	129,12
19,50	0,14		12,33	37,67	191,92
21,00	0,14		2,10	39,77	202,62
25,00	0,14		5,60	45,37	231,16
28,30	0,13	10,00	4,46	49,82	253,86
40,50	0,11		14,64	64,46	328,46
42,30	0,11		1,98	66,44	338,55
45,50	0,10		3,36	69,80	355,67
47,50	0,09	5,00	1,90	71,70	365,35
61,30	0,07		11,04	82,74	421,61
65,40	0,06		2,67	85,41	435,18
67,50	0,05	0,00	1,16	86,56	441,07
81,20	0,03		5,48	92,04	468,99
83,45	0,02		0,56	92,60	471,86
86,20	0,01		0,41	93,02	473,96
88,40	0,01	0,00	0,22	93,24	475,08
101,30	0,01		1,29	94,53	481,66
104,20	0,01		0,29	94,82	483,13
106,50	0,01	0,00	0,23	95,05	484,31

ΠΕΙΡΑΜΑ 2(5Ε7ΕΚ)

Time	El. Current	EOF	Energy increment	Energy	Energy
0,00	0,41		[Wh]	[Wh]	[kWh/m3]
0,08	0,43		0,67	0,67	3,42
0,16	0,45		0,70	1,38	7,01
0,25	0,47		0,83	2,20	11,23
0,41	0,49		1,54	3,74	19,06
0,58	0,51		1,70	5,44	27,72
0,83	0,53		2,60	8,04	40,97
1,08	0,55		2,70	10,74	54,73
1,33	0,26		2,03	12,77	65,04
1,58	0,24		1,25	14,02	71,41
1,75	0,23		0,40	14,41	73,45
2,00	0,21		0,55	14,96	76,25
2,25	0,21		0,53	15,49	78,93
3,08	0,21		1,74	17,23	87,81
3,83	0,20		1,54	18,77	95,64
4,75	0,20		1,84	20,61	105,02
5,75	0,20		2,00	22,61	115,21
6,50	0,20		1,50	24,11	122,85
6,83	0,19		0,64	24,75	126,13
7,25	0,19		0,80	25,55	130,20
7,75	0,19		0,95	26,50	135,04
8,25	0,19		0,95	27,45	139,88
11,00	0,19	10,00	5,23	32,68	166,50
19,00	0,18		14,80	47,48	241,92
21,00	0,18		3,60	51,08	260,26
23,00	0,17		3,50	54,58	278,10
25,00	0,17		3,40	57,98	295,42
28,00	0,16		4,95	62,93	320,64
32,00	0,16	10,00	6,40	69,33	353,26
45,00	0,16		20,80	90,13	459,24
46,83	0,15		2,84	92,96	473,70
48,00	0,14		1,70	94,66	482,34
53,00	0,15		7,25	101,91	519,28
58,00	0,15	10,00	7,50	109,41	557,50
69,00	0,16		17,05	126,46	644,38
71,00	0,17		3,30	129,76	661,19
73,00	0,15		3,20	132,96	677,50
76,00	0,13		4,20	137,16	698,90
78,00	0,13	5,00	2,60	139,76	712,15
95,00	0,13		22,10	161,86	824,76
98,00	0,11		3,60	165,46	843,11
104,00	0,10	5,00	6,30	171,76	875,21
120,00	0,11		16,80	188,56	960,81
124,00	0,09		4,00	192,56	981,19
130,00	0,08	0,00	5,10	197,66	1007,18
144,00	0,08		11,20	208,86	1064,25
149,00	0,08		4,00	212,86	1084,63
154,00	0,08	0,00	4,00	216,86	1105,02

ΠΕΙΡΑΜΑ 3(6Ε8ΕΚ)

