



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«Ταυτόχρονη απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και πολυαρωματικών
υδρογονανθράκων από ρυπασμένα ιζήματα με χρήση της
ηλεκτροκινητικής τεχνικής»**

ΙΩΑΝΝΗΣ Ν. ΧΑΧΛΑΔΑΚΗΣ
Χημικός Μηχανικός, M.Sc.

ΧΑΝΙΑ, 2014



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«Ταυτόχρονη απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και πολυαρωματικών
υδρογονανθράκων από ρυπασμένα ιζήματα με χρήση της
ηλεκτροκινητικής τεχνικής»**

ΙΩΑΝΝΗΣ Ν. ΧΑΧΛΑΔΑΚΗΣ
Χημικός Μηχανικός, M.Sc.

Εξεταστική επιτροπή: Καθηγητής, Γιδάρακος Ευάγγελος (Επιβλέπων)
Επ. Καθηγητής, Κατσαούνης Αλέξανδρος
Επ. Καθηγητής, Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος
Καθηγητής, Γεντεκάκης Ιωάννης
Καθηγητής, Διαμαντόπουλος Ευάγγελος
Καθηγητής, Μαντζαβίνος Διονύσιος
Λέκτορας, Πεντάρη Δέσποινα

ΧΑΝΙΑ, 2014

To A.D.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όσους με βοήθησαν με τις γνώσεις τους και όσους με στήριξαν υλικά και ηθικά όλα αυτά τα χρόνια.

Καταρχάς, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την ανάθεση του θέματος, την παροχή της υλικοτεχνικής υποδομής, τη συνεχή καθοδήγηση, καθώς και την οικονομική, ηθική και επιστημονική υποστήριξη που μου παρείχε όλα τα χρόνια εκπόνησης της παρούσης διατριβής. Η αγαστή συνεργασία που είχαμε και ευελπιστώ να συνεχίσουμε να έχουμε, σε συνδυασμό με τις εμπειρίες που αποκόμισα από αυτή, αποτελούν ένα τεράστιο κεφάλαιο στη ζωή μου!

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στους Επίκουρους Καθηγητές κ.κ. Α. Κατσαούνη και Ν. Ξεκουκουλωτάκη, οι οποίοι ως μέλη της τριμελούς επιτροπής μου παρείχαν απλόχερα τις γνώσεις τους όποτε τις χρειάστηκα. Ένα μεγάλο, επίσης, ευχαριστώ στους Καθηγητές κ.κ. Ε. Διαμαντόπουλο, Δ. Μαντζαβίνο, Ι. Γεντεκάκη καθώς και τη Λέκτορα κ. Δ. Πεντάρη οι οποίοι δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην Επταμελή Επιτροπή Αξιολόγησης της διδακτορικής μου διατριβής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στον Dr. Γιαννή Α., ο οποίος με καθοδήγησε στα πρώτα βήματα της διατριβής μου. Η συμβολή του στην κατανόηση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποίησα ήταν καθοριστική.

Ευχαριστώ, ακόμη, από τη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης τους: Ομ. Καθηγητή κ. Γ. Κωστάκη και τον εργαστηριακό βοηθό του Dr. Α. Στρατάκη για την πραγματοποίηση αναλύσεων XRD, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ε. Στειακάκη και τον εργαστηριακό βοηθό του κ. Δ. Βαβαδάκη για τις κοκκομετρικές αναλύσεις των ιζημάτων, καθώς και τους Υπ. Διδάκτορες και εργαστηριακούς βοηθούς κ. Ο. Παντελάκη και κ. Ε. Πετράκη για τη βοήθειά τους στις μετρήσεις ειδικού βάρους των δειγμάτων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον Α. Νικολάου για την προμήθεια των δειγμάτων, καθώς και στον Καθηγητή κ. Ν. Νικολαΐδη και την εργαστηριακή βοηθό και Υπ. Διδάκτωρ κ. M.L. Saru για την πραγματοποίηση

χωνεύσεων δειγμάτων και αναλύσεων τοξικών μετάλλων στο ICP-MS της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους φοιτητές και απόφοιτους της ίδιας Σχολής, κ.κ. Ε. Σμαραγδάκη, Γ. Βασιλάκη, Μ. Βλάχου, Κ. Μαραγκό, Α. Σμπόνια, Ν. Λέκκα, Σ. Μιχαηλάκη, Ε. Γάτσιο, Κ.Υ. Κόλια, Β. Σαββιλωτίδου, Α. Λατσό και Ε. Παπαγεωργίου, με τους οποίους συνεργάστηκα όχι μόνο στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσης διατριβής αλλά και στην ευρύτερη έρευνα που διεξήχθη στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης και στην οποία συμμετείχα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα, επίσης, να απευθύνω σε όλα τα υπόλοιπα μέλη (πρώην και νυν) του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, κ.κ. Κ. Αναστασιάδου, Μ. Αϊβαλιώτη, Φ. Σημαντηράκη, Φ.Μ. Πελλέρα και Α. Κουσαίτη, καθώς και την εργαστηριακή βοηθό κ. Ε. Καστανάκη, για την υπομονή, βοήθεια και κατανόηση που έδειξαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων της παρούσης διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική και οικονομική υποστήριξη που μου παρείχαν όλα τα χρόνια των σπουδών μου, πολύ περισσότερο δε για την υπομονή, αγάπη και κατανόηση που έδειξαν σε στιγμές που οι δικές μου δυνάμεις, ψυχικές και σωματικές, φάνηκαν να εξαντλούνται.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η ταυτόχρονη απομάκρυνση επιλεγμένων τοξικών μετάλλων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) από ρυπασμένα ιζήματα με χρήση της ηλεκτροκινητικής τεχνικής. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε φυσικά ρυπασμένα και ανεπεξέργαστα ιζήματα, κοκκομετρίας μικρότερης των 2 mm, με σκοπό την όσο το δυνατό καλύτερη προσομοίωση συνθηκών πεδίου, γεγονός που συνιστά και μία από τις καινοτομίες της παρούσης διατριβής. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χωρίς έλεγχο του pH, ενώ χρησιμοποιήθηκαν τρία ηλεκτρολυτικά κελιά διαφόρων διαστάσεων και χωρητικοτήτων.

Αρχικά, εκτιμήθηκε ότι η χρήση ενός χηλικού αντιδραστηρίου, όπως το EDTA, ιδιαίτερα όταν αυτό χρησιμοποιηθεί σε αμφότερα τα ηλεκτρολυτικά διαμερίσματα (ανόδου-καθόδου) μπορεί να ενισχύσει τη μεταφορά των τοξικών μετάλλων, συγκριτικά με τη χρήση απλά και μόνο απιονισμένου νερού.

Έπειτα, η εφαρμογή δύο καινοτόμων -για τη διεθνή βιβλιογραφία που αφορά στην ηλεκτροκινητική- τασιενεργών διαλυμάτων (Nonidet και Poloxamer) ανέδειξε την ισχυρή διαλυτοποιητική τους ικανότητα και αποδείχτηκε ότι κατά τη χρήση τους μπορούν να επιτευχθούν ποσοστά απομάκρυνσης PAHs της τάξεως του 45%-50% μεγαλύτερα από αυτά που έχουν καταγραφεί από τη χρήση άλλων ευρέως χρησιμοποιούμενων τασιενεργών (π.χ. Tween 80, 20%-25%) ή ακόμα και των πιο ακριβών κυκλοδεξτρινών (π.χ. HP-β-CD, 30%-35%). Επιπλέον, αξιοσημείωτη ήταν και η συνεισφορά τους στη μεταφορά-μετακίνηση των τοξικών μετάλλων, λόγω διαλυτοποίησής των, από τη στερεή στη διαλυτή φάση.

Στη συνέχεια, η διαδοχική εναλλαγή-συνδυασμός δύο διαλυμάτων στο ανοδικό διαμέρισμα (ενός χηλικού αντιδραστηρίου και ενός τασιενεργού) εν μέσω διεξαγωγής των πειραμάτων, έδειξε ότι τα ποσοστά μετακίνησης ορισμένων μετάλλων (π.χ. As και Zn) μπορεί να ενισχυθούν από τη συνδυασμένη αυτή τεχνολογία (κατά περίπου 5%-10%) χωρίς -ταυτόχρονα- να επηρεαστούν σημαντικά τα ποσοστά απομάκρυνσης των PAHs.

Επιπλέον, η χρήση του οξικού οξέος στο καθοδικό διαμέρισμα, σε συνδυασμό με τις ιδιαιτερότητες που το συνοδεύουν, (π.χ. εκπόλωση OH^- καθόδου, διαλυτότητα

οξικών μεταλλικών αλάτων, βιοαποικοδομησιμότητα, κ.α.) έδειξε πιθανή συνεισφορά του στη βελτίωση των ποσοστών μετακίνησης ορισμένων μετάλλων (π.χ. As).

Τέλος, κατασκευάστηκε κελί εργαστηριακής-ημιπilotικής κλίμακας με σκοπό τη διερεύνηση, εκτίμηση, ή/και πιστοποίηση της αποδοτικότητας των παραπάνω διαλυμάτων και τεχνικών σε μεγαλύτερη κλίμακα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ποσοστά μετακίνησης-απομάκρυνσης των ρύπων διατηρήθηκαν στα υψηλά επίπεδα που σημειώθηκαν και κατά τη χρήση μικρότερων κελιών και ηλεκτροδίων, με ταυτόχρονη παραπλήσια ενεργειακή κατανάλωση, διατηρώντας έτσι το κόστος στα ίδια επίπεδα και ενισχύοντας, ταυτόχρονα, την πεποίθηση για εξίσου καλά αποτελέσματα και κατά την εφαρμογή τους στο πεδίο.

ABSTRACT

The present PhD thesis focused on investigating the simultaneous removal of toxic metals and PAHs from contaminated sediments by the use of electrokinetic technique. This electroremediation technique was applied in real, unaltered contaminated surficial sediments, with grain size just below 2 mm, with the purpose of simulating –as much as possible- field conditions, a fact which constitutes a scientific novelty. All experiments were performed without pH control while three different electrolytic cells, of various dimensions and volumes were designed and used.

At first, the use of a chelating agent (EDTA) was evaluated and it was concluded that when used in both electrolyte chambers (anode and cathode) could enhance the transport of toxic metals, in comparison with de-ionized water.

Moreover, the application and efficiency evaluation of two newly introduced surfactants -according to literature data on electrokinetic remediation of soils/sediments- commercially known as Nonidet and Poloxamer, was investigated. The results revealed their high solubilization capacity and indicated that in some individual cases higher removal percentages (in the range of 45%-50%), compared to other well-known and used surfactants (e.g. Tween 80, that removal percentages of approximately 25%-30% have been reported) or cyclodextrins (e.g. HPCD, where removal percentages ranged between 30%-35%), could be obtained. Furthermore, their contribution in the removal-transport of toxic metals from solid to liquid phase was noteworthy.

In addition, the sequential application of two anolytes, a chelating agent and a surfactant in the middle of the experiment, revealed that removal percentages of some toxic metals e.g. As and Zn could be favoured by this technique (by a 5%-10%) without, at the same time, inhibiting the removal of PAHs.

Furthermore, the use of citric acid as catholyte combined with its unique characteristics (e.g. depolarization of OH^- generated at cathode, solubility of acetic metallic salts, biodegradability, etc.) showed potential contribution and enhancement in the transport percentages of some metals (e.g. As).

Finally, a laboratory-semi-pilot scale cell was designed and used with the purpose of evaluating and/or certifying the efficiency of the aforementioned solutions and combination techniques in a larger scale. The results revealed that the removal percentages of the contaminants were maintained at high levels, such as the ones reported in the smaller cells, exhibiting similar amounts of energy consumption, reinforcing the belief of equally good expected results if the technology is to be applied in the field.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<i>Αρ. Κεφ.</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελ.</i>
	ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iii
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
	ABSTRACT	vii
	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	ix
	ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xv
	ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xxi
	ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ	xxii
	ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ-ΣΧΕΣΕΩΝ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	xxiii
1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1	Αντικείμενο Διδακτορικής Διατριβής	1
1.2	Πρωτοτυπία Διδακτορικής Διατριβής	2
2.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.1	Ηλεκτροχημικές τεχνολογίες αποκατάστασης πεδίου	3
2.2	Ηλεκτροχημικές διεργασίες μεταφοράς, μετακίνησης και μεταμόρφωσης	5
2.2.1	Διεργασίες ηλεκτροχημικής μεταφοράς	6
2.2.1.1	Ηλεκτρομετανάστευση (Ιονική μετανάστευση)	6
2.2.1.2	Ηλεκτροόσμωση	7
2.2.1.3	Ηλεκτροφόρηση	9
2.2.1.4	Διάχυση	9
2.2.1.5	Σχετική συνεισφορά μηχανισμών μεταφοράς	10
2.2.2	Ηλεκτροχημικές διεργασίες μεταφοράς μάζας	11
2.2.3	Ηλεκτροχημικές διεργασίες μετατροπής / μεταμόρφωσης	13
2.3	Ηλεκτροχημική μετακίνηση ανόργανων ρύπων	14
2.3.1	Κατιόντα τοξικών μετάλλων	14
2.3.2	Ανιόντα μετάλλων και άλλων σωματιδίων	16
2.4	Ηλεκτροχημική μετακίνηση οργανικών ρύπων	17
2.4.1	PAHs	17
2.4.1.1	Τασιενεργά (surfactants)	19
2.4.1.2	Συνδιαλύτες (cosolvents)	20
		ix

<i>Αρ. Κεφ.</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελ.</i>
2.4.1.3	Κυκλοδεξτρίνες (cyclodextrins)	21
2.4.1.4	Βιοτασιενεργά	21
2.5	Διαλυτοποίηση και εκρόφηση των PAHs	22
2.6	Ηλεκτροχημική επεξεργασία μιγμάτων ρύπων	22
2.6.1	Μίγματα τοξικών μετάλλων	23
2.6.2	Μίγματα τοξικών μετάλλων και οργανικών ρύπων	24
2.7	Ειδικές εφαρμογές στην αποκατάσταση ρυπασμένων ιζημάτων	25
2.8	Εφαρμογή αντιδραστηρίων στην εκρόφηση, διαλυτοποίηση και μετακίνηση τοξικών μετάλλων και PAHs κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας	26
2.8.1	Χηλικά αντιδραστήρια	27
2.8.1.1	Κιτρικό οξύ (Citric Acid)	27
2.8.1.2	EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)	27
2.8.2	Οργανικά οξέα	29
2.8.2.1	Οξικό οξύ	29
2.8.3	Κυκλοδεξτρίνες	30
2.8.3.1	Hydroxypropyl-β-Cyclodextrin	30
2.8.4	Τασιενεργά	31
2.8.4.1	Tween 80 (Polysorbate 80)	31
2.8.4.2	Nonidet P40	31
2.8.4.3	Poloxamer 407	32
2.9	Επίδραση ηλεκτροκινητικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας	32
2.9.1	Επίδραση pH	33
2.9.2	Επίδραση ηλεκτρολυτών	33
2.9.3	Επίδραση ιδιοτήτων εδάφους / ιζήματος	34
2.9.4	Επίδραση δυναμικού (βαθμίδας δυναμικού)	35
2.10	Απόπειρες ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης στο πεδίο	35
2.10.1	Γεωκινητικά projects	35
2.10.2	ISEE system	36
2.10.3	NAWS, Τοποθεσία Mugu, California	36
2.10.4	Περιοχή Ναυπηγιών στο Pearl Harbor και εγκαταστάσεις συντήρησης στη Honolulu, Hawaii	37

<i>Αρ. Κεφ.</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελ.</i>
2.11	Παράγοντες που δρουν ανασταλτικά στην εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας	38
2.12	Στόχοι και καινοτομία Διδακτορικής Διατριβής	39
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	41
3.1	Εισαγωγή	41
3.2	Κλειστό κυλινδρικό σύστημα	41
3.3	Πειραματικό πρόγραμμα	45
3.3.1	Περιγραφή ιζημάτων	45
3.3.2	Πειράματα ηλεκτροκινητικής	51
3.4	Αναλυτική μεθοδολογία	52
3.4.1	Προσδιορισμός συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων	52
3.4.2	Προσδιορισμός συγκεντρώσεων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs)	55
3.4.3	Προσδιορισμός pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)	55
3.4.4	Προσδιορισμός υγρασίας, οργανικού περιεχομένου και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)	55
3.4.5	Προσδιορισμός ειδικού βάρους	56
3.4.6	Προσδιορισμός κατιοεναλλακτικής ικανότητας (CEC)	56
3.4.7	Κοκκομετρική ανάλυση (προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων)	56
3.4.8	Ορυκτολογική ανάλυση ιζημάτων	57
3.4.9	Προσδιορισμός έντασης ρεύματος και ενεργειακής κατανάλωσης	57
3.4.10	Πειραματική μεθοδολογία	57
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	59
4.1	Πρώτη σειρά πειραμάτων	59
4.1.1	Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής	59
4.1.2	Ενεργειακή κατανάλωση	62
4.1.3	Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ίζημα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία	63
4.1.3.1	pH ιζήματος	63
4.1.3.2	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος	64
4.1.3.3	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος	65

<i>Αρ. Κεφ.</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελ.</i>
4.1.4	Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων	66
4.1.4.1	Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων	66
4.1.4.2	Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs	69
4.2	Δεύτερη σειρά πειραμάτων	71
4.2.1	Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής	71
4.2.2	Ενεργειακή κατανάλωση	74
4.2.3	Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ίζημα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία	75
4.2.3.1	pH ιζήματος	75
4.2.3.2	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος	76
4.2.3.3	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος	77
4.2.4	Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	78
4.2.4.1	Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων	78
4.2.4.2	Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs	82
4.3	Τρίτη σειρά πειραμάτων	90
4.3.1	Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής	90
4.3.2	Ενεργειακή κατανάλωση	93
4.3.3	Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ίζημα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία	94
4.3.3.1	pH ιζήματος	94
4.3.3.2	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος	95
4.3.3.3	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος	96
4.3.4	Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	97
4.3.4.1	Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων	97
4.3.4.2	Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs	101
4.4	Τέταρτη σειρά πειραμάτων	108
4.4.1	Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής	108
4.4.2	Ενεργειακή κατανάλωση	111

<i>Αρ. Κεφ.</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελ.</i>
4.4.3	Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ίζημα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία	111
4.4.3.1	pH ιζήματος	111
4.4.3.2	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος	112
4.4.3.3	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος	113
4.4.4	Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	114
4.4.4.1	Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων	114
4.4.4.2	Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs	117
4.5	Πέμπτη σειρά πειραμάτων	122
4.5.1	Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής	122
4.5.2	Ενεργειακή κατανάλωση	124
4.5.3	Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ίζημα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία	125
4.5.3.1	pH ιζήματος	125
4.5.3.2	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος	126
4.5.3.3	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος	127
4.5.4	Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	128
4.5.4.1	Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων	128
4.5.4.2	Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs	131
4.6	Έκτη σειρά πειραμάτων- Εφαρμογή σε ημιπιλοτική κλίμακα	135
4.6.1	Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής	135
4.6.2	Ενεργειακή κατανάλωση	137
4.6.3	Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ίζημα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία	138
4.6.3.1	pH ιζήματος	138
4.6.3.2	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος	140
4.6.3.3	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος	141
4.6.4	Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	142

<i>Αρ. Κεφ.</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελ.</i>
4.6.4.1	Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων	142
4.6.4.2	Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs	145
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΑ	155
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	158

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<i>Σχήμα</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελίδα</i>
2.1	Απεικόνιση in-situ ηλεκτροχημικής αποκατάστασης ρυπασμένου εδάφους.	3
2.2	Λίστα των κυριοτέρων PAHs (*, δεν συμπεριλαμβάνεται στη λίστα προτεραιότητας; D, δεν υπάρχει πληροφόρηση για ανθρώπινη καρκινογένεση; B2, πιθανώς καρκινογενές σε ανθρώπους).	19
2.3	Χημική δομή κιτρικού οξέος.	27
2.4	(a) Δομή EDTA (b) αναπαράσταση EDTA-μετάλλου και (c) μορφή κρυστάλλων EDTA.	28
2.5	Χημική δομή της 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin.	30
2.6	(a) Χημική δομή Tween 80 και (b) εμπορικώς διαθέσιμη μορφή διαλύματος.	31
2.7	(a) Χημική δομή Nonidet P40 και (b) εμπορικώς διαθέσιμη μορφή διαλύματος.	32
2.8	(a) Χημική δομή Poloxamer 407 και (b) εμπορικώς διαθέσιμη μορφή διαλύματος.	32
3.1	Πειραματική διάταξη κλειστού κυλινδρικού συστήματος.	42
3.2	Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.	46
4.1	Διακύμανση έντασης ρεύματος για την πρώτη σειρά πειραμάτων.	60
4.2	Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την πρώτη σειρά πειραμάτων.	61
4.3	Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πρώτης σειράς.	63
4.4	Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πρώτης σειράς.	64
4.5	Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πρώτης σειράς.	65

<i>Σχήμα</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελίδα</i>
4.6	Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της πρώτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων.	68
4.7	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της πρώτης σειράς.	69
4.8	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 3E7EK και χρήση του τασιενεργού Tween 80.	70
4.9	Διακύμανση έντασης ρεύματος για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.	72
4.10	Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.	72
4.11	Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της δεύτερης σειράς.	75
4.12	Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πρώτης σειράς.	77
4.13	Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της δεύτερης σειράς.	78
4.14	Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της δεύτερης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων (τα αποτελέσματα για το μη-ενισχυμένο πείραμα 1E7EK δεν παρουσιάζονται εδώ καθώς έχουν παρουσιαστεί στην προηγούμενη σειρά).	80
4.15	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της δεύτερης σειράς.	81
4.16	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 5E7EK και χρήση της κυκλοδεξτρίνης HPCD.	83
4.17	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 3E7EK και χρήση του τασιενεργού Tween 80.	84
4.18	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 6E8EK και χρήση του τασιενεργού Nonidet P40.	86
4.19	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 7E8EK και χρήση του τασιενεργού Poloxamer 407.	87

<i>Σχήμα</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελίδα</i>
4.20	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης PAHs για όλα τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα της δεύτερης σειράς.	88
4.21	Διακύμανση έντασης ρεύματος για την τρίτη σειρά πειραμάτων.	92
4.22	Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την τρίτη σειρά πειραμάτων.	92
4.23	Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τρίτης σειράς.	94
4.24	Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τρίτης σειράς.	95
4.25	Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τρίτης σειράς.	96
4.26	Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της τρίτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων (τα αποτελέσματα για το μη-ενισχυμένο πείραμα 1E7EK δεν παρουσιάζονται εδώ καθώς έχουν παρουσιαστεί στην πρώτη σειρά).	98
4.27	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της τρίτης σειράς.	99
4.28	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 8E7EK και τη συνδυασμένη χρήση κιτρικού οξέος με την κυκλοδεξτρίνη HPCD.	102
4.29	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 9E8EK και τη συνδυασμένη χρήση κιτρικού οξέος με το τασιενεργό Poloxamer 407.	103
4.30	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 10E8EK και τη συνδυασμένη χρήση κιτρικού οξέος με το τασιενεργό Nonidet P40.	104
4.31	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 11E8EK και τη συνδυασμένη χρήση κιτρικού οξέος με το τασιενεργό Tween 80.	105

<i>Σχήμα</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελίδα</i>
4.32	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης PAHs για όλα τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα της τρίτης σειράς.	106
4.33	Διακύμανση έντασης ρεύματος για την τέταρτη σειρά πειραμάτων.	109
4.34	Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την τέταρτη σειρά πειραμάτων.	110
4.35	Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τέταρτης σειράς.	112
4.36	Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τέταρτης σειράς.	113
4.37	Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τέταρτης σειράς.	114
4.38	Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της τέταρτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων.	116
4.39	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της τέταρτης σειράς.	117
4.40	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 3E9EK και χρήση του τασιενεργού Poloxamer 407.	118
4.41	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 4E9EK και χρήση του τασιενεργού Nonidet P40.	119
4.42	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης PAHs για όλα τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα της τέταρτης και πέμπτης σειράς.	120
4.43	Διακύμανση έντασης ρεύματος για την πέμπτη σειρά πειραμάτων.	123
4.44	Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την πέμπτη σειρά πειραμάτων.	123
4.45	Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πέμπτης σειράς.	125
4.46	Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πέμπτης σειράς.	126

<i>Σχήμα</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελίδα</i>
4.47	Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πέμπτης σειράς.	127
4.48	Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της πέμπτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων.	130
4.49	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της πέμπτης σειράς.	131
4.50	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 7E9EK και χρήση του τασιενεργού Poloxamer 407.	132
4.51	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 8E9EK και χρήση του τασιενεργού Nonidet P40.	133
4.52	Διακύμανση έντασης ρεύματος για την έκτη σειρά πειραμάτων.	136
4.53	Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την έκτη σειρά πειραμάτων.	137
4.54	Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της έκτης σειράς.	138
4.55	Διακύμανση pH στις δεξαμενές ανόδου-καθόδου για τα πειράματα της έκτης σειράς.	139
4.56	Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της έκτης σειράς.	140
4.57	Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της έκτης σειράς.	141
4.58	Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της έκτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων.	143
4.59	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της έκτης σειράς.	144
4.60	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του μη-ενισχυμένου πειράματος 1E10EK	147
4.61	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του 2E10EK και χρήση του τασιενεργού Nonidet P40.	148
4.62	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του 3E10EK και χρήση του χηλικού αντιδραστηρίου EDTA.	149

<i>Σχήμα</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελίδα</i>
4.63	Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του 4E10EK και χρήση του τασιενεργού Poloxamer 407.	150
4.64	Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης PAHs για όλα τα πειράματα της έκτης σειράς.	151
4.65	Συνολική ποσότητα εναπομεινάντων PAHs σε κάθε τμήμα ιζήματος μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία όλων των πειραμάτων της έκτης σειράς.	152
4.66	Ολική ποσότητα PAHs που απομακρύνθηκαν από κάθε τμήμα ιζήματος και συνολικά από το κελί μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία όλων των πειραμάτων της έκτης σειράς.	152

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελίδα</i>
3.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες, ορυκτολογική σύσταση και ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα και PAHs ιζήματος E7.	47
3.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες, ορυκτολογική σύσταση και ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα και PAHs ιζήματος E8.	48
3.3	Φυσικοχημικές ιδιότητες, ορυκτολογική σύσταση και ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα και PAHs ιζήματος E9.	49
3.4	Φυσικοχημικές ιδιότητες, ορυκτολογική σύσταση και ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα και PAHs ιζήματος E10.	50
3.5	Πρόγραμμα πειραμάτων ηλεκτροκινητικής.	53, 54
4.1	Πειραματικές συνθήκες πρώτης σειράς πειραμάτων.	59
4.2	Πειραματικές συνθήκες δεύτερης σειράς πειραμάτων.	71
4.3	Πειραματικές συνθήκες τρίτης σειράς πειραμάτων.	90
4.4	Πειραματικές συνθήκες τέταρτης σειράς πειραμάτων.	108
4.5	Πειραματικές συνθήκες πέμπτης σειράς πειραμάτων.	122
4.6	Πειραματικές συνθήκες έκτης σειράς πειραμάτων.	135

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ

<i>Φωτογραφία</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελίδα</i>
3.1	Τα τρία ηλεκτρολυτικά κελιά: (α) το μικρότερο ($\varnothing = 5\text{ cm}$, $L = 10\text{ cm}$), (β) το μεσαίο ($\varnothing = 5\text{ cm}$, $L = 20\text{ cm}$) και (γ) το μεγαλύτερο ($\varnothing = 10\text{ cm}$, $L = 30\text{ cm}$) .	43
3.2	Τα ηλεκτρόδια γραφίτη: (α) το μικρότερο ($\varnothing = 5\text{ cm}$, πάχος = 0.5 cm), (β) το μεγάλο ($\varnothing = 10\text{ cm}$, πάχος = 0.7 cm).	43
3.3	Απεικόνιση κλειστού κυλινδρικού συστήματος ηλεκτροκινητικής.	44
3.4	Περιοχή δειγματοληψίας ιζημάτων	45
4.1	Συγκέντρωση PAHs, TPHs, carbon black και άλλων ρύπων, πετρελαϊκής φύσεως, κατά την (α) 4 ^η (β) 8 ^η (γ) 14 ^η και (δ) 20 ^η μέρα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του ιζήματος στο μη-ενισχυμένο πείραμα 1E10EK.	153

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΣΩΣΕΩΝ-ΣΧΕΣΩΝ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

<i>Σχ.-Εξ.-Αντ.</i>	<i>Τίτλος</i>	<i>Σελίδα</i>
2.1	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{e}^- \quad E_0 = -1.229$	5
2.2	$4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \quad E_0 = -0.828$	5
2.3	$v_{em} = u_i Z_i n \tau F E$	6
2.4	$u_i = \frac{D_i Z_i F}{RT}$	7
2.5	$u_i^* = n \tau u_i$	7
2.6	$q_h = k_h \cdot i_h$	7
2.7	$v_{eo} = -\frac{D_\zeta}{\eta} E_z$	8
2.8	$q_{eo} = nA \frac{D_\zeta}{\eta} E_z$	8
2.9	$K_{eo} = n \frac{D_\zeta}{\eta}$	8
3.1	$E_u(t) = \frac{1}{u_s} \int_0^t VI(t) dt$	54
3.2	Removal efficiency = $\frac{C_o - C_i}{C_o} * 100\%$	55

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο Διδακτορικής Διατριβής

Πληθώρα περιοχών ανά τον κόσμο απαντώνται ρυπασμένες είτε εξαιτίας ανεπαρκών και κακοσχεδιασμένων συστημάτων εναπόθεσης αποβλήτων είτε λόγω δημιουργίας κηλίδων ρύπανσης από κάποιο ατύχημα. Η ρύπανση εδαφών και υπογείων υδάτων είναι ευρέως γνωστή. Το συνεχώς όμως αυξανόμενο πρόβλημα της ρύπανσης θαλάσσιων και λιμναίων ιζημάτων έχει λάβει την πρέπουσα προσοχή την τελευταία μόλις δεκαετία. Το εύρος των ρύπων που συναντώνται μπορεί να είναι ανόργανης (βαρέα-τοξικά μέταλλα) αλλά και οργανικής (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) προέλευσης (Ugochukwu, 2004; Fiedler et al., 2009; Orecchio, 2010; Hahladakis et al., 2013a). Οι άνθρωποι αλλά και το περιβάλλον εκτίθενται σε αυτούς τους ρύπους διαμέσου πολλών μορφών έκθεσης και σε μη αποδεκτές δόσεις, με καταστροφικές συνέπειες και για τους δύο. Η εξυγίανση αυτών των περιοχών είναι πλέον επείγουσα προτεραιότητα για τους ιθύνοντες (Γιδαράκος, 2006).

Ποικίλες τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί για την αποκατάσταση εδαφών, ιζημάτων και υπογείων υδάτων βασιζόμενες σε φυσικοχημικές, θερμικές και βιολογικές αρχές (Sharma and Reddy, 2004). Παρ' όλα αυτά, κάποιες είναι ενεργειακά δαπανηρές, άλλες αναποτελεσματικές και άλλες θα μπορούσαν δυνητικά να δημιουργήσουν νέα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως για παράδειγμα κατά την εξυγίανση περιοχών ρυπασμένων ταυτόχρονα με οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Η ηλεκτροχημική αποκατάσταση έχει αποδειχθεί ικανή να αντεπεξέλθει σε τέτοιου είδους προκλήσεις και ως αποτέλεσμα αυτού έχει δώσει «τροφή» σε πολλά παγκόσμια ερευνητικά και αναπτυξιακά προγράμματα.

Σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν η διερεύνηση και ο τελικός προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται ικανοποιητική απομάκρυνση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, κατά κύριο λόγο, και βαρέων-τοξικών μετάλλων, κατά δεύτερο, από φυσικά ρυπασμένα ιζήματα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε πληθώρα διαλυμάτων (πολλά από τα οποία και σε πρώτη εφαρμογή παγκοσμίως) καθώς και πληθώρα ηλεκτρολυτικών κελιών που λειτούργησαν κάτω από ποικίλες πειραματικές συνθήκες. Τα ιζήματα που χρησιμοποιήθηκαν

αναλύθηκαν πλήρως (ποιοτικά και ποσοτικά) πριν και μετά την ηλεκτροχημική αποκατάστασή τους.

1.2 Πρωτοτυπία Διδακτορικής Διατριβής

Η πρωτοτυπία της παρούσης διατριβής επικεντρώνεται στα παρακάτω:

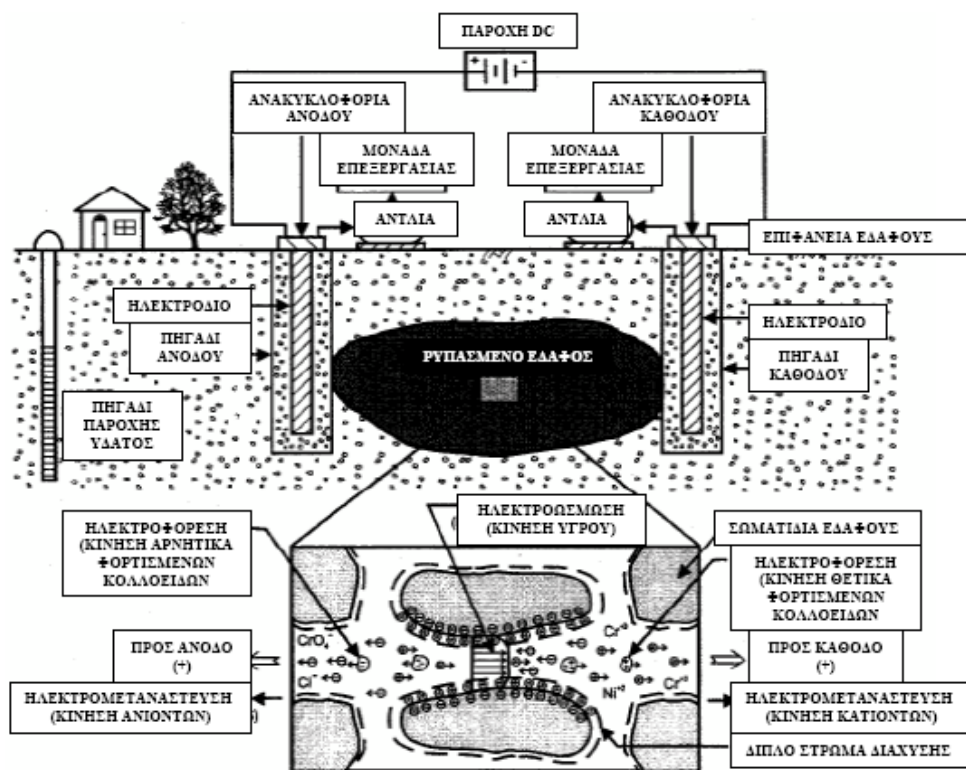
1. Χρήση **φυσικά ρυπασμένων** και όχι εμβολιασμένων ιζημάτων (τεχνητά ρυπασμένων με συγκεκριμένους ρύπους και σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις), **χωρίς επεξεργασία και επιλογή κλάσματός τους**, κοκκομετρίας απλά μικρότερης των 2 mm.
2. Ταυτόχρονη μελέτη απομάκρυνσης επιλεγμένων τοξικών μετάλλων σε συνδυασμό με **όλους** τους Πολυαρωματικούς Υδρογονάνθρακες προτεραιότητας, ως αυτοί ορίζονται από την Αμερικανική Αρχή Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA, 16 priority PAHs).
3. Εφαρμογή **δύο πρωτότυπων** -για την ηλεκτροκινητική- μη-ιονικών **τασιενεργών** διαλυμάτων, γνωστών με την εμπορική ονομασία Nonidet P40 και Poloxamer 407.
4. **Διαδοχική εναλλαγή-εφαρμογή** τασιενεργών ή/και κυκλοδεξτρινών με χηλικά αντιδραστήρια, **εν μέσω διεξαγωγής των πειραμάτων**, για ενίσχυση της εκρόφησης και άρα απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων από τα ιζήματα.
5. Χρήση ηλεκτρολυτικού κελιού **εργαστηριακής-ημιπilotικής κλίμακας** χωρητικότητας **δεκαπλάσιας** των ήδη χρησιμοποιούμενων, για πειράματα ηλεκτροκινητικής, στη διεθνή βιβλιογραφία.

Σημείωση: Πριν προχωρήσουμε στην παρούσα διατριβή κρίνεται αναγκαία η παρακάτω διευκρίνιση: ο όρος «βαρέα μέταλλα» ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον στη βιβλιογραφία τα τελευταία 30 χρόνια, και συνεχίζεται ακόμα και σήμερα να χρησιμοποιείται, την τελευταία δεκαετία έχει λάβει πολλές αναθεωρήσεις σχετικά με την ορθή χρήση του. Το 2002, ο John H. Duffus δημοσίευσε ένα άρθρο με τον τίτλο «Heavy metals; a meaningless term», σύμφωνα με το οποίο εξηγούσε πως πολλά από τα μέταλλα που θεωρούνται και εξετάζονται σαν ...«βαρέα» στην ουσία έχουν ατομικό βάρος πολύ μικρότερο από αυτό του σιδήρου (**Duffus, 2002**). Συνεπώς, κάτω από αυτό το πρίσμα ο όρος αυτός έπαυε να έχει συναφή επιστημονική βάση ενώ ταυτόχρονα δημιουργούσε πολλά προβλήματα. Πρότεινε, άντ' αυτού, τη χρήση του όρου «τοξικά μέταλλα» ή «πιθανώς τοξικά μέταλλα» ο οποίος είναι πιο γενικός ενώ ταυτόχρονα διατηρεί τη συνέπεια και την ουσία του προηγούμενου. Στη συνέχεια λοιπόν της παρούσης διατριβής, θα υιοθετηθεί ο όρος «τοξικά μέταλλα» αντί του όρου «βαρέα μέταλλα».

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΕΔΙΟΥ

Ένα τυπικό ηλεκτροχημικό σύστημα αποκατάστασης πεδίου παρουσιάζεται στο ακόλουθο [Σχήμα 2.1](#). Αρχικά, τα πηγάδια /αυλάκια ορίζονται και δημιουργούνται με τέτοιο τρόπο ώστε να περικλείουν τη ρυπασμένη περιοχή. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται μέσα σε κάθε πηγάδι / αυλάκι και έπειτα εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα χαμηλής έντασης ή τάση χαμηλής βαθμίδας. Ως αποτέλεσμα ύπαρξης του ηλεκτρικού πεδίου μηχανισμοί μεταφοράς, μετακίνησης, και μεταμόρφωσης ωθούν τους ρύπους να μεταναστεύσουν στα ανάλογα ηλεκτρόδια όπου και μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν. Εναλλακτικά, οι ρύποι μπορούν να ακινητοποιηθούν / σταθεροποιηθούν ή να αποδομηθούν μέσα στη ρυπασμένη περιοχή.



Σχήμα 2.1 Απεικόνιση in-situ ηλεκτροχημικής αποκατάστασης ρυπασμένου εδάφους (Reddy et al., 2001).

Η ηλεκτροχημική αποκατάσταση αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία ως ηλεκτροκινητική (electrokinetic) ή ηλεκτροκινητική αποκατάσταση (electrokinetic

remediation) ή ηλεκτροαποκατάσταση (electroremediation) ή ηλεκτροεπανόρθωση (electroreclamation). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι όταν χρησιμοποιείται μόνο νερό ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα τότε η διεθνής ορολογία είναι unenhanced electrokinetic remediation (μη-ενισχυμένη ηλεκτροαποκατάσταση) ενώ όταν χρησιμοποιούνται κι άλλα διαλύματα προκειμένου να προαχθεί η μετακίνηση των ρύπων τότε γίνεται αναφορά για enhanced electrokinetic remediation (ενισχυμένη ηλεκτροαποκατάσταση).

Η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση έχει κερδίσει έδαφος και προσοχή από τους επιστήμονες εξαιτίας των πολλών πλεονεκτημάτων που έχει σε σχέση με άλλες συμβατικές τεχνολογίες. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι:

- Ευελιξία χρήσης της μεθόδου είτε ως ex-situ είτε ως in-situ
- Εφαρμογή της μεθόδου σε χαμηλής διαπερατότητας και ετερογενή εδάφη
- Ικανότητα ανταπόκρισής της σε κορεσμένα και μη κορεσμένα εδάφη
- Μεγάλο εύρος ρύπων, μιας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για απομάκρυνση ανόργανων (τοξικών μετάλλων), είτε οργανικών (πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων), είτε για συνδυασμό αυτών.
- Δυνατότητα ενσωμάτωσης και συνύπαρξης με άλλες τεχνολογίες, όπως διαπερατά φράγματα.
- Εφικτό κόστος μιας και η χρήση χαμηλής ηλεκτρικής ενέργειας οδηγεί σε ένα ολικό κόστος με εύρος γύρω στα 35-100 € / m³.

Αν και η εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης στο πεδίο είναι σχετικά απλή, ο σχεδιασμός και ο τρόπος λειτουργίας της ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα είναι δυσκίνητος ένεκα της δυναμικής πολυπλοκότητας του συνδυασμού των φαινομένων μεταφοράς, μετακίνησης και μεταμόρφωσης που λαμβάνουν χώρα κατά την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου. Πιο συγκεκριμένα η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροαποκατάστασης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά του ρυπασμένου πεδίου, όπως την ορυκτολογία, το οργανικό περιεχόμενο, κ.α. Στο βαθμό που η γεωχημεία, οι αντιδράσεις ρύπων-εδάφους και η ετερογένεια γίνονται κατανοητές, η μέθοδος αυτή μπορεί να επιφέρει αποκατάσταση περιοχών σε ικανοποιητικό βαθμό με μικρό συνολικό κόστος. Σημαντικές πρόοδοι, μέσω εργαστηριακών πειραμάτων κάτω από ιδεατές συνθήκες, έχουν γίνει με σκοπό την

κατανόηση όλων των βασικών αρχών που διέπουν την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση και σημαντικές γνώσεις έχουν αποκομισθεί από τον περιορισμένο αριθμό εφαρμογής της σε πραγματικό πεδίο. Παρ' όλα αυτά, πληθώρα ερευνητικών μελετών συνεχίζει να γίνεται με σκοπό την ανάπτυξη καινοτόμων συστημάτων και συνθηκών που θα βελτιστοποιήσουν την εφαρμογή της μεθόδου είτε σε εργαστηριακή είτε σε πραγματική / πιλοτική κλίμακα (Giannis et al., 2012; Hahladakis et al., 2013b, Hahladakis et al., 2014).

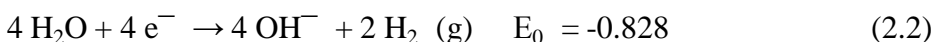
2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ, ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, αρχικά λαμβάνει χώρα η ηλεκτρόλυση του νερού στα ηλεκτρόδια. Οι αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης, παράγουν οξυγόνο και υδρογονοκατιόντα (H^+) στην άνοδο εξαιτίας οξείδωσης και αέριο υδρογόνο και υδροξυλιοανιόντα (OH^-) στην κάθοδο εξαιτίας αναγωγής σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:



Ουσιαστικά, πρόκειται για παραγωγή οξέος στην άνοδο και αλκαλικού διαλύματος στην κάθοδο. Συνεπώς το pH της καθόδου αυξάνει ενώ το pH της ανόδου μειώνεται. Η μετανάστευση των H^+ από την άνοδο και των OH^- από την κάθοδο στο δείγμα εδάφους / ιζήματος έχει σαν αποτέλεσμα δυναμικές αλλαγές στο pH αυτού ιδιαίτερα στα αρχικά στάδια της εφαρμογής ηλεκτρικού δυναμικού (Acar and Alshawabkeh, 1993). Οι επιπτώσεις αυτών των ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων είναι τεράστιες, εφόσον επηρεάζουν τα φαινόμενα μεταφοράς, μετακίνησης και αποδόμησης του ρύπου κατά την ηλεκτροκινητική / ηλεκτροχημική επεξεργασία. Όλα τα προαναφερθέντα φαινόμενα είναι πρωταρχικά και βασικά για την κατανόηση των τεχνολογιών ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης και παρουσιάζονται παρακάτω:

2.2.1. Διεργασίες ηλεκτροχημικής μεταφοράς

Για χαμηλής διαπερατότητας μέσα, η μεταφορά αέριας μάζας εξαιτίας υδραυλικής ροής είναι αμελητέα. Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί τη μεταφορά ρύπων και νερού μέσω του ρυπασμένου μέσου και προς τα ηλεκτρόδια εξ' αιτίας των φαινομένων της ηλεκτρομετανάστευσης (electromigration), ηλεκτροώσμωσης, ηλεκτροφόρησης και διάχυσης (Probstein, 2003).