Time	El. Current	EOF	Energy increment	Energy	Energy
0,00	0,46		[Wh]	[Wh]	[kWh/m3]
0,08	0,44		0,72	0,72	3,67
0,16	0,45		0,71	1,43	7,30
0,25	0,49		0,85	2,28	11,61
0,33	0,51		0,80	3,08	15,68
0,41	0,56		0,86	3,93	20,05
0,50	0,22		0,70	4,64	23,62
0,66	0,21		0,34	4,98	25,38
0,83	0,21		0,36	5,34	27,19
1,00	0,20		0,35	5,69	28,97
1,33	0,21		0,68	6,36	32,42
1,66	0,20		0,68	7,04	35,86
2,00	0,21		0,70	7,74	39,42
2,50	0,20		1,03	8,76	44,64
3,00	0,21		1,03	9,79	49,86
3,50	0,21		1,05	10,84	55,21
4,00	0,21		1,05	11,89	60,56
5,00	0,21		2,10	13,99	71,26
6,00	0,22		2,15	16,14	82,22
7,00	0,22		2,20	18,34	93,43
8,00	0,23		2,25	20,59	104,89
9,00	0,23	5,00	2,30	22,89	116,61
21,00	0,22		27,00	49,89	254,19
24,00	0,21		6,45	56,34	287,06
26,00	0,22		4,30	60,64	308,97
29,00	0,19		6,15	66,79	340,31
31,00	0,16		3,50	70,29	358,14
33,00	0,13	5,00	2,90	73,19	372,92
45,00	0,11		14,40	87,59	446,30
48,00	0,10		3,15	90,74	462,35
51,00	0,09		2,85	93,59	476,87
57,00	0,07	5,00	4,80	98,39	501,33
70,00	0,06		8,45	106,84	544,38
72,00	0,06		1,20	108,04	550,50
75,00	0,05		1,65	109,69	558,91
79,00	0,04	0,00	1,80	111,49	568,08
94,00	0,04		6,00	117,49	598,65
98,00	0,03		1,40	118,89	605,79
100,00	0,02		0,50	119,39	608,33
104,00	0,02	0,00	0,80	120,19	612,41
120,00	0,01		2,40	122,59	624,64
124,00	0,01		0,40	122,99	626,68
130,00	0,01	0,00	0,60	123,59	629,74

ΠΕΙΡΑΜΑ 4(7Ε8ΕΚ)

Time	El. Current	EOF	Energy increment	Energy	Energy
0,00	0,46		[Wh]	[Wh]	[kWh/m3]
0,08	0,47		0,74	0,74	3,79
0,16	0,49		0,77	1,51	7,70
0,25	0,52		0,91	2,42	12,34
0,41	0,55		1,71	4,13	21,06
0,50	0,23		0,70	4,84	24,64
0,66	0,22		0,36	5,20	26,47
0,91	0,22		0,55	5,75	29,27
1,16	0,21		0,54	6,28	32,01
1,50	0,21		0,71	7,00	35,65
1,83	0,21		0,69	7,69	39,18
2,00	0,21		0,36	8,05	41,00
2,33	0,21		0,69	8,74	44,53
2,75	0,21		0,88	9,62	49,03
3,00	0,20		0,51	10,13	51,64
3,50	0,20		1,00	11,13	56,73
4,00	0,20		1,00	12,13	61,83
5,00	0,20		2,00	14,13	72,02
6,00	0,19		1,95	16,08	81,96
7,00	0,19		1,90	17,98	91,64
8,00	0,19		1,90	19,88	101,32
9,00	0,19	5,00	1,90	21,78	111,00
21,00	0,18		22,20	43,98	224,12
23,00	0,18		3,60	47,58	242,47
24,00	0,18		1,80	49,38	251,64
28,00	0,18		7,20	56,58	288,33
31,00	0,17	5,00	5,25	61,83	315,08
45,00	0,15		22,40	84,23	429,22
47,00	0,13		2,80	87,03	443,49
48,00	0,11		1,20	88,23	449,60
53,00	0,09		5,00	93,23	475,08
58,00	0,07	0,00	4,00	97,23	495,46
69,00	0,07		7,70	104,93	534,70
73,00	0,06		2,60	107,53	547,94
75,00	0,05		1,10	108,63	553,55
76,00	0,04		0,45	109,08	555,84
78,00	0,03	0,00	0,70	109,78	559,41
94,00	0,02		4,00	113,78	579,79
96,50	0,02		0,50	114,28	582,34
98,00	0,02		0,30	114,58	583,87
100,00	0,02	0,00	0,40	114,98	585,91

ΠΕΙΡΑΜΑ 5(8Ε7ΕΚ)

Time	El.Current	EOF	Energy increment	Energy	Energy
0,00	0,37		[Wh]	[Wh]	[kWh/m3]
0,08	0,38		0,60	0,60	3,06
0,16	0,40		0,62	1,22	6,24
0,25	0,42		0,74	1,96	10,00
0,41	0,43		1,36	3,32	16,93
0,58	0,45		1,50	4,82	24,55
0,83	0,48		2,33	7,14	36,40
1,08	0,51		2,48	9,62	49,01
1,41	0,22		2,41	12,03	61,28
1,83	0,21		1,20	13,23	67,42
2,25	0,20		0,90	14,13	72,02
2,50	0,19		0,86	15,00	76,41
2,75	0,18		0,49	15,48	78,89
3,00	0,18		0,45	16,40	83,54
3,83	0,18		1,49	17,89	91,16
4,75	0,18		1,66	19,55	99,59
5,75	0,18		1,80	21,35	108,77
6,50	0,18		1,35	22,70	115,65
6,83	0,18		0,59	23,29	118,67
7,25	0,17		0,74	24,02	122,42
7,75	0,17		0,85	24,87	126,75
8,25	0,17		0,85	25,72	131,08
11,00	0,17	5,00	4,68	30,40	154,90
20,00	0,16		14,85	45,25	230,57
22,00	0,15		3,10	48,35	246,37
24,00	0,14		2,90	51,25	261,14
25,00	0,12		1,30	52,55	267,77
26,00	0,11		1,15	53,70	273,63
27,00	0,10		1,05	54,75	278,98
31,00	0,09	10,00	3,80	58,55	298,34
46,00	0,10		14,25	72,80	370,95
48,00	0,12		2,20	75,00	382,16
53,00	0,13		6,25	81,25	414,01
58,00	0,14	5,00	6,75	88,00	448,41
71,00	0,13		17,55	105,55	537,83
73,00	0,10		2,30	107,85	549,55
75,00	0,09		1,90	109,75	559,23
78,00	0,07	0,00	2,40	112,15	571,46
94,00	0,07		11,20	123,35	628,53
97,00	0,06		1,95	125,30	638,47
99,00	0,05		1,10	126,40	644,07
102,00	0,03	0,00	1,20	127,60	650,19
120,00	0,01		3,60	131,20	668,53
124,00	0,01		0,40	131,60	670,57
130,00	0,01	0,00	0,60	132,20	673,63

ΠΕΙΡΑΜΑ 6(9Ε8ΕΚ)

Time	El. Current	EOF	Energy increment	Energy	Energy
0,00	0,48		[Wh]	[Wh]	[kWh/m3]
0,08	0,50		0,78	0,78	3,99
0,16	0,53		0,82	1,61	8,19
0,25	0,54		0,96	2,57	13,10
0,33	0,55		0,87	3,44	17,54
0,41	0,55		0,88	4,32	22,03
0,50	0,55		0,99	5,31	27,07
0,58	0,55		0,88	6,19	31,56
0,66	0,25		0,64	6,83	34,82
0,83	0,25		0,43	7,26	36,98
1,00	0,24		0,42	7,67	39,11
1,33	0,24		0,79	8,47	43,14
1,66	0,23		0,78	9,24	47,09
2,00	0,23		0,78	10,02	51,08
2,50	0,22		1,13	11,15	56,81
3,00	0,23		1,13	12,27	62,54
4,00	0,23		2,30	14,57	74,26
5,00	0,22		2,25	16,82	85,73
6,00	0,22		2,20	19,02	96,94
7,00	0,22		2,20	21,22	108,15
8,00	0,22		2,20	23,42	119,36
9,00	0,22	5,00	2,20	25,62	130,57
21,00	0,22		26,40	52,02	265,09
24,00	0,23		6,75	58,77	299,49
26,00	0,20		4,30	63,07	321,40
28,00	0,18		3,80	66,87	340,76
29,00	0,16		1,70	68,57	349,42
31,00	0,15	5,00	3,10	71,67	365,22
45,00	0,14		20,30	91,97	468,66
47,00	0,13		2,70	94,67	482,42
51,00	0,08		4,20	98,87	503,82
57,00	0,06	5,00	4,20	103,07	525,22
70,00	0,05		7,15	110,22	561,65
72,00	0,04		0,90	111,12	566,24
75,00	0,04		1,20	112,32	572,35
79,00	0,04	0,00	1,60	113,92	580,50
92,00	0,03		4,55	118,47	603,69
96,00	0,02		1,00	119,47	608,78
98,00	0,01		0,30	119,77	610,31
104,00	0,01	0,00	0,60	120,37	613,37
120,00	0,01		1,60	121,97	621,52
124,00	0,01		0,40	122,37	623,56
130,00	0,01	0,00	0,60	122,97	626,62