2.2.1.1 Ηλεκτρομετανάστευση (Ιονική μετανάστευση)

Η ηλεκτρομετανάστευση, γνωστή και σαν ιονική μετανάστευση, είναι η κίνηση διαλυμένων ιονικών σωματιδίων που βρίσκονται στο διάλυμα των πόρων προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια. Τα ανιόντα κινούνται προς την άνοδο και τα κατίοντα προς την κάθοδο. Ο βαθμός της ηλεκτρομετανάστευσης εξαρτάται από την κινητικότητα των ιονικών σωματιδίων. Η ηλεκτρομετανάστευση είναι η κύρια διεργασία μεταφοράς ιονικών μετάλλων, πολικών οργανικών μορίων, ιονικών κolloειδών και κolloειδικών ηλεκτρολυτών. Η μεταφορά των H^+ και των OH^- , που παράγονται από τις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης, οφείλεται επίσης στην ηλεκτρομετανάστευση. Το εύρος της ηλεκτρομετανάστευσης ενός δεδομένου ιόντος οφείλεται κυρίως σε παράγοντες όπως το pH του εδάφους / ιζήματος, το πορώδες του, την αγωγιμότητά του, το δυναμικό που εφαρμόζεται, την αρχική συγκέντρωση του δεδομένου ιόντος καθώς και την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Η ταχύτητα ηλεκτρομετανάστευσης ενός ιόντος είναι ανάλογη του φορτίου του ιόντος και της ηλεκτρικής βαθμίδας (ελίκωση) και δίνεται από τη σχέση:

$$v_{em} = u_i z_i n \tau F E \quad (2.3)$$

όπου u_i είναι η κινητικότητα του ιόντος (m^2/Vs), z_i το ιονικό σθένος, n το πορώδες, τ η ελίκωση, F η σταθερά του Faraday (96.487 C/mol ηλεκτρονίων), και E η δυναμικότητα ηλεκτρικού πεδίου (V/m). Η κινητικότητα του ιόντος u_i , ορίζεται σαν η ταχύτητα των ιονικών σωματιδίων κάτω από την εφαρμογή μονάδας ηλεκτρικού πεδίου και δίνεται από την εξίσωση του Nernst-Einstein-Townsend:

$$u_i = \frac{D_i |Z_i| F}{RT} \quad (2.4)$$

όπου D_i είναι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης, R η παγκόσμια σταθερά αερίων, (8.314 J/K·mol) και T η απόλυτη θερμοκρασία (K). Η αποτελεσματική κινητικότητα u_i^* δίνεται από τη Σχέση 2.5 και ορίζεται σαν η κίνηση ενός δεδομένου ιόντος σε πορώδες μέσο με ελικοειδής διαδρομή. Η αποτελεσματική ιονική κινητικότητα ενός δεδομένου ιόντος είναι εξάρτηση του συντελεστή μοριακής διάχυσης, του πορώδους του εδάφους / ιζήματος, του συντελεστή ελίκωσης και του φορτίου:

$$u_i^* = n \tau u_i \quad (2.5)$$

2.2.1.2 Ηλεκτροώσμωση

Σαν αποτέλεσμα της υδραυλικής και ηλεκτρικής βαθμίδας προκαλείται κίνηση αέριας μάζας. Η υδραυλική ροή (q_h) εξαιτίας της υδραυλικής διαφοράς-βαθμίδας (i_h) δίνεται από το νόμο του Darcy:

$$q_h = k_h \cdot i_h \quad (2.6)$$

όπου k_h είναι η υδραυλική αγωγιμότητα. Αυτή η ροή είναι σημαντική ιδιαίτερα για διαπερατά εδάφη, όπως τα αμμώδη, τα οποία παρουσιάζουν τιμές υδραυλικής αγωγιμότητας μεγαλύτερες από 10^{-3} cm/s. Από την άλλη, η ροή αυτή σε αργιλικά εδάφη είναι αμελητέα εξαιτίας των χαμηλών τιμών υδραυλικής αγωγιμότητας (10^{-6} έως 10^{-9} cm/s). Η ηλεκτροώσμωση προκαλείται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου και είναι ουσιαστικά η κίνηση του υγρού διαμέσου των στερεών σωματιδίων το οποίο μεταφέρει ιονικά και μη σωματίδια προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Εν γένει, οι επιφάνειες των σωματιδίων του εδάφους / ιζήματος είναι φορτισμένες (συνήθως αρνητικά) και τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα (κατιόντα) συγκεντρώνονται σε μια διπλού στρώματος στοιβάδα διάχυσης πολύ κοντά στην περιοχή της επιφάνειας των σωματιδίων του εδάφους / ιζήματος. Υπό την επίδραση σταθερού δυναμικού τα ιόντα που βρίσκονται σε περίσσεια μεταναστεύουν, κινούμενα παράλληλα προς τη μάζα εδάφους, προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια. Κατά τη μετανάστευσή τους συμμεταφέρουν και μόρια υγρού, παράγοντας έτσι την ηλεκτροωσμωτική ροή. Η ηλεκτροώσμωση είναι η κυρίαρχη

διεργασία μεταφοράς ανόργανων και οργανικών ρύπων που βρίσκονται σε υγροποιημένη ή διαλυμένη μορφή.

Το 1879 ο Helmholtz εισήγαγε μία από τις πρώτες θεωρίες που αφορούσαν στην ηλεκτροώσμωση και αργότερα το 1914 ο Smoluchowski την τροποποίησε. Σύμφωνα με τη θεωρία των Helmholtz – Smoluchowski (H-S theory), η ταχύτητα ηλεκτροωσμωτικής ροής (v_{eo}) είναι ευθέως ανάλογη προς το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό δυναμικό (E_z), το ζ δυναμικό (ζ) και τη διηλεκτρική σταθερά του υγρού (D), ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το ιξώδες του υγρού (η):

$$v_{eo} = -\frac{D\zeta}{\eta} E_z \quad (2.7)$$

Η H-S εξίσωση μπορεί επίσης να εκφραστεί σαν ρυθμός ογκομετρικής ροής (q_{eo}) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$q_{eo} = nA \frac{D\zeta}{\eta} E_z \quad (2.8)$$

όπου n είναι το πορώδες, και A η κάθετη επιφάνεια διατομής του τριχοειδούς. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση του αποτελεσματικού πορώδους (n_e) ή του πορώδους διαιρούμενο με την ελίκωση (n/τ) ίσως είναι πιο ακριβής από τη χρήση απλά και μόνο του πορώδους (n). Ο συντελεστής ηλεκτροωσμωτικής διαπερατότητας (K_{eo}) υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$K_{eo} = n \frac{D\zeta}{\eta} \quad (2.9)$$

Για παράδειγμα, αν για λεπτόκοκκη άμμο ισχύει ότι ο $K_{eo} = 4.1 \times 10^{-5}$ V/s και για το ίδιο έδαφος η τιμή της υδραυλικής αγωγιμότητας είναι $k_h = 10^{-4}$ cm/s, τιμές που είναι σχετικά κοντά, η ηλεκτροώσμωση δεν θα ενισχύσει την υδραυλική ροή διαμέσου αυτού του εδάφους. Από την άλλη όμως για χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, όπως ο καολινίτης, με $K_{eo} = 5.7 \times 10^{-5}$ V/s και με $k_h = 10^{-7}$ cm/s θα χρειαστεί υδραυλική διαφορά της τάξεως του 600, οπότε και η ηλεκτροωσμωτική ροή θα είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη ροή η οποία επιτυγχάνεται με μια συνήθη υδραυλική κλίση.

Όπως προκύπτει από τη [Σχέση 2.7](#), η ηλεκτροωσμωτική ροή εξαρτάται από τη διηλεκτρική σταθερά και το ιξώδες του πορώδους υγρού όπως επίσης και από το φορτίο

της επιφάνειας του στερεού το οποίο αντιπροσωπεύεται από το ζ δυναμικό (δηλαδή, το δυναμικό που υπάρχει μεταξύ στερεού και κινητών μερών του διπλού στρώματος διάχυσης). Το ζ δυναμικό επηρεάζεται από μια πληθώρα παραμέτρων όπως το είδος των μεταλλικών και ιονικών σωματιδίων που είναι παρόντα στο έδαφος, το pH του εδάφους, τη θερμοκρασία, κ.α. Όταν υφίσταται διαφορά μεταξύ της κατανομής ανιόντων και κατιόντων, τότε παράγεται ηλεκτροωσμωτική ροή.

Οι αλλαγές του pH που προκαλούνται στο έδαφος / ίζημα από τις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης επηρεάζουν το ζ δυναμικό των σωματιδίων του εδάφους και συνεπώς και την ηλεκτροωσμωτική ροή. Το χαμηλό pH κοντά στην άνοδο μπορεί να είναι μικρότερο από το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) του εδάφους και η επιφάνεια να είναι θετικά φορτισμένη, ενώ το υψηλό pH κοντά στην κάθοδο μπορεί να υπερβαίνει το PZC καθιστώντας έτσι το έδαφος αρνητικά φορτισμένο. Η ηλεκτροωσμωτική ροή μπορεί να ελαττώνεται ή ακόμα και να σταματάει καθώς το έδαφος οξινίζεται κοντά στην άνοδο. Αν το μεγαλύτερο μέρος του εδάφους έχει οξινιστεί, είναι δυνατόν ακόμα και να αντιστραφεί από την τυπική πορεία της κινούμενη από την άνοδο προς την κάθοδο. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό σαν ηλεκτροενδοόσμωση (electroendosmosis). Η γνώση τέτοιων παραλλαγών ηλεκτροωσμωτικής ροής είναι χρήσιμη και κρίσιμη κατά την εξυγίανση εδαφών / ιζημάτων από οργανικούς ρύπους.

2.2.1.3 Ηλεκτροφόρηση

Η ηλεκτροφόρηση (επίσης γνωστή και σαν καταφόρηση) είναι η μεταφορά φορτισμένων σωματιδίων, μεγέθους κολλοειδών, εξαιτίας της εφαρμογής συνεχούς ρεύματος διαμέσου κολλοειδούς αιωρήματος. Τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια μεταναστεύουν προς την άνοδο, και τα θετικά φορτισμένα σωματίδια προς την κάθοδο (Yeung, 1990). Συγκρινόμενη με την ιονική μετανάστευση και την ηλεκτροώσμωση, η μεταφορά μάζας από το φαινόμενο της ηλεκτροφόρησης είναι αμελητέο σε χαμηλής διαπερατότητας εδάφη / ιζήματα. Πάρα αυτά, μπορεί να καταστεί εξαιρετικά σημαντική σε συστήματα βιοκολλοειδών και μικκυλίων.

2.2.1.4 Διάχυση

Το φαινόμενο της διάχυσης απαντά στην μετακίνηση ιονικών και μοριακών

σχηματισμών του ρύπου από περιοχές υψηλότερης σε περιοχές χαμηλότερης συγκέντρωσης, εξαιτίας της διαφοράς συγκέντρωσης ή της χημικής κινητικής δραστηριότητας. Ωστόσο, σε λεπτόκοκκα εδάφη όπου ο ρυθμός υδραυλικής ροής είναι πολύ μικρός, για παράδειγμα ο συντελεστής k_h είναι μικρότερος από 10^{-7} cm/s η χημική διάχυση παίζει σημαντικό ρόλο και γίνεται κυρίαρχη όταν ο συντελεστής k_h είναι μικρότερος από 10^{-8} cm/s. Η διάχυση χημικών ειδών είναι σημαντική σε φράγματα (barriers) με αργίλους για περιορισμό των αποβλήτων, σε μερικές γεωλογικές διαδικασίες, και σε μερικές μορφές για χημική σταθεροποίηση εδάφους (Mitchell and Soga, 2005).

2.2.1.5 Σχετική συνεισφορά μηχανισμών μεταφοράς

Για διαλυτούς ανόργανους ιονισμένους ρύπους (όπως κατιόντα και ανιόντα μετάλλων, νιτρικά, φωσφορικά, κ.α.) ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς είναι η ηλεκτρομετανάστευση, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για υψηλές συγκεντρώσεις ιονισμένων σωματιδίων, ενώ η ηλεκτροώσμωση κυριαρχεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Για ευδιάλυτα οργανικά συστατικά (όπως βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο, φαινολικές ενώσεις και χλωριωμένοι διαλύτες) η ηλεκτροώσμωση είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς κατά την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση. Η ταυτόχρονη επίδραση ηλεκτροώσμωσης και ιονικής μετανάστευσης στη συνολική μεταφορά μάζας εξαρτάται από το είδος του εδάφους / ιζήματος, την περιεκτικότητα του νερού καθώς και από τη συγκέντρωση των ιονικών σωματιδίων. Σε αργιλοπηλώδη εδάφη η επίδραση της υδραυλικής ροής είναι αμελητέα σε σχέση με την ηλεκτροωσμωτική ροή. Για φορτισμένα σωματίδια, η μεταφορά μάζας από την ηλεκτρομετανάστευση είναι 10-300 φορές μεγαλύτερη από τη μεταφορά λόγω ηλεκτροώσμωσης. Επιπλέον, η ηλεκτροώσμωση φθίνει καθώς το pH και το ζ δυναμικό ελαττώνονται κατά την εξέλιξη της ηλεκτροχημικής διεργασίας και υπό τη συνεχή εφαρμογή σταθερού ηλεκτρικού δυναμικού.

Κατά το σχηματισμό μικκυλίων (φορτισμένα συσσωματώματα μορίων ή σωματιδίων) ή την αποκατάσταση παχύρρευστης λάσπης (slurry), η ηλεκτροφόρηση μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο. Τέλος η διάχυση είναι ένας εξίσου σημαντικός μηχανισμός αλλά εξαιτίας της βραδείας λειτουργίας του δεν θεωρείται ότι συνεισφέρει σημαντικά στη μεταφορά ρύπων κατά την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση.

2.2.2 Ηλεκτροχημικές διεργασίες μεταφοράς μάζας

Τα υδρογονοκατιόντα (H^+) και υδροξυλιοανιόντα (OH^-) που δημιουργούνται κατά τις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης (βλ. [εξισώσεις 2.1](#) και [2.2](#)) μεταναστεύουν προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια. Οι **Acar et al (1995)** κατέληξαν ότι, εν γένει, τα H^+ είναι περίπου δύο φορές πιο ευκίνητα από τα OH^- , οπότε και τα πρωτόνια κυριαρχούν στο σύστημα δημιουργώντας ένα όξινο μέτωπο το οποίο κινείται κατά μήκος του εδάφους μέχρις ότου να συναντήσει το βασικό μέτωπο των OH^- κοντά στην κάθοδο, όπου και τα ιόντα μπορεί να επανασυνδεθούν προς σχηματισμό νερού. Υπό αυτόν τον μηχανισμό, το έδαφος χωρίζεται σε δύο ζώνες: μία ζώνη υψηλού pH κοντά στην κάθοδο και μία ζώνη χαμηλού pH κοντά στην άνοδο. Οι πραγματικές τιμές pH που θα επικρατήσουν εξαρτώνται από το μέγεθος της μεταφοράς των H^+ και OH^- και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους.

Κατά τα πρώτα στάδια εφαρμογής του ηλεκτρικού δυναμικού, το pH αλλάζει χρονικά και χωροταξικά οδηγώντας σε αλλαγές τόσο στη μορφή όσο και στον τρόπο δέσμευσης του ρύπου (ροφημένος, διαλυτοποιημένος, κατακρημνισμένος). Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν είναι:

- ρόφησης-εκρόφησης
- κατακρήμνισης-διαλυτοποίησης
- οξείδωσης-αναγωγής

Η ρόφηση αναφέρεται σε διαχωρισμό των ρύπων και πιο συγκεκριμένα σε αυτούς που βρίσκονται στην επιφάνεια του εδάφους, από αυτούς που βρίσκονται μέσα στη στερεή φάση. Η ρόφηση περιλαμβάνει την προσρόφηση και την ιοντοανταλλαγή και εξαρτάται από α) το είδος του εδάφους, β) το είδος του ρύπου και γ) το είδος του πορώδους ρευστού.

Η εκρόφηση είναι η αντίστροφη διεργασία και είναι υπεύθυνη για την απελευθέρωση ρύπων από την επιφάνεια του εδάφους. Ρόφηση και εκρόφηση είναι φαινόμενα που επηρεάζονται από τις αλλαγές του pH του εδάφους που προκαλούνται από τη μετανάστευση H^+ και OH^- των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης. Η εξάρτηση / αλληλεπίδραση pH και φαινομένων ρόφησης-εκρόφησης συνήθως καθορίζεται από πειράματα batch του συστήματος εδάφους-ρύπων που μας ενδιαφέρει για εξέταση.

Η κατακρήμνιση και διάλυση σωματιδίων του ρύπου κατά τη διεργασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι φαινόμενα που μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ικανότητα απομάκρυνσης της διεργασίας. Η διαλυτοποίηση των κατακρημνισμάτων επηρεάζεται από την παραγωγή H^+ που παράγονται στην άνοδο και μεταναστεύουν κατά μήκος του ρυπασμένου εδάφους / ιζήματος, ευνοώντας έτσι την οξίνισή του και διαλυτοποιώντας, μεταξύ άλλων, υδροξείδια μετάλλων και ανθρακικά άλατα. Παρ' όλα αυτά, σε ορισμένους τύπους εδαφών, η μετανάστευση των υδρογονοκατιόντων παρεμποδίζεται από την αντίσταση του εδάφους σε οποιεσδήποτε αλλαγές (buffering capacity). Η παρουσία υδροξυλιανίων στην κάθοδο έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του pH ($pH=10-12$) στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα της καθόδου (catholyte) καθώς σε τμήματα του εδάφους πλησίον αυτής. Σε τέτοιου είδους περιβάλλοντα (υψηλού pH) τα τοξικά μέταλλα κατακρημνίζονται και η μετακίνηση των ρύπων παρακωλύεται. Κατά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία, τα τοξικά μέταλλα μεταναστεύουν προς την κάθοδο ως ότου φτάσουν στη ζώνη υψηλού pH οπότε και συσσωρεύονται και τελικά κατακρημνίζονται, φράζοντας τους πόρους του εδάφους και σταματώντας την όλη διαδικασία. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου έγκειται σε μεγάλο βαθμό από τη διατήρηση των ρύπων σε διαλυμένη μορφή.

Οι υψηλές τιμές του pH και οι χαμηλές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων στην κάθοδο μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ενός συμπλέγματος αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων κοντά στο διαμέρισμα της καθόδου. Από τη μια η κίνηση αυτού του συμπλέγματος προς την άνοδο και απ' την άλλη των τοξικών μετάλλων προς την κάθοδο σχετίζονται άμεσα με τη σχετική κινητικότητα H^+ και OH^- .

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι άμεσα συνδεδεμένες με τους μεταλλικούς ρύπους όπως το χρώμιο (Cr). Το Cr εμφανίζεται με δύο σθένη, το τρισθενές χρώμιο $[Cr(III)]$ και το εξασθενές χρώμιο $[Cr(VI)]$. Το $Cr(III)$ συνήθως εμφανίζεται με τη μορφή κατιονικών υδροξειδίων, όπως $Cr(OH)_2^{+1}$ και μεταναστεύει προς την κάθοδο κατά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία. Το $Cr(VI)$ όμως, που υπάρχει με τη μορφή CrO_4^{-2} , μεταναστεύει προς την άνοδο. Η κατάσταση σθένους στην οποία μπορεί να απαντηθεί εξαρτάται από τη σύσταση του εδάφους, την παρουσία αναγωγικών και/ή οξειδωτικών αντιδραστηρίων και συνεπώς είναι σημαντικό να

γνωρίζει κανείς που βρίσκεται προσροφημένο ώστε να έχει πληροφορίες για την οξειδοαναγωγική του δράση.

Οι γεωχημικές διαδικασίες που συμβαίνουν εξαρτώνται από τη σύσταση του εδάφους και τα όποια διαλύματα «ενίσχυσης» χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρόδια (enhanced electrokinetic remediation). Πιο συγκεκριμένα, όξινα ενισχυμένο έδαφος μπορεί να επηρεάσει τις αλλαγές στο pH του. Έχει διαπιστωθεί ότι σε τέτοιου είδους εδάφη, το pH στην άνοδο δεν πέφτει εξαιτίας της ύπαρξης ανθρακικών, αλλά αυξάνει κοντά στην κάθοδο από την εύκολη μετανάστευση των OH^- . Συνεπώς, οι πιο σημαντικές γεωχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής τεχνικής είναι α) η δημιουργία διαφοράς pH και αντίστασης του εδάφους (buffering capacity) β) η αλλαγή του ζ δυναμικού των σωματιδίων του εδάφους γ) τα φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης των ρύπων προς / από την επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους δ) η συμπλοκοποίηση ε) οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και τέλος στ) οι αλληλεπιδράσεις αυτών των φαινομένων.

2.2.3. Ηλεκτροχημικές διεργασίες μετατροπής / μεταμόρφωσης

Προσφάτως έχει αποδειχθεί ότι η εφαρμογή χαμηλής εντάσεως ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να προκαλέσει ηλεκτρικής προέλευσης μετατροπές σε αργιλώδεις επιφάνειες. Αυτές οι μετατροπές μπορούν να οδηγήσουν τα αργιλικά σωματίδια να συμπεριφέρονται σαν μικροηλεκτρόδια που προκαλούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στους ρύπους, ιδιαίτερα τους οργανικούς. Αυτές οι μεταμορφώσεις μπορούν να αποδοθούν στο Φαρανταιϊκό ορθογώνιο πέρασμα του ρεύματος από την επιφάνεια διπλού στρώματος των αργιλικών σωματιδίων, προκαλώντας αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην επιφάνειά τους (Lyklema, 1995; Hunter, 2001).

Τα αργιλικά αυτά σωματίδια, που θεωρούνται σαν μικροηλεκτρόδια, διαθέτουν ένα συμπαγές στρώμα Stern και ένα στρώμα διάχυσης. Καθώς οι δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων περνούν κατά μήκος της ηλεκτρικής διεπιφάνειας διπλού στρώματος (double layer) μέσα και έξω από το κυρίως διάλυμα (bulk solution), διαθέσιμα σωματίδια μετατρέπονται / μεταμορφώνονται σε «άλλα» μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύεται σημαντικό για πολωμένες επιφάνειες εξαιτίας της

ενισχυμένης προσρόφησης κατιόντων και ανιόντων στο διπλό στρώμα, αναπαριστώντας έτσι την περίπτωση ρυπασμένων ιζημάτων (**Bard and Faulkner, 1980**).

Επιπροσθέτως, τέτοιου είδους μεταμορφώσεις μπορούν να συμβούν όταν ρύποι εισέρχονται στην άνοδο ή στην κάθοδο, ειδικά χλωριωμένες οργανικές ενώσεις, οι οποίες υπόκεινται σε αναγωγική αποχλωρίωση στην κάθοδο και σε οξειδωτική αποχλωρίωση στην άνοδο.

2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΡΥΠΩΝ

Οι ανόργανοι ρύποι περιλαμβάνουν α) τα κατιόντα τοξικών μετάλλων όπως μόλυβδος, κάδμιο, νικέλιο β) τα ανιόντα μετάλλων και ανόργανων, όπως το αρσενικό, το χρώμιο, το σελήνιο, τα νιτρικά και φθοριούχα και γ) τα ραδιονουκλίδια όπως στρόντιο και ουράνιο. Η γεωχημεία αυτών των ρύπων μπορεί να ποικίλει και εξαρτάται από τον εκάστοτε τύπο του ρύπου και τις ιδιαιτερότητες του εδάφους / ιζήματος. Το είδος και ο τύπος δέσμευσης του ρύπου (speciation) καθώς και η μεταφορά του εξαρτώνται από τις αλλαγές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (**Φυτιάνος, 1996; Νικολαΐδης, 2005**). Η κυρίαρχη διεργασία μεταφοράς είναι η ηλεκτρομετανάστευση και οι όποιες αλλαγές του pH που προκαλούνται από το ηλεκτρικό πεδίο περιπλέκουν τη γεωχημεία και τη μετακίνηση των ανόργανων ρύπων (**Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005**).

2.3.1 Κατιόντα τοξικών μετάλλων

Πολλές μελέτες έχουν γίνει οι οποίες αφορούν την ηλεκτροκινητική μετανάστευση των τοξικών μετάλλων από τα εδάφη. Σε αρκετές από αυτές χρησιμοποιήθηκε προκαθορισμένο είδος εδάφους (τις περισσότερες φορές καολινίτης, ως κύριος αντιπρόσωπος εδάφους χαμηλής διαπερατότητας) το οποίο ήταν επιβαρυνμένο με συγκεκριμένης συγκέντρωσης κατιόν μετάλλου (συνήθως κάδμιο ή μόλυβδο) και το οποίο εισάγονταν σε εργαστηριακής κλίμακας ηλεκτροχημικό κελί για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής (**Hamed et al., 1991; Acar et al., 1994; Kim et al., 2001; Reddy et al., 2001; Giannis and Gidarakos, 2005**).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κατιόντα μετάλλου υπάρχουν σε διαλυτή ιονική μορφή κοντά στην άνοδο εξαιτίας του χαμηλού pH, και μεταφέρονται προς την κάθοδο. Παρ' όλα αυτά, όταν φτάσουν κοντά στην κάθοδο, απορροφώνται ή κατακρημνίζονται ένεκα του υψηλού pH που δημιουργείται από τη μεταφορά OH^- από την κάθοδο (**Kim and Kim, 2001**). Η πραγματική μετακίνηση από το έδαφος είναι συχνά αμελητέα.

Άλλες μελέτες έδειξαν παρόμοια αποτελέσματα εξετάζοντας φυσικά ρυπασμένα εδάφη (**Gent et al., 2004; USAEC, 2000; USEPA, 2003; Lageman et al., 1989**). Τα εδάφη αυτά συνήθως παρουσιάζουν πολύπλοκη ορυκτολογία, οργανικό περιεχόμενο, συνδυασμό ρύπων και αυξημένη ικανότητα αντίστασης σε αλλαγές του pH (buffering capacity), φαινόμενα τα οποία συντελούν σε χαμηλή μετακίνηση των μετάλλων. Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους είναι η ικανότητα αντίστασης σε όξινες αλλαγές του pH (acid buffering capacity). Αν το έδαφος διαθέτει υψηλή ικανότητα τέτοιου είδους, τότε το pH στην άνοδο δεν ελαττώνεται, αλλά αυξάνει κοντά στην κάθοδο. Επιπλέον, μελέτες για απομάκρυνση μετάλλων από μακροχρόνια ρυπασμένα εδάφη έδειξαν χαμηλά ποσοστά, εξαιτίας της πολυπλοκότητας της σύστασης του εδάφους και των ισχυρών δεσμών ρόφησης των μετάλλων στα συστατικά του εδάφους (**Cox et al., 1996; Ottosen et al., 2006; Jensen et al., 2007**).

Οι κυριότεροι παράγοντες που εμποδίζουν τη μετακίνηση των ρύπων είναι η ρόφηση και η κατακρήμνισή τους σαν αποτέλεσμα των αλλαγών του pH στις οποίες υπόκειται το έδαφος. Ως εκ τούτου, προκειμένου να ενισχυθεί η μετακίνηση των μετάλλων έχουν εφαρμοστεί διάφορες στρατηγικές οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως: α) τη χρήση οργανικών / μεταλλικών οξέων στην κάθοδο για μείωση του pH, β) τη χρήση ειδικών μεμβρανών ιοντοανταλλαγής μεταξύ του εδάφους και των ηλεκτροδίων προκειμένου να ελεγχθεί η μεταφορά των H^+ και OH^- ώστε να διατηρηθεί το επιθυμητό pH και γ) τη χρήση χηλικών αντιδραστηρίων ικανών να σχηματίσουν διαλυτά συμπλέγματα με τα μέταλλα σε ποικίλες συνθήκες pH. Αυτές οι μελέτες έχουν δείξει υψηλά ποσοστά μετακίνησης κατιόντων μετάλλων. Στην περίπτωση μάλιστα του στοιχειακού υδράργυρου, εισήχθησαν αρχικά οξειδωτικά αντιδραστήρια στο έδαφος, για την οξείδωση του υδράργυρου και μετατροπή του στην ιονική μορφή, ώστε στη συνέχεια να μπορεί να μετακινηθεί από τη διεργασία ηλεκτρομετανάστευσης (**Thoming et al., 2000**).

2.3.2 Ανιόντα μετάλλων και άλλων σωματιδίων

Πειράματα τα οποία έγιναν με ανιόντα μετάλλων, όπως χρώμιο και αρσενικό, έδειξαν συμπεριφορά αντίθετη από αυτή των κατιόντων. Τα ανιόντα μετάλλων βρίσκονται σε διαλυτή ιονική μορφή πλησίον της καθόδου και μετακινούνται προς την άνοδο. Πάρα ταύτα, όταν φτάνουν κοντά στην άνοδο προσροφόνται εξαιτίας των χαμηλών συνθηκών pH που επικρατούν από τις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης. Ωστόσο, η μετακίνηση των ανιόντων των μετάλλων βρέθηκε να είναι καλύτερη από αυτή των κατιόντων. Η χρήση αλκαλικών διαλυμάτων κοντά στην άνοδο για αύξηση του pH φαίνεται να ενισχύει τη μετακίνηση των ανιονικών μετάλλων (**Ottosen et al., 2000; LeHecho et al., 1997; Ottosen et al., 2003**).

Πέρα από τα ανιονικά μέταλλα, το πρόβλημα της ρύπανσης των υπογείων υδάτων με φθοριούχα και νιτρικά είναι αρκετά γνωστό. Αυτής της τάξεως τα ανιονικά είδη, δεν είναι τόσο τοξικά όσο τα προαναφερθέντα μέταλλα (χρώμιο, αρσενικό, κ.α.) αλλά δημιουργούν επιπτώσεις στη δημόσια υγεία και το περιβάλλον. Λίγες είναι οι μελέτες που επικεντρώθηκαν στην απομάκρυνση νιτρικών από τα εδάφη και τα υπόγεια ύδατα χρήσει ηλεκτροχημικών μεθόδων, αλλά ιδιαίτερη προσοχή στα φθοριούχα έχει δοθεί μόλις τα τελευταία χρόνια (**Manokararajah and Ranjan, 2005a; (Manokararajah and Ranjan, 2005b; Ozsvath, 2009)**). Η συμπεριφορά αυτών των ρύπων κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου είναι παραπλήσια με αυτή των ανιονικών μετάλλων. Ηλεκτρομεταναστεύουν προς την άνοδο, σε αντίθετη κατεύθυνση από αυτή της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Επειδή αναμένεται χαμηλού βαθμού απομάκρυνση εξαιτίας των χαμηλών συνθηκών pH στην άνοδο αλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιούνται κι εδώ για αύξηση του pH και ενίσχυση της απομάκρυνσης. Εναλλακτικά, κάποιοι ερευνητές χρησιμοποίησαν μηδενικού σθένους σίδηρο στην άνοδο προκειμένου να αυξήσουν το pH του εδάφους και ταυτόχρονα να μετατρέψουν τα νιτρικά σε άζωτο μέσα στην άνοδο (**Chew and Zhang, 1998; Chew and Zhang, 1999**). Τέτοιου είδους στρατηγική μπορεί να υιοθετηθεί και σε συστήματα ηλεκτροκινητικών φραγμάτων. Είναι γνωστό ότι πολλές φορές νιτρικά τοποθετούνται σκοπίμως στα εδάφη αλλά θα πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά η ποσότητά τους, ειδάλλως μπορεί να θεωρηθεί ρύπανση.

2.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ




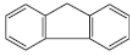
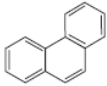
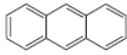
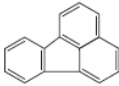
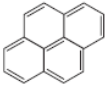
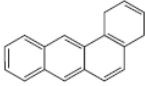
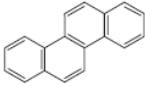
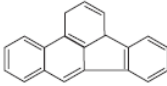
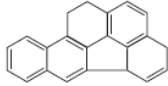
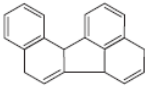
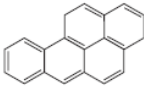
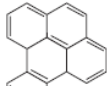
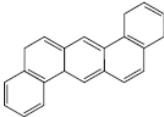
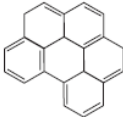
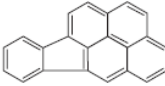
Παλαιότερες έρευνες μετακίνησης πτητικών και / ή ευδιάλυτων οργανικών ρύπων με χρήση ηλεκτροκινητικής τεχνικής αλλά και άλλων συμβατικών τεχνολογιών έδειξαν ότι τέτοιου είδους ρύποι μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν. Προσφάτως, έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην ηλεκτρομετανάστευση υδροφοβικών και δύσκολα αποδομήσιμων ρύπων (persistent pollutants) όπως Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (PAHs), πολυχλωριομένων οργανικών συστατικών (π.χ. Πολυχλωριομένα Διφαινύλια, PCBs), εντομοκτόνα, φυτοκτόνα και άλλα ενεργά συστατικά που υπάρχουν στα εδάφη. Διάφορες μελέτες έχουν γίνει προκειμένου να ερευνηθεί η ηλεκτρομετανάστευση των οργανικών ρύπων, τα συμπεράσματα μερικών εκ των οποίων αναφέρονται σε μετέπειτα παραγράφους στην ενότητα αυτή.

2.4.1 PAHs

Η ηλεκτροκινητική μετανάστευση των PAHs είναι εκείνη που έχει λάβει τη μεγαλύτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια. Οι PAHs είναι ευρέως διαδεδομένοι οργανικοί ρύποι και εμπνέουν ιδιαίτερη ανησυχία εξαιτίας της ικανότητάς τους να δημιουργούν καρκινογενέσεις και μεταλλαξιογενέσεις. Ανήκουν στην κατηγορία των επίμονων οργανικών ρύπων (persistent organic pollutants) και 16 από αυτούς έχουν οριστεί σαν ρύποι προτεραιότητας από την EPA (Environmental Protection Agency) και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Σχήμα 2.2) (Ravindra et al., 2008). Η προέλευσή τους μπορεί να είναι φυσική ή ανθρωπογενής (Wilcke, 2000; Rivas, 2006).

Οι PAHs είναι κατά κανόνα χημικά σταθεροί, υδρόφοβοι και ροφημένοι στο έδαφος (ειδικά το οργανικό υλικό). Όσο αυξάνει το μοριακό βάρος τους τόσο αυξάνει η ικανότητά τους για καρκινογενέσεις ενώ μειώνεται η τοξικότητά τους (Wilcke, 2000; Rivas, 2006; Ravindra et al., 2008). Ουσιαστικά, η μεταφορά και μετακίνηση αυτών των ρύπων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου φαίνεται να είναι περιορισμένη εξαιτίας των μικρών ποσοτήτων, που αυτού του είδους οι ρύποι βρίσκονται σε διαλυμένη μορφή στο πορώδες διάλυμα. Μια βασική προϋπόθεση για ενίσχυση της μετακίνησής τους είναι η διαλυτοποίησή τους με τη χρήση τασιενεργών, βιοτασιενεργών, συνδιαλυτών και

κυκλοδεξτρινών. Η χρήση όλων αυτών των διαλυτοποιητικών αντιδραστηρίων-που θ' αναλυθεί στη συνέχεια- αλλάζει τα χαρακτηριστικά του πορώδους υγρού (διαλύματος) όπως τη διηλεκτρική του σταθερά, το pH, το ιξώδες, καθώς και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων του εδάφους (π.χ. κατά τη χρήση ιονικών τασιενεργών, και υψηλού pH συνδιαλυτών). Αυτές οι αλλαγές στο υγρό και στην επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους επηρεάζουν την ηλεκτροωσμωτική ροή και συνεπώς την ικανότητα απομάκρυνσης. Η ηλεκτροωσμωτική ροή είναι η κυρίαρχη διεργασία μετακίνησης και μεταφοράς των ρύπων. Είναι, συνεπώς, καθοριστική η εξασφάλιση επαρκούς ηλεκτροωσμωτικής ροής κατά τη χρήση αυτών των αντιδραστηρίων. Η ρύθμιση του pH και η επιβολή περιοδικού ηλεκτρικού δυναμικού βοηθούν στη διατήρηση της ηλεκτροωσμωτικής ροής και στην επίτευξη υψηλότερου βαθμού απομάκρυνσης.

 <i>naphthalene</i> (D) $C_{10}H_8$	 <i>acenaphthylene</i> (D) $C_{12}H_8$	 <i>acenaphthene</i> (D) $C_{12}H_{10}$
 <i>fluorene</i> (D) $C_{13}H_{10}$	 <i>phenanthrene</i> (D) $C_{14}H_{10}$	 <i>anthracene</i> (D) $C_{14}H_{10}$
 <i>fluoranthene</i> (D) $C_{16}H_{10}$	 <i>pyrene</i> (D) $C_{16}H_{10}$	 <i>benzo[a]anthracene</i> (B2) $C_{18}H_{12}$
 <i>chrysene</i> (B2) $C_{18}H_{12}$	 <i>benzo[b]fluoranthene</i> (B2) $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[k]fluoranthene</i> (B2) $C_{20}H_{12}$
 <i>benzo[j]fluoranthene</i> (*) $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[a]pyrene</i> (B2) $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[e]pyrene</i> (*) $C_{20}H_{12}$
 <i>dibenz[a,h]anthracene</i> (B2) $C_{22}H_{14}$	 <i>benzo[g,h,i]perylene</i> (D) $C_{22}H_{12}$	 <i>indeno[1,2,3-c,d]pyrene</i> (B2) $C_{22}H_{12}$

Σχήμα 2.2 Λίστα των κυριότερων PAHs (*: δεν συμπεριλαμβάνεται στη λίστα προτεραιότητας, D: δεν υπάρχει πληροφόρηση για ανθρώπινη καρκινογένεση, B2: πιθανώς καρκινογόνες σε ανθρώπους).

2.4.1.1 Τασιενεργά (*surfactants*)

Τα τασιενεργά διαλύματα αποτελούνται από αμφιφυλικές ενώσεις με υδρόφιλα αλλά και υδρόφοβα τμήματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνουν τη διαλυτότητα των PAHs ελαττώνοντας ταυτόχρονα τις διεπιφανειακές τάσεις και συσσωρεύοντας τα υδρόφοβα κομμάτια σε κολλοειδή. Οι συνήθεις κατηγορίες τους είναι τα κατιονικά, τα ανιονικά και τα μη-ιονικά τασιενεργά. Τα κατιονικά τασιενεργά είναι κατάλληλα κυρίως για προσθήκη σε επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών, εξαιτίας του χαμηλού βαθμού

βιοαποδόμησής τους και της τάσης τους να προσροφούνται στα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του εδάφους. Τα ανιονικά τασιενεργά είναι κατάλληλα για αποκατάσταση εδαφών και ιζημάτων ρυπασμένων με κατιονικά τοξικά μέταλλα και χαρακτηρίζονται από χαμηλότερου βαθμού προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα κατιονικά (**Mulligan et al, 2001a**). Πάρα ταύτα, τα ανιονικά τασιενεργά μπορεί να κατακρημνιστούν και οι κρίσιμες συγκεντρώσεις των κολλοειδών τους (critical micelle concentrations, CMCs) να καταστούν υψηλότερες από αυτές των ανιονικών, με αποτέλεσμα να απαιτούνται πολύ μεγάλες ποσότητες για να επιτευχθούν τα επιθυμητά ποσοστά αποκατάστασης. Τέλος, τα μη-ιονικά τασιενεργά είναι σχετικά μη τοξικά και οικονομικά, εμφανίζοντας χαμηλές συγκεντρώσεις CMCs και υψηλές διαλυτοποιητικές ικανότητες (**West and Harwell, 1992**).

Εν περιλήψει, μερικές από τις ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα τασιενεργό είναι η βιοαποδομησιμότητα, η χαμηλή τοξικότητα, η ικανότητα για διαλυτοποίηση, η χαμηλού βαθμού προσρόφηση στο έδαφος, η χαμηλή επιφανειακή τάση και η χαμηλή CMC (**West and Harwell, 1992; Mulligan et al., 2001b; Lee, 2004**).

2.4.1.2 Συνδιαλύτες (*cosolvents*)

Η προσθήκη πολωμένων οργανικών διαλυτών που είναι πλήρως ή πολύ διαλυτοί στο νερό μπορούν να αλλάξουν πλήρως παραμέτρους όπως την κινητική ρόφησης, την ταχύτητα μεταφοράς των οργανικών ρύπων καθώς και τη διαλυτότητά τους (**Wood et al., 1990; Brusseau et al., 1991; Li et al., 2000; Bouchard, 2002**). Η διαλυτότητα ενός συνδιαλύτη εξαρτάται κυρίως από τη φύση του, και η σχέση μεταξύ αυτού και της διαλυτότητας του χημικού διαλύτη που χρησιμοποιείται σαν μέσο διάλυσης είναι κυρίως λογαριθμική. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η ογκομετρική αναλογία νερού και συνδιαλύτη (**Wood et al., 1990; Bouchard, 2002**). Οι κατώτερες αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη), κετόνες (ακετόνη) καθώς και οι αλκυλαμίνες είναι οι πιο συνήθεις χρησιμοποιούμενοι συνδιαλύτες (**Li et al., 2000**). Παρ' όλα αυτά, έχει αναφερθεί ότι συγκεντρώσεις οινοπνεύματος μεγαλύτερες από 3% μπορεί να είναι τοξικές σε μικροοργανισμούς (**Kim et al., 2005**). Θα πρέπει συνεπώς πριν τη χρήση τους για *in situ* επεξεργασία να εξετάζεται η επίδρασή τους σε «μικροβιακές κοινότητες».

2.4.1.3 Κυκλοδεξτρίνες (*cyclodextrins*)

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι ολιγοσακχαρίδια τα οποία σχηματίζονται κατά την ενζυματική αποδόμηση του αμύλου από βακτήρια. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ευρέως σαν ενισχυτικά στην ηλεκτροκινητική αποκατάσταση ρυπασμένων ιζημάτων / εδαφών από υδροφοβικές ενώσεις (HOCs), κυρίως λόγω της ικανότητάς τους να σχηματίζουν συμπλέγματα με μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων σε υδατικά διαλύματα. Σε αντίθεση με τα κolloειδή τασιενεργά, οι κυκλοδεξτρίνες είναι αποδομήσιμες και μη-τοξικές, με μικρή τάση προσρόφησης σε στερεά σωματίδια χωρίς να παρουσιάζουν κάποιες τιμές κρίσιμων συγκεντρώσεων για διαλυτοποίησή τους σε HOCs. (Ko et al., 2000; Maturi and Reddy, 2006). Παρ' όλα αυτά, οι κυκλοδεξτρίνες εμφανίζουν μειωμένη διαλυτοποιητική ικανότητα, σε σχέση με τα τασιενεργά, γιατί η κοιλότητά τους δεν είναι τόσο υδρόφοβη όσο ενός κolloειδούς τασιενεργού, ενώ πολλές από αυτές είναι και ιδιαίτερα ακριβές για πρακτική χρήση (Saichek and Reddy, 2005).

2.4.1.4 Βιοτασιενεργά

Οι ενώσεις αυτές παράγονται κυρίως από μικροοργανισμούς οι οποίοι επιδεικνύουν επιφανειακές αντιδράσεις, όπως μυκητοκτόνα, βακτήρια, μαγιά κ.α. (Mulligan et al., 2001b; Saichek and Reddy, 2005). Συνήθως είναι γλυκολιπίδια, λιποπεπτίδια, φωσφολιπίδια, λιπαρά οξέα ή ουδέτερα λιπίδια. Το λιποφιλικό τους κομμάτι είναι συνήθως μια αλυσίδα (ουρά) υδρογονάνθρακα (αλκύλιο) το οποίο περιέχει ένα ή περισσότερα λιπαρά οξέα, τα οποία μπορεί να είναι κορεσμένα ή μη, ακόμα και υδροξυλιωμένα. Κάθε λιπαρό οξύ συνδέεται με τη λιποφιλική ομάδα με έναν εστέρα ή ένα αμίδιο. Τα περισσότερα βιοτασιενεργά είναι ανιονικά ή ουδέτερα και λίγα από αυτά κατιονικά ενώ χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερη βιοαποδομησιμότητα και βιοσυμβατότητα (Mulligan et al., 2001b; Cameotra and Bollag, 2003; Park et al., 2002; Saichek and Reddy, 2005).

2.5 ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ PAHS

Πολλές μελέτες έχουν γίνει προκειμένου να εξετασθεί η αποτελεσματικότητα ανιονικών και μη, τασιενεργών καθώς και μίγματα αυτών χρησιμοποιώντας μια σειρά από διαλύματα όπως (sodium dodecyl sulfate) SDS, Triton X-100, Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate, nonyl phenol polyethylene glycol ether (PANNOX 110) cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), SDS-Triton X-305, SDS- Brij-35 (Zhu and Feng, 2003; Mohamed and Mahfoodh, 2006; Zhou and Zhu, 2008; Ranjan et al., 2006; Park et al., 2007; Reddy and Ala, 2006; Reddy et al., 2006; Reddy and Saichek, 2003; Yuan and Weng, 2004).

Επίσης, αποτελεσματική φαίνεται να είναι, σε γενικές γραμμές, και η χρήση κυκλοδεξτρινών και βιοτασιενεργών στη διαλυτοποίηση και μετακίνηση των PAHs όπως αναφέρουν μελέτες που έχουν γίνει χρησιμοποιώντας methyl-β-cyclodextrin (MCD), β-CD, και παράγωγα των P-aeruginosa P-CG3 και Rhodococcus καθώς και ραμνολιπίδια (rhamnolipids) (Badr et al., 2004; Viglianti et al., 2006; Mulligan et al., 2001c; Cheng et al., 2004; Montoneri et al., 2009; Maturi and Reddy, 2006; Reddy and Ala, 2006; Reddy et al., 2006).

2.6 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΡΥΠΩΝ

Πολλές από τις βασικές και αρχικές εργαστηριακές μελέτες έχουν γίνει με σκοπό την αντιμετώπιση ενός επιλεγμένου ρύπου, είτε αυτός είναι κάποιο από τα τοξικά μέταλλα είτε κάποιο οργανικό συστατικό. Αν και αυτές οι μελέτες έχουν βοηθήσει αρκετά στην κατανόηση των βασικών αρχών και λειτουργικών παραμέτρων της ηλεκτροκινητικής μεθόδου, η απευθείας εφαρμογή τους σε πραγματικά ρυπασμένες περιοχές πολλές φορές αμφισβητείται. Πέρα από τις ορυκτολογικές διαφορές των εδαφών, οι ρυπασμένες περιοχές που απαντώνται στο πεδίο αποτελούνται από πληθώρα ρύπων (τοξικών μετάλλων, οργανικών συστατικών, πολύ περισσότερο δε και από μίγματα αυτών των δύο). Σαν αποτέλεσμα, παρουσιάζουν τη δημιουργία συνεργιστικών

φαινομένων και αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ρύπων, φαινόμενα τα οποία δεν έχουν ακόμα μελετηθεί και ερευνηθεί διεξοδικά.

2.6.1 Μίγματα τοξικών μετάλλων

Τα τοξικά μέταλλα επηρεάζονται κυρίως από γεωχημικές διεργασίες που αφορούν, ως επί το πλείστο, αλλαγές στο pH. Οι διεργασίες ρόφησης και εκρόφησης συνυπαρχόντων πολλαπλών μετάλλων είναι αρκετά πολύπλοκες. Κάποια τοξικά μέταλλα συγκρατούνται περισσότερο από άλλα. Αν συνυπάρχουν κατιονικά και ανιονικά μέταλλα τότε η συμπεριφορά ρόφησής τους μπορεί να είναι εντελώς αντίθετη. Ως εκ τούτου, το μέγεθος της μετακίνησής τους εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις τους και την κινητικότητα των ιόντων τους. Εν γένει, το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο κατανέμεται εξίσου σε όλα τα μέταλλα, με αποτέλεσμα τη μικρότερου βαθμού μετακίνηση ενός μετάλλου όταν αυτό ανήκει σε μίγμα μετάλλων απ' ότι αν υπήρχε μόνο του στο προς επεξεργασία ρυπασμένο έδαφος. Η κυρίαρχη διεργασία απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων είναι η ηλεκτρομετανάστευση.

Αρκετές είναι οι έρευνες που έχουν γίνει σε ρυπασμένα εδάφη με πολλαπλά τοξικά μέταλλα (Pedersen et al., 2005; Traina et al., 2007; Nystroem et al., 2005). Η απομάκρυνση κατιονικών τοξικών μετάλλων παρακωλύεται από τη ρόφηση και κατακρήμνισή τους κοντά στην κάθοδο, προϋποθέτοντας έτσι την ελάττωση του pH του εδάφους κοντά στην κάθοδο με χρήση ασθενών οργανικών οξέων ή μεμβρανών ιοντοανταλλαγής. Στην περίπτωση δε των ανιονικών μετάλλων, το pH στην άνοδο πρέπει να αυξηθεί χρησιμοποιώντας αλκαλικά διαλύματα, όπως καυστικό νάτριο (NaOH) ώστε να ελαττωθεί η ρόφηση αυτών των μετάλλων στο έδαφος. Όταν τα τοξικά υπάρχουν σε διαλυτή μορφή, η μετακίνησή τους γίνεται κατά κύριο λόγο μέσω της ηλεκτρομετανάστευσης. Μεμβράνες ιοντοανταλλαγής μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στα ηλεκτρόδια για έλεγχο του pH του εδάφους στα επιθυμητά επίπεδα. Η συνύπαρξη κατιονικών και ανιονικών μετάλλων μπορεί να απαιτεί τη διαδοχική επεξεργασία του εδάφους αρχικά με ένα ασθενές οργανικό οξύ, για την απομάκρυνση των κατιόντων και στη συνέχεια με ένα αλκαλικό διάλυμα για την απομάκρυνση των ανιόντων.

2.6.2 Μίγματα τοξικών μετάλλων και οργανικών ρύπων

Το πρόβλημα της ρύπανσης εδαφών με μίγματα τοξικών μετάλλων και οργανικών συστατικών είναι ακόμα πιο πολύπλοκο δεδομένης της διαφορετικότητας στη χημεία των δύο ειδών ρύπων. Μερικές έρευνες δείχνουν την πιθανότητα δημιουργίας συνεργιστικών φαινομένων που επηρεάζουν αρνητικά τη μεταφορά και μετακίνηση των ρύπων και άλλες δείχνουν ότι η συνύπαρξή τους δεν επιφέρει κάποια αλλαγή ως προς τον τρόπο αντιμετώπισής τους από αυτόν αν υπήρχαν χωριστά (**Reddy and Ala, 2006; Reddy and Kumar, 2002; Reddy and Karri, 2006; Maturi and Reddy, 2008**).

Ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς των τοξικών μετάλλων, όπως έχει προαναφερθεί, είναι η ηλεκτρομετανάστευση ενώ των οργανικών συστατικών η ηλεκτροώσμωση. Η παρουσία των τοξικών μετάλλων επιδρά στην ελάττωση της αρνητικότητας του ζ δυναμικού του εδάφους και πολλές φορές του προσδίδει θετικές τιμές, επιδρώντας άμεσα στην ηλεκτροωσμωτική ροή και στη ρόφηση των ρύπων.

Ο τρόπος με τον οποίο απομακρύνονται τα τοξικά μέταλλα (ανιονικά ή κατιονικά) και οι γεωχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα εξαιτίας των αλλαγών του pH του εδάφους έχουν αναλυθεί στην προηγούμενη παράγραφο.

Για την ταυτόχρονη όμως απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και οργανικών ενώσεων, αυτό που προέχει είναι αρχικά η διαλυτοποίηση των δεύτερων με χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων, που προαναφέρθηκαν, και η διατήρησή τους σε διαλυτή μορφή ώστε μαζί με τα τοξικά μέταλλα να μετακινηθούν μέσω της ηλεκτροώσμωσης.

Επεξεργασία σε διαδοχικά στάδια μπορεί να υιοθετηθεί όταν α) ανιονικά μέταλλα μετακινούνται πρώτα και έπειτα κατιονικά, κατά τη συνύπαρξή τους και β) όταν οργανικά συστατικά απομακρύνονται πρώτα και στη συνέχεια τοξικά μέταλλα κατά τη ταυτόχρονη παρουσία τους σε ρυπασμένα εδάφη. Για παράδειγμα η ταυτόχρονη απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και οργανικών ενώσεων αναπτύχθηκε αρχικά από τους **Elektorowicz and Hakimipour (2002)**, όπου χρησιμοποιήθηκε αιθυλενο-διαμυνο-τετραοξικό οξύ (EDTA) για την κινητικότητα των μετάλλων και διπολικών τασιενεργών για τους υδρογονάνθρακες. Η χρήση επίσης κατιονικών αντιδρώντων μεμβρανών υιοθετείται επίσης για τη δέσμευση ελεύθερων μεταλλικών ιόντων που παράγονται από ηλεκτροκινητικά φαινόμενα πριν την κατακρήμνισή τους στην περιοχή της καθόδου. Η

δέσμευση μεταλλικών (EDTA) συμπλόκων γίνεται με χρήση ανιονικών αντιδρώντων μεμβρανών.

Υψηλού βαθμού απομάκρυνση συνυπαρχόντων τοξικών μετάλλων και οργανικών ενώσεων (π.χ. πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, [PAHs]) μπορεί να γίνει κάτω από ενισχυμένες / ιδανικές συνθήκες εδάφους αλλά μπορεί να αποδειχθεί ανεπαρκής σε εφαρμογές στο πεδίο. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ελάττωση της χρονικής διάρκειας επεξεργασίας, στο σωστό χειρισμό διαλυμάτων, και στην εκτίμηση του συνολικού κόστους της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας.

2.7 ΕΙΔΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

Η ηλεκτροχημική αποκατάσταση εδαφών, ιδιαίτερα αργιλικών, έχει μελετηθεί διεξοδικά. Πάρα ταύτα μικρός αριθμός μελετών έχει εκπονηθεί για την εφαρμοσιμότητα της μεθόδου σε ρυπασμένα ιζήματα. Τεράστιες ποσότητες ρυπασμένων ιζημάτων πρέπει να βυθοκοριστούν, ν' αφυγρανθούν και να υποστούν επεξεργασία προτού να επαναχρησιμοποιηθούν ή τελικά εναποτεθούν. Περίπου 500 εκατομμύρια κυβικά μέτρα ιζημάτων βυθοκορούνται ετησίως εξαιτίας ναυτιλιακών μεταφορών και μόνο το 1% -4% από αυτά χρίζουν αφυδάτωσης πριν την τελική τους εναπόθεση, γεγονός όμως που αυξάνει το κόστος κατά 300-500 φορές! Τα ιζήματα χαρακτηρίζονται κυρίως από πληθώρα ρύπων που αλληλεπιδρούν με διάφορα συστατικά της στερεάς μήτρας. Επίσης, άλλες παράμετροι όπως η υγρασία και η αλατότητα μπορεί να επηρεάζουν την τελική επιλογή των παραμέτρων επεξεργασίας τους. Ενώ στα περισσότερα εδάφη το ρυπασμένο λεπτόκοκκο κλάσμα αντιπροσωπεύει λιγότερο από το 50% του ολικού στερεού, στα ιζήματα αυτό το νούμερο μπορεί να φτάσει το 80-95%. Η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εκπροσωπεί μια υποσχόμενη τεχνολογία για ρυπασμένα ιζήματα γιατί είναι ικανή να αντεπεξέλθει σε λεπτόκοκκα και χαμηλής διαπερατότητας υλικά, μπορεί να εφαρμοστεί στο πεδίο (in situ) και μπορεί να αποτελέσει ένα στάδιο επιλογής για επίτευξη αφύγρανσης, σταθεροποίησης και απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ρύπων όπως επίσης και αλάτων.

Η ηλεκτροκινητική απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από ιζήματα συχνά έχει αποδειχθεί μη ικανοποιητική εξαιτίας της πολυπλοκότητας στη χημική σύνθεσή τους και της διαφορετικότητας στη δέσμευσή τους στα κλάσματα του ιζήματος. Ενισχυμένες στρατηγικές για την αποκατάσταση «πραγματικά» ρυπασμένων ιζημάτων με χρήση νιτρικού οξέος, κιτρικού οξέος και EDTA διαπιστώθηκε ότι ενισχύουν αρκετά την ικανότητα απομάκρυνσης (Reddy and Chinthamreddy, 2004; Colacicco et al., 2010; De Gioannis et al., 2008; Hahladakis et al., 2013b). Επιπλέον, ενισχυμένες στρατηγικές που υιοθετήθηκαν για διαλυτοποίηση και μετακίνηση των PAHs παρακολούθηκαν από την ύπαρξη οργανικού περιεχόμενου στα ιζήματα αλλά και από χαμηλές αναλογίες υγρού / στερεού (Yang and Lee, 2009; Saichek and Reddy, 2003). Σε άλλες περιπτώσεις όμως, με χρήση κατάλληλων τασιενεργών διαλυμάτων επιτεύχθηκαν ποσοστά απομάκρυνσης SUM PAHs της τάξεως του 45% (Hahladakis et al., 2013b; Hahladakis et al., 2014).

2.8 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΝΤΙΑΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΣΤΗΝ ΕΚΡΟΦΗΣΗ, ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ PAHs ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.

Η αύξηση του pH στο διάλυμα της καθόδου, λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού, έχει ως αποτέλεσμα την κατακρήμνιση των μεταλλικών κατιόντων και κατά συνέπεια τη μείωση της ροής και της απομάκρυνσης των ρύπων από το έδαφος. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος και για να βελτιωθεί η ικανότητα απομάκρυνσης, έχουν προταθεί διαφορές τεχνικές εμπλουτισμού: (1) εισαγωγή ενός προσθετικού μέσου, όπως οξικό οξύ ή χρήση ανιονικής μεμβράνης που ελέγχει τα OH^- στο θάλαμο της καθόδου, ώστε να αποφευχθεί η κατακρήμνιση των κατιονικών μετάλλων κοντά στη κάθοδο, (2) προσθήκη ή μίξη ισχυρών μέσων συμπλοκοποίησης, όπως αμμωνία, κιτρικό οξύ και EDTA μέσα στο έδαφος, ώστε να συναγωνιστούν με τους μεταλλικούς ρύπους και να σχηματίσουν διαλυτά σύμπλοκα.

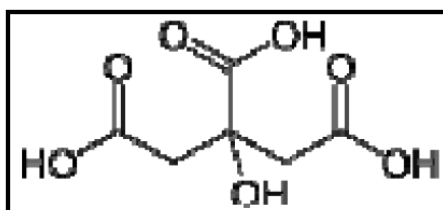
Από την άλλη, για τη διαλυτοποίηση των PAHs έχει προταθεί η προσθήκη κυκλοδεξτρινών (π.χ. HP- β -CD) και τασιενεργών (κυρίως μη-ιονικών, όπως Tween 80,

Nonidet P40, Poloxamer 407, κ.α.) τα οποία χαρακτηρίζονται για τις υψηλές διαλυτοποιητικές τους ικανότητες και τη μη τοξικότητά τους.

2.8.1 Χημικά αντιδραστήρια

2.8.1.1 Κιτρικό οξύ (Citric Acid)

Το κιτρικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ, το οποίο προκαλεί οξίνιση του εδάφους, επιφέροντας εκρόφιση των τοξικών μετάλλων από το έδαφος (Yuan and Chiang, 2008). Στη βιοχημεία, ο κύκλος του κιτρικού οξέος είναι σημαντικός και λαμβάνει μέρος στο μεταβολισμό όλων σχεδόν των ζωντανών οργανισμών. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το κιτρικό οξύ είναι λευκή κρυσταλλική σκόνη, και διαλύεται σε καθαρή αιθανόλη στους 15 °C. Η χημική του δομή παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3, και ακολουθεί τις ιδιότητες των άλλων καρβοξυλικών οξέων.



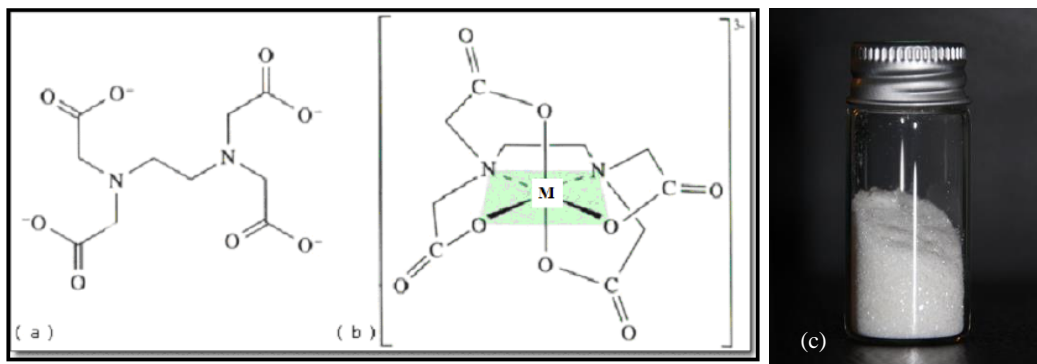
Σχήμα 2.3 Χημική δομή κιτρικού οξέος.

Στην ηλεκτροκινητική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξουδετερώσει την αντίδραση της καθόδου και για να βελτιώσει την ηλεκτροωσμωτική ροή προς την κάθοδο (Eykholt and Daniel, 1994; Gidarakos and Giannis, 2006; Sivapullaiah and Prakash, 2007) ενώ επιτυγχάνει και ανάκτηση τοξικών μετάλλων, όπως π.χ. Cr (Yang and Lin, 1998).

2.8.1.2 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)

Το EDTA είναι ένας λευκός άνυδρος κρύσταλλος που τήκεται στους 240 °C με αποσύνθεση. Το οξυγόνο σε κάθε μια από τις τέσσερις οξικές ομάδες και τα δυο άτομα αζώτου στο μόριο του EDTA καταλαμβάνουν ένα ζευγάρι ελεύθερων ηλεκτρονίων ικανών να ενωθούν με διαθέσιμα μεταλλικά ιόντα (βλ. Σχήμα 2.4) Είναι πενιχρά διαλυτό στο νερό και δεν διαλύεται σε κοινούς οργανικούς διαλύτες, όπως αιθανόλη, ακετόνη,

αιθέρα κ.α. Η διαλυτότητά του στο νερό είναι μόνο 3.05×10^{-4} mol/L σε pH 1.6. Η διαλυτότητα στο νερό αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και με το βαθμό εξουδετέρωσης με νάτριο. Η αύξηση στο pH του διαλύματος ευνοεί, επίσης, τη διαλυτότητα του οξέος (http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylenediaminetetraacetic_acid).



Σχήμα 2.4 (a) Δομή EDTA (b) αναπαράσταση EDTA-μετάλλου και (c) μορφή κρυστάλλων EDTA.

Από άποψη κινητικής, η εκχύλιση των μετάλλων πραγματοποιείται σχετικά γρήγορα στα πρώτα λεπτά, εκτός της περίπτωσης του Fe. Στην περίπτωση που το EDTA προστίθεται σε περίσσεια, οι ποσότητες των μετάλλων που εκχυλίστηκαν έχει διαπιστωθεί ότι εξαρτώνται από το pH του εδάφους, τον τύπο του εδάφους, και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (**Ghestem and Bermond, 1998**). Για να επιτευχθεί ιδανική απόδοση, η ελάχιστη μοριακή συγκέντρωση EDTA που απαιτείται για να εκχυλίσει τα τοξικά μέταλλα από ρυπασμένα εδάφη πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη με τη μοριακή συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος (**Kim et al., 2003**). Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης EDTA στην απομάκρυνση μετάλλων από το έδαφος είναι το πολύ υψηλό κόστος. Ωστόσο, το EDTA έχει καλές πιθανότητες για ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση ώστε να μειωθεί το κόστος του αντιδραστηρίου, και επιπλέον να μην δημιουργηθεί δευτερογενής ρύπανση (**Nogueira et al., 2007**).

2.8.2. Οργανικά οξέα

2.8.2.1. Οξικό οξύ

Το οξικό οξύ ή αιθανοϊκό οξύ (CH_3COOH) είναι ένα φυσικό οργανικό οξύ, περισσότερο γνωστό ως το ενεργό συστατικό του ξυδιού. Ανήκει στην οικογένεια των καρβοξυλικών οξέων και η πιο γνωστή χρήση του είναι το ξύδι, το οποίο είναι αραιό διάλυμα οξικού οξέος σε νερό. Παρόλα αυτά, η μεγαλύτερη χρήση του είναι ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή σημαντικών οργανικών ενώσεων, όπως ο οξικός βινυλεστέρας και ο οξικός ανυδρίτης. Επίσης, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων με τον κωδικό E260. Σε κανονικές συνθήκες είναι άχρωμο, διαβρωτικό και εύφλεκτο υγρό, με έντονη οσμή. Έχει σημείο τήξης στους 16.7°C και κάτω από τη θερμοκρασία αυτή το καθαρό οξικό οξύ στερεοποιείται σχηματίζοντας κρυστάλλους, οπότε ονομάζεται παγόμορφο. Σε υδατικά διαλύματα, το οξικό οξύ διίσταται μερικώς σε υδρογονοκατιόντα (H^+) και στο οξικό ανιόν (CH_3COO^-) σύμφωνα με την αντίδραση:

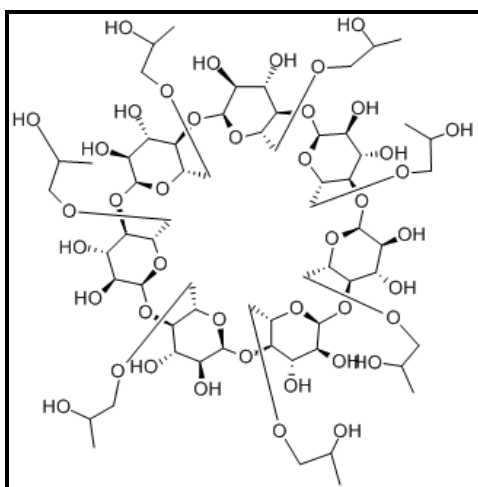


Οπότε τα H^+ μπορούν να μειώσουν το pH και να διαλυτοποιήσουν τα μεταλλικά κατακρημνίσματα, ενώ το οξικό ανιόν συμπλοκοποιείται με άλλα μεταλλικά κατιόντα που παρίστανται στο διάλυμα. Ωστόσο, οι σταθερές σχηματισμού των οξικών-μεταλλικών συμπλόκων είναι χαμηλές, και κατά συνέπεια η μεταλλική συμπλοκοποίηση δεν είναι σημαντική (Stumm and Morgan, 1996). Αρκετά πλεονεκτήματα υπάρχουν στη χρήση του οξικού οξέος για την εκπόλωση (depolarization) των υδροξυλιανίων που παράγονται στη κάθοδο: (1) τα περισσότερα οξικά μεταλλικά άλατα είναι πολύ διαλυτά, (2) η συγκέντρωση των ιόντων που παράγονται από τη διάσταση του οξέος είναι πολύ χαμηλή λόγω της υψηλής τιμής pK_a του οξικού οξέος, και λόγω αυτού η ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους δεν θα αυξηθεί δραματικά, (3) είναι περιβαλλοντικά ασφαλές και βιοαποικοδομήσιμο, (4) τα οξικά ιόντα θα αποτρέψουν τη δημιουργία άλλων αδιάλυτων αλάτων στη περιοχή της καθόδου, έτσι αποτρέπουν την ανάπτυξη μιας χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμής ζώνης και απώλειας της υπερβολικής ενέργειας στο έδαφος κοντά στη κάθοδο (Sivapullaiah and Prakash, 2007).

2.8.3 Κυκλοδεξτρίνες

2.8.3.1 Hydroxypropyl-β-Cyclodextrin

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι οικογένειες ενώσεων οι οποίες αποτελούνται από μόρια σακχάρων ενωμένα σε δακτυλίους (κυκλικά ολιγοσακχαρίδια). Παράγονται από το άμυλο μέσω της ενζυματικής μετατροπής του. Χρησιμοποιούνται στο φαγητό, στη φαρμακοβιομηχανία αλλά και στη χημική βιομηχανία. Το HP-β-CD είναι η κυρίαρχη ένωση στο προϊόν Febreze της Procter & Gamble υπό την εμπορική ονομασία “Clenzaire”. Το 2- hydroxypropyl-β-cyclodextrin είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τροποποιημένη κυκλοδεξτρίνη. Η ένωση αυτή φαίνεται να αλλάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των λιπόφιλων ενώσεων όταν συνυπάρχει με αυτές (<http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclodextrin>). Η λειτουργία της βασίζεται στο σχηματισμό ενός συμπλόκου εγκλεισμού της προς διάλυση ένωσης μέσα στην κοιλότητα που δημιουργούν οι επτά μονάδες γλυκόζης που υπάρχουν στο μόριό της (βλ. Σχήμα 2.5)



Σχήμα 2.5 Χημική δομή του 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin.

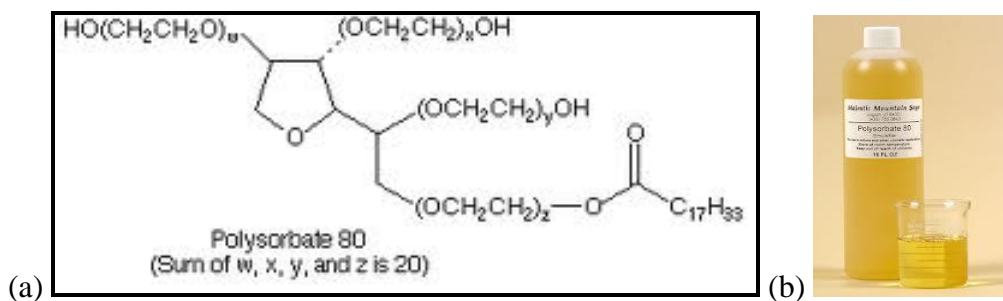
Στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης κυκλοδεξτρίνης συγκαταλέγονται οι μειωμένες αρνητικές επιδράσεις καθώς και η αυξημένη υδατική διαλυτότητα και σταθερότητα. Τα αποτελέσματά της (θετικά αλλά και αρνητικά) είναι άμεση συνέπεια της χρησιμοποιούμενης δόσης και συγκέντρωσης. Μπορεί επίσης να αυξήσει την

αντιμικροβιακή αποτελεσματικότητα των χημικών αντιδραστηρίων αυξάνοντας το ρυθμό απελευθέρωσής των.

2.8.4 Τασιενεργά

2.8.4.1 Tween 80 (Polysorbate 80)

Το Tween 80 αποτελεί την εμπορική ονομασία για το polyoxyethylenesorbitan monooleate ($C_{64}H_{124}O_{26}$) και είναι ένα μη-ιονικό, τασιενεργό διάλυμα, το οποίο παράγεται από τον polyethoxylated sorbitan και το ελαϊκό οξύ και χρησιμοποιείται συνήθως στα φαγητά (http://en.wikipedia.org/wiki/Polysorbate_80). Το Tween 80 είναι ένα πυκνό, υδατοδιαλυτό, κιτρινωπό υγρό (βλ. Σχήμα 2.6). Οι υδρόφιλες ομάδες στην ένωσή του είναι κυρίως πολυαιθέρες, γνωστές και σαν πολυοξυαιθυλενικές ομάδες, οι οποίες είναι πολυμερή των οξειδίων του αιθυλενίου. Στην ονοματολογία που ακολουθείται για τα πολυσορβικά παράγωγα, ο αριθμός στο τέλος εκφράζει τις λιπόφιλες ομάδες, εδώ το ελαϊκό οξύ. Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (CMC) για το Tween 80 θεωρείται, από τη βιβλιογραφία, ως η 0.012 mM.

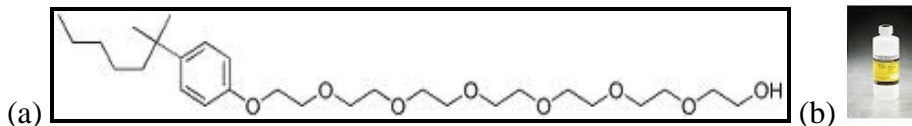


Σχήμα 2.6 (a) Χημική δομή Tween 80 και (b) εμπορικώς διαθέσιμη μορφή διαλύματος.

2.8.4.2 Nonidet P40

Το Nonidet P40 είναι ένα μη-ιονικό, μη-μετουσιωμένο τασιενεργό διάλυμα (βλ. Σχήμα 2.7). Η επίσημη ονομασία του είναι octylphenoxy polyethoxyethanol. Είναι το εμπορικό σήμα της εταιρείας Shell Chemical Co. Πολλές φορές απαντάται με τη συντετμημένη του μορφή NP-40 αλλά δεν πρέπει να συγχέεται με το διαφορετικό

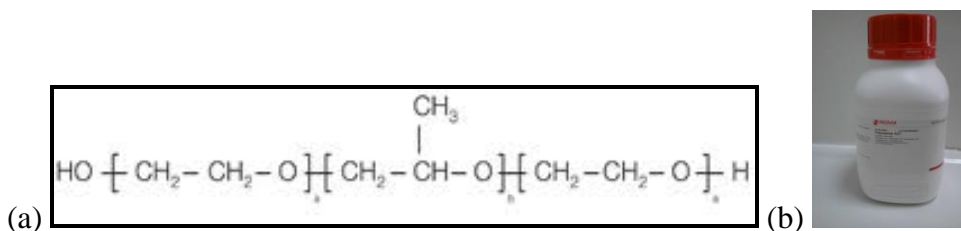
τασιενεργό nonylphenoxypolyethoxyethanol, το οποίο διαθέτει την ίδια συντετμημένη ονομασία (http://en.wikipedia.org/wiki/Nonidet_P-40).



Σχήμα 2.7 (a) Χημική δομή Nonidet P40 και (b) εμπορικώς διαθέσιμη μορφή διαλύματος.

2.8.4.3 Poloxamer 407

Το Poloxamer 407 είναι ένα υδρόφιλο μη-ιονικό τασιενεργό της γενικής τάξης των συμπολυμερών με την ονομασία Poloxamers. Είναι ένα τρίμπλοκο συμπολυμερές το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό υδρόφοβο μπλοκ πολυπροπυλενογλυκόλης (PPG) περιτριγυρισμένο από δύο υδρόφιλα μπλοκ πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) (βλ. [Σχήμα 2.8](#)). Τα δύο PEG μπλοκ έχουν το μήκος περίπου 101 επαναλήψιμων μονάδων τους ενώ το PPG μπλοκ διαθέτει μήκος περίπου ίσο με 56 επαναλήψιμες μονάδες του (http://en.wikipedia.org/wiki/Poloxamer_407).



Σχήμα 2.8 (a) Χημική δομή Poloxamer 407 και (b) εμπορικώς διαθέσιμη μορφή διαλύματος.

2.9 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία διέπεται από πολλές παραμέτρους οι οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους καθορίζοντας έτσι και σε μεγάλο βαθμό τη συνολική απόδοση του συστήματος. Στις κυριότερες από αυτές συγκαταλέγεται το pH, η ιονική ισχύς, τα χαρακτηριστικά του εδάφους / ιζήματος, η χρησιμοποιούμενη βαθμίδα

δυναμικού, καθώς και το ζ δυναμικό. Σημαντικό ρόλο, ιδιαίτερα σε αργιλώδη εδάφη, παίζει το φαινόμενο της ηλεκτροώσμωσης, ενώ σε εδάφη / ιζήματα αμμώδη-αμμοπηλώδη καθοριστικής σημασίας κρίνεται η χρήση κατάλληλων διαλυτοποιητικών μέσων (τασιενεργά) για τη μετακίνηση-απομάκρυνση των PAHs (**Reddy et al., 2010; Mitchell, 1993; Hahladakis et al., 2013b; Hahladakis et al., 2014**).

2.9.1. Επίδραση pH

Σύμφωνα με τη θεωρία των Helmholtz – Smoluchowski (H-S theory) η ταχύτητα της ηλεκτροωσμωτικής ροής είναι ευθέως ανάλογη του ζ δυναμικού (μια συνάρτηση του επιφανειακού μεταλλικού φορτίου που μπορεί να επηρεάζεται από αλλαγές στο pH του διαλύματος). Όσο σημαντική είναι η διατήρηση της ηλεκτροωσμωτικής ροής για τη μετακίνηση των μη-πολικών οργανικών ενώσεων, τόσο εξίσου σημαντική είναι η διατήρηση ενός αρνητικού ζ δυναμικού κατά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία. Καθώς η εξάρτηση της ηλεκτροωσμωτικής ροής είναι αποτέλεσμα πολλών παραμέτρων, παρόλ' αυτά, η ταχύτητά της είναι εν γένει ανομοιόμορφη κατά μήκος του ηλεκτροκινητικού συστήματος, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ζώνης χαμηλής υδραυλικής αγωγιμότητας, στη μέση περίπου του κελιού (αντιδραστήρα).

Ο έλεγχος του pH γίνεται κυρίως με χρήση βάσεων ή ουδέτερων διαλυμάτων στα ανοδικά διαμερίσματα. Παρόλ' αυτά η χρήση των δεύτερων μπορεί ν' αλλάξει την αλληλεπίδραση της διαλυτότητάς τους με τους PAHs και το έδαφος / ίζημα (**Park et al., 2007; Ko et al., 2000; Saichek, 2002**).

2.9.2. Επίδραση ηλεκτρολυτών

Στην ηλεκτροκινητική διεργασία συχνά χρησιμοποιούνται ηλεκτρολύτες για να διευκολύνουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του υγρού των πόρων. Οι συγκεντρώσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται οι ηλεκτρολύτες σχετίζονται με το ηλεκτρικό δυναμικό και την ενεργειακή κατανάλωση, επηρεάζοντας ταυτόχρονα και το ζ δυναμικό, άρα και την ηλεκτροωσμωτική ροή. Εν γένει, η παρουσία ενός ηλεκτρολύτη

ελαττώνει την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (CMC) ενός τασιενεργού εξαιτίας του φαινομένου εκπόλωσης του διαλύματος (**Saichek and Reddy, 2003**).

Κατά τη χρήση διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου (NaCl) σε συγκεντρώσεις από 0.001-0.1 M, οι περισσότερες δοκιμές επέδειξαν διατήρηση χαμηλού δυναμικού υπό σταθερές συνθήκες ρεύματος με διαδοχική μείωση στην ενεργειακή κατανάλωση. Πάρα ταύτα, σύμφωνα με μελέτη του **Lee (2004)** επειδή κατά την αύξηση της ιονικής δύναμης επέρχεται συνήθως και μείωση του ζ δυναμικού στην επιφάνεια του εδάφους / ιζήματος, η ηλεκτροωσμωτική ροή μειώθηκε και η μετακίνηση του phenanthrene δεν ενισχύθηκε σχεδόν καθόλου. Συνεπώς, απαιτείται κατάλληλη συγκέντρωση ηλεκτρολυτών για ταυτόχρονη διατήρηση και της ηλεκτροωσμωτικής ροής αλλά και της διαλυτοποιητικής ικανότητας των τασιενεργών που ενδέχεται να χρησιμοποιηθούν για μετακίνηση-διαλυτοποίηση των PAHs.

2.9.3. Επίδραση ιδιοτήτων εδάφους / ιζήματος

Στα περισσότερα πειράματα ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης «επιλεγμένου» εδάφους το κύριο ορυκτό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο καολινίτης (**Ko et al., 2000; Saichek and Reddy, 2003; Lee, 2004; Yang et al., 2005**). Αυτό έγινε γιατί μια πληθώρα παραμέτρων που σχετίζεται με την ανομοιογένεια ενός πραγματικού υλικού (εδάφους ή ιζήματος) μπορούν να ελαχιστοποιηθούν μιας και ο καολινίτης χαρακτηρίζεται από χαμηλό οργανικό υλικό, ομοιόμορφη ορυκτολογική σύσταση, μη αντιδραστικότητα, και χαμηλή ιοντοεναλλακτική ικανότητα (**Reddy and Saichek, 2003**). Πάρα ταύτα, δεν αντιπροσωπεύει την κατάσταση ενός πραγματικού εδάφους / ιζήματος το οποίο τις περισσότερες φορές είναι ανομοιογενές, έχει πολύπλοκη ορυκτολογία και υψηλό οργανικό περιεχόμενο. Πιο πρόσφατες μελέτες έχουν επεξεργαστεί πραγματικά ρυπασμένα εδάφη / ιζήματα με τοξικά μέταλλα και / ή PAHs σε μια προσπάθεια να εκτιμήσουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου κάτω από πραγματικές καταστάσεις καθώς και στο πεδίο χρησιμοποιώντας πληθώρα τασιενεργών διαλυμάτων, κυκλοδεξτρινών ή συνδιαλυτών, όπως περιγράφηκαν διεξοδικά στο [Κεφάλαιο 2.8](#) (**Maini et al., 2000; Reddy and Saichek, 2003; Reddy and Ala, 2006; Reddy et al.,**

2006; Colacicco et al., 2010; Li et al., 2010; Lima et al., 2011; Hahladakis et al., 2013b; Hahladakis et al., 2014).

2.9.4. Επίδραση δυναμικού (βαθμίδας δυναμικού)

Είναι προφανές ότι η ταχύτητα της ηλεκτροωσμωτικής ροής είναι ευθέως ανάλογη της εφαρμοζόμενης τάσης (δυναμικού). Υψηλότερο εφαρμοζόμενο δυναμικό δημιουργεί μεγαλύτερη ηλεκτροωσμωτική ροή. Εξαιτίας όμως του γεγονότος ότι η μεγάλη διαλυτοποίηση των PAHs μπορεί να περιορίσει την ηλεκτροωσμωτική ροή, σε ορισμένες μελέτες υιοθετήθηκε περιοδική εφαρμογή δυναμικού και παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερη ποσότητα ρύπων μετακινήθηκε απ' ότι σε συνεχή εφαρμογή του (Yeom et al., 1996; Reddy and Saichek, 2004).

2.10. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ

2.10.1 Γεωκινητικά Προγράμματα

Η πρώτη απόπειρα-εφαρμογή που έγινε στο Groningen το 1987 η οποία στόχευσε στην απομάκρυνση Pb και Cu από τύρφη εδάφους στέφθηκε με απόλυτη επιτυχία. Κύρια αιτία ήταν το είδος του εδάφους και το σχετικά χαμηλό pH (περίπου 4) τα οποία διευκόλυναν την κινητικότητα των μετάλλων. Η ενεργειακή κατανάλωση σε αυτήν την εφαρμογή υπολογίστηκε περίπου στις 80 kWh/m³.

Σε ένα άλλο πρόγραμμα το οποίο εφαρμόστηκε στο Delft σ' ένα πεδίο ρυπασμένο από εργοστάσιο γαλβανισμού, η απόπειρα για μείωση των συγκεντρώσεων Zn κάτω από τα επιτρεπτά όρια απέτυχε και ο κύριος λόγος ήταν η ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους. Παρ' όλα αυτά, το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι μειώνοντας το pH σε τιμές πλησίον του 2-3 και αυξάνοντας το χρόνο επεξεργασίας του εδάφους από 8 σε 24

εβδομάδες αλλά και την ενεργειακή κατανάλωση σε 320 kWh/t εδάφους θα μπορούσε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Το παραπάνω εγχείρημα ακολούθησε μια εφαρμογή της μεθόδου σε ρυπασμένο πεδίο από As, στο Loppersum το 1989, το οποίο στέφθηκε με μερική επιτυχία αφού τα $\frac{3}{4}$ του επεξεργασθέντος εδάφους αποκαταστάθηκαν.

2.10.2 ISEE system

Στην Αμερική, η πρώτη έρευνα για εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης στο πεδίο έγινε στην περιοχή Superfund, το 1988 (**US EPA, 1988**). Η τεχνολογία μελετήθηκε με συνδυασμό άντλησης και επεξεργασίας για την αποκατάσταση ενός πεδίου ισχυρά ρυπασμένου με Cr. Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά και απέδειξαν την ικανότητα της τεχνολογίας για εκρόφιση των ιόντων που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια του εδάφους.

Το πρόγραμμα SITE της εταιρείας ISEE που εφαρμόστηκε στο Albuquerque, New Mexico, χρησιμοποιήθηκε για επεξεργασία μη-κορεσμένου εδάφους ρυπασμένου με εξασθενές χρώμιο. Το σύστημα εκτιμήθηκε για μια περίοδο εφαρμογής 6 περίπου μηνών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι περίπου 200 g εξασθενούς Cr απομακρύνθηκαν έπειτα από 700 h λειτουργίας του συστήματος με ένα ρυθμό περί τα 0.29 g/h. Το συνολικό κόστος για το σύστημα του ISEE υπολογίστηκε στα 1800 \$/m³. Το υψηλό αυτό κόστος δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα και οφείλεται σε αδυναμία του συστήματος το οποίο επιδέχεται βελτιώσεις.

2.10.3. NAWS, Τοποθεσία Mugu, California

Μια άλλη εφαρμογή στο πεδίο ήταν αυτή στον αεροναυτικό πολεμικό σταθμό (Naval Air Weapon Station, Mugu) στο σημείο Mugu, στην Καλιφόρνια όπου στόχος ήταν η αποκατάσταση ρυπασμένου εδάφους με Cr και Cd παρουσία υφάλμυρου νερού (**USAEC, 2000**). Ο συνολικός όγκος του επεξεργασθέντος εδάφους ήταν 64 m³. Στο project αυτό χρησιμοποιήθηκαν 3 κάθοδοι στο κέντρο ανόδων με σκοπό τη συγκέντρωση

των ρύπων στο κέντρο, πλησίον και περιμετρικά, των καθόδων. Η απόσταση ηλεκτροδίων ήταν περίπου 4.5 m και τοποθετήθηκαν σε βάθος 3 m, ενώ το εφαρμοζόμενο δυναμικό ήταν 60 V για τις πρώτες 20 μέρες και 45 V για τους υπόλοιπους 6 μήνες. Τέλος, κιτρικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για διατήρηση του pH της καθόδου στο 4. Έπειτα από 6 μήνες το 78% και 70% του εδάφους καθαρίστηκε από Cr και Cd, αντίστοιχα.

2.10.4. Περιοχή Ναυπηγίων στο Pearl Harbor και εγκαταστάσεις συντήρησης στη Honolulu, Hawai.

Το πρόγραμμα αυτό χρηματοδοτήθηκε από την EPA μέσω του προγράμματος SITE από την EDA (**US EPA, 2003**). Το σύστημα από την EDA περιελάμβανε μια κινητή μονάδα που μπορούσε να μεταφερθεί οπουδήποτε και να επεξεργαστεί οποιοδήποτε όγκο εδάφους. Η λειτουργία του συστήματος δεν απαιτούσε ιδιαίτερη φυσική προσπάθεια αλλά απαιτούσε διαρκή παρακολούθηση. Το πρόγραμμα εκτελέστηκε σε δύο στάδια το 2001 και 2002, με διάρκεια 1.5 και 2.5 μήνες, αντίστοιχα. Οι δοκιμές έλαβαν χώρα σε δεξαμενή χωρητικότητας 3 m³, ενώ χρησιμοποιήθηκε EDTA για διαλυτοποίηση του Pb και δημιουργία συμπλόκων του με αυτό (Pb-EDTA). Τρία διαφορετικά τέστς πραγματοποιήθηκαν σε 18 δείγματα με συγκεντρώσεις Pb που ποίκιλλαν από 8000 έως 80000 mg/kg. Το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης Pb που επιτεύχθηκε κυμάνθηκε περί το 59%. Το κόστος που υπολογίστηκε για επεξεργασία 5 t εδάφους ανέρχονταν στα 45 \$/t, ενώ για 25 t εδάφους στα 28 \$/t. Το κόστος περιελάμβανε προσωπικό, εξοπλισμό, προμήθεια χημικών και τεχνική υποστήριξη. Βέβαια, οι ερευνητές που ασχολήθηκαν σημειώνουν ότι το πραγματικό κόστος εξαρτάται σίγουρα από το μέσο (έδαφος, ίζημα, κ.λ.π.), το μέγεθος της ρύπανσης, τους ρύπους, όπως επίσης και την ποσότητα που θα επεξεργαστεί.

2.11 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΔΡΟΥΝ ΑΝΑΣΤΑΛΤΙΚΑ ΣΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ.

Η ηλεκτροκινητική τεχνολογία είναι εφικτή κυρίως σε εδάφη με χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα, κατιοενναλακτική ικανότητα και αλμυρότητα. Διαφορετικά, η μεγάλη ποσότητα ιόντων που είναι παρόντα στο έδαφος ανταγωνίζονται με τους ρύπους στη μετακίνησή τους, απαιτώντας περισσότερη φόρτιση, άρα μεγαλύτερη ένταση ρεύματος, άρα επιπλέον ενεργειακή κατανάλωση για το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης. Η τεχνολογία είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική σε μη-προσβάσιμους χώρους (κάτω από κτίρια ή/και εργοστάσια) προκαλώντας ελάχιστη διατάραξη της επιφάνειας. Πάρα ταύτα, υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που δρουν ανασταλτικά στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου κατά την εφαρμογή της στο πεδίο. Παρακάτω αναλύονται κάποιοι από αυτούς:

α) Η ετερογένεια και η δομή του εδάφους μπορούν να προκαλέσουν διακοπή στη συνέχεια ροής του ρεύματος, ενώ απ' την άλλη η παρουσία αγωγίμων ειδών στο έδαφος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της τεχνολογίας δημιουργώντας άλλα προτιμητέα «μονοπάτια» για τη διέλευση του ρεύματος αφήνοντας το περιβάλλον έδαφος ανεπεξέργαστο.