ΠΕΙΡΑΜΑ 7(10Ε8ΕΚ)

Time	El. Current	EOF	Energy increment	Energy	Energy
0,00	0,47		[Wh]	[Wh]	[kWh/m3]
0,08	0,48		0,76	0,76	3,87
0,16	0,50		0,78	1,54	7,87
0,25	0,52		0,92	2,46	12,55
0,33	0,55		0,86	3,32	16,91
0,41	0,55		0,88	4,20	21,39
0,50	0,25		0,72	4,92	25,06
0,75	0,24		1,23	6,14	31,30
0,91	0,24		0,38	6,53	33,26
1,00	0,23		0,21	6,74	34,34
1,50	0,23		1,15	7,89	40,20
1,83	0,23		0,76	8,65	44,06
2,33	0,23		1,15	9,80	49,92
2,75	0,22		0,95	10,74	54,74
3,08	0,22		0,73	11,47	58,44
4,00	0,23		2,07	13,54	68,99
5,00	0,23		2,30	15,84	80,71
6,00	0,23		2,30	18,14	92,43
7,00	0,22		2,25	20,39	103,89
8,00	0,22		2,20	22,59	115,10
9,00	0,22	5,00	2,20	24,79	126,31
21,00	0,22		26,40	51,19	260,83
23,00	0,22		4,40	55,59	283,25
25,50	0,21		5,38	60,96	310,64
27,00	0,18		2,93	63,89	325,55
28,00	0,16		1,70	65,59	334,21
29,00	0,14		1,50	67,09	341,85
31,00	0,13	10,00	2,70	69,79	355,61
45,00	0,11		16,80	86,59	441,22
47,00	0,10		2,10	88,69	451,92
49,00	0,08		1,80	90,49	461,09
55,00	0,06	5,00	4,20	94,69	482,49
70,00	0,05		8,25	102,94	524,53
73,00	0,04		1,35	104,29	531,41
77,00	0,04		1,60	105,89	539,56
79,00	0,03	0,00	0,70	106,59	543,13
96,00	0,03		5,10	111,69	569,11
99,00	0,03		0,90	112,59	573,70
104,00	0,02	0,00	1,25	113,84	580,07
121,00	0,01		2,55	116,39	593,06
125,00	0,01		0,40	116,79	595,10
129,00	0,01	0,00	0,40	117,19	597,14

ΠΕΙΡΑΜΑ 8(11Ε8ΕΚ)