β) Είναι σχεδόν αδύνατο να προβλεφθεί ο απαιτούμενος χρόνος για πλήρη αποκατάσταση. Τα εργαστηριακά τέστς δίνουν μόνο μια ένδειξη αλλά σε πραγματικές συνθήκες όλα αυτά μπορεί ν' αλλάξουν. Σε εργαστηριακές συνθήκες η ηλεκτροωσμωτική ροή, καθώς και η ηλεκτρομετανάστευση, που αποτελούν δύο από τους βασικούς μηχανισμούς μεταφοράς των ρύπων, εξαρτώνται από το μέγεθος, τη θέση και τη γεωμετρία των ηλεκτροδίων. Τις περισσότερες φορές επίσης, το χρησιμοποιηθέν έδαφος υφίσταται ομογενοποίηση. Στο πεδίο όμως, οι μηχανισμοί αυτοί επηρεάζονται από την ετερογένεια του εδάφους, τη ροή των διαλυμάτων, ακόμα και τις καιρικές συνθήκες. Επιπλέον, οι αδρανείς ζώνες που είναι παρούσες στο πεδίο επηρεάζουν το ρυθμό μετακίνησης των ρύπων.

γ) Το ηλεκτρικό ρεύμα δημιουργεί παραπροϊόντα στα ηλεκτρόδια που μπορεί να επιδράσουν δραματικά στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Παραπροϊόντα μπορεί, επίσης, να σχηματιστούν από ανεπιθύμητες αντιδράσεις μεταλλικών ειδών με φυσικώς δημιουργούμενα ιόντα.

δ) Μεταλλικά είδη μπορεί εύκολα να σχηματιστούν, ιδιαίτερα στο πεδίο, με αποτέλεσμα να παρακωλύσουν την κίνηση των ρύπων αλλά και την εκρόφησή τους από το έδαφος.

ε) Η σωστή επιλογή των ηλεκτροδίων είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας, καθώς πρέπει να είναι ανθεκτικά στις αντίξοες συνθήκες που μπορεί να αναπτυχθούν κατά τις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης, χωρίς ταυτόχρονα να φθείρονται προκαλώντας εισαγωγή διαφόρων ειδών στο έδαφος.

στ) Τέλος, η υγρασία του εδάφους θα πρέπει να βρίσκεται σε τέτοιο βαθμό ώστε να λάβει χώρα, επαρκώς, η ηλεκτρομετανάστευση (GWRTAC, 1997).

2.12 ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΚΑΝΟΤΟΜΙΕΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Ο βασικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας για την ταυτόχρονη αποκατάσταση ρυπασμένων ιζημάτων από τοξικά μέταλλα και PAHs. Πιο συγκεκριμένα οι παράμετροι που εξετάστηκαν καθώς και οι καινοτομίες της παρούσας διατριβής ήταν οι ακόλουθες:

1. Να μελετηθεί η ταυτόχρονη απομάκρυνση-μετακίνηση επιλεγμένων τοξικών μετάλλων (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As) καθώς και των 16 οργανικών ρύπων προτεραιότητας (PAHs), όπως αυτοί έχουν οριστεί από την US EPA, από φυσικά ρυπασμένα ιζήματα, με χρήση κλειστού κυλινδρικού συστήματος. Κατά την πειραματική διαδικασία εξετάστηκε η χρήση τριών διαφορετικών κελιών ώστε να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση παραγόντων όπως: α) το μήκος του κελιού, β) η απόσταση των ηλεκτροδίων, γ) ο όγκος του προς επεξεργασία ιζήματος, δ) η χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και ε) ο χρόνος εφαρμογής της διαδικασίας.
2. Να εκτελεστούν πειράματα σε ανεπεξέργαστο φυσικά ρυπασμένο ίζημα κοκκομετρίας $< 2\text{mm}$ και όχι σε υποκατάστατο επιλεγμένο δείγμα (εμβολιασμένο με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ρύπων ή κάνοντας χρήση αργιλικού κλάσματος, κ.λ.π.).

3. Να εξεταστεί η αποδοτικότητα στην απομάκρυνση, κυρίως των PAHs, δύο μη-ιονικών τασιενεργών, καινοτόμων για τη διεθνή βιβλιογραφία και για την τεχνολογία ηλεκτροαποκατάστασης, γνωστά με τις εμπορικές ονομασίες Nonidet P40 και Poloxamer 407 και να γίνει σύγκρισή τους με το πιο γνωστό και ευρέως χρησιμοποιούμενο τασιενεργό Tween 80 καθώς και με ένα από τα αποδοτικότερα κυκλοδεξτρίνια, γνωστό με την ονομασία HP-β-CD. Τα πειράματα που διεξήχθησαν έδειξαν σαφώς καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης των PAHs, αλλά και εν μέρει ορισμένων τοξικών μετάλλων, όταν χρησιμοποιήθηκαν τα νέα τασιενεργά διαλύματα.
4. Να εξεταστεί η χρήση ενός ηλεκτρολυτικού κελιού «ημιπilotικής-εργαστηριακής» κλίμακας, διαστάσεων και χωρητικότητας μεγαλύτερης από τα συνήθη χρησιμοποιούμενα εργαστηριακά κελιά στη βιβλιογραφία, ώστε να εκτιμηθεί σε μεγαλύτερη κλίμακα η ταυτόχρονη μετακίνηση οργανικών και ανόργανων ρύπων.
5. Να εξεταστεί και να εκτιμηθεί η διαδοχική εφαρμογή δύο ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (ενός χηλικού αντιδραστηρίου ακολουθούμενο από ένα τασιενεργό) κατά τη διάρκεια του πειράματος και στο ίδιο ηλεκτρολυτικό διαμέρισμα (άνοδος) προκειμένου να ενισχυθεί ακόμα περισσότερο η απομάκρυνση τοξικών μετάλλων. Η ενέργεια αυτή συνιστά μια επίσης νέα προσέγγιση σύμφωνα με τα ήδη υπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα.
6. Να εκτιμηθεί η χρήση και η συνεισφορά του οξικού οξέος σαν καθολύτη στη μετακίνηση-απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

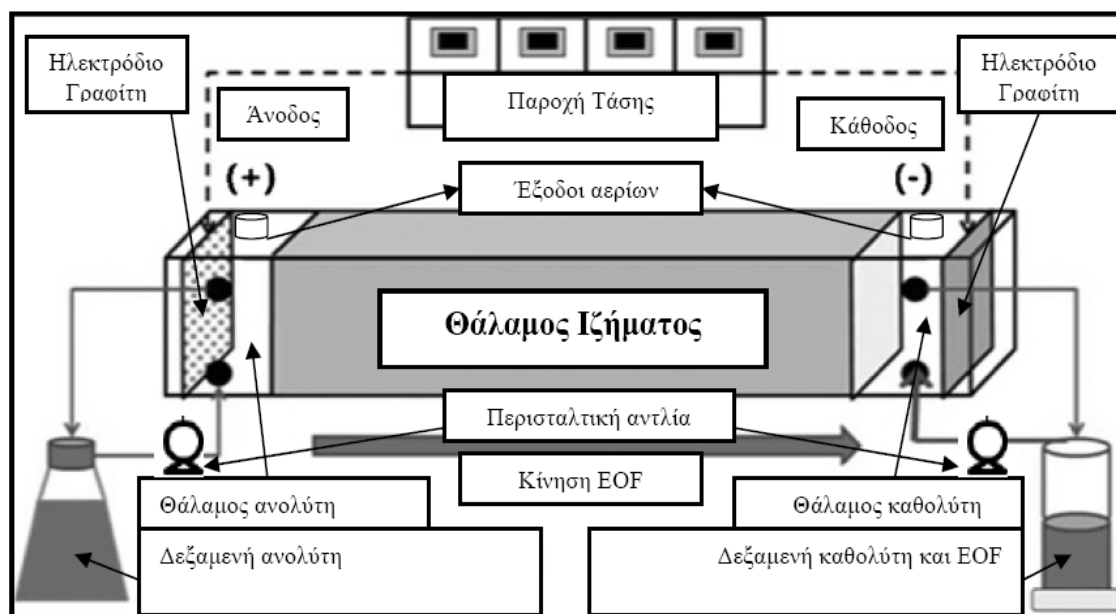
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα ολοκληρωμένο πρόγραμμα πειραμάτων σχεδιάστηκε για την αποτίμηση της ταυτόχρονης ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από φυσικά ρυπασμένα ιζήματα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε διάταξη κλειστού κυλινδρικού συστήματος, ώστε να επιτευχθεί συνδυασμός φαινομένων ηλεκτρομετανάστευσης και ηλεκτροώσμωσης. Επίσης, εφαρμόστηκαν διαφορετικοί τύποι και συνδυασμοί ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για την επίτευξη καλύτερων ποσοστών απομάκρυνσης όλων των ρύπων, καθώς και τρεις τύποι διαφορετικών ηλεκτρολυτικών κελιών, ποικίλων διαστάσεων και χωρητικοτήτων, ώστε να μελετηθεί η επίδραση μήκους, όγκου του προς επεξεργασία εδάφους και τύπου ηλεκτροδίων.

3.2. ΚΛΕΙΣΤΟ ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Η πειραματική διάταξη κλειστού κυλινδρικού συστήματος (Σχήμα 3.1) αποτελείται από ένα κύλινδρο κατασκευασμένο από Plexiglas, δυο θαλάμους ηλεκτροδίων, δυο δεξαμενές για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και έναν ανορθωτή τάσης. Το δείγμα του ρυπασμένου ιζήματος τοποθετήθηκε σε τρεις διαφορετικούς τύπους κυλίνδρων μηκών 10, 20 cm και 30 cm και διαμέτρων 5, 5, 10 cm αντίστοιχα (βλ. Φωτογραφία 3.1). Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δίσκοι γραφίτη διαμέτρων 5, 5 και 10 cm και πάχους 0.5, 0.5 και 0.7 mm αντίστοιχα (βλ. Φωτογραφία 3.2). Η επιλογή του υλικού έγινε ώστε να αποφευχθεί η εμφάνιση προϊόντων διάβρωσης από τα ηλεκτρόδια. Οι δίσκοι γραφίτη ήταν διάτρητοι ώστε να είναι εφικτή η ανταλλαγή διαλύματος και ιόντων, μεταξύ του εδάφους και των θαλάμων των ηλεκτροδίων. Οι θάλαμοι των ηλεκτροδίων καθώς και ο θάλαμος του ιζήματος ήταν εφοδιασμένοι με σπειρώματα για εύκολη ανανέωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων ημερησίως και αντικατάσταση των συρμάτων χαλκού στην άνοδο λόγω διάβρωσης. Φίλτρα χαρτιού (Whatman) τοποθετήθηκαν μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ρυπασμένου ιζήματος για να αποφευχθεί, όσο το δυνατό, η απώλεια μάζας ιζήματος προς τους θαλάμους ηλεκτροδίων. Οι δεξαμενές διαλυμάτων ανόδου / καθόδου χρησιμοποιούνταν ως ηλεκτρολυτική πηγή για την ηλεκτρόλυση. Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ανακυκλοφορούσαν με χρήση περισταλτικής αντλίας (Watson-Marlow, 205s) από τις δεξαμενές στους θαλάμους ηλεκτροδίων με τη χρήση

πολύ λεπτών σωληναρίων (Tygon) και σε ρυθμό περίπου 5 mL/min. Οι αγωγοί χρησίμευαν τόσο για την έξοδο των αερίων (το υδρογόνο και οξυγόνο που παράγονται στα ηλεκτρόδια από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης στην κάθοδο και στην άνοδο, αντίστοιχα), όσο και για την ανακυκλοφορία του διαλύματος. Ο μετασχηματιστής τάσης χρησιμοποιείτο για παροχή συνεχούς τάσης στα ηλεκτρόδια και ένα φορητό πολύμετρο κατέγραφε την ένταση που διαπερνούσε το δείγμα του εδάφους κατά τη διάρκεια του πειράματος. Στη [Φωτογραφία 3.3](#) απεικονίζεται ένα από τα κυλινδρικά κελιά (το μεγαλύτερο σε μήκος και χωρητικότητα όγκου από τα τρία) με τους θαλάμους ηλεκτροδίων, οι δεξαμενές με τον ανορθωτή τάσης και το πολύμετρο καθώς και η περισταλτική αντλία.



Σχήμα 3.1 Πειραματική διάταξη κλειστού κυλινδρικού συστήματος.



(α)



(β)



(γ)

Φωτογραφία 3.1 Τα τρία ηλεκτρολυτικά κελιά: (α) το μικρότερο ($\varnothing = 5 \text{ cm}$, $L = 10 \text{ cm}$), (β) το μεσαίο ($\varnothing = 5 \text{ cm}$, $L = 20 \text{ cm}$) και (γ) το μεγαλύτερο ($\varnothing = 10 \text{ cm}$, $L = 30 \text{ cm}$) .



(α)



(β)

Φωτογραφία 3.2 Τα ηλεκτρόδια γραφίτη: (α) το μικρότερο ($\varnothing = 5 \text{ cm}$, πάχος = 0.5 cm), (β) το μεγάλο ($\varnothing = 10 \text{ cm}$, πάχος = 0.7 cm).

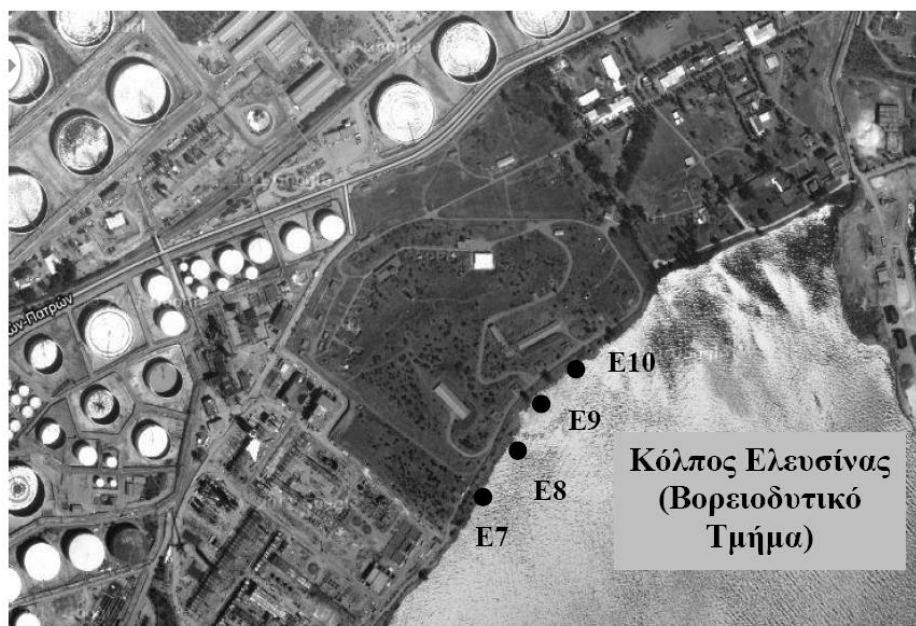


Φωτογραφία 3.3 Απεικόνιση κλειστού κυλινδρικού συστήματος ηλεκτροκινητικής.

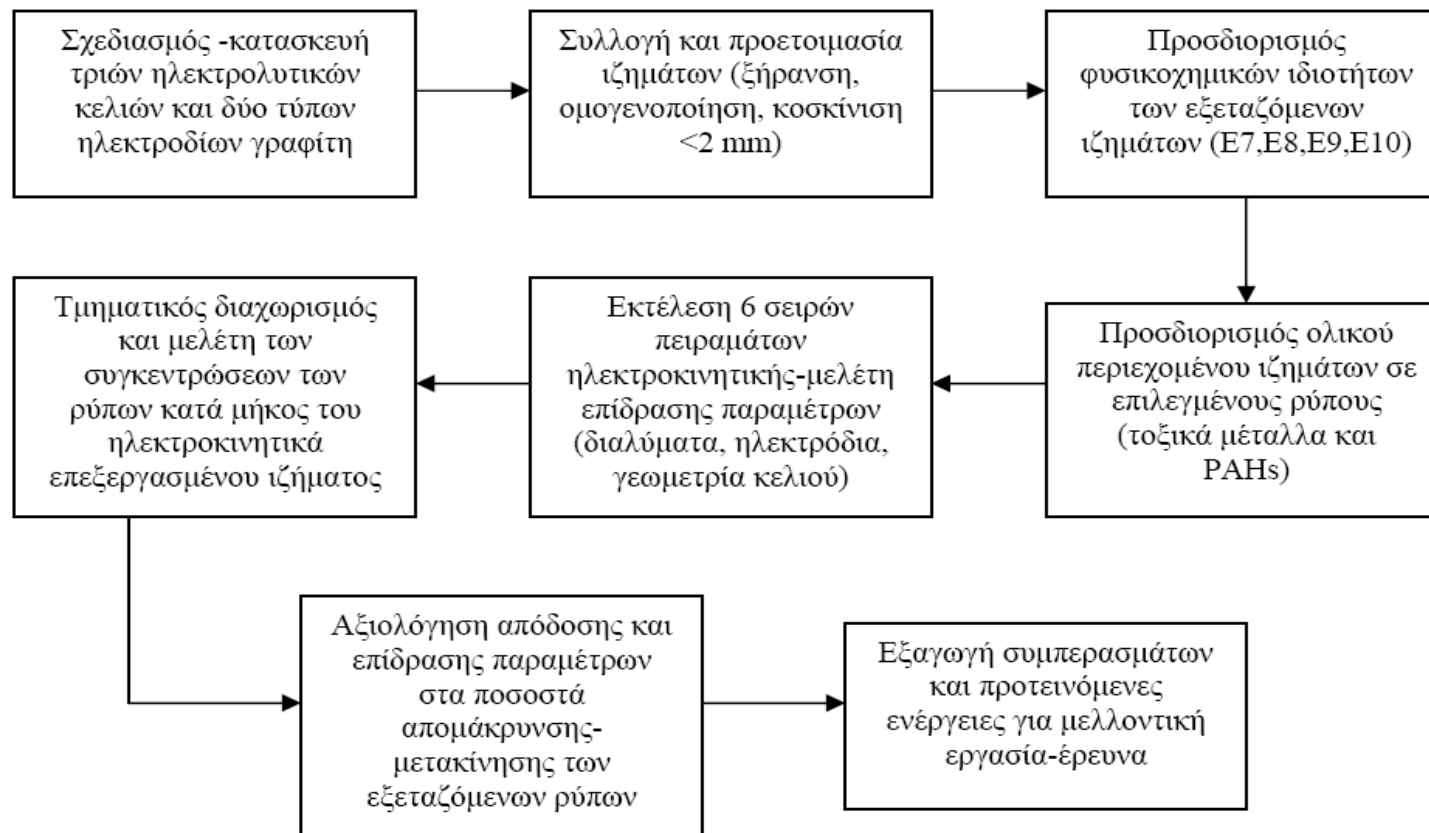
3.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

3.3.1. Περιγραφή ιζημάτων

Τεσσάρων ειδών φυσικά ρυπασμένα ιζήματα με κωδικές ονομασίες E7, E8, E9 και E10, τα οποία σχηματίστηκαν έπειτα από προσεκτική ομογενοποίηση, χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση όλων των σειρών των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής. Στο [Σχήμα 3.2](#) απεικονίζεται ένα σχηματικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή. Πιο συγκεκριμένα, τα ιζήματα συλλέχθηκαν από μια ακτή (πηγάδι) συγκέντρωσης απορροών θαλασσινού νερού και εδάφους της βορειοδυτικής πλευράς του κόλπου της Ελευσίνας ([Φωτογραφία 3.4](#)) και η μεταφορά τους στα εργαστήρια του Πολυτεχνείου Κρήτης έγινε μέσα σε ειδικά ψυγεία. Η προεπεξεργασία των ιζημάτων περιελάμβανε –εκτός της ομογενοποίησης– κοσκίνιση ($< 2 \text{ mm}$), ορυκτολογική ανάλυση, προσδιορισμό μιας σειράς φυσικών και χημικών παραμέτρων καθώς και ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs). Από τα τοξικά μέταλλα που μετρήθηκαν επιλέχθηκαν να εξεταστούν έξι (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, και As) με κύριο κριτήριο την ολική τους συγκέντρωση. Από τα PAHs μελετήθηκαν όλες οι 16 ενώσεις προτεραιότητας όπως ορίζονται από την US EPA και αναφέρθηκαν στο [Θεωρητικό Μέρος](#) της παρούσης διατριβής. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ιζημάτων περιγράφονται αναλυτικά στους [Πίνακες 3.1, 3.2, 3.3 και 3.4](#).



Φωτογραφία 3.4 Περιοχή δειγματοληψίας ιζημάτων



Σχήμα 3.2 Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες, ορυκτολογική σύσταση και ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα και PAHs ιζήματος E7.

Φυσικοχημικές ιδιότητες ιζήματος E7		Τιμή
Υγρασία (%)		18.9
pH		7.78
Δυναμικό οξειδοαναγωγής (mV)		67
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)		6.98
Οργανικό περιεχόμενο (%)		5.12
Ειδικό βάρος		2.18
Κατιοεναλλακτική ικανότητα (meq/100gr)		1.49
Κύρια Ορυκτά		Ποσοστά (%)
Χαλαζίας		30
Ασβεστίτης		52
Δολομίτης		6
Μαρμαρυγίας		3
Χλωρίτης		2
Πλαγιόκλαστα		5
Αιματίτης		1
Καολινίτης		1
Κοκκομετρική ανάλυση		Ποσοστά (%)
Άμμος		82
ΐλύς		8
Άργιλος		0
USCS κατάταξη		Άμμος (S)
Αρχικό ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα		Συγκέντρωση (mg/kg dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Cr		42.59
Ni		25.53
Cu		47.48
Zn		96.67
As		5.59
Pb		87.15
Αρχικό ολικό περιεχόμενο σε PAHs		Συγκέντρωση (ng/g dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Naphthalene		70
Acenaphthylene		<50
Acenaphthene		<50
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(ghi)perylene		410
Indeno(1,2,3-cd)pyrene		380
Sum PAHs		8000

Πίνακας 3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες, ορυκτολογική σύσταση και ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα και PAHs ιζήματος E8.

Φυσικοχημικές ιδιότητες ιζήματος E8		Τιμή
Υγρασία (%)		21.5
pH		7.85
Δυναμικό οξειδοαναγωγής (mV)		71
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)		8.75
Οργανικό περιεχόμενο (%)		5.12
Ειδικό βάρος		1.98
Κατιοεναλλακτική ικανότητα (meq/100gr)		1.32
Κύρια Ορυκτά		Ποσοστά (%)
Χαλαζίας		28
Ασβεστίτης		51
Δολομίτης		5
Μαρμαρυγίας		5
Χλωρίτης		3
Πλαγιόκλαστα		5
Αιματίτης		2
Καολινίτης		1
Κοκκομετρική ανάλυση		Ποσοστά (%)
Άμμος		81
ΐλυσ		9
Άργιλος		0
USCS κατάταξη		Άμμος (S)
Αρχικό ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα		Συγκέντρωση (mg/kg dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Cr		27.57
Ni		25.64
Cu		49.63
Zn		167.14
As		7.78
Pb		97.99
Αρχικό ολικό περιεχόμενο σε PAHs		Συγκέντρωση (ng/g dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Naphthalene		80
Acenaphthylene		<50
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(ghi)perylene		330
Indeno(1,2,3-cd)pyrene		290
Sum PAHs		10000

Πίνακας 3.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες, ορυκτολογική σύσταση και ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα και PAHs ιζήματος E9.

Φυσικοχημικές ιδιότητες ιζήματος E9		Τιμή
Υγρασία (%)		19.5
pH		7.45
Δυναμικό οξειδοαναγωγής (mV)		78
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)		9.14
Οργανικό περιεχόμενο (%)		4.18
Ειδικό βάρος		1.76
Κατιοεναλλακτική ικανότητα (meq/100gr)		1.83
Κύρια Ορυκτά		Ποσοστά (%)
Χαλαζίας		29
Ασβεστίτης		49
Δολομίτης		6
Μαρμαρυγίας		6
Χλωρίτης		4
Πλαγιόκλαστα		4
Αιματίτης		1
Καολινίτης		1
Κοκκομετρική ανάλυση		Ποσοστά (%)
Άμμος		80
ΐλύς		10
Άργιλος		0
USCS κατάταξη		Άμμος (S)
Αρχικό ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα		Συγκέντρωση (mg/kg dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Cr		22.36
Ni		21.09
Cu		33.18
Zn		62.78
As		7.68
Pb		69.71
Αρχικό ολικό περιεχόμενο σε PAHs		Συγκέντρωση (ng/g dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Naphthalene		90
Acenaphthylene		<50
Acenaphthene		140
Fluorene		<50
Phenanthrene		1100
Anthracene		<50
Fluoranthene		790
Pyrene		1100
Benzo(a)anthracene		430
Chrysene		490
Benzo(b)fluoranthene		580
Benzo(k)fluoranthene		170
Benzo(a)pyrene		330
Dibenzo(a,h)anthracene		70
Benzo(ghi)perylene		250
Indeno(1,2,3-cd)pyrene		210
Sum PAHs		5800

Πίνακας 3.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες, ορυκτολογική σύσταση και ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα και PAHs ιζήματος E10.

Φυσικοχημικές ιδιότητες ιζήματος E10		Τιμή
Υγρασία (%)		24.5
pH		8.05
Δυναμικό οξειδοαναγωγής (mV)		85
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)		13.88
Οργανικό περιεχόμενο (%)		5.86
Ειδικό βάρος		2.01
Κατιοεναλλακτική ικανότητα (meq/100gr)		1.76
Κύρια Ορυκτά		Ποσοστά (%)
Χαλαζίας		30
Ασβεστίτης		48
Δολομίτης		6
Μαρμαρυγίας		5
Χλωρίτης		4
Πλαγιόκλαστα		4
Αιματίτης		2
Καολινίτης		1
Κοκκομετρική ανάλυση		Ποσοστά (%)
Άμμος		81
ΐλυσ		9
Άργιλος		0
USCS κατάταξη		Άμμος (S)
Αρχικό ολικό περιεχόμενο σε τοξικά μέταλλα		Συγκέντρωση (mg/kg dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Cr		31.79
Ni		18.17
Cu		59.11
Zn		218.27
As		4.29
Pb		80.42
Αρχικό ολικό περιεχόμενο σε PAHs		Συγκέντρωση (ng/g dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Naphthalene		70
Acenaphthylene		<50
Acenaphthene		<50
Fluorene		80
Phenanthrene		660
Anthracene		<50
Fluoranthene		1100
Pyrene		1150
Benzo(a)anthracene		790
Chrysene		540
Benzo(b)fluoranthene		770
Benzo(k)fluoranthene		240
Benzo(a)pyrene		460
Dibenzo(a,h)anthracene		90
Benzo(ghi)perylene		330
Indeno(1,2,3-cd)pyrene		360
Sum PAHs		6700

3.3.2. Πειράματα ηλεκτροκινητικής

Έξι σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν συνολικά κατά την περάτωση της παρούσας διατριβής.

Πιο συγκεκριμένα, κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων (4 στον αριθμό) χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικό κελί μήκους 10 cm και διαμέτρου 5 cm όπου εξετάστηκαν: α) η ομαλή λειτουργία του συστήματος για την ταυτόχρονη απομάκρυνση μετάλλων και PAHs β) η χρήση γνωστών από τη βιβλιογραφία ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (χηλικών αντιδραστηρίων και τασιενεργών) και γ) η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν σε συνάρτηση με ευρήματα από άλλους ερευνητές. Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε εδώ ήταν το E7.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων (5 στον αριθμό) εξετάστηκε η χρήση και η συγκριτική απόδοση δύο νέων, για τη διεθνή βιβλιογραφία και την ηλεκτροκινητική, μη-ιονικών τασιενεργών (γνωστά με τις εμπορικές ονομασίες Nonidet P40 και Poloxamer 407) σε σχέση με το ήδη χρησιμοποιηθέν Tween 80 και τη γνωστή κυκλοδεξτρίνη HP-β-CD, για τη συμβολή τους στην απομάκρυνση των PAHs. Το κελί που χρησιμοποιήθηκε και εδώ αλλά και στην επόμενη σειρά πειραμάτων ήταν ίδιο με της προηγούμενης σειράς. Ένεκα των παραπλήσιων φυσικοχημικών ιδιοτήτων (pH, δυναμικό οξειδοαναγωγής, ηλεκτρική αγωγιμότητα, κ.α.) που επέδειξαν τα ιζήματα E7 και E8 (σχεδόν αυτούσια ιζήματα) χρησιμοποιήθηκαν εδώ αμφότερα.

Κατά την τρίτη σειρά πειραμάτων (5 στον αριθμό) μελετήθηκε η διαδοχική εναλλαγή-εφαρμογή των προαναφερθέντων τασιενεργών και κυκλοδεξτρινίων σε συνδυασμό με ένα χηλικό αντιδραστήριο (κιτρικό οξύ) σαν ανοδικά διαλύματα, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη εκρόφηση των τοξικών μετάλλων από το ίζημα και κατ' επέκταση να προαχθεί η απομάκρυνσή τους. Αρχικά, την πρώτη μέρα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας σαν ανοδικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα χρησιμοποιούνταν το κιτρικό οξύ ενώ κατά τη δεύτερη μέρα εισάγονταν το εκάστοτε τασιενεργό ή την κυκλοδεξτρίνη. Το ίζημα E8 χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της σειράς αυτής.

Κατά την τέταρτη σειρά πειραμάτων (4 στον αριθμό) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό κελί μήκους 20 cm και διαμέτρου 5 cm. Σκοπός εδώ ήταν η μελέτη επίδρασης του μήκους (απόσταση ηλεκτροδίων) και του όγκου του επεξεργασθέντος ιζήματος στην απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων με χρήση των ίδιων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε προηγούμενες σειρές και σε ίδιες συγκεντρώσεις. Το ίζημα E9 χρησιμοποιήθηκε σε αυτή αλλά και στην επόμενη σειρά πειραμάτων.

Στην πέμπτη σειρά πειραμάτων (4 στον αριθμό) εξετάστηκε η χρήση ενός οργανικού οξέος (οξικού οξέος) σαν καθοδικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, προκειμένου να μελετηθεί η συμβολή του στην εκπόλωση της καθόδου από τα υδροξυλιοανιόντα και στη διαλυτοποίηση μεταλλικών κατακρημνισμάτων και αλάτων. Το ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε εδώ ήταν ίδιο με αυτό της τέταρτης σειράς πειραμάτων.

Τέλος, κατά την έκτη σειρά πειραμάτων (4 στον αριθμό) μελετήθηκε η χρήση ενός κελιού «ημιπilotικής» κλίμακας, για τα βιβλιογραφικά δεδομένα, μήκους 30 cm και διαμέτρου 10 cm, δεκαπλάσιας σχεδόν χωρητικότητας από τα προηγούμενα δύο. Εξετάστηκε, συνεπώς, για ακόμα μια φορά η επίδραση του μήκους σε συνδυασμό με την αύξηση της ποσότητας του προς επεξεργασία ιζήματος ενώ δόθηκε ταυτόχρονα η ευκαιρία χρήσης ηλεκτροδίων γραφίτη διαστάσεων διαμέτρου 10 cm και πάχους 7 mm (καινοτόμα για τη διεθνή βιβλιογραφία). Εδώ έγινε χρήση του ιζήματος E10.

Ο Πίνακας 3.5 περιλαμβάνει συνοπτικά τις συνθήκες και τις μεταβλητές-παραμέτρους κάτω από τις οποίες έλαβαν χώρα όλα τα πειράματα ηλεκτροκινητικής που διεξήχθησαν.

3.4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.4.1. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων

Για τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης των επιλεχθέντων τοξικών μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS) με τη χρήση ICP-MS 7500cx και Autosampler ASX-500 της εταιρείας Agilent Technologies.

Περίληπτικά αναφέρεται ότι τα δείγματα εδάφους αρχικά υφίστανται ξήρανση στους 105 °C και στη συνέχεια ακολουθείται η πρότυπη μέθοδος US EPA 3051A όξινης χώνευσης των δειγμάτων υποβοηθούμενη από φούρνο μικροκυμάτων. Η διαδικασία της χώνευσης επιτρέπει τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων των επιλεχθέντων προς ανάλυση μετάλλων αρσενικού (As), μολύβδου (Pb), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni), χρωμίου (Cr) και ψευδαργύρου (Zn). Για το σκοπό αυτό, περίπου 100 mg αντιπροσωπευτικού δείγματος τοποθετούνται μέσα σε ειδικά δοχεία (fluorocarbon, PFA) στα οποία προστίθενται 10 mL πυκνού νιτρικού οξέος (HNO₃). Τα δοχεία στη συνέχεια τοποθετούνται σε φούρνο Multiwave 3000 (Anton Paar) και υφίστανται χώνευση στους 180 °C, ενώ η πίεση ανέρχεται στα 20 bar. Μετά την ψύξη των δειγμάτων και την έξοδό τους από το φούρνο, τα δείγματα διηθούνται με φίλτρα

Πίνακας 3.5 Πρόγραμμα πειραμάτων ηλεκτροκινητικής.

Σειρά πειραμάτων	Κωδικός πειράματος	Απόσταση-διάμετρος ηλεκτροδίων (cm)	Τάση ρεύματος (V)	Βαθμίδα τάσης (V/cm)	Εξεταζόμενα μέταλλα και οργανικοί ρύποι	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα ανόδου (ανολύτης)	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθόδου (καθολύτης)	Χρόνος εφαρμογής (d)
1 ^η	1E7EK(R)	10-5	20-10*	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	De-ionized water	De-ionized water	6
	2E7EK(R)	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	De-ionized water	8
	3E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Tween 80	De-ionized water	6
	4E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	0.1M EDTA in 1M NaOH	8
2 ^η	1E7EK(R)	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	De-ionized water	De-ionized water	6
	3E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Tween 80	De-ionized water	6
	5E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	1mM HPCD in 1M NaOH	De-ionized water	9
	6E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Nonidet P40	De-ionized water	6
	7E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	3% Poloxamer 407	De-ionized water	6
3 ^η	1E7EK(R)	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	De-ionized water	De-ionized water	6
	8E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M Citric acid** – 1mM HPCD in 1M NaOH	De-ionized water	6
	9E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M Citric acid** – 3% Poloxamer 407	De-ionized water	6
	10E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M Citric acid** – 5% Nonidet P40	De-ionized water	6
	11E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M Citric acid** – 3% Tween 80	De-ionized water	6

Πίνακας 3.5 (συνέχεια)

Σειρά πειραμάτων	Κωδικός πειράματος	Απόσταση-διάμετρος ηλεκτροδίων (cm)	Τάση ρεύματος (V)	Βαθμίδα τάσης (V/cm)	Εξεταζόμενα μέταλλα και οργανικοί ρύποι	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα ανόδου (ανολύτης)	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθόδου (καθολύτης)	Χρόνος εφαρμογής (d)
4 ^η	1E9EK	20-5	40-20*	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	De-ionized water	De-ionized water	12
	2E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	De-ionized water	12
	3E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	3% Poloxamer 407	De-ionized water	14
	4E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Nonidet P40	De-ionized water	14
5 ^η	5E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	De-ionized water	Acetic acid 0.1M	11
	6E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	Acetic acid 0.1M	10
	7E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	3% Poloxamer 407	Acetic acid 0.1M	12
	8E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Nonidet P40	Acetic acid 0.1M	12
6 ^η	1E10EK	30-10	20-15*	0.7-0.5	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	De-ionized water	Acetic acid 0.1M	20
	2E10EK	30-10	20-15	0.7-0.5	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Nonidet P40	Acetic acid 0.1M	20
	3E10EK	30-10	20-15	0.7-0.5	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	Acetic acid 0.1M	21
	4E10EK	30-10	20-15	0.7-0.5	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	3% Poloxamer 407	Acetic acid 0.1M	18

* Η αρχική τάση των 20 V ή 40 V διατηρήθηκε για λίγες ώρες και στη συνέχεια ελαττώθηκε στα 10 V ή 15 V ή 20 V, αντίστοιχα, λόγω κορύφωσης του ρεύματος ή/και φαινομένων αφρού από τα τασιενεργά διαλύματα ή/και ταυτόχρονης πτώσης της τάσης.

** Η εφαρμογή του κιτρικού οξέος (citric acid) έγινε την πρώτη ημέρα διεξαγωγής του πειράματος (για προώθηση της μετακίνησης των τοξικών μετάλλων) και αντικαταστάθηκε στη συνέχεια από το εκάστοτε διάλυμα ανόδου, το οποίο παρέμεινε μέχρι το τέλος του κάθε πειράματος.

μεμβράνης 0.45 μm και το διήθημα μεταφέρεται σε φιαλίδια falcon, όπου αραιώνεται μέχρι τα 50 mL με απιονισμένο νερό. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των τοξικών μετάλλων στα ιζήματα έγινε, όπως προαναφέρθηκε, με τη μέθοδο ICP-MS, σύμφωνα με τις μεθόδους της US EPA. Η τιμή των συγκεντρώσεων των τοξικών μετάλλων προέκυψε από το μέσο όρο τριών επαναλήψεων.

3.4.2. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs)

Ο προσδιορισμός των PAHs στην παρούσα εργασία έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο DIN ISO 11465 για το ξηρό ίζημα και την 18287 EPA για τα SUM PAHs με τη χρήση ενός χρωματογράφου μάζας (GC-MS). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ποσότητα ξηρού ιζήματος ίση με 10 g (8 h στους 35 °C), η οποία προηγουμένως έχει κονιορτοποιηθεί σε μέγεθος κόκκων κάτω των 2 mm, εκχυλίζεται με 30 mL ακετόνης / εξανίου σε ένα λουτρό υπερήχων για 1 h. Αν κριθεί απαραίτητο, διεξάγεται περαιτέρω καθαρισμός με ακετονιτρίλιο. Τέλος, ένα δευτερεύον διάλυμα PAHs, το οποίο βρίσκεται εσωτερικά του GC-MS, εξυπηρετεί ως πρότυπο διάλυμα.

3.4.3. Προσδιορισμός pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Ο προσδιορισμός του pH και του redox πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φορητού pH-meter τύπου Crison pH 25. Πριν από κάθε ανάλυση πραγματοποιούνταν βαθμονόμηση του συγκεκριμένου οργάνου. Ο υπολογισμός του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο D4972 της ASTM, κατά την οποία 10 g ξηρού δείγματος εδάφους αναμιγνύονται με 10 mL νερού και αναδεύονται για περίπου μισή ώρα. Μετά την καθίζηση του δείγματος, το pH και το redox μετράται στο υπερκείμενο υγρό.

3.4.4. Προσδιορισμός υγρασίας, οργανικού περιεχομένου και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)

Οι μετρήσεις της υγρασίας και του οργανικού περιεχομένου πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο D2974 της ASTM. Για τον υπολογισμό της υγρασίας το δείγμα υπέστη ξήρανση στους 105 °C για μία μέρα. Η περιεχόμενη υγρασία ορίζεται ως το ποσοστό του υγρού που εξατμίζεται προς τη μάζα του ξηρού δείγματος. Στη συνέχεια, το ξηρό δείγμα τοποθετήθηκε σε κλίβανο στους 550 °C για τον υπολογισμό του οργανικού περιεχομένου. Ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής

αγωγιμότητας έγινε, επίσης, σύμφωνα με τη μέθοδο D2974 της ASTM με τη βοήθεια ενός αγωγιμόμετρου τύπου conductivity meter CM 35 της εταιρείας Crison.

3.4.5. Προσδιορισμός ειδικού βάρους

Το ειδικό βάρος του εδάφους (ξηρού ιζήματος) είναι ο λόγος του βάρους ορισμένου όγκου κόκκων προς το βάρος ίσου όγκου απιονισμένου νερού θερμοκρασίας 20 °C. Η μέτρηση του ειδικού βάρους πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο D854-92 της ASTM, με τη χρήση ληκύθου. Η δοκιμή εκτελείται σε δύο δοκίμια από το ίδιο δείγμα και τα αποτελέσματα εκφράζονται με ακρίβεια 0.01.

3.4.6. Προσδιορισμός κατιοεναλλακτικής ικανότητας (CEC)

Ως ανταλλάξιμα κατιόντα χαρακτηρίζονται όλα εκείνα που δύνανται να ανταλλάσσονται μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης ενός συστήματος. Ο προσδιορισμός της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων ή κατιοεναλλακτικής ικανότητας έγινε σύμφωνα με την μέθοδο EPA 9081 με κορεσμό του εδαφικού δείγματος με διάλυμα οξικού αμμωνίου 1 N, που στοχεύει στην αντικατάσταση των κατιόντων του εδάφους από ιόντα αμμωνίου.

3.4.7. Κοκκομετρική ανάλυση (προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων)

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D422-63 της ASTM. Όταν πάνω από το 5 % του βάρους των κόκκων του δείγματος διέρχεται από κόσκινο διαμέτρου οπής πλέγματος 0.075 mm (200 mesh), τότε αυτό το κλάσμα του δείγματος εξετάζεται με τη μέθοδο της καθίζησης (υδρόμετρο). Για το διαχωρισμό με κόσκινα, το αρχικό δείγμα υπέστη προεπεξεργασία που περιελάμβανε αφενός διαχωρισμό στους φυσικούς του κόκκους, απομάκρυνση ξύλων και ριζών και διάλυση τυχόν συσσωματωμάτων σε γουδί, χωρίς να σπάσουν τα διάφορα ορυκτά, και αφετέρου ξήρανση του δείγματος για την απομάκρυνση της υγρασίας. Κατά τη δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά πρότυπα κόσκινα με τετραγωνικές οπές. Τα κόσκινα τοποθετούνται το ένα επί του άλλου με μειούμενη τη διάμετρο των οπών του πλέγματος προς τα κάτω.

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων με τη μέθοδο της καθίζησης, το δείγμα τοποθετήθηκε σε αντικροκιδωτικό διάλυμα (Calgon) μέσα σε αναμίκτη και αναταράχθηκε για ένα περίπου λεπτό ώστε να διαλυθούν πιθανά συσσωματώματα μεταξύ των κόκκων της αργίλου. Για τη μέτρηση του βάρους των κόκκων που

βρίσκονται σε αιώρηση συναρτήσει του χρόνου, χρησιμοποιήθηκε υδρόμετρο Eizelkamp. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της καθίζησης έγινε με το νόμο του Stokes. Από τη λογαριθμική καμπύλη προκύπτουν τα ποσοστά άμμου, ιλύος και αργίλου, και σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο ASTM D2487 προκύπτει ο χαρακτηρισμός του δείγματος εδάφους.

3.4.8. Ορυκτολογική ανάλυση ιζημάτων

Με τον όρο ορυκτολογική ανάλυση, εννοείται ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του εδάφους. Στην παρούσα εργασία, η ποιοτική και ποσοστιαία αυτή ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτινών X (X-Ray Diffraction). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτινών X τύπου D-500 της εταιρείας Siemens. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτινών X, που προσπίπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

3.4.9. Προσδιορισμός έντασης ρεύματος και ενεργειακής κατανάλωσης

Η εφαρμογή του σταθερού δυναμικού κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής και η καταγραφή της έντασης του ρεύματος έγινε με τη χρήση μιας πηγής τάσης-πολύμετρου τύπου Statron (0-300 V, 0-1.2 A). Η ενεργειακή κατανάλωση ανά μονάδα όγκου ($E_u(t)$) κάθε πειράματος υπολογίστηκε από την καμπύλη ρεύματος-χρόνου και σύμφωνα με τη [Εξίσωση 3.1](#).

$$E_u(t) = \frac{1}{u_s} \int_0^t VI(t) dt \quad (3.1)$$

όπου V: η εφαρμοζόμενη τάση, I(t): η ένταση του ρεύματος, και u_s : ο όγκος του ιζήματος.

3.4.10. Πειραματική μεθοδολογία

Κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων, το εφαρμοζόμενο δυναμικό διατηρούνταν σταθερό, ενώ η ένταση του ρεύματος μεταβαλλόταν με το χρόνο και οι μεταβολές καταγράφονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες καθώς και τα διάφορα ηλεκτρολυτικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις σειρές των πειραμάτων που διεξήχθησαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον [Πίνακα 3.5](#).

Οι θάλαμοι ηλεκτροδίων ανόδου-καθόδου του εκάστοτε κυλινδρικού κελιού που χρησιμοποιούνταν διατηρήθηκαν στο ίδιο υψομετρικό επίπεδο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία υψομετρικής διαφοράς κατά μήκος του κελιού. Με αυτή την τεχνική, το ρευστό των πόρων που μεταφέρθηκε ήταν αποτέλεσμα της ηλεκτροωσμωτικής ροής, και μόνο. Η αναλογία ιζήματος : υγρού που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα, προκειμένου το ίζημα να καταστεί κορεσμένο, ήταν (κατόπιν εξέτασης) 3 : 1. Στα κυλινδρικά κελιά μήκους 10, 20, 30 cm τοποθετήθηκαν περίπου 330 g, 570 g και 4100 g κορεσμένου εδάφους, αντιστοίχως. Το έδαφος τοποθετήθηκε στον κύλινδρο σε μικρές ποσότητες, έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν κενά αέρος εντός της μάζας του εδάφους, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να δράσουν ως μονωτές στη διέλευση του ρεύματος και των ηλεκτρονίων. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ελήφθησαν μετρήσεις της έντασης του ρεύματος που διαπερνούσε το κελί, όπως επίσης και της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Μετά το πέρας των πειραμάτων, το ηλεκτροκινητικά επεξεργασμένο ίζημα χωρίστηκε σε μικρότερα τμήματα (5 τον αριθμό). Σε κάθε τμήμα μετρήθηκε το pH, το redox και η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC). Τα δείγματα ιζήματος αναδεύτηκαν με το χέρι για μερικά λεπτά ώστε να επιτευχθεί ομογενοποίηση. Τέλος, λήφθηκαν δείγματα για μετρήσεις συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων και PAHs. Μετρήσεις κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης ελήφθησαν σαν το μισό του ορίου. η ικανότητα απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων και των PAHs υπολογίστηκε από την [Εξίσωση 3.2](#):

$$\text{Removal efficiency (Ικανότητα Απομάκρυνσης)} = \frac{C_o - C_i}{C_o} * 100\% \quad (3.2)$$

όπου C_o : είναι η αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε ρύπου (είτε τοξικού μετάλλου σε mg/kg είτε PAH σε ng/g) και C_i : η συγκέντρωση του εξεταζόμενου ρύπου σε καθένα από τα πέντε τμήματα που χωρίστηκε το ίζημα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

4.1.1. Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων ελέγχθηκε η ομαλή λειτουργία του συστήματος και η απόδοσή του σε συνθήκες (ηλεκτρολυτικά διαλύματα, απόσταση ηλεκτροδίων, είδος ηλεκτροδίων, κ.α.) παραπλήσιες με ήδη γνωστές από τη βιβλιογραφία. Το κυλινδρικό ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε ήταν μήκους 10 cm και διαμέτρου 5 cm, τα ηλεκτρόδια γραφίτη διαμέτρου 5 cm και πάχους 0.5 cm, ενώ εξετάστηκαν διαλύματα όπως το απιονισμένο νερό, το EDTA και το Tween 80. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν χωρίς έλεγχο του pH στις δεξαμενές διαλυμάτων ανόδου και καθόδου. Ο Πίνακας 4.1 συνοψίζει τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος για την πρώτη σειρά πειραμάτων. Επισημαίνεται ότι επειδή τα δύο πρώτα πειράματα (1E7EK και 2E7EK) εκτελέστηκαν εις διπλούν για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων και η καλή λειτουργία του ηλεκτροκινητικού συστήματος (η οποία και προέκυψε καλώς) σε ορισμένα διαγράμματα αναπαρίστανται σαν 1E7EKR και 2E7EKR. Στην ουσία πρόκειται για τα ίδια πειράματα.

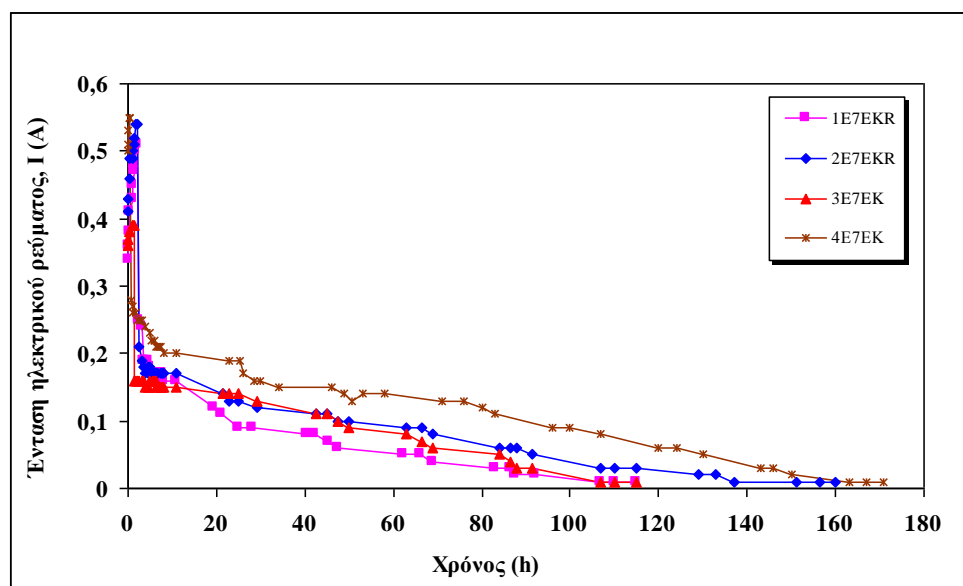
Πίνακας 4.1 Πειραματικές συνθήκες πρώτης σειράς πειραμάτων.

Σειρά	Κωδικός πειράματος	Απόσταση-διάμετρος ηλεκτροδίων (cm)	Τάση ρεύματος (V)	Βαθμίδα τάσης (V/cm)	Εξεταζόμενοι ρύποι	Ανολύτης	Καθολύτης	Χρόνος εφαρμογής (d)
1 ^η	1E7EK(R)	10-5	20-10*	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	DI water	DI water	6
	2E7EK(R)	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	DI water	8
	3E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Tween 80	DI water	6
	4E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	0.1M EDTA in 1M NaOH	8

* Η αρχική τάση των 20 V διατηρήθηκε για λίγες ώρες και στη συνέχεια ελαττώθηκε στα 10 V λόγω κορύφωσης του ρεύματος ή/και φαινομένων αφρισμού από τα τασιενεργά διαλύματα ή/και ταυτόχρονης πτώσης της τάσης.

Τα Σχήματα 4.1 και 4.2 απεικονίζουν τη μεταβολή της έντασης του ρεύματος και της αθροιστικής ηλεκτροώσμωσης (όγκος) για την πρώτη σειρά πειραμάτων συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής του κάθε πειράματος.

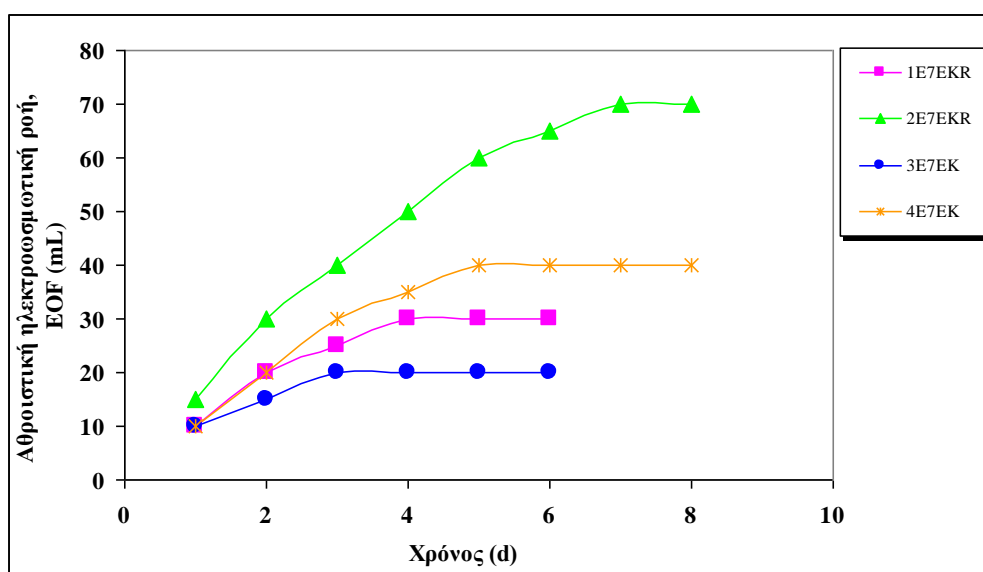
Είναι προφανές, από το Σχήμα 4.1, η πτωτική τάση της έντασης του ρεύματος σε όλα τα πειράματα με την πάροδο του χρόνου. Ένας πιθανός λόγος για το φαινόμενο αυτό μπορεί να είναι η ελάττωση ευκίνητων ιόντων, τα οποία αρχικά γεννώνται και βρίσκονται σε περίσσεια στην άνοδο και τα οποία στη συνέχεια μετακινούνται μέσω των μηχανισμών ηλεκτρομετανάστευσης και ηλεκτροώσμωσης (Acar and Alshawabkeh, 1993). Η ελάττωση επίσης των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων θα μπορούσε να επιφέρει πτώση στην ένταση του ρεύματος (Colacicco et al., 2010). Μια άλλη πιθανή εξήγηση για την τάση αυτή θα μπορούσε να είναι η καθίζηση / κατακρήμνιση μη-αγώγιμων σωματιδίων ιζήματος (Acar et al., 1995; Acar and Alshawabkeh, 1993; Colacicco et al., 2010). Στο μη- ενισχυμένο πείραμα (1E7EK), όπου μόνο απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε άνοδο και κάθοδο, η ένταση του ρεύματος ξεκίνησε από μια αρχική τιμή 340 mA κορυφώθηκε στα 510 mA και στη συνέχεια αφού η τάση ελαττώθηκε στα 10 V έπεσε σταδιακά (μετά το πέρας 6 ημερών) σε τιμές περί τα 10 mA (ακρίβεια του οργάνου).



Σχήμα 4.1 Διακύμανση έντασης ρεύματος για την πρώτη σειρά πειραμάτων.

Στα πειράματα 2E7EK και 4E7EK ο ρυθμός πτώσης της έντασης ελαττώθηκε, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην προσθήκη NaOH 1M το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης για το EDTA. Η ύπαρξη-γέννηση OH^- από τη διάσταση του NaOH εξουδετέρωσε τα H^+ και τα Na^+ ηλεκτρομετανάστευσαν προς την κάθοδο διατηρώντας έτσι την ένταση του ρεύματος περισσότερο χρονικό διάστημα (Li et al., 2010). Σε αυτά τα πειράματα παρατηρήθηκαν επίσης υψηλότερες εναρκτήριες και τελικές τιμές έντασης (410-540 mA και 500-550 mA, αντίστοιχα για τα 2E7EK και 4E7EK). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το ενισχυμένο πείραμα με το ευρέως χρησιμοποιούμενο τασιενεργό Tween 80 παρουσίασε τη μικρότερη τιμή κορύφωσης της έντασης (390 mA). Σε αυτό πιθανώς να συνετέλεσε το υψηλό ιξώδες του και η δημιουργία αφρών, καθώς και η πρόωμη –σε σχέση με τα άλλα διαλύματα- ελάττωση της επιβαλλόμενης τάσης, λόγω φαινομένων αφρισμού.

Όσον αφορά την παραγωγή αθροιστικής ηλεκτροώσμωσης (EOF), αυτή κρατήθηκε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα (30-70 mL) γεγονός που οφείλεται κυρίως στην κατάταξη και κοκκομετρία του χρησιμοποιούμενου ιζήματος (άμμος και μόλις κάτω των 2 mm), όπως άλλωστε παρουσιάστηκε και στον Πίνακα 3.1. Αυτοί οι παράγοντες είναι συνήθως ανασταλτικοί στη δημιουργία EOF, μιας και συνήθως στην ηλεκτροκινητική επεξεργασία προτιμώνται ιζήματα με ποσοστά τουλάχιστον 30% στο κλάσμα κάτω των 45 μm (Colacicco et al., 2010; Li et al., 2010). Πάρα ταύτα, το ίζημα επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως είχε διατηρώντας τα πραγματικά χαρακτηριστικά του (δεν παρασκευάστηκε υποκατάστατο δείγμα), προσδίδοντας έτσι ακόμα μια καινοτομία στην παρούσα διατριβή.



Σχήμα 4.2 Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την πρώτη σειρά πειραμάτων.

Όπως προκύπτει από το [Σχήμα 4.2](#), τα μεγαλύτερα ποσά EOF επέδειξαν τα πειράματα 2E7EK και 4E7EK (70 και 40 mL, αντίστοιχα), κυρίως ένεκα της παρουσίας NaOH το οποίο διατήρησε το pH σε υψηλά επίπεδα οδηγώντας έτσι σε ακόμα υψηλότερες τιμές ζ δυναμικού και άρα σε υψηλότερους ρυθμούς EOF, συγκριτικά με τα άλλα πειράματα. Ακολούθησε το μη-ενισχυμένο πείραμα (1E7EK, 30 mL) γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή διηλεκτρική σταθερά του απιονισμένου νερού η οποία, σύμφωνα με τη θεωρία των Helmholtz–Smoluchowski, θεωρείται βοηθητικός παράγοντας στην παραγωγή ηλεκτροοσμωτικής ροής (**Shapiro and Probstein, 1993**). Τέλος, το ανοδικά ενισχυμένο με τασιενεργό πείραμα 3E7EK παρουσίασε το χαμηλότερο ποσό EOF, γεγονός που οφείλεται κυρίως στο υψηλό ιξώδες του τασιενεργού. Όπως προκύπτει από το [Σχήμα 4.2](#), η παραγωγή EOF πρακτικά σταμάτησε μετά την 5^η μέρα (με εξαίρεση το 2E7EK πείραμα) όταν δηλ. η ένταση του ρεύματος είχε πέσει σε τιμές κάτω των 50 mA. Η παρατήρηση αυτή (σχέση πτώσης έντασης με ταυτόχρονη πτώση EOF) δεν είναι τυχαία και έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (**Hamed and Bhadra, 1997**).

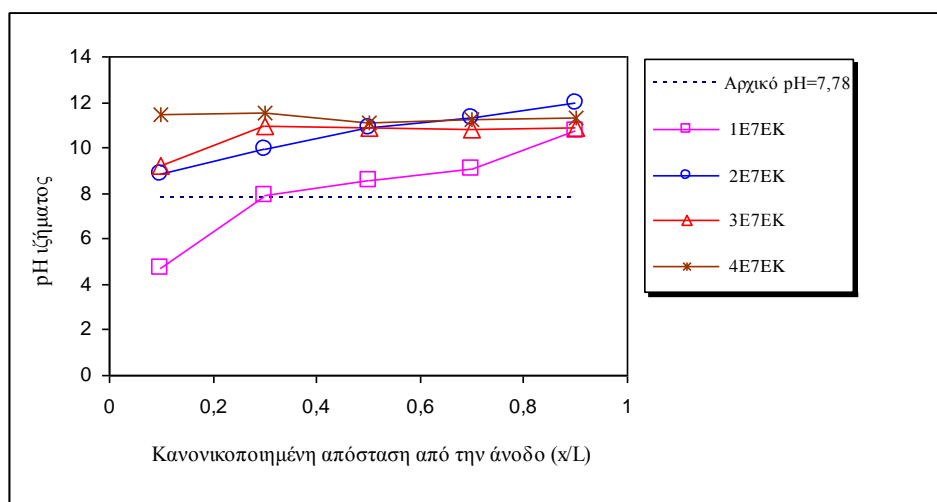
4.1.2. Ενεργειακή κατανάλωση

Όσον αφορά την ενεργειακή κατανάλωση, το πείραμα 4E7EK αποδείχτηκε μακράν το πιο ενεργοβόρο απαιτώντας, μετά από 8 μέρες διεξαγωγής, περί τις 953.49 kWh/m³, ποσό που υπολογίστηκε από το [Σχήμα 4.1](#) και σύμφωνα με την [Εξίσωση 3.1](#), όπως αναφέρθηκε στο [Πειραματικό μέρος](#) της παρούσης διατριβής. Σε αυτό συνετέλεσε σίγουρα η προσθήκη EDTA και στα δύο διαμερίσματα (ανόδου και καθόδου) διατηρώντας έτσι το ρεύμα σε υψηλές τιμές, μειώνοντας το ρυθμό πτώσης του, με άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης. Αμέσως μετά ακολούθησε το 2E7EKR (684.52 kWh/m³) με το πείραμα 3E7EK (536.56 kWh/m³) όπου έγινε χρήση του τασιενεργού να έπεται και τέλος το μη-ενισχυμένο 1E7EK (473.72 kWh/m³) να καταγράφει τη μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα όπου έγινε χρήση του EDTA διήρκησαν 2 μέρες περισσότερο από τα άλλα. Παρ' όλα αυτά, κατά την 6^η μέρα διεξαγωγής όλων των πειραμάτων η σειρά ενεργειακής κατανάλωσης που καταγράφηκε ήταν η ίδια.

4.1.3. Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ιζήμα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία

4.1.3.1 pH ιζήματος

Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα χωρίς έλεγχο του pH ενώ τα διαλύματα ανόδου και καθόδου ανανεώνονταν ημερησίως (πέραν της ανακυκλοφορίας τους) ώστε να αποφευχθούν οι υψηλά οξειδωτικές συνθήκες που εμποδίζουν την EOF και ταυτόχρονα να παραχθεί ικανοποιητική ποσότητα ιόντων που θα διατηρήσει το φαινόμενο της ηλεκτρομετανάστευσης. Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η κατανομή του pH στο ιζήμα μετά το πέρας των ηλεκτροκινητικών πειραμάτων της πρώτης σειράς.



Σχήμα 4.3 Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πρώτης σειράς.

Όσον αφορά το μη-ενισχυμένο 1E7EK, οι τιμές στο τμήμα κοντά στην άνοδο γρήγορα έπεσαν σχεδόν στο 5 ενώ στο τμήμα πλησίον της καθόδου έφτασαν κοντά στο 11. Η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική σε πειράματα όπου γίνεται χρήση μόνο απιονισμένου νερού σαν ηλεκτρολυτικό διάλυμα και είναι αποτέλεσμα υψηλής και χαμηλής, αντίστοιχα, δραστηριότητας πρωτονίων στα εν λόγω διαμερίσματα. Επιπλέον, η παραγωγή H^+ στην άνοδο και OH^- στην κάθοδο εξ' αιτίας των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης κάτω από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, σε συνδυασμό με την προσανατολισμένη κίνησή τους προς την κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα, συντελούν ακόμα περισσότερο σε αυτήν την τάση. Η διαφορά (εύρος)

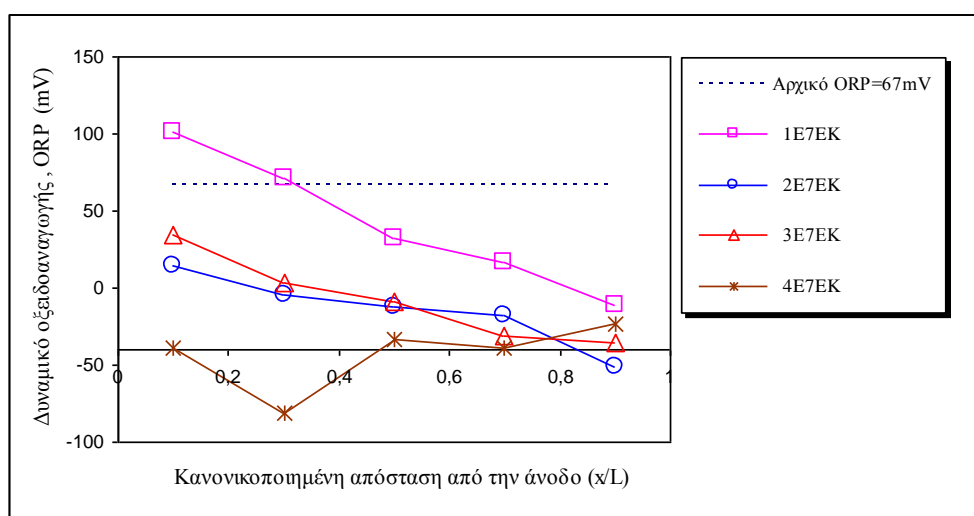
των τιμών του pH μεταξύ των τμημάτων πλησίον ανόδου και καθόδου θα μπορούσε να ήταν ακόμα πιο μεγάλη αν τα διαλύματα δεν ανανεώνονταν ημερησίως.

Στα πειράματα 2E7EK και 4E7EK η προσθήκη του NaOH (διαλύτης του EDTA και άρα παρουσία OH^- από τη διάστασή του) διατήρησε το pH σε υψηλότερα επίπεδα (περίπου 9 και 11 αντίστοιχα) διατηρώντας ταυτόχρονα και υψηλότερους ρυθμούς EOF όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 4.2.

Τέλος, κατά τη διεξαγωγή του πειράματος όπου έγινε χρήση του τασιενεργού (Tween 80) το pH διατηρήθηκε εξίσου σε υψηλά επίπεδα καθ' όλο το μήκος του ιζήματος και κυμάνθηκε από 9 έως 11.

4.1.3.2 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος

Η κατανομή του δυναμικού οξειδοαναγωγής στο ιζήμα μετά το πέρας όλων των πειραμάτων της πρώτης φάσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4 Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πρώτης σειράς.

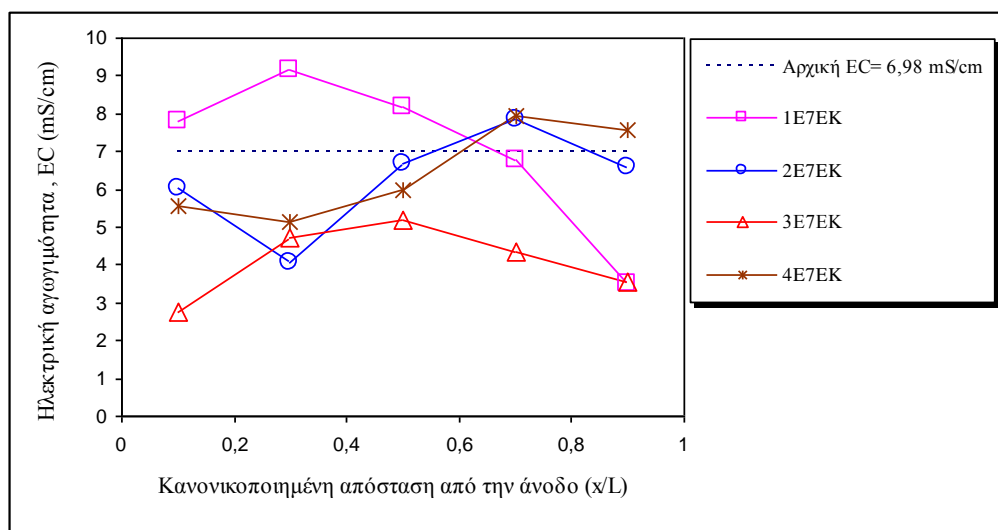
Κατά το πείραμα 1E7EK οι τιμές ακολούθησαν μια πτωτική τάση, στα τμήματα ιζήματος από την άνοδο προς την κάθοδο, με τιμές από +101 mV έως -11 mV. Αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη οξειδωτικών συνθηκών στην άνοδο και αναγωγικών συνθηκών στην κάθοδο οι οποίες συνδέονται άμεσα με την παραγωγή οξυγόνου και υδρογόνου στους αντίστοιχους θαλάμους κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του ιζήματος.

Από την άλλη, όταν χρησιμοποιήθηκε το EDTA σαν ανοδικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα (ανολύτης) οι τιμές του ORP στην άνοδο μειώθηκαν δραματικά (+15 mV) ενώ ακόμα μεγαλύτερη ήταν η πτώση όταν εισήχθηκε και στα δύο διαμερίσματα ξεκινώντας από αρνητικές τιμές (-39 mV). Αυτό δείχνει την επικράτηση αναγωγικών συνθηκών οι οποίες από τη μια ευνοούν την EOF, αλλά από την άλλη μπορεί να δράσουν ανασταλτικά στη μετακίνηση ορισμένων τοξικών μετάλλων, ζητήματα στα οποία θα γίνει εκτενέστερη αναφορά στην [Παράγραφο 4.1.4](#).

Το πείραμα με το τασιενεργό διατήρησε την τάση του μη-ενισχυμένου πειράματος (όσον αφορά το OPR) κινούμενο όμως σε μικρότερο εύρος τιμών (+34 mV έως -36 mV).

4.1.3.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος

Το προφίλ της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για όλα τα πειράματα της πρώτης σειράς παρουσιάζεται στο [Σχήμα 4.5](#)



Σχήμα 4.5 Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πρώτης σειράς.

Εν γένει, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) είναι ευθέως ανάλογη με τη συνολική ποσότητα των διαλυμένων ιονικών σωματιδίων. Είναι προφανές ότι στο 1E7EK η EC ακολούθησε μια πτωτική τάση επιδεικνύοντας υψηλές τιμές στα τμήματα ιζήματος κοντά στην άνοδο (7.79 mS/cm), οι οποίες σταδιακά μειώθηκαν στα τμήματα πλησίον της καθόδου (3.52 mS/cm). Καθώς τα ιόντα μετακινούνται εξ'

αιτίας μιας σειράς φαινομένων (προσρόφηση, κατακρήμνιση κ.λ.π.) η EC τείνει να μειώνεται ιδιαίτερα στα τμήματα όπου υπάρχει αλλαγή του pH.

Στα ενισχυμένα πειράματα με το EDTA αλλά και με το τασιενεργό Tween 80 σαν ανολύτη, η ηλεκτρική αγωγιμότητα επέδειξε αντίστροφη ροπή, σημειώνοντας ανοδική, κατά κύριο λόγο, τάση από την άνοδο προς την κάθοδο. Οι αρχικές τιμές κυμάνθηκαν από 6.02, 5.54 και 2.78 mS/cm για τα πειράματα 2E7EK, 4E7EK και 3E7EK, αντίστοιχα, έως 7.87, 7.96 και 5.18 mS/cm αντίστοιχα. Η εξήγηση γι' αυτό οφείλεται, κυρίως, στις υψηλές τιμές του pH που σημειώθηκαν καθ' όλο το μήκος του ιζήματος (βλ. [Σχήμα 4.3](#)). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η διάλυση των ιονικών σωματιδίων, που οδηγεί σε αύξηση της EC, μπορεί να οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα Joule. Τα φαινόμενα αυτά γεννώνται εξ' αιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας του ιζήματος στο εσωτερικό του κελιού, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας όπου η βαθμίδα τάσης διατηρήθηκε στα 2 V/cm. Αυτή η παρατήρηση-τάση αύξησης της EC έχει καταγραφεί και από άλλους ερευνητές που επεξεργάστηκαν βιομηχανικά ρυπασμένα εδάφη (Ho et al., 1997).

4.1.4. Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων

4.1.4.1. Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων

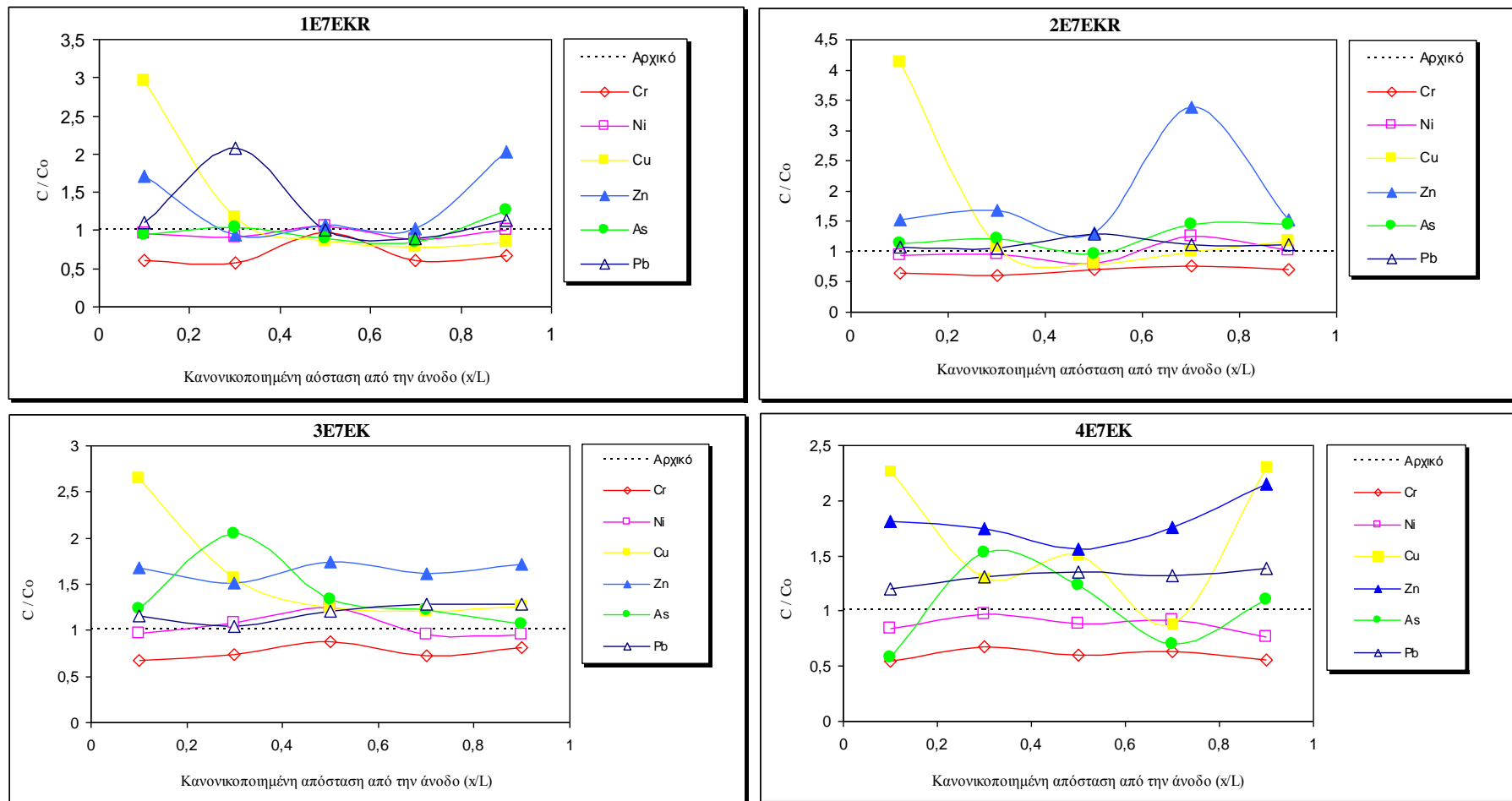
Η κατανομή όπως επίσης και τα μέγιστα ποσοστά μετακίνησης-απομάκρυνσης των επιλεγμένων τοξικών μετάλλων που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή, μετά το πέρας όλων των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής της πρώτης φάσης, παρουσιάζονται στα [Σχήματα 4.6](#) και [4.7](#).

Το μη-ενισχυμένο πείραμα (1E7EK) ήταν το μόνο το οποίο επέδειξε απομάκρυνση σε όλα τα εξεταζόμενα τοξικά μέταλλα (βλ. [Σχήμα 4.7](#)). Εν γένει, επιτεύχθηκε μια μέτριου βαθμού μετακίνηση σε ποσοστά που κυμάνθηκαν από περίπου 5%, όσον αφορά τον ψευδάργυρο (Zn), έως 43%, όσον αφορά το χρώμιο (Cr). Το δεύτερο παρουσίασε μια τάση απομάκρυνσης από όλο το μήκος του ιζήματος και πιθανώς εκπλύθηκε στο διαμέρισμα της ανόδου. Σημαντική ποσότητα Cr ενδεχομένως να προσροφήθηκε στο ηλεκτρόδιο γραφίτη της ανόδου. Ο χαλκός (Cu), ο Zn και ο μόλυβδος (Pb) παρουσίασαν μια τάση συσσώρευσης προς τα τμήματα κοντά στην άνοδο σε κανονικοποιημένες αποστάσεις (normalized distances from anode) 0.1, 0.1 και 0.3 αντίστοιχα ενώ μετακινήθηκαν από τμήματα πλησίον της

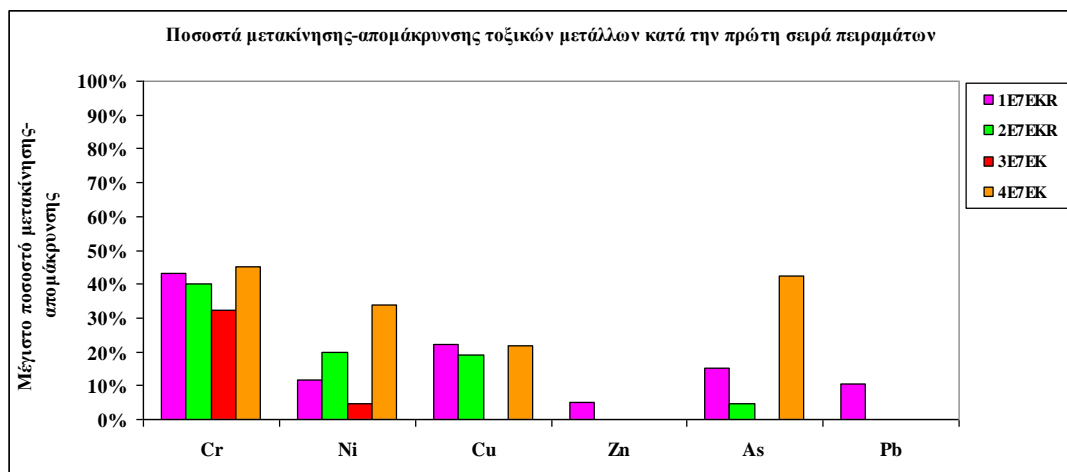
καθόδου (σε κανονικοποιημένη απόσταση 0.7). Η τάση αυτή μπορεί να συνδέεται με τη μετακίνηση διαλυμένων οργανικών συμπλόκων, σχηματιζόμενων κοντά στην κάθοδο, προς την άνοδο. Επιπλέον, η ψευδο-προσρόφηση χαλκού (Cu) στα τμήματα πλησίον της ανόδου, η οποία παρατηρείται σε όλα τα πειράματα της πρώτης σειράς προέρχεται προφανώς από τη διάβρωση των συρμάτων χαλκού τα οποία έρχονται σε άμεση επαφή με το τμήμα ιζήματος κοντά στην άνοδο αλλά και το ανοδικό διάλυμα. Ακόμη, σημαντική ποσότητα Zn η οποία φαίνεται να έχει προσροφηθεί στο τμήμα πλησίον της καθόδου προέρχεται εξ' αιτίας σχηματισμών κατιονικών συμπλόκων, εξ' ου και οι αυξημένες τιμές της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης (normalized concentration) του Zn στο $x/L = 0.9$. Τέλος, το As φάνηκε να μετακινείται από τα τμήματα κοντά στην κάθοδο πιθανώς εξ' αιτίας της οξυανιονικής φύσης των υδατικών συμπλόκων του (**Colacicco et al., 2010**).

Στα πειράματα όπου το EDTA χρησιμοποιήθηκε είτε μόνο σαν ανολύτης (2E7EK) είτε και στα δύο διαμερίσματα (ανόδου και καθόδου, 4E7EK) τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν σχεδόν τα ίδια (για τα Cr, Cu) έως χειρότερα (περίπτωση Zn και Pb). Ιδιαίτερα στην περίπτωση όπου το EDTA χρησιμοποιήθηκε σε αμφότερα τα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου υπήρξε μηδενική απομάκρυνση Zn και Pb, ενώ το Ni και το As ενισχύθηκαν σε ποσοστά (περίπου 33% και 40%, αντίστοιχα). Στην περίπτωση, μάλιστα, του As υπήρξε σαφής μετακίνησή του προς την άνοδο. Η τάση αυτή οφείλεται, κατά πάσα πιθανότητα, σε έμμεση συνέπεια της διατήρησης του ρεύματος σε υψηλά επίπεδα εξ' αιτίας της χρήσης EDTA και στα δύο διαμερίσματα (**Colacicco et al., 2010**). Ο σχηματισμός ανιονικών ειδών που μεταναστεύουν προς την άνοδο μπορεί εξίσου να εξηγήσει την απορρόφηση-μετακίνηση του As εκεί.

Τέλος, στο πείραμα 3E7EK όπου το τασιενεργό Tween 80 χρησιμοποιήθηκε σαν ανολύτης, τα ποσοστά απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων ήταν τα χειρότερα. Η «αύξηση» των συγκεντρώσεων Zn και Pb κατά μήκος του ιζήματος μπορεί να εξηγηθεί-αποδοθεί στις υψηλές τιμές pH σε όλα τα τμήματα (βλ. [Σχήμα 4.3](#)) που προκαλούν στα περισσότερα κατιονικά μέταλλα κατακρήμνιση. Το As για άλλη μια φορά έδειξε την τάση μετακίνησής του προς την άνοδο (βλ. την κορυφή στο $x/L=0.3$ του [Σχήματος 4.6](#)). Μια άλλη αιτία για την αναποτελεσματική ικανότητα απομάκρυνσης των μετάλλων σε αυτό το πείραμα είναι η σημαντική ποσότητα οργανικής ύλης που μπορεί να προσρόφησε τα μέταλλα.



Σχήμα 4.6 Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της πρώτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων.

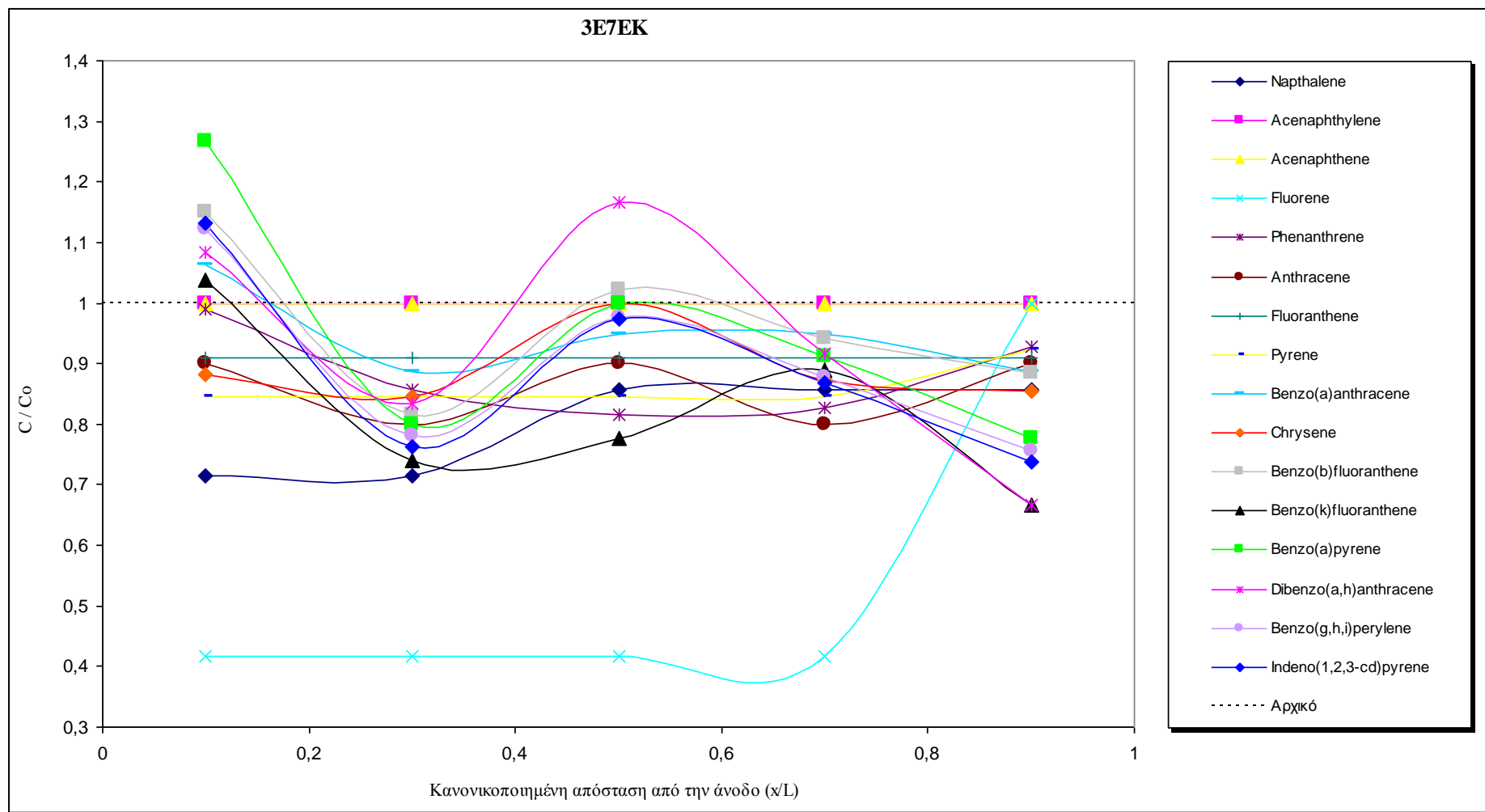


Σχήμα 4.7 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της πρώτης σειράς.

4.1.4.2. Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs

Η μετακίνηση των PAHs κατά την πρώτη σειρά των πειραμάτων μελετήθηκε μόνο κατά τη διεξαγωγή του πειράματος 3E7EK όπου το τασιενεργό Tween 80 χρησιμοποιήθηκε σαν ανολύτης. Η συνολική απομάκρυνση για το σύνολο των PAHs υπολογίστηκε στο 16%, ποσοστό που κρίνεται αρκετά φτωχό. Η μετακίνηση-απομάκρυνση των επιμέρους PAHs απεικονίζεται στο [Σχήμα 4.8](#). Παρόμοια όμως πενιχρά ποσοστά, για το σύνολο των PAHs, έχουν παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές που χρησιμοποίησαν το ίδιο τασιενεργό διάλυμα (**Saichek and Reddy, 2005; Yang and Lee, 2009; Colacicco et al., 2010**). Σαν κύριοι λόγοι για τη χαμηλή ικανότητα απομάκρυνσης των PAHs που επέδειξε το Tween 80 αναφέρονται η προσρόφηση στα σωματίδια του ιζήματος και η ελάττωση πρωτονίων του τασιενεργού (**Saichek and Reddy, 2005; Colacicco et al., 2010**). Οι **A.T. Lima et al. (2011)** κατάφεραν να επιτύχουν ποσοστό απομάκρυνσης για το σύνολο των PAHs της τάξεως του 30% χρησιμοποιώντας 1% Tween 80 σε 0.01 M NaCl. Ακόμα όμως και σε αυτή τη μελέτη παρατηρήθηκαν φτωχότερα του προαναφερθέντος αποτελέσματα. Τα περισσότερα από τα τοξικά PAHs μετακινήθηκαν (εκπλύθηκαν) στα διαμερίσματα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.

Στο παρόν πείραμα (3E7EK) η ικανότητα του τασιενεργού εντοπίστηκε κυρίως στα τμήματα ιζήματος κοντά στην κάθοδο όπου παρατηρήθηκε μετακίνηση σχεδόν όλων των PAHs, αλλά σε χαμηλά ποσοστά που κυμάνθηκαν από 9% - 33% για τις επιμέρους ενώσεις. Επιπλέον, παρατηρήθηκε προσρόφηση της πλειοψηφίας των βαρέων PAHs κοντά στην άνοδο, γεγονός που παρατηρήθηκε, εν γένει, σε όλες τις σειρές πειραμάτων αλλά εξηγείται αναλυτικότερα στην έκτη -τελευταία- σειρά.



Σχήμα 4.8 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 3E7EK και χρήση του τασιενεργού Tween 80.

4.2. ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

4.2.1. Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής

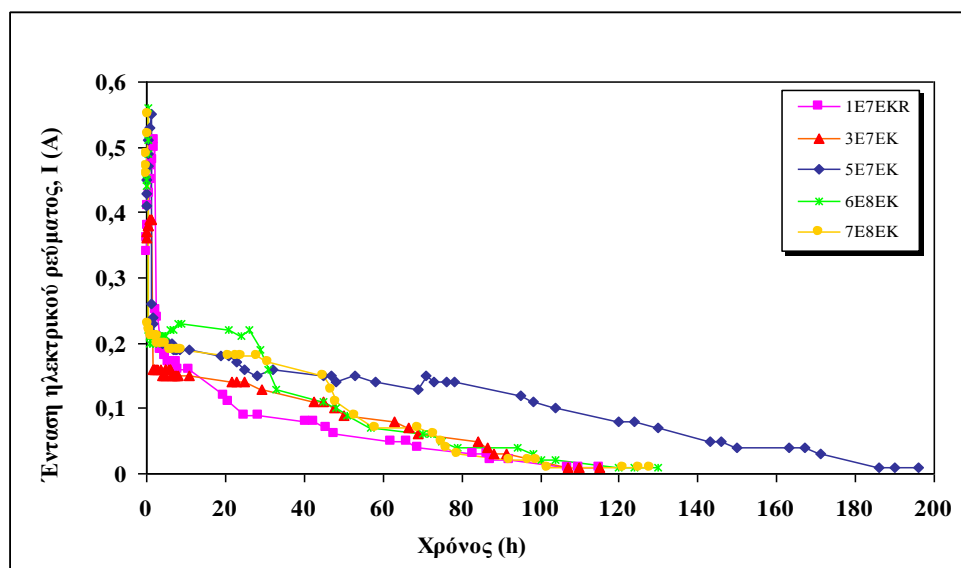
Κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων ηλεκτροκινητικής μελετήθηκε η απόδοση του τασιενεργού Tween 80 στην απομάκρυνση, κατά κύριο λόγο των PAHs και δευτερευόντως των τοξικών μετάλλων, συγκριτικά με δύο νεοεισαχθέντα, για τη διεθνή βιβλιογραφία που αφορά στην ηλεκτροκινητική, μη-ιονικά τασιενεργά (εμπορικά γνωστά ως Nonidet P40 και Poloxamer 407) και με μία από τις πιο δημοφιλείς και αποτελεσματικές κυκλοδεξτρίνες (εμπορικά γνωστή ως HP-β-CD) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σαν ανολύτες. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το πείραμα 1E7EK χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή τη σειρά σαν πρότυπο σύγκρισης της μη-ενισχυμένης με την ενισχυμένη ηλεκτροκινητική επεξεργασία. Το κυλινδρικό ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν το ίδιο με αυτό της πρώτης σειράς πειραμάτων (μήκους 10 cm και διαμέτρου 5 cm) όπως επίσης και τα ηλεκτρόδια γραφίτη (διαμέτρου 5 cm και πάχους 0.5 cm). Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν και εδώ χωρίς έλεγχο του pH στις δεξαμενές διαλυμάτων ανόδου και καθόδου. Ο Πίνακας 4.2 συνοψίζει τις συνθήκες λειτουργίας του κλειστού συστήματος για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 4.2 Πειραματικές συνθήκες δεύτερης σειράς πειραμάτων.