Time	El. Current	EOF	Energy increment	Energy	Energy
0,00	0,42		[Wh]	[Wh]	[kWh/m3]
0,08	0,44		0,69	0,69	3,51
0,16	0,46		0,72	1,41	7,17
0,25	0,49		0,86	2,26	11,53
0,33	0,51		0,80	3,06	15,61
0,41	0,53		0,83	3,90	19,85
0,50	0,55		0,97	4,87	24,80
0,58	0,24		0,63	5,50	28,02
0,75	0,23		0,80	6,30	32,09
0,91	0,23		0,74	7,03	35,84
1,16	0,22		0,56	7,60	38,71
1,50	0,22		0,75	8,34	42,52
2,00	0,22		1,10	9,44	48,12
2,50	0,22		1,10	10,54	53,73
3,00	0,21		1,08	11,62	59,21
3,50	0,21		1,05	12,67	64,56
4,00	0,22		1,08	13,74	70,04
5,00	0,22		2,20	15,94	81,25
6,00	0,22		2,20	18,14	92,46
7,00	0,22		2,20	20,34	103,67
8,50	0,21	5,00	3,23	23,57	120,10
21,00	0,21		26,25	49,82	253,86
22,83	0,21		3,84	53,66	273,44
24,00	0,21		2,46	56,12	285,96
26,00	0,20		4,10	60,22	306,85
27,00	0,18		1,90	62,12	316,53
28,00	0,15		1,65	63,77	324,94
32,00	0,11	10,00	5,20	68,97	351,44
46,00	0,10		14,70	83,67	426,34
48,00	0,08		1,80	85,47	435,51
50,00	0,07		1,50	86,97	443,16
52,00	0,06		1,30	88,27	449,78
56,00	0,04	5,00	2,00	90,27	459,97
70,00	0,04		5,60	95,87	488,51
72,00	0,03		0,70	96,57	492,07
76,00	0,03		1,20	97,77	498,19
79,00	0,03	0,00	0,90	98,67	502,77
96,00	0,02		4,25	102,92	524,43
99,00	0,02		0,60	103,52	527,49
104,00	0,02	0,00	1,00	104,52	532,58
120,00	0,01		2,40	106,92	544,81
124,00	0,01		0,40	107,32	546,85
130,00	0,01	0,00	0,60	107,92	549,91

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΡΥΠΩΝ

ΠΕΙΡΑΜΑ 1(3Ε7ΕΚ):

Co (ppm)		S1	S2	S3	S4	S5
42,59	Cr	28,86	31,48	37,28	30,78	34,76
25,53	Ni	24,71	27,62	31,83	24,5	24,34
47,48	Cu	125,51	74,51	58,92	57,54	59,67
96,67	Zn	162,75	145,76	168,55	156,31	166,3
5,59	As	6,92	11,44	7,44	6,79	5,98
87,15	Pb	101,35	90,72	105,39	111,45	111,34

ΠΕΙΡΑΜΑ 2(5Ε7ΕΚ):

Co (ppm)		S1	S2	S3	S4	S5
42,59	Cr	27,44	30,07	30,79	30,54	30,33
25,53	Ni	25,12	26,12	23,82	23,28	23,57
47,48	Cu	126,14	64,31	37,90	59,95	48,33
96,67	Zn	162,32	182,53	175,18	162,81	161,36
5,59	As	4,57	6,79	5,15	4,36	4,85
87,15	Pb	124,46	122,06	112,84	142,58	124,72

ΠΕΙΡΑΜΑ 3(6Ε8ΕΚ):

Co (ppm)		S1	S2	S3	S4	S5
27,57	Cr	29,62	23,01	26,59	24,26	22,95
25,64	Ni	27,51	21,07	25,34	22,49	19,79
49,63	Cu	196,54	46,95	50,97	63,31	47,69
167,17	Zn	60,82	45,89	49,66	51,68	41,83
7,78	As	6,79	3,06	5,02	2,93	2,22
97,99	Pb	151,05	127,96	146,36	165,56	116,72

ΠΕΙΡΑΜΑ 4(7Ε8ΕΚ):

Co (ppm)		S1	S2	S3	S4	S5
27,57	Cr	30,67	26,39	30,29	30,71	26,36
25,64	Ni	29,31	24,88	26,52	26,99	23,99
49,63	Cu	263,41	70,08	60,12	70,72	68,52
167,17	Zn	58,77	47,44	58,84	63,34	50,15
7,78	As	6,34	3,88	9,59	4,92	5,00
97,99	Pb	116,30	180,36	106,66	102,08	99,08