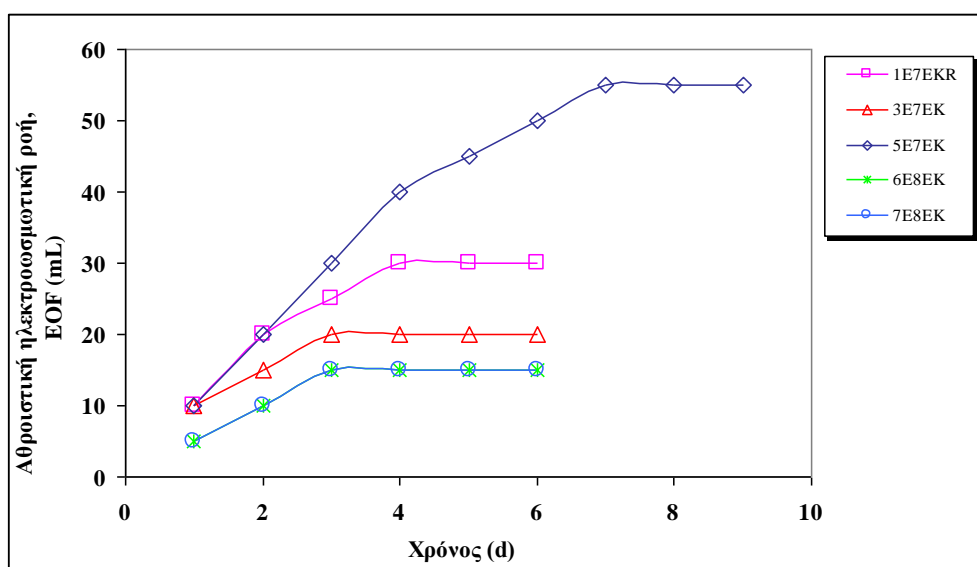
Σειρά	Κωδικός πειράματος	Απόσταση-διάμετρος ηλεκτροδίων (cm)	Τάση ρεύματος (V)	Βαθμίδα τάσης (V/cm)	Εξεταζόμενοι ρύποι	Ανολύτης	Καθολύτης	Χρόνος εφαρμογής (d)
2 ^η	1E7EK	10-5	20-10*	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	DI water	DI water	6
	3E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Tween 80	DI water	6
	5E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	1mM HPCD in 1M NaOH	DI water	9
	6E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Nonidet P40	DI water	6
	7E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	3% Poloxamer 407	DI water	6

* Η αρχική τάση των 20 V διατηρήθηκε για λίγες ώρες και στη συνέχεια ελαττώθηκε στα 10 V λόγω κορύφωσης του ρεύματος ή/και φαινομένων αφρισμού από τα τασιενεργά διαλύματα ή/και ταυτόχρονης πτώσης της τάσης.

Τα Σχήματα 4.9 και 4.10 απεικονίζουν τη μεταβολή της έντασης του ρεύματος και της αθροιστικής ηλεκτροώσμωσης (όγκος) συναρτήσει του χρόνου για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.



Σχήμα 4.9 Διακύμανση έντασης ρεύματος για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.



Σχήμα 4.10 Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Το ηλεκτρικό ρεύμα, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.9, ξεκίνησε από αρχικές τιμές που ποίκιλαν από 340-460 mA και αυξήθηκε γρήγορα φτάνοντας τη μέγιστη τιμή του σε λίγες ώρες η οποία, αναλόγως το πείραμα, κυμάνθηκε από 390 mA (αναφορικά με το 3E7EK) έως και 560 mA (μέγιστη τιμή για τα πειράματα 6E8EK και 7E8EK). Φαινόμενα αφρισμού σε όλα τα ενισχυμένα πειράματα, τα οποία πιθανώς να οφείλονται σε κινητικότητα της οργανικής ύλης ή στο υψηλό ιξώδες των τασιενεργών, κατέστησαν αναγκαία την ελάττωση της παρεχόμενης τάσης στα 10 V (από την αρχική τιμή των 20 V). Η ένταση του ρεύματος, αφού σταθεροποιήθηκε

αρχικά μετά από αυτή την αλλαγή, ξεκίνησε σταδιακά (με το πέρασμα των ημερών) να μειώνεται, έως ότου κατέληξε στην τελική τιμή των 10mA σε όλα τα πειράματα (ακρίβεια του οργάνου). Το μη-ενισχυμένο πείραμα επέδειξε τη χαμηλότερη αρχική τιμή έντασης ενώ τα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκαν τα δύο νέα τασιενεργά (Nonidet P40 και Poloxamer 407) την υψηλότερη. Η πτώση του ρεύματος οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ελάττωση των ευκίνητων ιόντων, που αρχικά βρίσκονται σε πληθώρα στην άνοδο και στη συνέχεια μεταναστεύουν προς την κάθοδο μέσω των φαινομένων της ηλεκτρομετανάστευσης και της ηλεκτροώσμωσης. Ένας ακόμη λόγος γι' αυτήν την πτωτική τάση του ρεύματος θα μπορούσε να είναι η κατακρήμνιση μη-αγώγιμων σωματιδίων ιζήματος (Acar et al., 1995; Acar and Alshawabkeh, 1993).

Στο πείραμα όπου έγινε χρήση του κυκλοδεξτρινίου σαν ανολύτης (5E7EK) η ένταση του ρεύματος διατηρήθηκε για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε υψηλότερα επίπεδα, πριν ξεκινήσει την πτωτική της τάση, γεγονός που οφείλεται κυρίως στη χρήση του NaOH σαν διαλύτης του HP-β-CD και στη χαμηλή συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε (1 mM HP-β-CD). Στην ουσία, τα OH^- που παράγονται από τη διαλυτοποίηση του NaOH εξουδετερώνουν τα H^+ και τα Na^+ ηλεκτρομεταναστεύουν προς την κάθοδο, διατηρώντας έτσι την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος. Οι κυκλοδεξτρίνες, εν γένει, χαρακτηρίζονται από χαμηλή διηλεκτρική σταθερά η οποία μειώνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους (Yim et al., 2003). Το γεγονός, λοιπόν, ότι το HPCD χρησιμοποιήθηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις βοήθησε στην παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας ηλεκτροώσμωσης (EOF), δεδομένου πάντα του αμμώδους ιζήματος που χρησιμοποιήθηκε και της κοκκομετρίας του (μόλις $< 2 \text{ mm}$), παράγοντες που επιδρούν ανασταλτικά στην παραγωγή EOF (Maturi and Reddy, 2006). Παρόμοια συμπεριφορά, όσον αφορά στην αργή πτωτική τάση στην ένταση του ρεύματος, αλλά με μικρότερο ρυθμό παρατηρήθηκε και στο πείραμα όπου το Nonidet P40 χρησιμοποιήθηκε σαν ανολύτης.

Όσον αφορά στην EOF, η παραγωγή της κρατήθηκε σε χαμηλά επίπεδα, γεγονός που όπως προαναφέρθηκε οφείλεται κυρίως στην κατανομή του ιζήματος (80% άμμος, 0% άργιλος) και το μέγεθος των κόκκων του ιζήματος (μόλις και μόνο $< 2 \text{ mm}$) παράγοντες που δρουν ανασταλτικά στην EOF. Η μεγαλύτερη ποσότητα EOF καταγράφηκε κατά τη διεξαγωγή του 5E7EK πειράματος όπου σαν ανολύτης χρησιμοποιήθηκε η κυκλοδεξτρίνη (HPCD). Ο λόγος ήταν κυρίως η παρουσία του NaOH η οποία διατήρησε το pH σε υψηλά επίπεδα, οδηγώντας κατά συνέπεια σε ακόμα αρνητικότερες τιμές ζ δυναμικού και άρα σε υψηλότερους ρυθμούς

παραγωγής EOF, συγκριτικά με τα υπόλοιπα πειράματα της σειράς αυτής (**Acar and Alshawabkeh, 1993**). Το μη-ενισχυμένο πείραμα (1E7EK) ήταν εκείνο που ακολούθησε σε ποσά EOF. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή διηλεκτρική σταθερά του απιονισμένου νερού η οποία, σύμφωνα με τη θεωρία Helmholtz-Smoluchowski, είναι βοηθητικός παράγοντας στην EOF (**Shapiro and Probstein, 1993**). Τέλος, στα πειράματα 6E8EK και 7E8EK παρατηρήθηκε η μικρότερη ποσότητα EOF κυρίως λόγω του υψηλού ιξώδους των τασιενεργών Nonidet P40 και Poloxamer 407. Συγκρίνοντας τα [Σχήματα 4.9](#) και [4.10](#) είναι προφανές ότι όσο η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος διατηρείται σε σχετικά υψηλές τιμές, το ίδιο συμβαίνει και με το ρυθμό παραγωγής EOF, με εξαίρεση το πείραμα 3E7EK, όπου το τασιενεργό Tween 80 χρησιμοποιήθηκε σαν ανολύτης, η EOF πρακτικά σταμάτησε μετά την 4^η μέρα επεξεργασίας του ιζήματος, με τις τιμές έντασης ρεύματος να έχουν πέσει κάτω από τα 50 mA. Στο πείραμα με την κυκλοδεξτρίνη (HPCD) η παραγωγή EOF συνεχίστηκε μέχρι την 7^η μέρα. με τις τιμές ρεύματος να διατηρούνται πάνω από τα 70 mA ακόμα και μετά το τέλος της 6^{ης} μέρας, ενισχύοντας έτσι ακόμα περισσότερο την προαναφερθείσα σχέση μεταξύ παραγωγής EOF και έντασης ρεύματος, η οποία έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (**Hamed and Bhadra, 1997**).

4.2.2. Ενεργειακή κατανάλωση

Όσον αφορά στην ενεργειακή κατανάλωση, το πείραμα όπου έγινε χρήση του κυκλοδεξτρινίου (5E7EK) ήταν μακράν το πιο ενεργοβόρο, δαπανώντας ένα συνολικό ποσό ενέργειας περί τις 1080 kWh/m³, μετά από 9 ημέρες επεξεργασίας του ιζήματος. Λαμβάνοντας υπ' όψιν το υψηλό κόστος αγοράς των κυκλοδεξτρινίων, συγκρινόμενα με άλλα διαλύματα (π.χ. τασιενεργά) και σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη απαιτούμενη διάρκεια σε σχέση με τα άλλα πειράματα της σειράς αυτής, είναι αναμφίβολα η πιο ακριβή επιλογή. Η χρήση του Tween 80 σαν ανολύτη (για 6 ημέρες ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας) ήταν η λιγότερο δαπανηρή επιλογή μεταξύ των τασιενεργών που χρησιμοποιήθηκαν σαν ανολύτες, δίνοντας ένα ποσό γύρω στις 536 kWh/m³. Τα πειράματα όπου έγινε χρήση του Nonidet P40 και του Poloxamer 407 σαν ανοδικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα παρουσίασαν τιμές ενεργειακής κατανάλωσης λίγο μεγαλύτερες από αυτή του Tween 80, αλλά αρκετά κοντινές μεταξύ τους, ίσες με 630 και 601 kWh/m³, αντίστοιχα, για τις ίδιες μέρες επεξεργασίας του ιζήματος (6 ημέρες). Τέλος, το μη-ενισχυμένο πείραμα, όπως

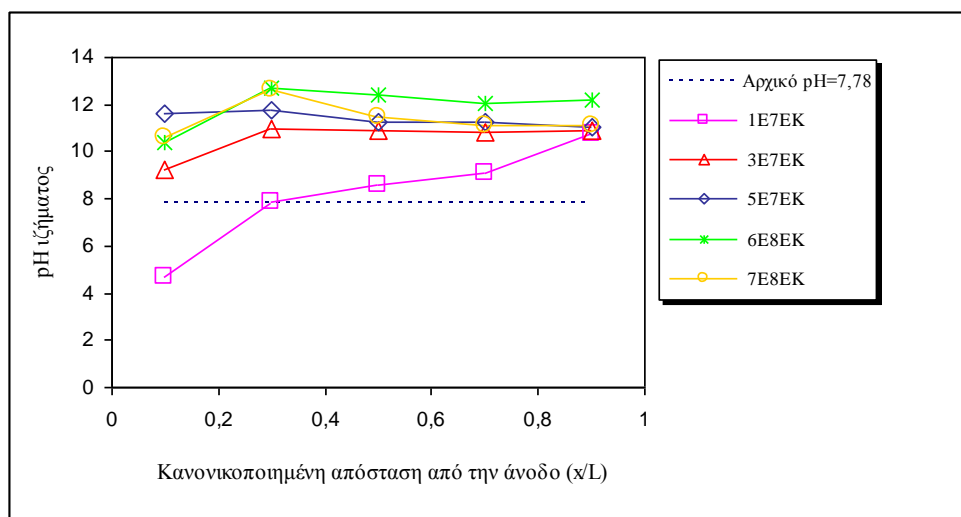
σημειώθηκε και στο σχολιασμό της προηγούμενης σειράς πειραμάτων ήταν το πιο «φτηνό» ενεργειακά, καταναλώνοντας μόλις 473 kWh/m³.

4.2.3. Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ιζήμα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία

4.2.3.1. pH ιζήματος

Όπως προαναφέρθηκε, η παρούσα σειρά πειραμάτων διεξήχθη χωρίς έλεγχο του pH στις δεξαμενές ανόδου και καθόδου, ενώ τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα των αντίστοιχων διαμερισμάτων ανανεώνονταν ημερησίως ώστε να διατηρηθεί ικανοποιητική παροχή ενεργών ιόντων (από την ηλεκτρόλυση) για όσο το δυνατό διατήρηση του φαινομένου της ηλεκτρομετανάστευσης και αποφυγή υψηλά οξειδωτικών συνθηκών που εμποδίζουν την ηλεκτροωσμωτική ροή. Όπως προκύπτει από το [Σχήμα 4.11](#), στο μη-ενισχυμένο πείραμα οι τιμές του pH των τμημάτων του ιζήματος που βρίσκονταν κοντά στην άνοδο κυμάνθηκαν κοντά στο 5, ενώ πλησίασαν στο 11, στα τμήματα ιζήματος κοντά στην κάθοδο. η συμπεριφορά αυτή είναι κλασσική και εξηγείται από την υψηλή και χαμηλή πρωτονιακή δραστηριότητα στα αντίστοιχα διαμερίσματα, ανόδου και καθόδου. Σε αυτήν την τάση συντελούν, επίσης, και η παραγωγή H⁺ και OH⁻ από τις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης του νερού κάτω από την επιβολή του ηλεκτρικού πεδίου. Αξίζει εδώ να σημειωθεί, ότι το εύρος των τιμών του pH του ιζήματος θα μπορούσε να ήταν ακόμα μεγαλύτερο (χαμηλότερες τιμές pH στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου και υψηλότερες σε αυτά κοντά στην κάθοδο) αν τα διαλύματα δεν ανανεώνονταν σε ημερήσια βάση.

Στο ενισχυμένο πείραμα με την κυκλοδεξτρίνη σαν ανολύτη (5E7EK), η παρουσία των OH⁻ από τον διαλύτη του (NaOH) ευθύνεται για τη διατήρηση του pH σε υψηλές τιμές καθ' όλο το μήκος του ιζήματος (σχεδόν πάνω από το 11, βλ. [Σχήμα 4.11](#)). διατηρώντας, ταυτόχρονα, υψηλούς ρυθμούς EOF καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος παρέχοντας έτσι το μεγαλύτερο αθροιστικό ποσό απ' όλα τα πειράματα αυτής της σειράς (55 mL, βλ. [Σχήμα 4.10](#)).



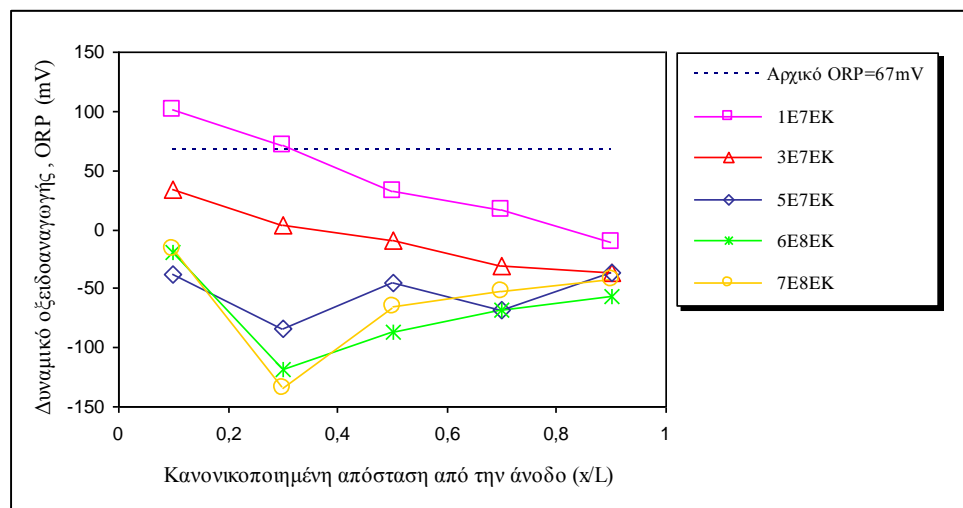
Σχήμα 4.11 Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της δεύτερης σειράς.

Όσον αφορά την κατανομή του pH του ιζήματος για τα ενισχυμένα με τασιενεργά διαλύματα πειράματα αυτής της σειράς, επέδειξαν όλα παραπλήσια συμπεριφορά μεταξύ τους, αλλά και με την κυκλοδεξτρίνη, επιδεικνύοντας υψηλές τιμές pH σε όλα τα τμήματα ιζήματος (από άνοδο προς κάθοδο). Η βασική διαφορά με την κυκλοδεξτρίνη είναι οι ελαφρώς μειωμένες τιμές pH στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου.

4.2.3.2. Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος

Η κατανομή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της σειράς αυτής παρουσιάζεται στο [Σχήμα 4.12](#).

Στο μη-ενισχυμένο πείραμα (1E7EK) το ORP μειώθηκε σταδιακά στα τμήματα από την άνοδο στην κάθοδο με τιμές να κυμαίνονται από +101 mV έως -11 mV, αντίστοιχα. Αυτό είναι ενδεικτικό για την ύπαρξη οξειδωτικών συνθηκών στην άνοδο και αναγωγικών συνθηκών στην κάθοδο και σχετίζεται άμεσα με την παραγωγή οξυγόνου και υδρογόνου, στα αντίστοιχα διαμερίσματα, από τις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης. Σχεδόν παραπλήσια ήταν και η συμπεριφορά του ORP στο πείραμα 3E7EK.



Σχήμα 4.12 Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της δεύτερης σειράς.

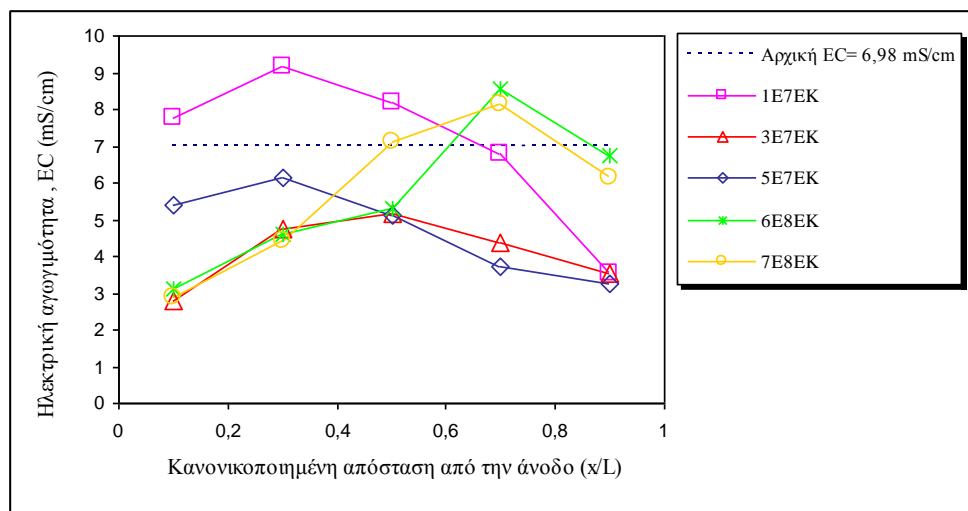
Διαφορετική όμως ήταν η συμπεριφορά του ORP κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων 5E7EK, 6E8EK και 7E8EK. Όπως προκύπτει και από το [Σχήμα 4.12](#), αρνητικές τιμές ORP με εύρος που κυμάνθηκε από -16 mV έως -134 mV σημειώθηκαν σε όλα τα τμήματα ιζήματος των παραπάνω πειραμάτων, ακόμα και σε τμήματα κοντά στην άνοδο, υποδεικνύοντας την παρουσία αναγωγικών συνθηκών. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τέτοιες συνθήκες οι οποίες ευνοούν την EOF και συνεπώς τη μετακίνηση των PAHs μπορεί να εμποδίσουν την απομάκρυνση-μετακίνηση των τοξικών μετάλλων. Το 3E7EK, όπως προαναφέρθηκε, ήταν η εξαίρεση στον κανόνα αυτής της συμπεριφοράς του ORP για τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα. Σε αυτό το πείραμα οι τιμές κυμάνθηκαν από +34 mV κοντά στην άνοδο έως -36 mV πλησίον της καθόδου.

4.2.3.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος

Το προφίλ της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ιζήματος μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία του απεικονίζεται στο [Σχήμα 4.13](#). Εν γένει, η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ανάλογη των διαλυμένων ιοντικών ειδών. Είναι προφανές από το [Σχήμα 4.13](#) ότι ακολούθησε την ίδια τάση για τα πειράματα 1E7EK, 3E7EK και 5E7EK, επιδεικνύοντας σχετικά υψηλές τιμές, για τα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου, οι οποίες σταδιακά ελαττώθηκαν στα τμήματα κοντά στην κάθοδο. Καθώς τα ιόντα μετακινούνται, εξ' αιτίας ενός συνδυασμού φαινομένων, (όπως προσρόφηση, κατακρήμνιση, κ.λ.π.) η ηλεκτρική αγωγιμότητα τείνει να φθίνει σε περιοχές όπου συμβαίνουν αλλαγές του pH, γεγονός που εξηγεί την πτώση της στο

ΙΩΑΝΝΗΣ Ν. ΧΑΧΛΑΔΑΚΗΣ

τρίτο (κινούμενοι από την άνοδο) τμήμα ιζήματος, σχεδόν σε όλα τα πειράματα της σειράς αυτής.



Σχήμα 4.13 Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της δεύτερης σειράς.

Παρ' όλα αυτά, στα πειράματα όπου τα νέα τασιενεργά χρησιμοποιήθηκαν (5EKE8 και 6EKE8) η EC επέδειξε αυξανόμενες τάσεις από την άνοδο προς την κάθοδο, μέχρι και το τέταρτο τμήμα, με τιμές στα αντίστοιχα πειράματα που κυμαίνονταν από 2.88 και 3.11 mS/cm έως 8.12 και 8.54 mS/cm, οι οποίες έπεσαν, σχεδόν, στην αρχική τους τιμή στο πέμπτο τμήμα (πλησίον της καθόδου). Η τάση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί σε θερμικά φαινόμενα Joule τα οποία μπορεί να προήλθαν από την αύξηση της θερμοκρασίας του ιζήματος στο εσωτερικό του κελιού, ιδιαίτερα κατά την πρώτη ώρα όπου η βαθμίδα τάσης διατηρούνταν στα 2 V/cm. Τα φαινόμενα αυτά, πιθανώς να υπερίσχυσαν των αλλαγών του pH, που στις αρχές των πειραμάτων δεν είναι και τόσο εμφανείς, και σε συνδυασμό με το μικρό μήκος του κελιού να δημιουργήσαν το προφίλ της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των πειραμάτων 5EKE8 και 6EKE8, που απεικονίζεται στο [Σχήμα 4.13](#). Η τάση αυτή έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες όπου εξετάστηκε και επεξεργάστηκε βιομηχανικά ρυπασμένο έδαφος (Ho et al., 1997).

4.2.4. Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

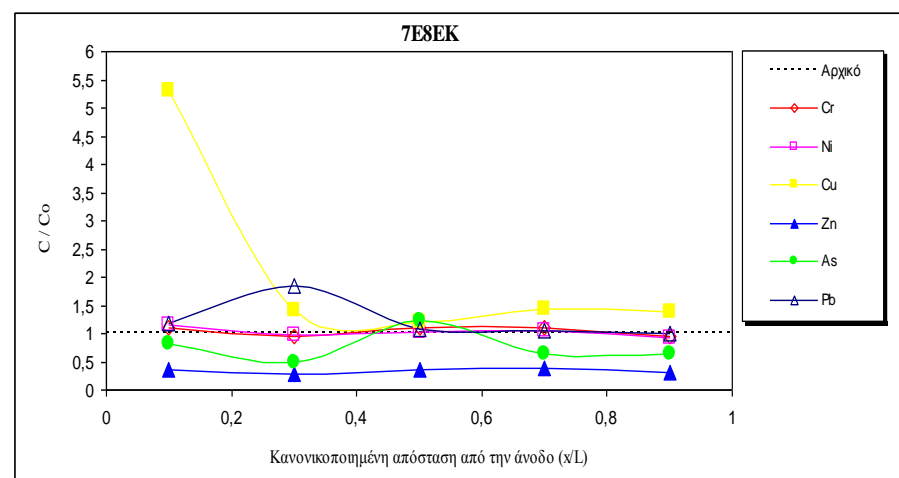
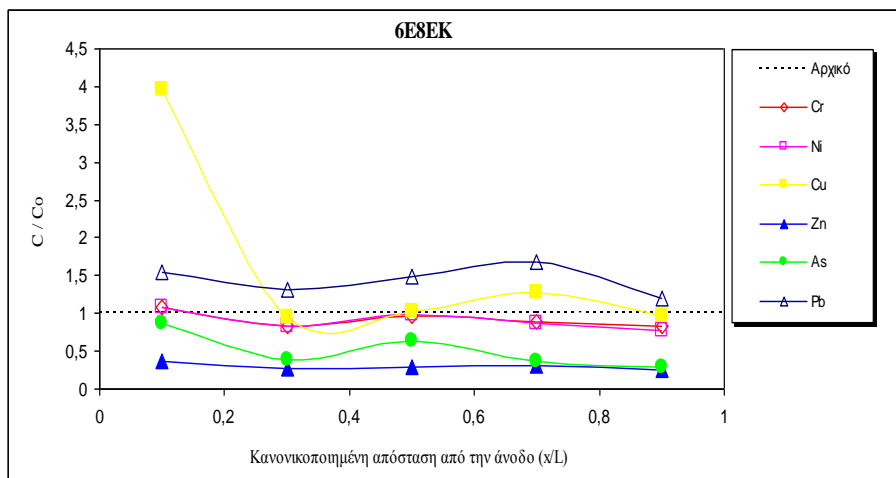
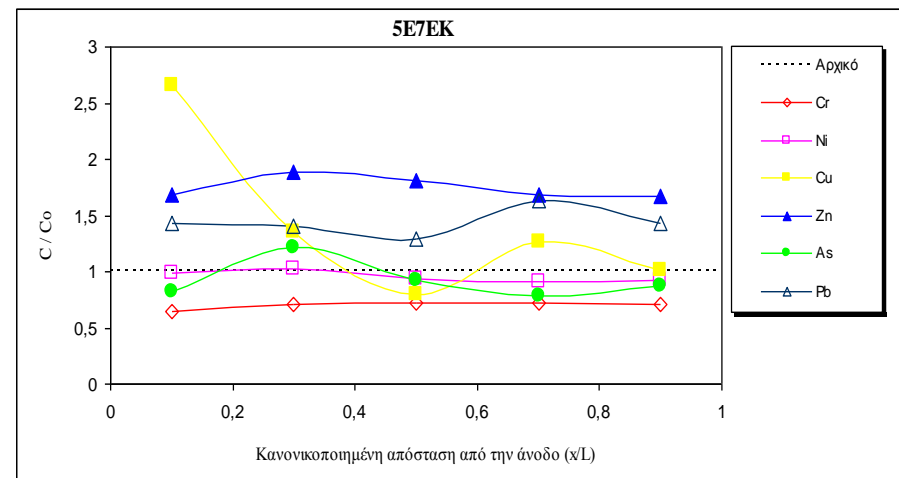
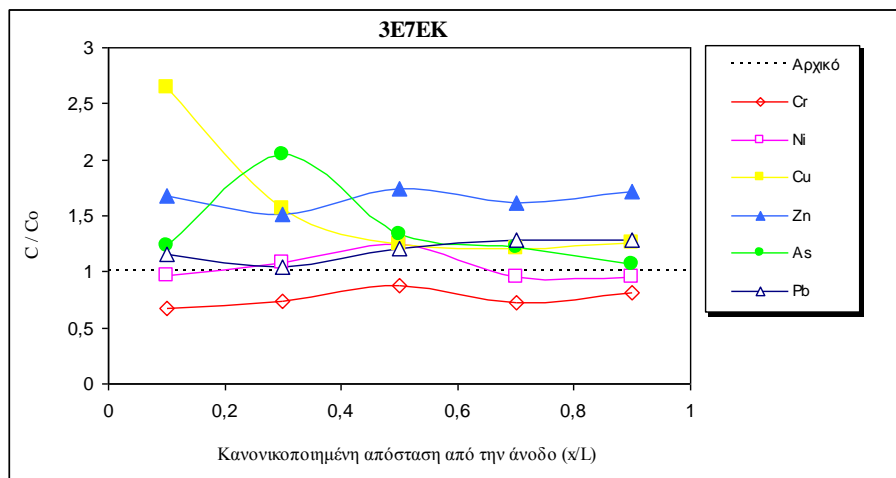
4.2.4.1. Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων

Η κατανομή της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της σειράς αυτής παρουσιάζεται στο [Σχήμα 4.14](#). Η αναλυτική

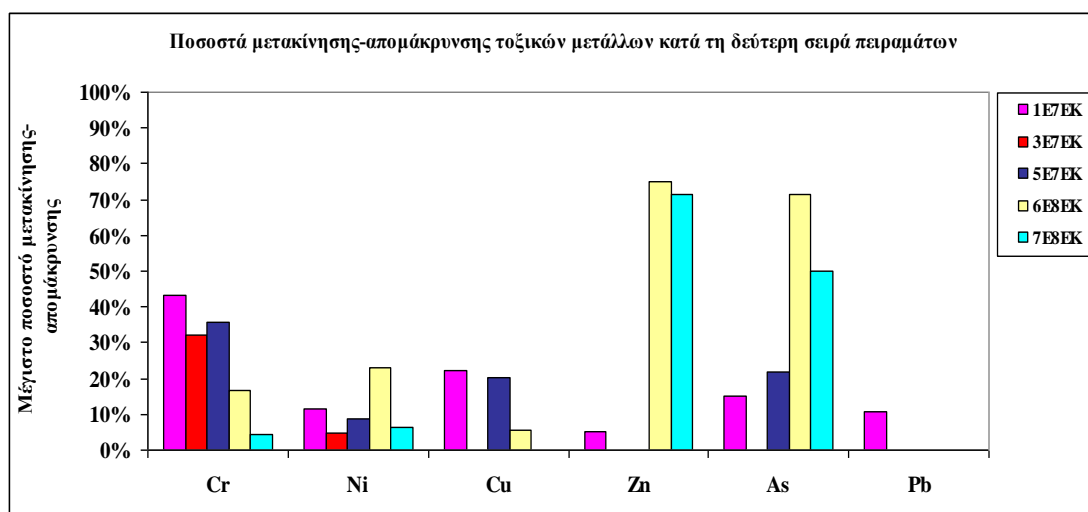
κατανομή των εξεταζόμενων τοξικών μετάλλων για το 1E7EK δεν παρουσιάζεται στο [Σχήμα 4.14](#), διότι εξετάστηκε διεξοδικά στην προηγούμενη σειρά.

Το μη-ενισχυμένο πείραμα (1E7EK) ήταν εκείνο που επέδειξε ποσοστά απομάκρυνσης για όλα τα επιλεγθέντα τοξικά μέταλλα. Επιτεύχθηκε μια μέτριου βαθμού απομάκρυνση, με μέγιστα ποσοστά που κυμάνθηκαν από 5% (για τον Zn) έως 43% (για το Cr), (βλ. [Σχήμα 4.15](#)). Το Cr επέδειξε τάσεις απομάκρυνσης καθ' όλο το μήκος του ιζήματος στο κελί και πιθανώς «ξεπλύθηκε» στο ανοδικό διαμέρισμα και θάλαμο. Σημαντική ποσότητα αυτού θα μπορούσε, επίσης, να έχει προσροφηθεί στο ανοδικό ηλεκτρόδιο γραφίτη. Οι Cu, Zn και Pb εξεδήλωσαν μια τάση προσρόφησης στα τμήματα πλησίον της ανόδου (σε κανονικοποιημένες αποστάσεις 0.1, 0.1 και 0.3, αντίστοιχα) και μετακινήθηκαν από αυτά πλησίον της καθόδου ($x/L=0.7$). Η τάση αυτή πιθανώς να σχετίζεται με μετανάστευση διαλυμένων οργανικών συμπλόκων που σχηματίστηκαν κοντά στην κάθοδο, προς την άνοδο. Επιπλέον, η ψευδής αύξηση της συγκέντρωσης Cu κοντά στα ανοδικά τμήματα ($x/L=0.1$), που αναδεικνύεται μέσα από όλα σχεδόν τα πειράματα και αυτής της σειράς, είναι άμεσο αποτέλεσμα της διάβρωσης των συρμάτων χαλκού στην άνοδο τα οποία βρίσκονται σε, σχεδόν, άμεση επαφή με το τμήμα αυτό του ιζήματος. Επίσης, σημαντική ποσότητα Zn που απορροφήθηκε κοντά στην κάθοδο, από σχηματισμό κυρίως κατιονικών συμπλόκων, εξηγούν τις αυξημένες τιμές του μετάλλου στο $x/L=0.9$. Τέλος, το As φαίνεται να μετακινήθηκε από τα τμήματα ιζήματος πλησίον της καθόδου.

Τα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε το τασιενεργό Tween 80 (3E7EK) και την κυκλοδεξτρίνη HPCD (5E7EK) επέδειξαν παραπλήσια συμπεριφορά στην μετακίνηση των μετάλλων. Αν και το HPCD βοήθησε στη διαλυτοποίηση και μετακίνηση των PAHs, όπως θα αναλυθεί στην επόμενη [Παράγραφο 4.2.4.2](#), δεν βελτίωσε τη μετακίνηση των μετάλλων. Ο Zn και ο Pb δεν παρουσίασαν καμία μετακίνηση-απομάκρυνση, ενώ με εξαίρεση το As, όλα τα άλλα εξεταζόμενα μέταλλα έδωσαν «φτωχότερα» ποσοστά απομάκρυνσης από το μη-ενισχυμένο πείραμα, τα οποία κυμάνθηκαν από 8% για το Ni, έως 35% για το Cr. Οι συγκεντρώσεις Pb και Zn παρουσιάστηκαν «αυξημένες» σε όλο το τμήμα του ιζήματος, υποδεικνύοντας εμπλουτισμό του με αυτά τα μέταλλα.



Σχήμα 4.14 Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της δεύτερης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων (τα αποτελέσματα για το μη-ενισχυμένο πείραμα 1E7EK δεν παρουσιάζονται εδώ καθότι έχουν παρουσιαστεί στην προηγούμενη σειρά).



Σχήμα 4.15 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της δεύτερης σειράς.

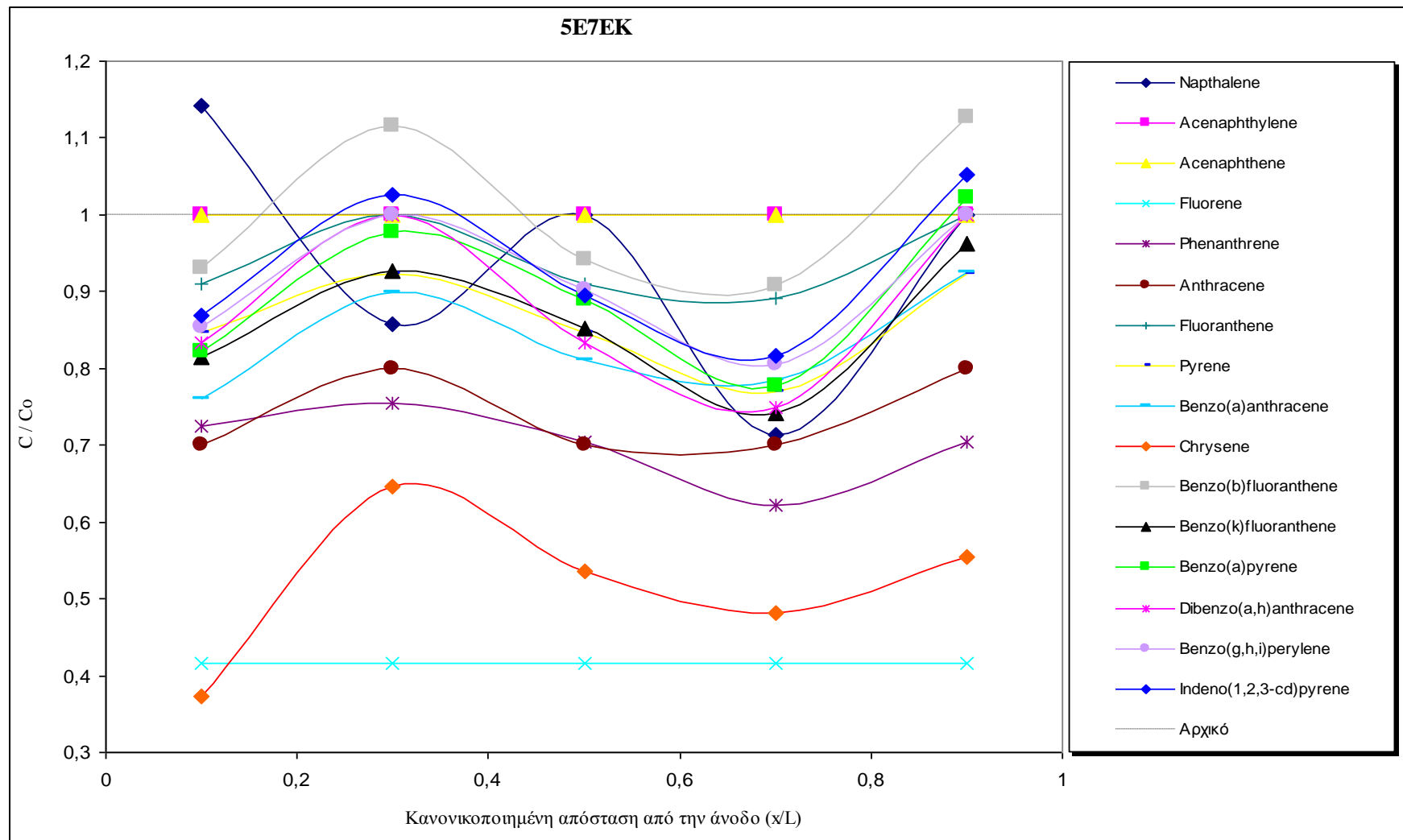
Η τάση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στις υψηλές τιμές του pH που καταγράφηκαν σε όλα τα τμήματα του ιζήματος στα πειράματα αυτά (βλ. [Σχήμα 4.11](#)) οι οποίες προκάλεσαν την κατακρήμνιση των περισσότερων κατιονικών μετάλλων. Ένας άλλος λόγος που θα μπορούσε να ευθύνεται για την αναποτελεσματική απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων σε αυτά τα δύο πειράματα (3E7EK και 5E7EK) είναι η σημαντική ποσότητα οργανικής ύλης που θα μπορούσε να έχει προσροφήσει τα μέταλλα αυτά. Το Cr για άλλη μια φορά, «ξεπλύθηκε» στη δεξαμενή της ανόδου, επιτυγχάνοντας έτσι την καλύτερη απομάκρυνση, ενώ το As, στο πείραμα 3EK, φάνηκε να μεταναστεύει προς την άνοδο (βλ. την κορυφή στο $x/L=0.3$ στο [Σχήμα 4.14.](#)), κυρίως λόγω των ανιονικών υδατικών συμπλόκων του. Στο πείραμα με την κυκλοδεξτρίνη το As επέδειξε μέτριο ποσοστό απομάκρυνσης (22%) από την κάθοδο και προσροφήθηκε πάλι στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου (στο $x/L=0.3$).

Στα πειράματα όπου έγινε η χρήση των πρωτότυπων τασιενεργών Nonidet P40 και Poloxamer 407, σημειώθηκε δραματική αλλαγή στα ποσοστά απομάκρυνσης του As και του Zn. Το As παρουσίασε ποσοστά που κυμαίνονταν από 50% (7E8EK) έως 71% (6E8EK) ενώ ο Zn φάνηκε να απομακρύνεται σε ποσοστά της τάξεως του 71% και 75% για τα αντίστοιχα πειράματα (βλ. [Σχήμα 4.15](#)). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στις υψηλές τιμές του pH καθώς και στην υψηλή διαλυτοποιητική ικανότητα των δύο νέων τασιενεργών. Ο συνδυασμός αυτός, συνεπώς, μπορεί να οδήγησε σε κατακρήμνιση των τοξικών μετάλλων τα οποία στη συνέχεια διαλυτοποιήθηκαν και μεταφέρθηκαν κατά μήκος του κελιού μαζί με τη

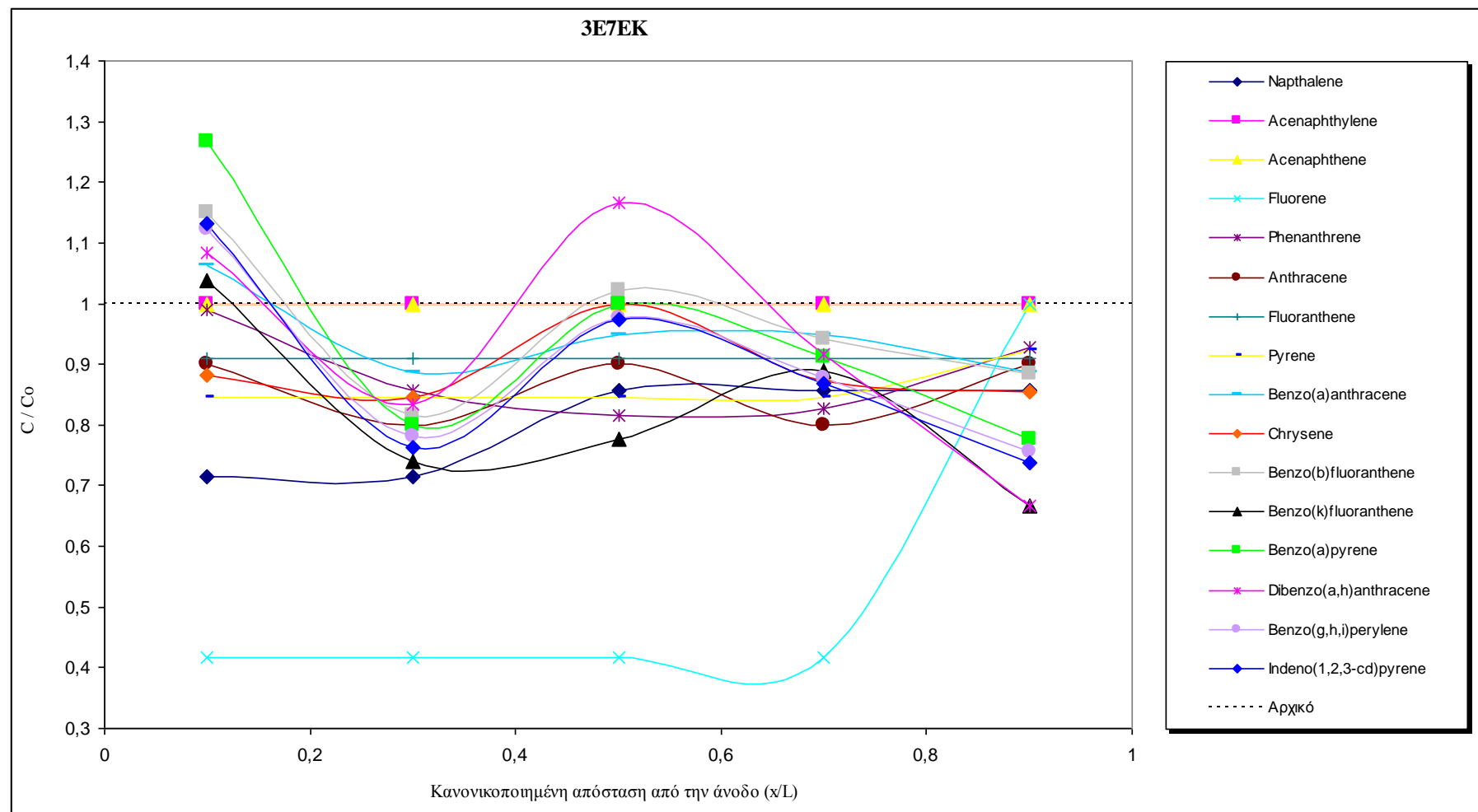
διαλυτοποιημένη οργανική ύλη και τα PAHs, δημιουργώντας κατ' επέκταση το ομοιόμορφο αυτό προφίλ απομάκρυνσής τους που απεικονίζεται στο [Σχήμα 4.14](#), για τα εν λόγω πειράματα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cr ελαττώθηκαν στα πειράματα αυτά ενώ ο Pb, για άλλη μια φορά, δεν παρουσίασε καμιά απομάκρυνση.