ΠΕΙΡΑΜΑ 5(8Ε7ΕΚ):

Co (ppm)		S1	S2	S3	S4	S5
42,59	Cr	25,22	29,41	29,12	28,04	29,80
25,53	Ni	24,77	27,89	26,67	27,75	25,19
47,48	Cu	138,65	96,69	48,88	44,21	63,59
96,67	Zn	53,02	55,23	57,14	50,90	52,41
5,59	As	4,73	6,94	8,94	4,49	3,98
87,15	Pb	142,03	168,30	162,32	187,52	173,88

ΠΕΙΡΑΜΑ 6(9Ε8ΕΚ):

Co (ppm)		S1	S2	S3	S4	S5
27,57	Cr	24,77	27,69	21,86	22,93	21,86
25,64	Ni	25	29,85	20,96	22,51	18,78
49,63	Cu	197,08	115,35	74,75	49,13	46,93
167,17	Zn	161,22	137,15	135,04	105,41	80,84
7,78	As	3,57	6,46	3,02	2,69	0,89
97,99	Pb	111,81	113,35	111,18	104,2	94,76

ΠΕΙΡΑΜΑ 7(10Ε8ΕΚ):

Co (ppm)		S1	S2	S3	S4	S5
27,57	Cr	21,28	22,51	25,89	25,26	25,63
25,64	Ni	22	23,66	23,73	23,41	23,46
49,63	Cu	185,8	55,55	63,61	47,07	70,59
167,17	Zn	177,59	115,74	122,61	120,82	102,84
7,78	As	2,07	3,11	4,1	2,89	2,38
97,99	Pb	91,15	91,35	102,02	106,3	142,83

ΠΕΙΡΑΜΑ 8(11Ε8ΕΚ):

Co (ppm)		S1	S2	S3	S4	S5
27,57	Cr	23,15	28,6	25,15	23,61	28,39
25,64	Ni	22,48	28,98	21,11	23,39	23,9
49,63	Cu	168,54	56,87	56,36	52,51	49,66
167,17	Zn	253,15	222,45	214,3	184,32	261,3
7,78	As	6,78	7,35	7,24	9,22	12,01
97,99	Pb	93,09	96,86	84,18	97,87	109,95

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ Ph, Redox, Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας**Μετρήσεις Ph:**

Normalized Distance from anode	Initial pH=7,78	1Ε7ΕΚ	3Ε7ΕΚ	5Ε7ΕΚ	6Ε8ΕΚ	7Ε8ΕΚ	8Ε7ΕΚ	9Ε8ΕΚ	10Ε8ΕΚ	11Ε8ΕΚ
0,1	7,78	4,63	9,21	11,60	10,41	10,61	11,11	11,29	9,79	9,60
0,3	7,78	9,33	10,97	11,78	12,70	12,6	11,81	12,77	12,31	12,22
0,5	7,78	10,36	10,89	11,26	12,42	11,47	11,41	11,36	11,48	11,79
0,7	7,78	10,54	10,81	11,27	12,05	11,14	11,32	11,36	10,93	11,38
0,9	7,78	10,71	10,87	11,05	12,14	11,14	11,12	11,53	10,95	11,05

Μετρήσεις Redox (mV):

Normalized distance from anode	Initial Redox=77mV	1E7EK	3E7EK	5E7EK	6E8EK	7E8EK	8E7EK	9E8EK	10E8EK	11E8EK
0,1	77	131	34	-38	-20	-16	-69	-38	1	38
0,3	77	49	3	-84	-119	-134	-87	-96	-111	-78
0,5	77	19	-9	-45	-93	-65	-76	-24	-68	-48
0,7	77	4	-31	-68	-68	-53	-83	-31	-43	-35
0,9	77	-14	-36	-37	-64	-43	-63	-39	-27	-21

Μετρήσεις Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (mS/cm):