4.2.4.2. Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs

Κατά τη χρήση 1 mM HPCD σαν ανολύτη (πείραμα 5E7EK) στην ηλεκτροκινητική επεξεργασία του ιζήματος παρατηρήθηκε ικανοποιητική απομάκρυνση και των ελαφρών (2-3 αρωματικοί δακτύλιοι) αλλά και των βαρέων (4-6 αρωματικοί δακτύλιοι) PAHs. Με εξαίρεση το acenaphthene και το acenaphthylene όλα τα υπόλοιπα ελαφρά PAHs επέδειξαν μια τάση απομάκρυνσης και από τα δύο άκρα του ηλεκτρολυτικού κελιού (είτε κοντά στην άνοδο, είτε κοντά στην κάθοδο, βλ. [Σχήμα 4.16](#)), επιδεικνύοντας ποσοστά που κυμαίνονταν από 11% (για το fluoranthene) έως 58% (για το fluorene). Τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν για κάθε ένα από τα PAHs σε κάθε πείραμα της σειρά αυτής παρουσιάζονται αναλυτικά στο [Σχήμα 4.20](#). Τα naphthalene, phenanthrene και anthracene απομακρύνθηκαν σε αντίστοιχα ποσοστά 29%, 38% και 30%, ενώ όσον αφορά τα τοξικά PAHs, τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμάνθηκαν από 9% (για το benzo(b)fluoranthene) έως 63% (για το chrysene). Η πλειοψηφία των PAHs, ιδιαίτερα στις κανονικοποιημένες αποστάσεις των 0.1 και 0.7 από την άνοδο, επέδειξε τιμές κανονικοποιημένης συγκέντρωσης μικρότερες της μονάδας, υποδηλώνοντας έτσι μερική απομάκρυνση από τα αντίστοιχα τμήματα ιζήματος (βλ. [Σχήμα 4.16](#)). Το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης για το σύνολο των PAHs για το πείραμα αυτό υπολογίστηκε στο 26%, όπως φαίνεται από το [Σχήμα 4.20](#). Τα αποτελέσματα αυτά κρίνονται ικανοποιητικά και είναι άμεση συνέπεια των υψηλών ποσών EOF που καταγράφηκαν σε αυτά τα πειράματα γεγονός που υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός της ηλεκτροώσμωσης ήταν και ο κυρίαρχος τρόπος απομάκρυνσης των PAHs κατά το πείραμα αυτό. Η χαμηλή συγκέντρωση του HPCD σε συνδυασμό με την ύπαρξη του NaOH σαν διαλύτη του, συνέβαλαν στη διατήρηση ικανοποιητικών ποσών EOF καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος. Λεπτομερής εξήγηση για το φαινόμενο αυτό έχει δοθεί στην [Παράγραφο 4.2.1](#). Επιπλέον, το χαμηλό ιξώδες του HPCD, σε σχέση με τα νέα τασιενεργά Nonidet P40 και Poloxamer 407, και το γεγονός ότι δεν αντιδρά με το έδαφος-ίζημα έχουν αναμφίβολα το δικό τους μερίδιο στα ποσοστά αυτά.



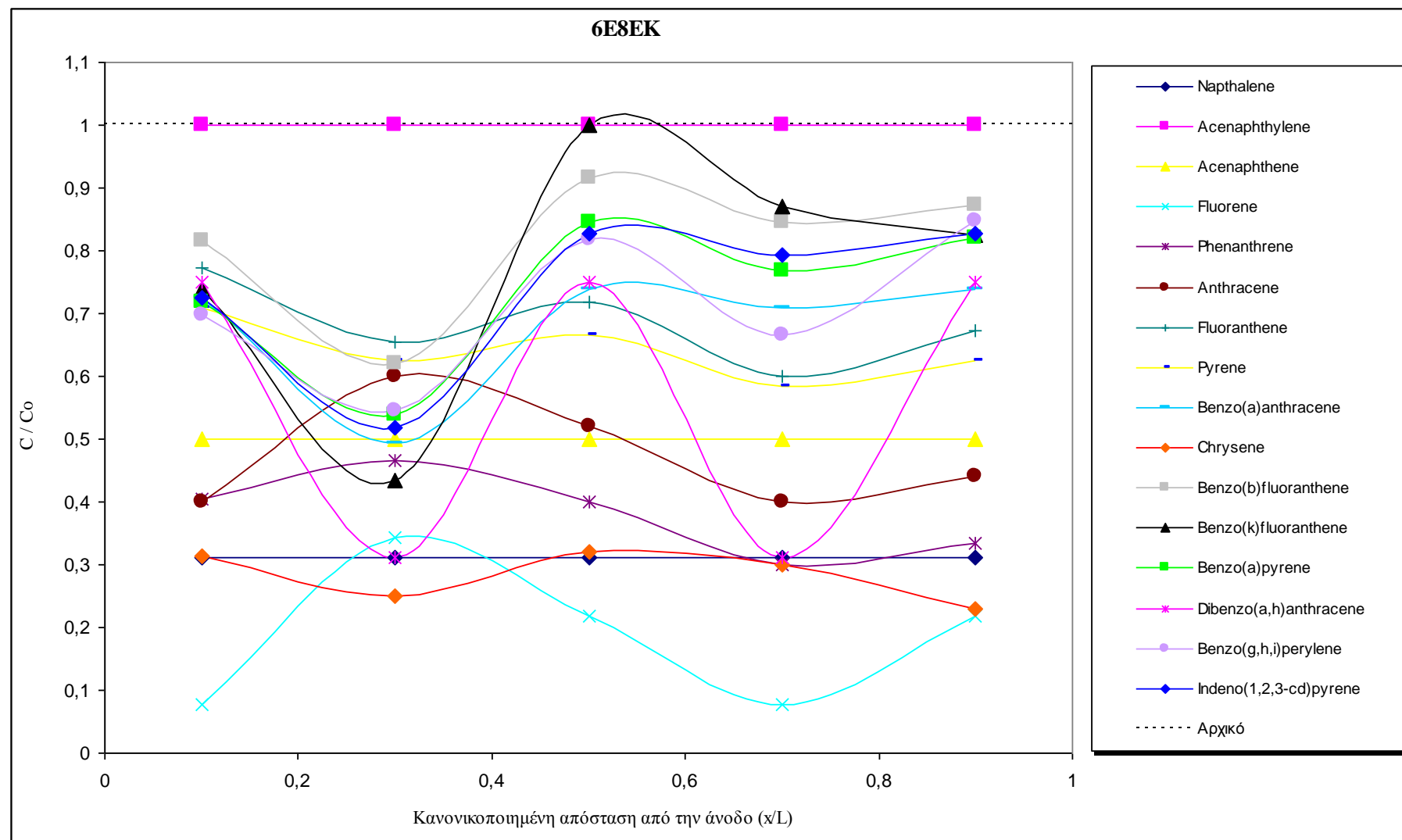
Σχήμα 4.16 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 5E7EK και χρήση του κυκλοδεξτρινίου HPCD.



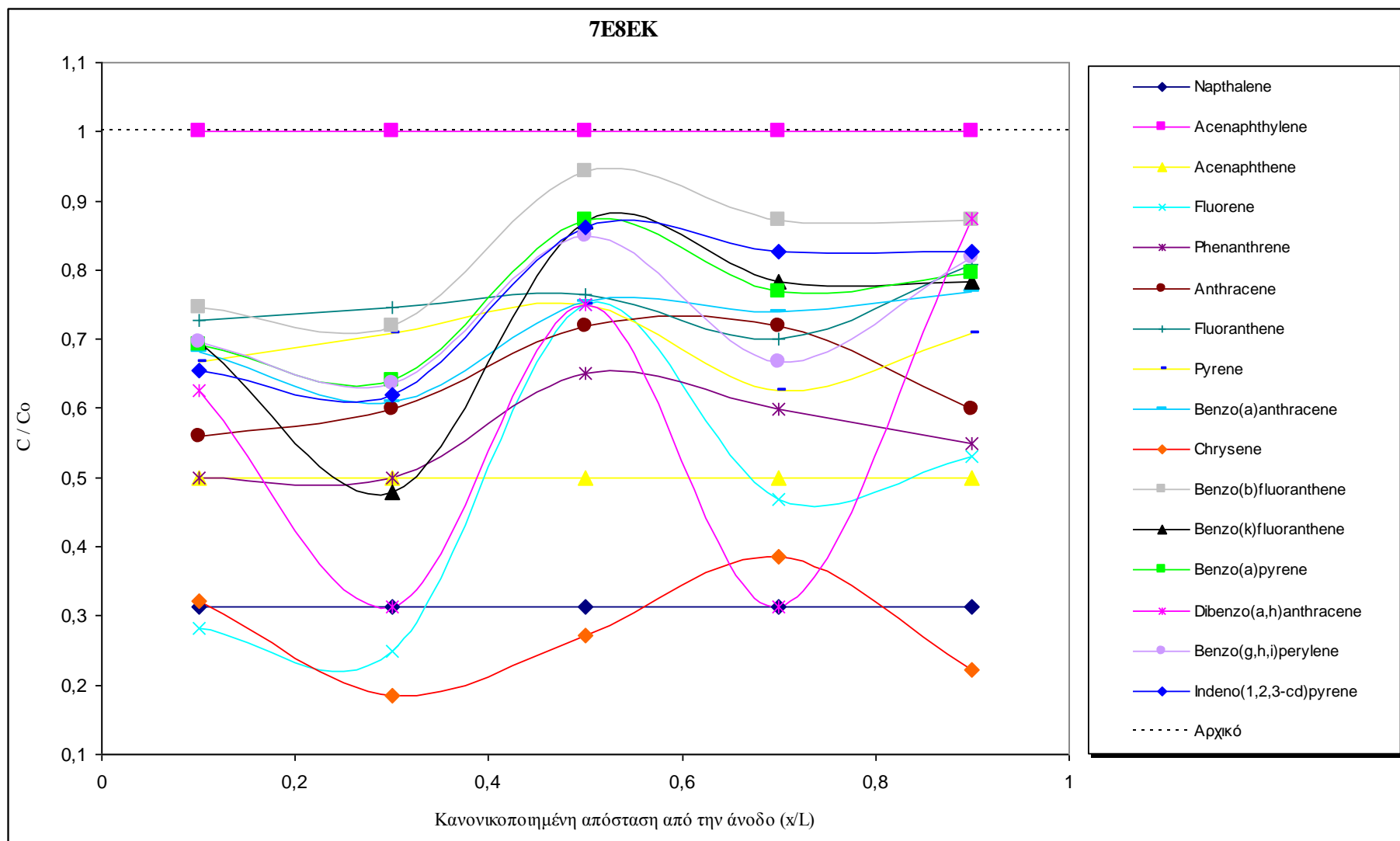
Σχήμα 4.17 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 3E7EK και χρήση του τασιενεργού Tween 80.

Στο πείραμα 3E7EK, όπου το Tween 80 χρησιμοποιήθηκε σαν ανολύτης καταγράφηκαν τα μικρότερα ποσοστά συνολικής απομάκρυνσης PAHs (16%, βλ. [Σχήμα 4.20](#)) από όλα τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα, κάτι το οποίο έχει αναφερθεί και σε άλλες μελέτες (**Saichek and Reddy, 2005; Yang and Lee, 2009; Colacicco et al., 2010; Lima et al., 2011**). Το Tween 80 επέδειξε σαφώς περιορισμένη ικανότητα στην απομάκρυνση των PAHs κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί κυρίως στη ρόφησή του στα σωματίδια ιζήματος ή στην αποπρωτονιοποίησή του (**Saichek and Reddy, 2005; Colacicco et al., 2010**). Οι **Lima et al. (2011)** κατάφεραν να επιτύχουν μέγιστη συνολική απομάκρυνση PAHs σχεδόν 30% με τη χρήση του εν λόγω τασιενεργού σε συγκέντρωση 1% και σε διαλύτη 0.01 M NaCl, αλλά χρησιμοποιώντας αργιλώδη εδάφη. Αξίζει όμως να σημειωθεί, ότι ακόμα και αυτοί οι ερευνητές στα πειράματά τους συνάντησαν πολύ χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης, ενώ η πλειοψηφία των βαρέων PAHs απομακρύνθηκε και συγκεντρώθηκε στα ηλεκτρολυτικά διαμερίσματα. Στην παρούσα εργασία η ικανότητα του Tween 80 στην απομάκρυνση των PAHs εντοπίστηκε στα τμήματα κοντά στην κάθοδο, για σχεδόν την πλειοψηφία των PAHs, σε χαμηλά όμως ποσοστά που κυμάνθηκαν από 9% (για το fluoranthene) έως 33% (για τα benzo(k)fluoranthene και dibenzo(a,h)anthracene). Όπως επίσης προκύπτει από το [Σχήμα 4.17](#) η πλειοψηφία των τοξικών PAHs προσροφήθηκε κοντά στην άνοδο. Η χαμηλή διηλεκτρική σταθερά που είναι ευθέως ανάλογη και σχετίζεται άμεσα με την EOF (τα ποσά της οποίας ήταν τα μικρότερα σε αυτό το πείραμα) καθώς και η προσρόφηση του τασιενεργού στα σωματίδια ιζήματος, ήταν πιθανώς οι κύριοι λόγοι για τα χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης κατά τη χρήση του τασιενεργού αυτού.

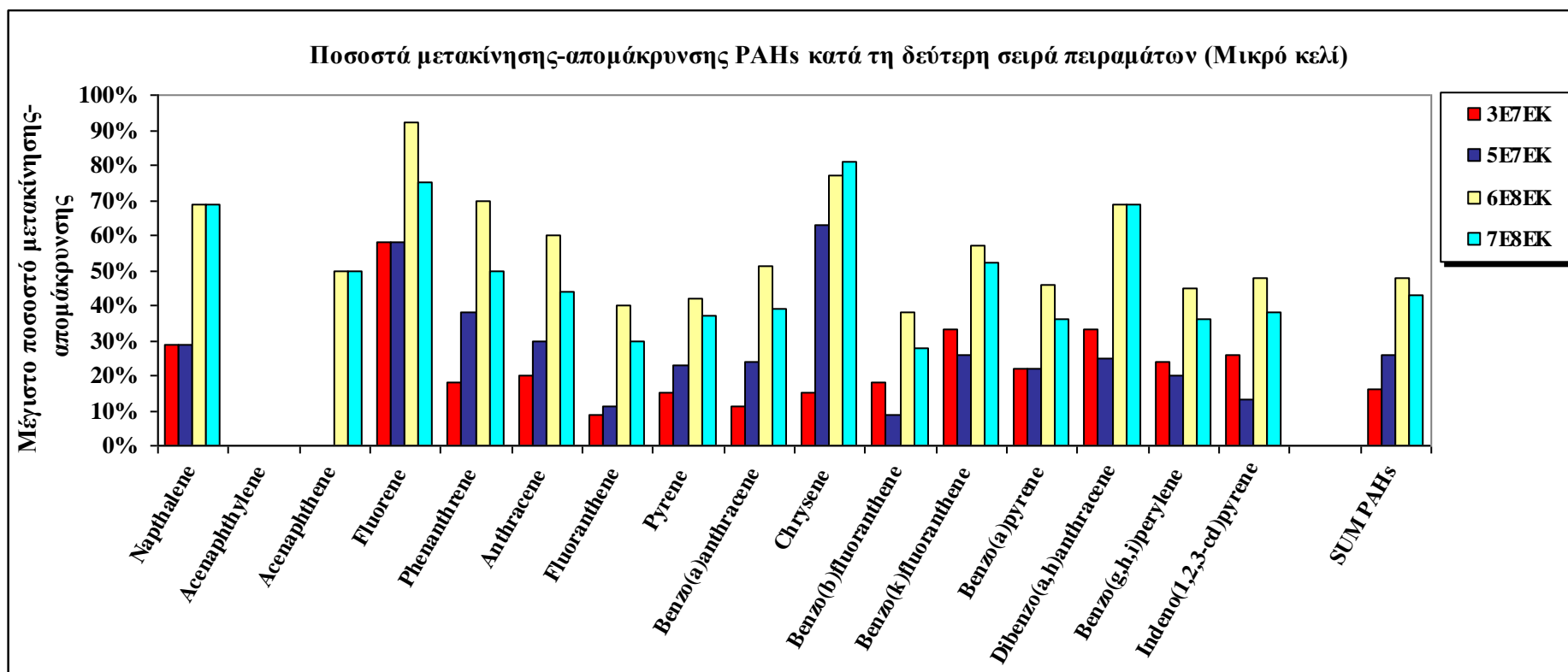
Όταν τα νεοεισαχθέντα-για τη διεθνή βιβλιογραφία και κυρίως για την ηλεκτροαποκατάσταση- μη-ιονικά τασιενεργά διαλύματα Nonidet P40 και Poloxamer 407 χρησιμοποιήθηκαν σαν ανολύτες στα ενισχυμένα πειράματα 6E8EK και 7E8EK, αντίστοιχα, τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν σαφώς καλύτερα και αρκετά ενθαρρυντικά για μελλοντική έρευνα (βλ. [Σχήμα 4.20](#)). Τα [Σχήματα 4.18](#) και [4.19](#) απεικονίζουν τη μετακίνηση των 16 PAHs στα εν λόγω πειράματα και αποδεικνύουν περίτρανα τη διαλυτοποιητική ικανότητα των πρωτότυπων αυτών διαλυμάτων, η οποία συγκριτικά με το ευρέως χρησιμοποιούμενο τασιενεργό Tween 80 αλλά και την κυκλοδεξτρίνη HPCD κρίθηκε ακόμα καλύτερη.



Σχήμα 4.18 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 6E8EK και χρήση του τασιενεργού Nonidet P40.



Σχήμα 4.19 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 7E8EK και χρήση του τασιενεργού Poloxamer 407.



Σχήμα 4.20 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης PAHs για όλα τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα της δεύτερης σειράς.

Με εξαίρεση το acenaphthylene, όλα τα άλλα επιμέρους PAHs μετακινήθηκαν σε ποσοστά που ξεκινούσαν από 38% (για το 6E8EK) και 30% (για το 7E8EK) και τα οποία έφταναν, επιλεκτικά, έως και το 92% (για το fluorene στο 6E8EK) ή το 81% (για το chrysene στο 7E8EK). Τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης, για την πλειοψηφία των PAHs, παρατηρήθηκαν και πάλι στις κανονικοποιημένες αποστάσεις 0.3 και 0.7 από την άνοδο, δηλ. κοντά και στα δύο άκρα του ηλεκτρολυτικού κελιού, υποδεικνύοντας διαλυτοποίηση και «έκπλυση» των PAHs στα ηλεκτρολυτικά διαμερίσματα (βλ. Σχήματα 4.18, 4.19). Παρά τους χαμηλούς ρυθμούς παραγωγής EOF, τα δύο νέα μη-ιονικά τασιενεργά κατάφεραν να δώσουν τα καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης PAHs κυρίως εξ' αιτίας της ικανότητάς τους να δημιουργούν πολλαπλά και σταθερά μικκύλια. Τα μη-ιονικά τασιενεργά χαρακτηρίζονται κυρίως από χαμηλή κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (critical micelle concentration, CMC) και υψηλές διαλυτοποιητικές ικανότητες. Όταν δε, χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από την CMC, έχουν την τάση να σχηματίζουν μικκύλια με υδρόφοβα και υδρόφιλα τμήματα. Το υδρόφοβο τμήμα δημιουργείται στο κέντρο του μικκυλίου, ενώ το υδρόφιλο στο εξωτερικό του τμήμα. Αυτό έχει σαν συνέπεια να καθιστά το εξωτερικό τμήμα του μικκυλίου ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό, ενώ το εσωτερικό του τμήμα δρα σαν υδρόφοβη περιοχή για τα PAHs ή άλλες οργανικές ουσίες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκαν τα νέα τασιενεργά, υποδηλώνουν την ύπαρξη τέτοιων μικκυλίων τα οποία συνέβαλαν στη διαλυτοποίηση και κινητοποίηση των PAHs σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό. Τα ποσοστά μετακίνησης που επιτεύχθηκαν σε αυτά τα δύο πειράματα, για το σύνολο των PAHs (SUM PAHs), άγγιξαν το 48% και 43%, για τα πειράματα 6E8EK και 7E8EK, αντίστοιχα, (βλ. Σχήμα 4.20) και ήταν σαφώς καλύτερα από αυτά του HPCD και βέβαια πολύ πιο αποτελεσματικά από του Tween 80.

Διάφοροι είναι οι λόγοι που μπορεί να οδήγησαν σε αυτές τις σημαντικές διαφορές στα αποτελέσματα. Εν πρώτοις, η πολικότητα στην κοιλότητα του κυκλοδεξτρινίου (HPCD) η οποία δημιουργείται από την ύπαρξη του γλυκοσιδικού δεσμού στο μόριό του ίσως να το κατέστησε πιο ελκυστικό σε ορισμένα PAHs, γεγονός το οποίο δεν συμβαίνει κατά τη χρήση μη-ιονικών τασιενεργών. Επιπλέον, ενώ η χαμηλή συγκέντρωση των κυκλοδεξτρινίων βοηθάει στη δημιουργία ικανοποιητικής EOF και άρα στη μετακίνηση των ρύπων, μπορεί να δράσει ανασταλτικά στις διαλυτοποιητικές ικανότητές του και άρα να περιορίσει τη δυνατότητά του για απομάκρυνση ρύπων.

4.3. ΤΡΙΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

4.3.1. Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της τρίτης σειράς έγινε διαδοχική εφαρμογή ενός χηλικού αντιδραστηρίου (κιτρικού οξέος) ακολουθούμενο από την κυκλοδεξτρίνη ή τα τασιενεργά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην προηγούμενη πειραματική σειρά. Το κιτρικό οξύ χρησιμοποιήθηκε σαν ανολύτης την πρώτη μέρα διεξαγωγής κάθε πειράματος της σειράς αυτής και στη συνέχεια αντικαταστάθηκε από τα προαναφερθέντα διαλύματα, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στον [Πίνακα 4.3](#).

Πίνακας 4.3 Πειραματικές συνθήκες τρίτης σειράς πειραμάτων.

Σειρά	Κωδικός πειράματος	Απόσταση-διάμετρος ηλεκτροδίων (cm)	Τάση ρεύματος (V)	Βαθμίδα τάσης (V/cm)	Εξεταζόμενοι ρύποι	Ανολύτης	Καθολύτης	Χρόνος εφαρμογής (d)
3 ^η	1E7EK	10-5	20-10*	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	DI water	DI water	6
	8E7EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M Citric acid** - 1mM HPCD in 1M NaOH	DI water	6
	9E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M Citric acid** - 3% Poloxamer 407	DI water	6
	10E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M Citric acid** - 5% Nonidet P40	DI water	6
	11E8EK	10-5	20-10	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M Citric acid** - 3% Tween 80	DI water	6

* Η αρχική τάση των 20 V διατηρήθηκε για λίγες ώρες και στη συνέχεια ελαττώθηκε στα 10 V λόγω κορύφωσης του ρεύματος ή/και φαινομένων αφρισμού από τα τασιενεργά διαλύματα ή/και ταυτόχρονης πτώσης της τάσης.

** Η εφαρμογή του κιτρικού οξέος (citric acid) έγινε την πρώτη ημέρα διεξαγωγής του πειράματος (για προώθηση της μετακίνησης των τοξικών μετάλλων) και αντικαταστάθηκε στη συνέχεια από το εκάστοτε διάλυμα ανόδου, το οποίο παρέμεινε μέχρι το τέλος του κάθε πειράματος.

Η διαδοχική αυτή εφαρμογή-εναλλαγή κατάλληλων αντιδραστηρίων, κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, για την προώθηση-ενίσχυση της ταυτόχρονης απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων και PAHs συνιστά καινοτομία για τη διεθνή βιβλιογραφία της ηλεκτροαποκατάστασης φυσικά ρυπασμένων ιζημάτων.

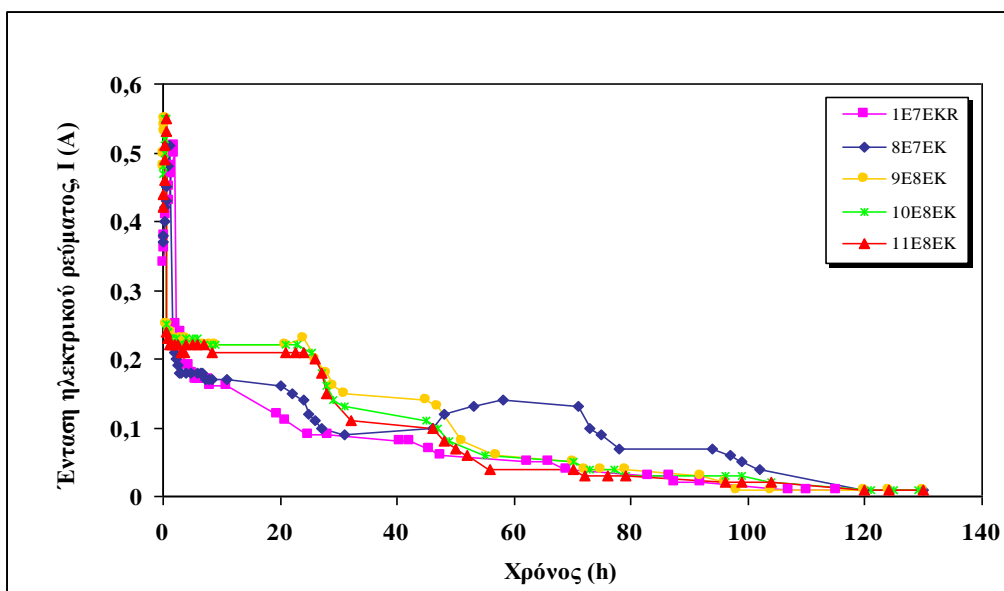
Η επιλογή του κιτρικού οξέος έγινε κυρίως για την ενίσχυση της διαλυτοποίησης πιθανά σχηματισθέντων ιζημάτων ορισμένων μετάλλων ή/και για το σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων με ορισμένα από τα μέταλλα αυτά (**Jakobsen et**

al., 2004). Είναι ένα μη-τοξικό, περιβαλλοντικά φιλικό και αποτελεσματικό χηλικό αντιδραστήριο. Η επίδραση και η αποτελεσματικότητά του στη διαλυτοποίηση των τοξικών μετάλλων εξαρτάται από μια πληθώρα παραμέτρων, όπως το είδος του εδάφους, το οργανικό του περιεχόμενο, το pH του και το επίπεδο της ρύπανσής του σε αυτά (**Reddy and Chinthamreddy, 2004**). Εν γένει, η χρήση του κιτρικού οξέος αυξάνει τη διαλυτότητα των τοξικών μετάλλων αλλάζοντας τις φυσικοχημικές μορφές με τις οποίες αυτά εμφανίζονται ή είναι δεσμευμένα (speciation) ενισχύοντας συνεπώς την ικανότητα μετακίνησής των (**Suer et al., 2003**). Τέλος, είναι σχετικά φτηνό, εύκολο στη χρήση με χαμηλή συγγένεια με αλκαλικά γήινα μέταλλα, όπως π.χ. K, Ca και Mg (**Bassi et al., 2000**).

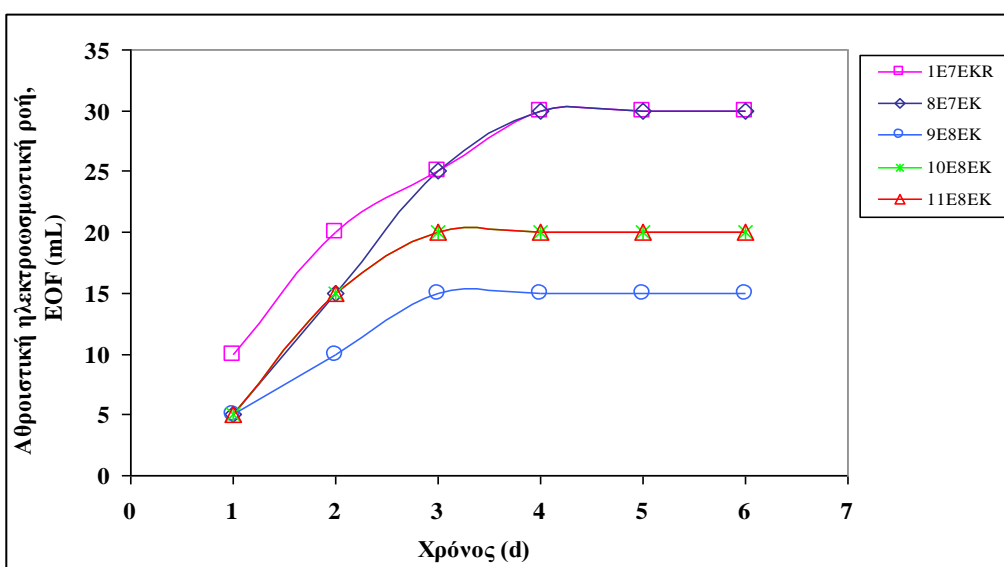
Τα [Σχήματα 4.21](#) και [4.22](#) απεικονίζουν τη μεταβολή της έντασης του ρεύματος και της ηλεκτροωσμωτικής ροής για την τρίτη σειρά πειραμάτων.

Το ηλεκτρικό ρεύμα, όπως φαίνεται και από το [Σχήμα 4.21](#), κυμάνθηκε από αρχικές τιμές κοντά στα 340 mA (για το μη-ενισχυμένο πείραμα) και στα 420 (για το τασιενεργά ενισχυμένο 11E8EK) και 370 mA (για το ενισχυμένο με την κυκλοδεξτρίνη) έως 510 mA και 550 mA, τιμές που επιτεύχθηκαν αντίστοιχα στο μη-ενισχυμένο και σε όλα τα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκαν τα τασιενεργά και την κυκλοδεξτρίνη. Είναι προφανές, από το [Σχήμα 4.21](#) η άνοδος του ρεύματος λίγο πριν το τέλος της δεύτερης μέρας διεξαγωγής του πειράματος όπου το κιτρικό οξύ αντικαταστάθηκε από την κυκλοδεξτρίνη, διαλύτης του οποίου είναι το 1 M NaOH. Η αιτία για την ανοδική αυτή τάση είναι η ίδια που έχει αναλυθεί και στην [Παράγραφο 4.2.1](#), σύμφωνα με την οποία τα OH^- που παράγονται από τη διαλυτοποίηση του NaOH εξουδετερώνουν τα H^+ και τα Na^+ ηλεκτρομεταναστεύουν προς την κάθοδο, διατηρώντας έτσι την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος. Στα υπόλοιπα πειράματα της σειράς αυτής η ένταση του ρεύματος ακολούθησε την ίδια πτωτική τάση, μέχρι την τιμή των 10 mA και αφού η τάση ελαττώθηκε στα 10 V (βαθμίδα τάσης 1 V/cm), λόγω κορύφωσης της έντασης και ταυτόχρονης διατήρησης της επιθυμητής σταθερής τάσης αλλά και εξ' αιτίας φαινομένων αφρισμού από τα τασιενεργά. Επίσης, η αρχική άνοδος της έντασης του ρεύματος κατά τις πρώτες ώρες διεξαγωγής όλων των πειραμάτων οφείλεται, κατά πάσα πιθανότητα, στην εισαγωγή του όξινου διαλύματος (κιτρικού οξέος) το οποίο, μαζί με την παραγωγή H^+ που προκαλείται από την πηγή ενέργειας, οδήγησε σε ελάττωση του pH και κατ' επέκταση σε περαιτέρω διάλυση μετάλλων άρα και αύξηση της έντασης του ρεύματος (**Saichek and Reddy, 2005**). Με την πάροδο όμως του χρόνου, τα ιόντα εξαντλούνται και ηλεκτρομεταναστεύουν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, οδηγώντας σε

πτώση του ρεύματος. Επιπλέον, η εισαγωγή των τασιενεργών και του κυκλοδεξτρινίου τη δεύτερη μέρα καθυστέρησε την πτωτική τάση του ρεύματος και αυτό πιθανώς να οφείλεται στα OH^- από την υδρόλυση των νέων υδατικών διαλυμάτων που εισήχθησαν τα οποία με τη σειρά τους εξουδετέρωσαν τα H^+ , διατηρώντας έτσι λίγο περισσότερο την ένταση.



Σχήμα 4.21 Διακύμανση έντασης ρεύματος για την τρίτη σειρά πειραμάτων.



Σχήμα 4.22 Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την τρίτη σειρά πειραμάτων.

Σχετικά με την παραγωγή ηλεκτροωσμωτικής ροής, κρατήθηκε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα και κυμάνθηκε μεταξύ 20 και 30 mL, επιτυγχάνοντας τη μέγιστη τιμή στο μη-ενισχυμένο πείραμα αλλά και σε αυτό όπου έγινε χρήση του κυκλοδεξτρινίου (βλ. Σχήμα 4.22). Η εξήγηση γι' αυτό δίνεται επαρκώς από τη

θεωρία των Helmholtz-Smoluchowski κατά την οποία το απιονισμένο νερό κατέχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά, γεγονός που βοηθάει την παραγωγή της EOF (**Shapiro and Probstein, 1993**). Όσο για το πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε το HPCD, ο λόγος ήταν κυρίως η παρουσία του NaOH, η οποία διατήρησε το pH σε υψηλά επίπεδα, οδηγώντας κατά συνέπεια σε ακόμα αρνητικότερες τιμές ζ δυναμικού και άρα σε υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής EOF, συγκριτικά με τα υπόλοιπα πειράματα της σειράς αυτής.

Επιπλέον, το κλάσμα του ιζήματος που χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων (κοκκομετρία απλώς μικρότερη των 2 mm, χωρίς άλλη περαιτέρω επεξεργασία) σε συνδυασμό με την κατηγοριοποίηση του ιζήματος E8 (άμμος) σύμφωνα με το USCS και την ASTM D2488 μέθοδο, θεωρούνται ανασταλτικοί παράγοντες στην παραγωγή EOF. Είθισται, στην ηλεκτροκινητική βιβλιογραφία να επιλέγονται εδάφη / ιζήματα με ποσοστά άνω του 30% στο κλάσμα κάτω των 45 μm , όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες [Παραγράφους 4.1.1](#) και [4.2.1](#). (**Colacicco et al., 2010; Li et al., 2010**). Παρόλ' αυτά, το ίζημα χρησιμοποιήθηκε ως είχε (δεν παρασκευάστηκε κάποιο υποκατάστατο δείγμα) προκειμένου να διατηρηθεί η αυθεντικότητά του, με σκοπό την παραμονή, όσο το δυνατό, πιο κοντά στα πραγματικά δεδομένα ενός φυσικά ρυπασμένου ιζήματος, προσδίδοντας, τέλος, και μια νέα προσέγγιση-καινοτομία στη διατριβή για τα παγκόσμια βιβλιογραφικά δεδομένα.

Στα υπόλοιπα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα, η EOF διατηρήθηκε σε ακόμα χαμηλότερα επίπεδα (20 mL μετά από 6 μέρες επεξεργασίας) γεγονός που μπορεί να αποδοθεί από κοινού στο υψηλό ιξώδες των τασιενεργών και στο κλάσμα του χρησιμοποιηθέντος ιζήματος. Όπως απεικονίζεται στο [Σχήμα 4.22](#), η EOF πρακτικά σταμάτησε μετά από την 4^η μέρα επεξεργασίας, με τις τιμές έντασης του ρεύματος να έχουν πέσει κάτω από 30 mA. Η συνδυασμένη παύση παραγωγής EOF με συνοδευόμενη πτώση της έντασης του ρεύματος είναι φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (**Hamed and Bhadra, 1997**).

4.3.2. Ενεργειακή κατανάλωση

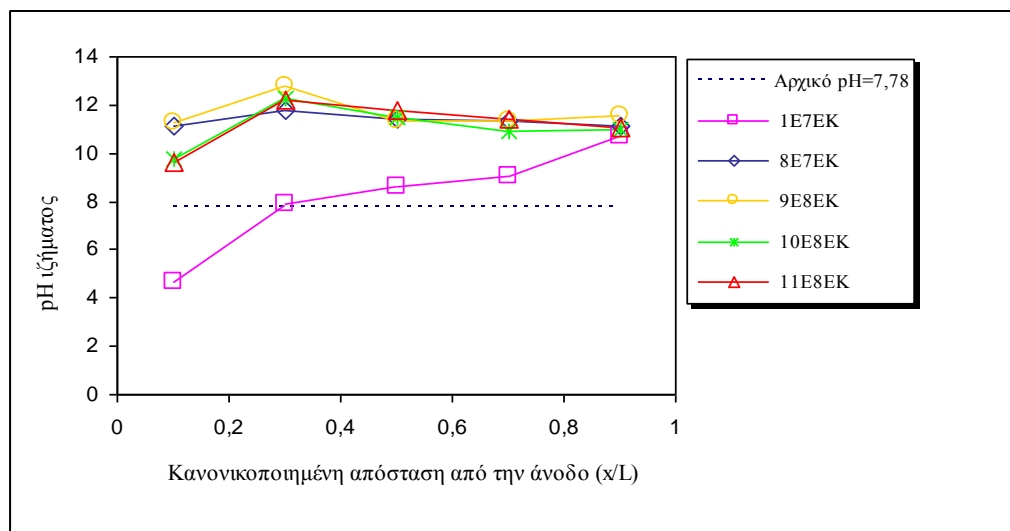
Όσον αφορά την ενεργειακή κατανάλωση, κυμάνθηκε από 474 kWh/m³ (στο μη-ενισχυμένο πείραμα) έως 676 kWh/m³ (στο πείραμα με την κυκλοδεξτρίνη) που ήταν και το πιο ενεργοβόρο. Όλα τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα επέδειξαν παραπλήσια συμπεριφορά, με ενεργειακές καταναλώσεις που κυμαίνονταν στις 545

kWh/m³ (για το πείραμα με το Tween 80, 11E8EK), περίπου στις 594 kWh/m³ (για το πείραμα με το Nonidet, 10E8EK) και γύρω στις 626 kWh/m³ (για το πείραμα με το Poloxamer, 9E8EK). Οι τιμές και αυτής της σειράς πειραμάτων κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα με των δύο προηγούμενων.

4.3.3. Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ιζήμα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία

4.3.3.1. pH ιζήματος

Η διακύμανση του pH του ιζήματος κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της σειράς αυτής απεικονίζεται στο Σχήμα 4.23. Στο μη-ενισχυμένο πείραμα οι τιμές του pH γρήγορα περιορίστηκαν περίπου στο 5 στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου, ενώ αγγίζαν το 11 στα τμήματα κοντά στην κάθοδο, παραπλήσια με τα μη-ενισχυμένα πειράματα των προηγούμενων σειρών. Η συμπεριφορά αυτή έχει εξηγηθεί αναλυτικά στις προηγούμενες παραγράφους. Αξίζει να σημειωθεί, ότι το εύρος των τιμών του pH θα μπορούσε να ήταν ακόμα πιο μεγάλο αν τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα δεν ανανεώνονταν σε σχεδόν καθημερινή βάση.



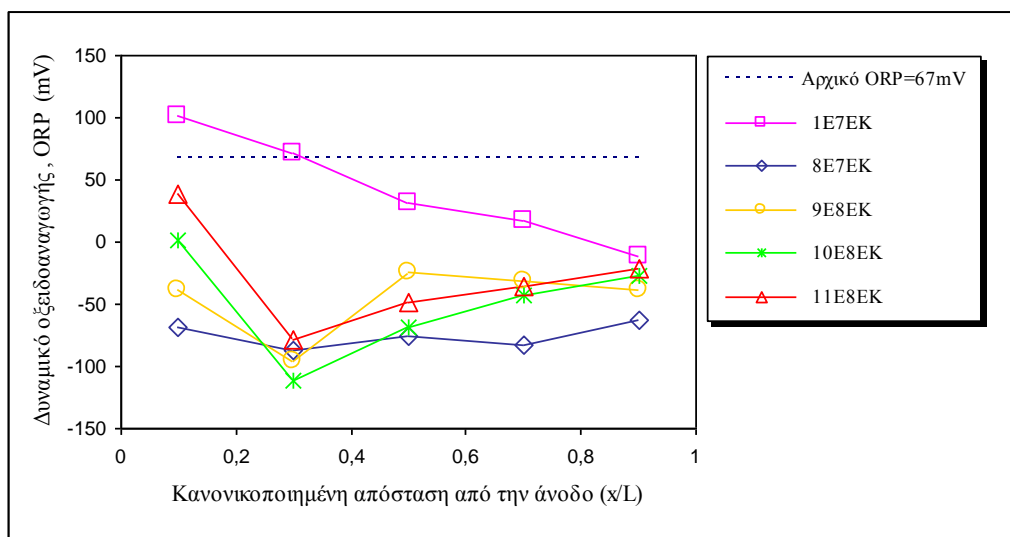
Σχήμα 4.23 Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τρίτης σειράς.

Απ' την άλλη, οι τιμές του pH στα πειράματα με την κυκλοδεξτρίνη αλλά και τα τασιενεργά, επέδειξαν σταθερή συμπεριφορά, με το pH να κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα από σχεδόν 9, για τα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου (πείραμα

11E8EK), έως σχεδόν 13 (δεύτερο τμήμα κοντά στην άνοδο, για το πείραμα 9E8EK). Η τάση αυτή, σε συνδυασμό με τις αρνητικές τιμές του Redox, οι οποίες αναλύονται στην επόμενη παράγραφο (βλ. [Παράγραφο 4.3.3.2.](#)), αποδεικνύουν την επικράτηση αναγωγικών συνθηκών. Ο κύριος λόγος γι' αυτό (ιδιαίτερα κατά τη χρήση του κυκλοδεξτρινίου) είναι η χρήση NaOH, σα διαλύτη, κατά τη διαδικασία του τρόπου παραγωγής του, ενώ για τα τασιενεργά ένας βασικός λόγος πιθανώς να είναι η ημερήσια ανανέωσή τους. Παρά τη χρήση του κιτρικού οξέος κατά την πρώτη ημέρα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του ιζήματος, πιθανολογείται ότι τα τασιενεργά και η συμπεριφορά τους ήταν οι καθοριστικοί παράγοντες και ίσως ο κύριος λόγος για την τελική κατανομή του pH κατά μήκος του ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων.

4.3.3.2. Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος

Στο [Σχήμα 4.24](#) παρουσιάζεται το προφίλ του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) του ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τρίτης σειράς. Οι τιμές και η τάση του ORP για το μη-ενισχυμένο πείραμα έχουν παρουσιαστεί και αναλυθεί σε προηγούμενες παραγράφους.