Distance from anode	Initial EC E7 mS/cm	Initial EC E8 mS/cm	Initial value E7-E8 mS/cm	1E7EK	3E7EK	5E7EK	6E8EK	7E8EK	8E7EK	9E8EK	10E8EK	11E8EK
0,1	4,98	14,45	6,98	8,12	2,78	4,38	3,11	2,88	2,66	3,66	3,98	2,73
0,3	4,98	14,45	6,98	6,89	4,74	6,15	4,60	4,41	4,74	6,36	6,11	5,71
0,5	4,98	14,45	6,98	6,6	5,18	5,13	5,28	7,13	6,11	8,11	8,14	5,94
0,7	4,98	14,45	6,98	4,16	4,36	3,73	10,54	9,12	3,22	10,22	10,3	7,77
0,9	4,98	14,45	6,98	3,11	3,55	3,26	9,75	6,14	2,75	9,95	9,64	5,47

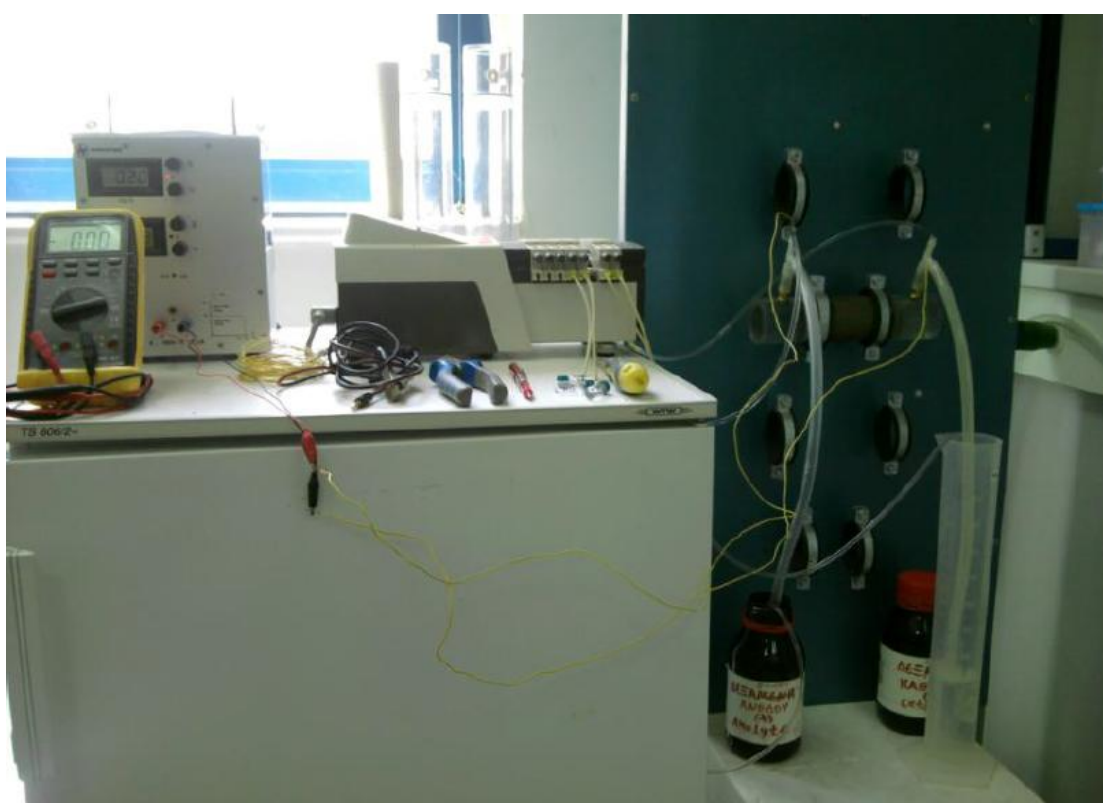
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV: Φωτογραφίες εξοπλισμού και πειραμάτων



Εικόνα 1 Κυλινδρικό κελί από plexiglas



Εικόνα 2 Ηλεκτρικά μέρη πειράματος



Εικόνα 3 Πειραματική διάταξη



Εικόνα 4 Περιστροφική αντλία Watson Marlow



Εικόνα 5 Ηλεκτρόδιο απο γραφίτη