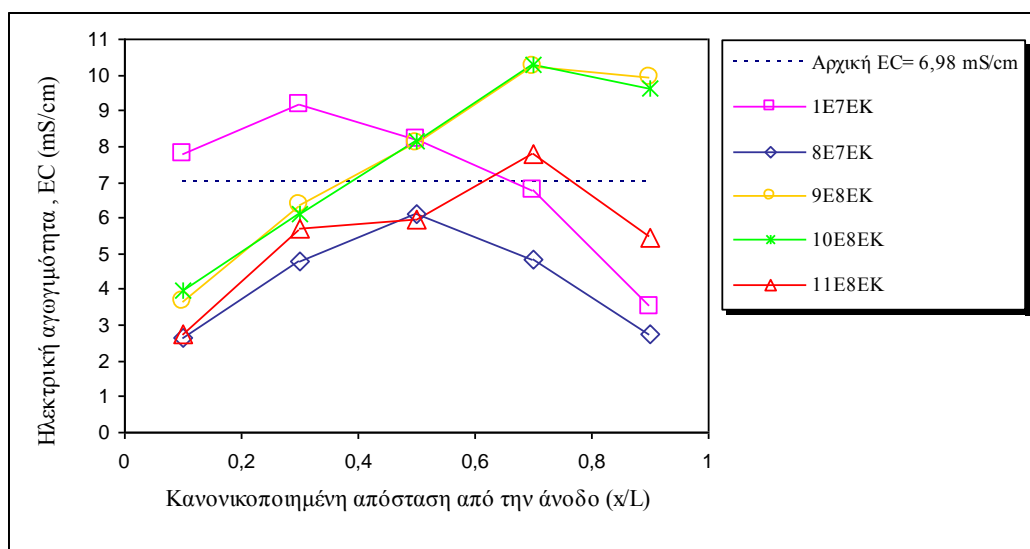
Σχήμα 4.24 Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τρίτης σειράς.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα, συνδυασμένα με το χηλικό αντιδραστήριο, πειράματα όλα επέδειξαν παραπλήσια συμπεριφορά με αρχικές θετικές ή αρνητικές τιμές στα τμήματα πλησίον της ανόδου (+1 και +38 mV για τα 10E8EK και 11E8EK και -38, -69 mV για τα 9E8EK και 8E7EK, αντίστοιχα) έως -111 mV (τιμή που

μετρήθηκε στο 10E8EK πείραμα, για το δεύτερο τμήμα ιζήματος κοντά στην άνοδο. Εν γένει, σε όλα τα πειράματα της σειράς αυτής οι περισσότερες αρνητικές τιμές ORP μετρήθηκαν στο δεύτερο τμήμα ιζήματος πλησίον της ανόδου, όπως άλλωστε είναι προφανές από το [Σχήμα 4.24](#). Όλα τα υπόλοιπα τμήματα επέδειξαν αρνητικές τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής με αυξητικές τάσεις κινούμενοι από το δεύτερο τμήμα πλησίον της ανόδου και προς την κάθοδο. Αυτού του είδους οι αναγωγικές συνθήκες που επικράτησαν στα περισσότερα τμήματα του ιζήματος ευνοούν, συνήθως, την παραγωγή EOF ([Acar and Alshawabkeh, 1993](#)), και άρα τη μετακίνηση των PAHs (βλ. [Παράγραφο 4.3.4.2](#)). Πάρα ταύτα, σε αυτή τη σειρά πειραμάτων η ηλεκτροωσμωτική ροή περιορίστηκε σε χαμηλά επίπεδα, κυρίως ένεκα του υψηλού ιζώδους των τασιενεργών ή/και της ορυκτολογίας-κοκκομετρίας του κλάσματος του ιζήματος που χρησιμοποιήθηκε. Οι οξειδωτικές συνθήκες που συνήθως ευνοούν τη μετακίνηση των τοξικών μετάλλων δεν επιτεύχθηκαν-παρατηρήθηκαν εδώ, παρά τη χρήση του κιτρικού οξέος κατά την πρώτη μέρα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του ιζήματος σε όλα τα πειράματα αυτής της σειράς. Παρ' όλα αυτά, όπως αναλύεται διεξοδικά στην [Παράγραφο 4.3.4.1](#) ορισμένα μέταλλα ευνοήθηκαν ελαφρώς από τη μονοήμερη χρήση του οξέος σαν ανολύτη.

4.3.3.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος

Το προφίλ της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ιζήματος απεικονίζεται στο [Σχήμα 4.25](#).



Σχήμα 4.25 Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τρίτης σειράς.

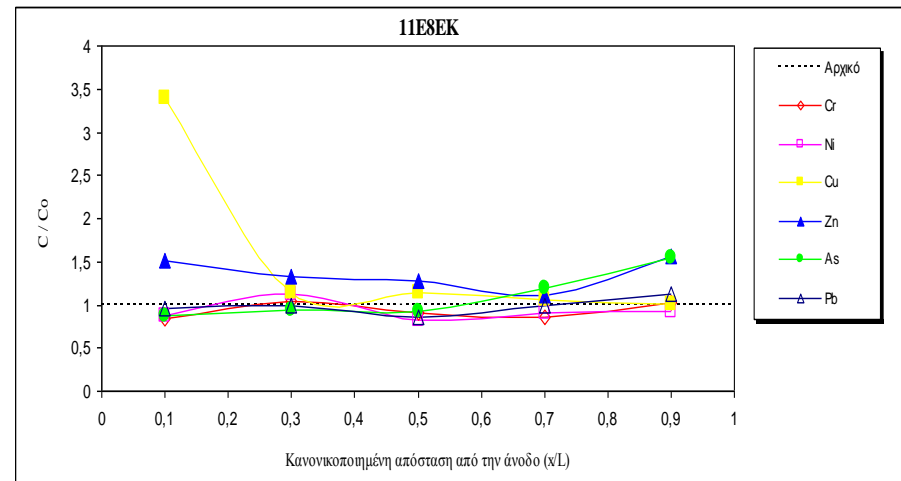
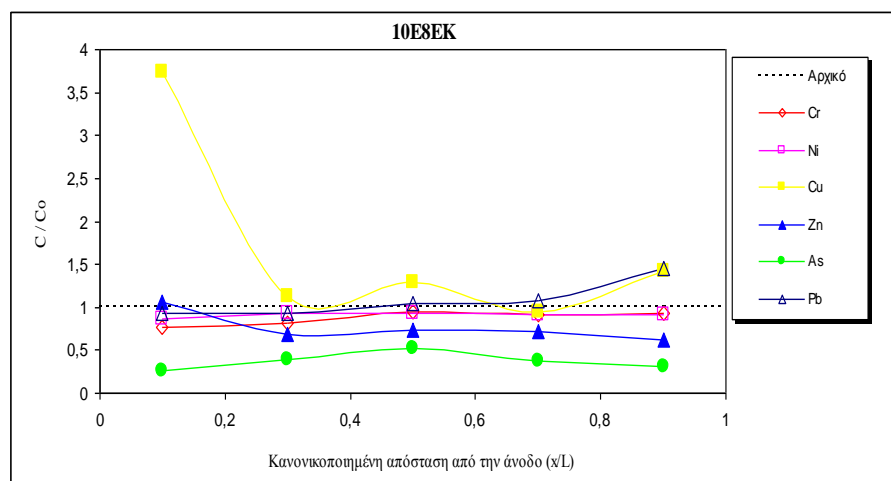
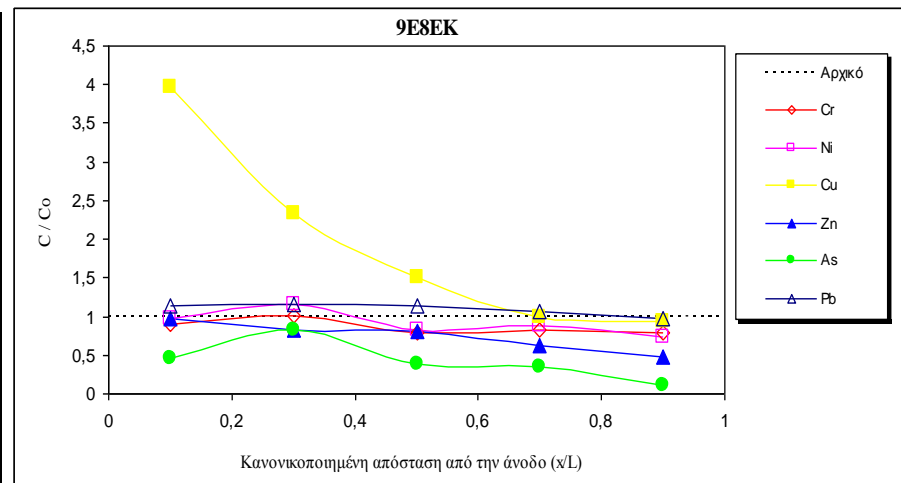
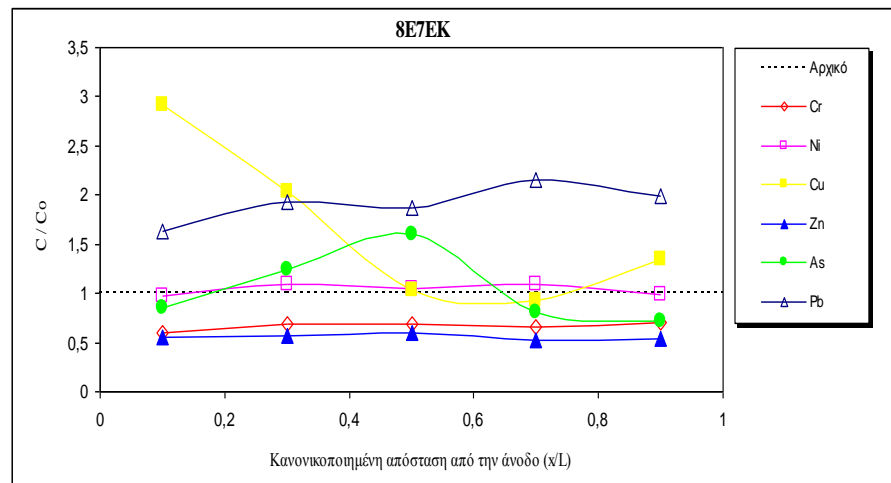
Στο μη ενισχυμένο πείραμα η ηλεκτρική αγωγιμότητα επέδειξε πτωτική τάση στα τμήματα ιζήματος από την άνοδο προς την κάθοδο. Καθώς το πείραμα εξελίσσεται και τα ιόντα μετακινούνται, η EC τείνει να φθίνει. Η συμπεριφορά αυτή είναι κλασσική για μη-ενισχυμένα πειράματα ηλεκτροκινητικής. Οι ελαφρώς αυξημένες τιμές που παρατηρήθηκαν στα τμήματα πλησίον της ανόδου θα μπορούσαν να αποδοθούν στην παρουσία μεγάλων ποσοτήτων ιονικών ειδών τα οποία μεταναστεύουν από την περιοχή της καθόδου ή στη διαλυτοποίηση μεταλλικών κατακρημνισμάτων εξ' αιτίας των υψηλών τιμών pH στην περιοχή εκείνη ($x/L=0.2$).

Όσον αφορά στα ενισχυμένα, με τα νέα τασιενεργά, πειράματα (9E8EK και 10E8EK) η ηλεκτρική αγωγιμότητα επέδειξε παραπλήσια συμπεριφορά τιμών και για τα δύο πειράματα με εντελώς διαφορετική τάση από το 1E7EK. Πιο συγκεκριμένα, η EC ακολούθησε αυξητικές τάσεις στα τμήματα από την άνοδο προς την κάθοδο, με εύρος τιμών από περίπου 4 mS/cm έως πάνω από 10 mS/cm, αντιστοίχως. Απ' την άλλη, τα πειράματα με την κυκλοδεξτρίνη και το Tween 80 παρουσίασαν τιμές EC χαμηλότερες απ' ότι τα δύο προηγούμενα ενισχυμένα πειράματα, διατηρώντας όμως την ίδια τάση. Τα πρώτα τμήματα ιζήματος, δε, είχαν τιμές EC χαμηλότερες από την αρχική γεγονός που μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα κατακρήμνισης-προσρόφησης μετάλλων λόγω του υψηλού pH που παρατηρήθηκε σε όλο το μήκος του ιζήματος, όπως εξάλλου αναφέρθηκε και στην [Παράγραφο 4.3.3.1](#).

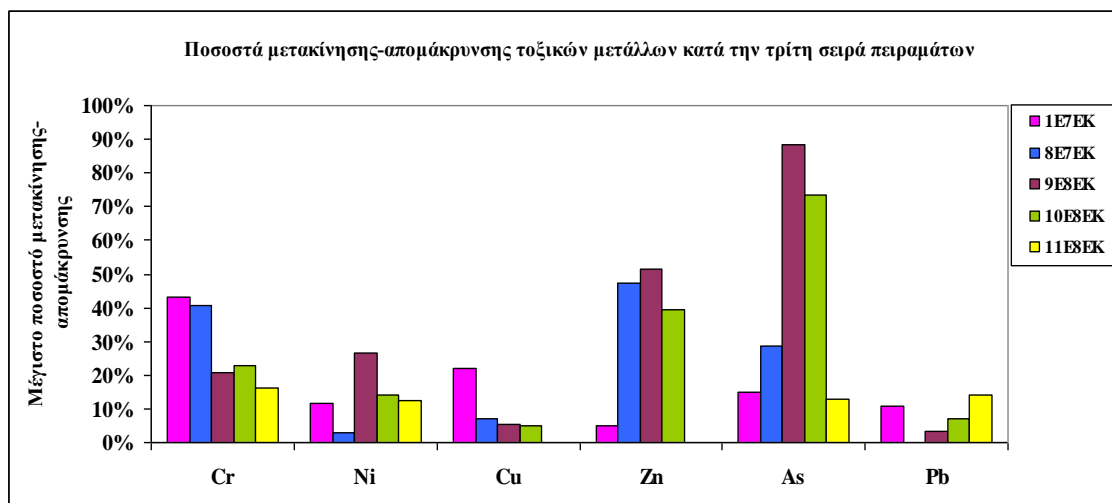
4.3.4. Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά την τρίτη σειρά πειραμάτων

4.3.4.1. Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η εισαγωγή του κιτρικού οξέος στην άνοδο κατά την πρώτη ημέρα της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας (ακολουθούμενη από το εκάστοτε τασιενεργό) έλαβε χώρα για την ενίσχυση της μετακίνησης των τοξικών μετάλλων. Το προφίλ των συγκεντρώσεων των επιλεγμένων τοξικών μετάλλων στο ίζημα μετά το πέρας των πειραμάτων της σειράς αυτής παρουσιάζεται στο [Σχήμα 4.26](#). Στο εν λόγω σχήμα, δεν απεικονίζεται το μη-ενισχυμένο πείραμα διότι έχει ήδη εξεταστεί και σχολιαστεί στην πρώτη σειρά πειραμάτων. Στο [Σχήμα 4.27](#) όμως, όπου αναφέρονται τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν σε κάθε πείραμα της σειράς αυτής, παρατίθενται τα αποτελέσματα και του 1E7EK, για σύγκριση με τα υπόλοιπα πειράματα της σειράς αυτής.



Σχήμα 4.26 Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της τρίτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων (τα αποτελέσματα για το μη-ενισχυμένο πείραμα 1E7EK δεν παρουσιάζονται εδώ καθώς έχουν παρουσιαστεί στην πρώτη σειρά).



Σχήμα 4.27 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της τρίτης σειράς.

Όσον αφορά το πείραμα 8E7EK, όπου έγινε συνδυασμένη επεξεργασία με κυκλοδεξτρίνη HPCD, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο Pb δεν απομακρύνθηκε καθόλου. Αντιθέτως επέδειξε μια τάση απορρόφησης κατά μήκος του κελιού η οποία μπορεί να προκλήθηκε από φαινόμενα ρόφησης του από αδιάλυτη οργανική ύλη ή κατακρήμνισής του λόγω των υψηλών συνθηκών pH που επικράτησαν σε όλα τα πειράματα της σειράς αυτής. Από την άλλη, το Cr και ο Zn επέδειξαν αξιόλογα ποσοστά απομάκρυνσης, περί το 40% και 47%, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι ο Zn δεν είχε απομακρυνθεί κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων όπου πάλι το HPCD είχε χρησιμοποιηθεί, θα μπορούσε να θεωρηθεί υπεύθυνη η συμβολή του κιτρικού οξέος για το υψηλό αυτό ποσοστό. Πειράματα επίσης διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier, (Tessier et al., 1979) τα οποία έγιναν σε ιζήματα της ίδιας περιοχής, έδειξαν ότι σημαντική ποσότητα Zn είναι δεσμευμένη στα 2 πρώτα κλάσματα (ιοντοεναλλάξιμο και ανθρακικό) τα οποία είναι και πιο βιοδιαθέσιμα (Hahladakis et al., 2013c). Είναι, συνεπώς, πολύ πιθανό η χρήση του κιτρικού οξέος να απελευθέρωσε σημαντική ποσότητα Zn. Η απομάκρυνση του Cr διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα όπως και στο μη-ενισχυμένο πείραμα, ενώ το As επέδειξε μια τάση απομάκρυνσης από τμήματα ιζήματος κοντινά και στα δύο άκρα του κελιού ($x/L=0.1$ και $x/L=0.7$ ή 0.9 , βλ. Σχήμα 4.26).

Στο πείραμα 9E8EK όπου το Poloxamer εισήχθηκε στο ανοδικό διαμέρισμα κατά τη δεύτερη μέρα επεξεργασίας παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των ποσοστών απομάκρυνσης Zn και As. Και τα δύο μέταλλα παρουσίασαν μέγιστα ποσοστά, απομάκρυνσης από τα τμήματα ιζήματος πλησίον της καθόδου, που άγγιζαν σχεδόν το 52% και 88%, αντίστοιχα (βλ. Σχήμα 4.27). Η τάση αυτή θα μπορούσε να

συσχετιστεί με φαινόμενα διαλυτοποίησης και μεταφοράς-απομάκρυνσης όλης της οργανικής ύλης (οργανικές ουσίες και μέταλλα ροφημένα στην οργανική ύλη) από το ιζήμα, εξ' ου και το ομοιόμορφο προφίλ των δύο αυτών μετάλλων κατά μήκος του ιζήματος, το οποίο απεικονίζεται στο [Σχήμα 4.26](#). Το Cr και το Ni μετακινήθηκαν σε παραπλήσια με τις προηγούμενες σειρές ποσοστά, ήτοι 20% και 26% αντίστοιχα, ενώ ο Cu απορροφήθηκε «ψευδώς» πλησίον της ανόδου, λόγω της διάβρωσης του σύρματος. Ο Pb για άλλη μια φορά δεν επέδειξε, πρακτικά, καμιά μετακίνηση από το ιζήμα. Η αλλαγή στα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων μπορεί να οφείλεται εν μέρει στην εισαγωγή του κιτρικού οξέος, φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (**Bashi et al., 2000; Wuana et al., 2010**) ή ακόμα και στην ισχυρή διαλυτοποιητική ικανότητα του νεοεισαχθέντος, για την ηλεκτροκινητική, τασιενεργού Poloxamer (**Hahladakis et al., 2013b**).

Παραπλήσια ενθαρρυντικά αποτελέσματα, όσον αφορά στον Zn και το As, έδειξε και η χρήση του Nonidet κατά τη διεξαγωγή του πειράματος 10E8EK. Τα εν λόγω στοιχεία απομακρύνθηκαν σε ποσοστά κοντά στο 40% και 74%, αντίστοιχα, όπως φαίνεται από το [Σχήμα 4.27](#). Η απομάκρυνσή τους δε ήταν επίσης ομοιόμορφη κατά μήκος του ιζήματος (βλ. [Σχήμα 4.26](#)) και πιθανώς ο λόγος είναι ο προαναφερθέν, όπως και για το Poloxamer. Η συμπεριφορά δε των υπολοίπων στοιχείων ήταν παρόμοια με αυτή του προηγούμενου πειράματος. Για άλλη μια φορά δεν μπορεί να διευκρινιστεί πλήρως αν και κατά πόσο η ικανοποιητική απομάκρυνση των Zn και As οφείλεται στο κιτρικό οξύ ή/και στην υψηλή διαλυτοποιητική ικανότητα του Nonidet. Η καλύτερη εξήγηση είναι μια συνεργιστική δράση και των δύο. Παρ' όλα αυτά, το ομοιόμορφο προφίλ απομάκρυνσης των μετάλλων αυτών, το οποίο επίσης παρατηρήθηκε και σε αυτό το πείραμα, υποδηλώνει ότι το τασιενεργό συνεισέφερε τα μέγιστα (**Hahladakis et al., 2013b**).

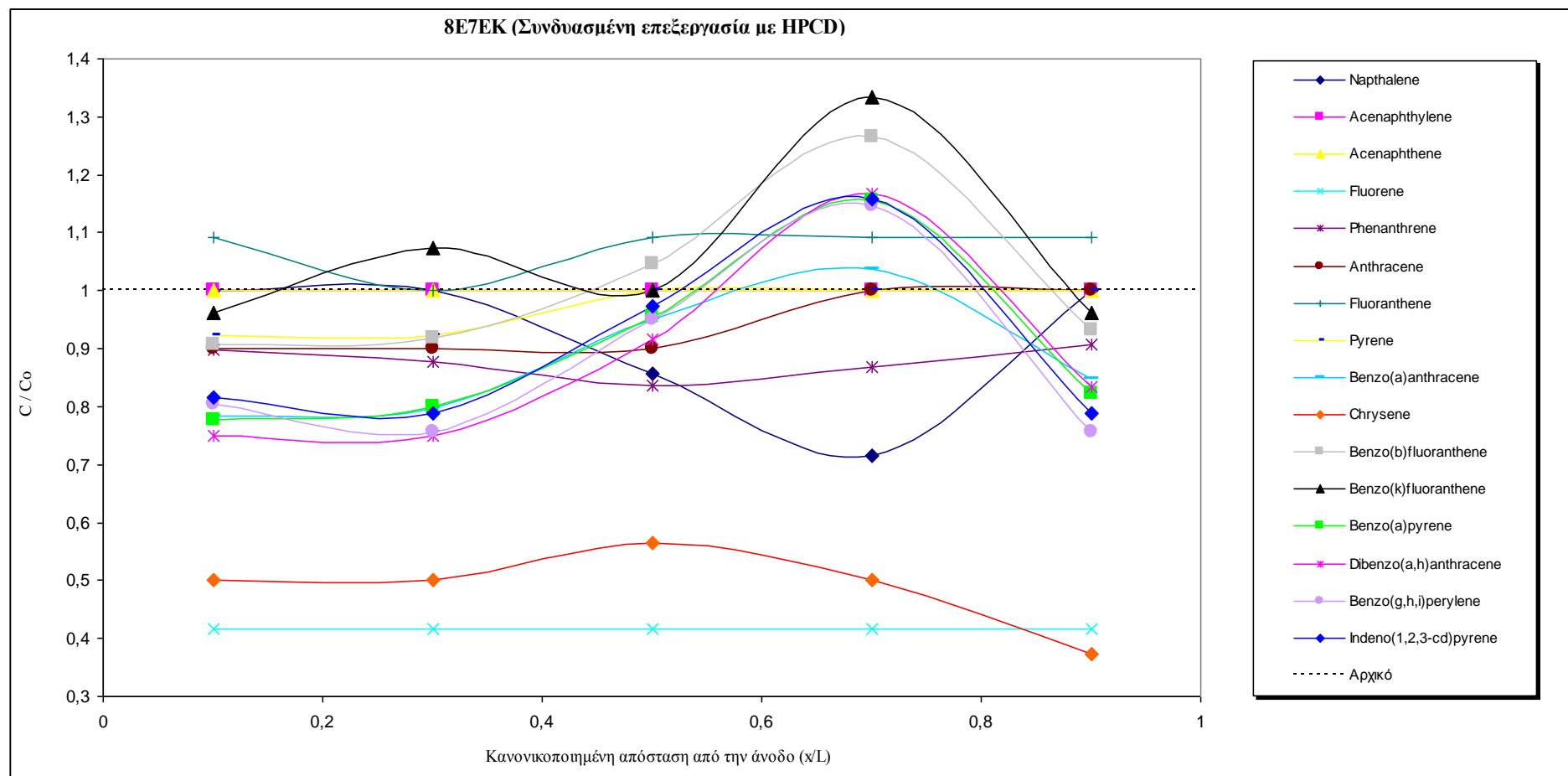
Σε αντίθεση με τα προηγούμενα δύο πειράματα, κατά την εισαγωγή του Tween 80 (11E8EK), τα μέτρια αποτελέσματα που είχαν παρατηρηθεί στη μετακίνηση των τοξικών μετάλλων στις προηγούμενες σειρές, όπου και έγινε χρήση του, εξακολούθησαν και εδώ. Λόγω της χαμηλής διαλυτοποιητικής του ικανότητας ή/και του υψηλού ιξώδους του, η οποιαδήποτε οργανική ύλη ίσως να προσρόφησε τα μέταλλα, συνεπώς η όποια συνεισφορά του κιτρικού οξέος να έχει ανασταλθεί από το γεγονός αυτό. Πιθανώς γι' αυτό και τα ποσοστά Cr και Ni παρουσιάστηκαν μειωμένα, ήτοι 16% και 12%, αντίστοιχα, ενώ ο Zn απορροφήθηκε κοντά στην άνοδο. Τέλος, το As και ο Pb απομακρύνθηκαν σε πολύ μικρά ποσοστά (βλ. [Σχήμα 4.27](#)).

4.3.4.2. Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs

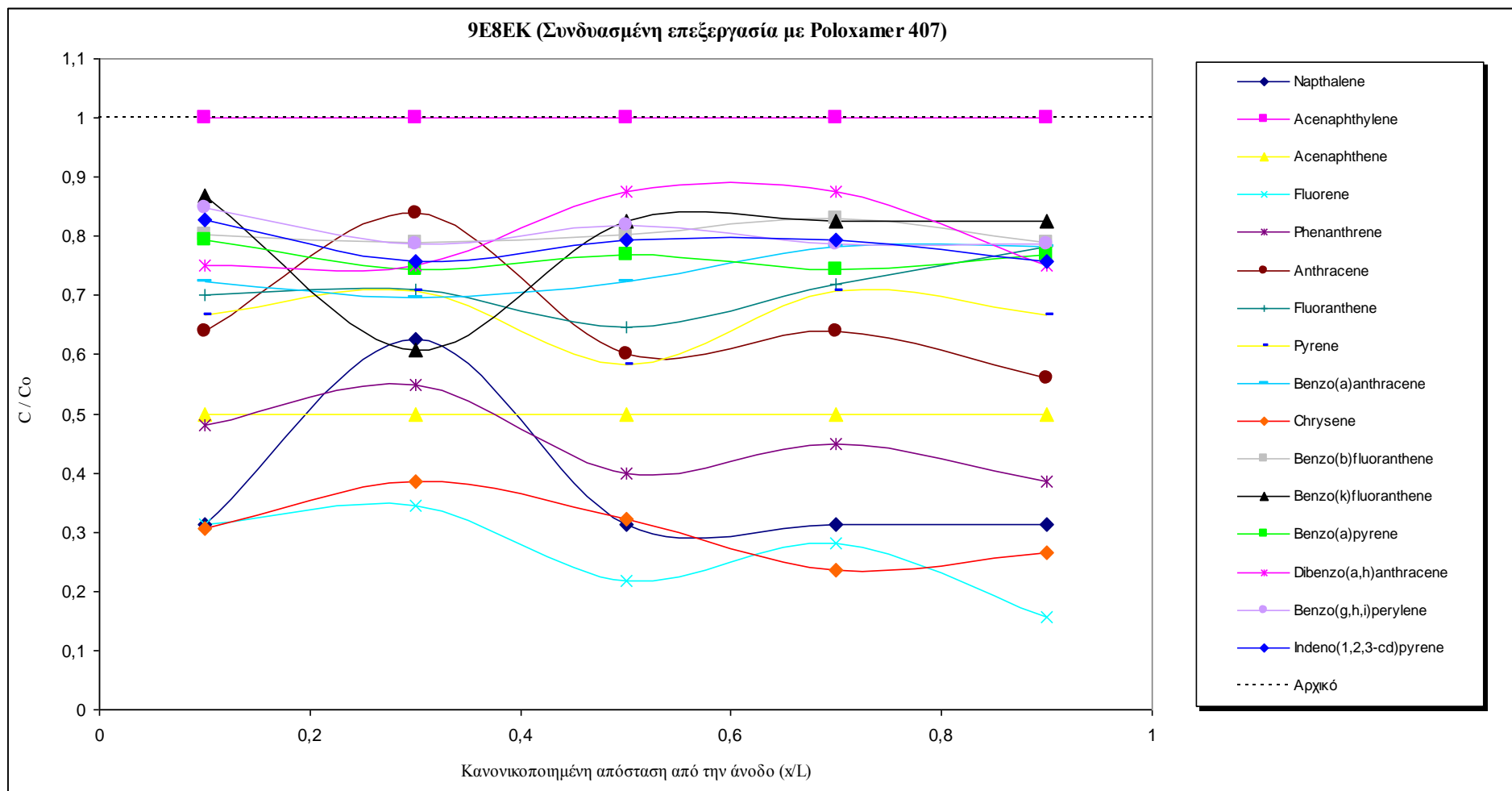
Τα Σχήματα 4.28, 4.29, 4.30 και 4.31 παρουσιάζουν αναλυτικά την κατανομή των 16 priority PAHs κατά μήκος του ιζήματος μετά από την ηλεκτροκινητική του επεξεργασία με την κυκλοδεξτρίνη, καθώς και με τα τασιενεργά Poloxamer, Nonidet και Tween 80, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.32 απεικονίζονται τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν σε κάθε ένα από τα συνδυασμένα-ενισχυμένα προαναφερθέντα πειράματα.

Όσον αφορά στη συνδυασμένη χρήση του κιτρικού οξέος με το HPCD (8E7EK) προκύπτει η ανασταλτική δράση του πρώτου στη διαλυτοποιητική ικανότητα του δεύτερου, μιας και κατά την πρώτη μέρα, όπου το ρεύμα διατηρείται σε υψηλά -σχετικά- επίπεδα βοηθώντας και την EOF που είναι ο κύριος μηχανισμός μετακίνησης των οργανικών ρύπων δεν χρησιμοποιήθηκε η κυκλοδεξτρίνη αλλά το κιτρικό. Συνεπώς, τα ποσοστά απομάκρυνσης των PAHs εμφανίστηκαν σαφώς μειωμένα, και στο σύνολό τους αλλά και ανεξάρτητα σε συγκεκριμένες ενώσεις, όπως παρουσιάζεται και στα Σχήματα 4.28 και 4.32. Το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης (SUM PAHs) κυμάνθηκε γύρω στο 16% (σε αντίθεση με το 26% του πειράματος 5E7EK της δεύτερης σειράς), ενώ τα καλύτερα ποσοστά για μεμονωμένες ενώσεις παρουσιάστηκαν στο fluorene (58%, για τα ελαφρά PAHs) και στο chrysene (63%, για τα τοξικά PAHs). Η πλειοψηφία των βαρέων PAHs έδειξε να απομακρύνεται από τα τμήματα ιζήματος πλησίον των άκρων του κελιού ($x/L=0.1$ ή $x/L=0.9$) κυρίως λόγω διαλυτοποίησης και άμεσης επαφής του ιζήματος με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

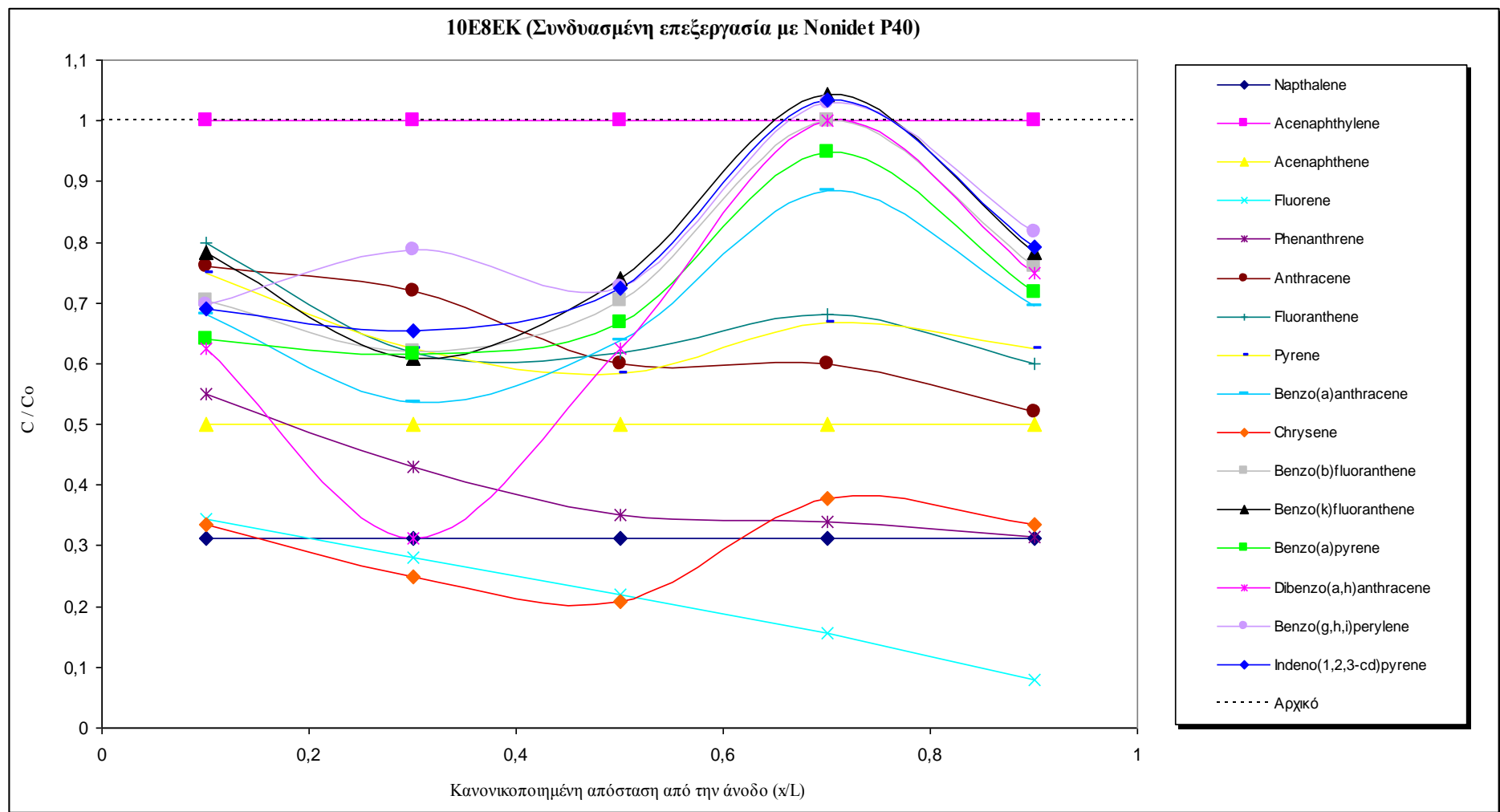
Όταν το Poloxamer συνδυάστηκε με το οξύ τα αποτελέσματα ήταν πολύ καλύτερα, όπως άλλωστε παρουσιάζεται και στο Σχήμα 4.29. Η τάση απομάκρυνσης εδώ –η οποία εμφανίστηκε και στα άλλα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα- ήταν μετακίνηση των ελαφρών PAHs από τμήματα ιζήματος πλησίον της καθόδου και των βαρέων PAHs από τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου. Το fluorene απομακρύνθηκε σε ποσοστό περίπου 84% ενώ το chrysene σε ποσοστό περίπου 76%. Τα αποτελέσματα αυτά οφείλονται κυρίως στις διαλυτοποιητικές ικανότητες του νέου τασιενεργού και είχαν σημειωθεί και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων σε παραπλήσιο ή ακόμα μεγαλύτερο βαθμό. Άλλωστε, τα πειράματα της σειράς αυτής έλαβαν χώρα, περισσότερο για ενίσχυση των ποσοστών απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων. Παρά τη χαμηλή παραγωγή EOF στο πείραμα αυτό, η χρησιμοποιούμενη συγκέντρωση του Poloxamer (πολύ πάνω από την CMC) σε συνδυασμό με το



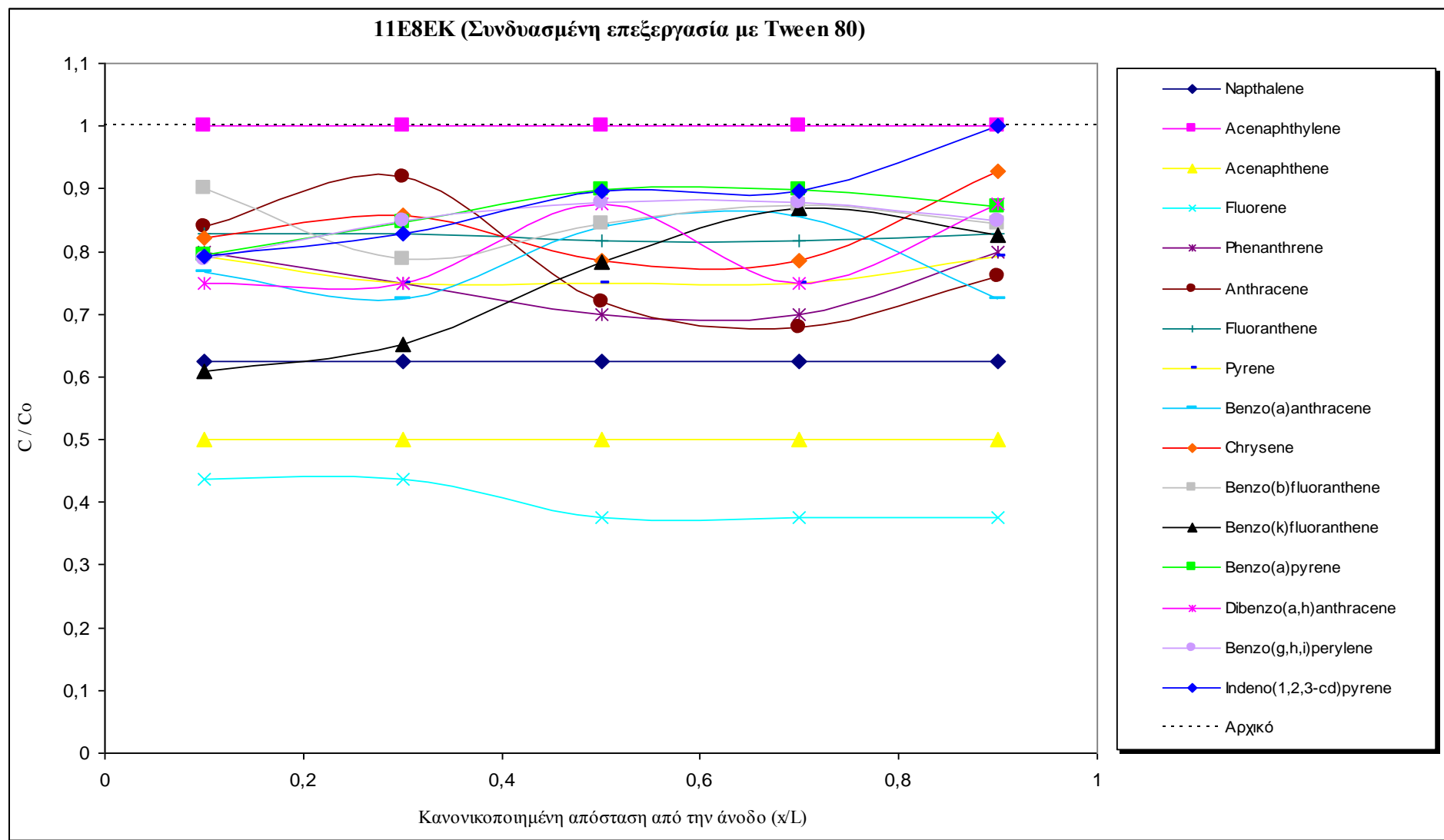
Σχήμα 4.28 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 8E7EK και τη συνδυασμένη χρήση κιτρικού οξέος με την κυκλοδεξτρίνη HPCD.



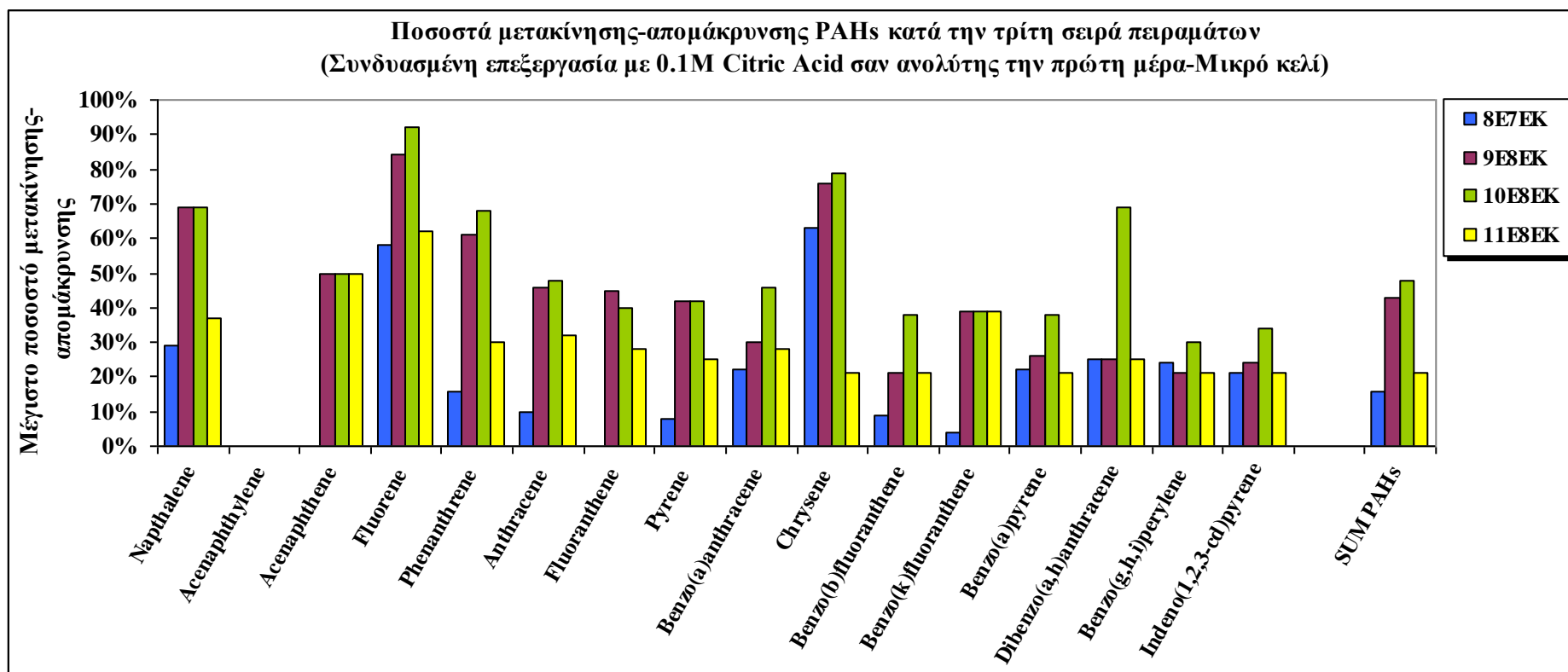
Σχήμα 4.29 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 9Ε8ΕΚ και τη συνδυασμένη χρήση κιτρικού οξέος με το τασιενεργό Poloxamer 407.



Σχήμα 4.30 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 10E8EK και τη συνδυασμένη χρήση κιτρικού οξέος με το τασιενεργό Nonidet P40.



Σχήμα 4.31 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 11E8EK και τη συνδυασμένη χρήση κυτρίκου οξέος με το τασιενεργό Tween 80.



Σχήμα 4.32 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης PAHs για όλα τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα της τρίτης σειράς.

σχηματισμό αναρίθμητων μικκυλίων βοήθησε στη διατήρηση των υψηλών ποσοστών απομάκρυνσης PAHs που είχαν επιτευχθεί και στο πείραμα 7E8EK. Το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης PAHs γι' αυτό το πείραμα κυμάνθηκε περίπου στο 43% (SUM PAHs), όπως άλλωστε απεικονίζεται και στο [Σχήμα 4.32](#).

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και κατά την εισαγωγή του Nonidet στο διαμέρισμα της ανόδου (πείραμα 10E8EK). Όπως προκύπτει και από το [Σχήμα 4.30](#), τα περισσότερα από τα βαρέα PAHs αν και μετακινήθηκαν από τα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου απορροφήθηκαν ή/και παρέμειναν άθικτα από αυτά πλησίον της καθόδου. Το fluorene και το chrysene ήταν πάλι εκείνα που σημείωσαν τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης, 92% και 79% αντίστοιχα, αναδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα και αυτού του τασιενεργού. Η απομάκρυνση για το σύνολο των PAHs σε αυτό το πείραμα ανήλθε σε περίπου 48%, η μεγαλύτερη που σημειώθηκε σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, όπως προκύπτει και από το [Σχήμα 4.32](#).

Το Tween 80, ούτε και σε συνδυασμό με το κιτρικό οξύ κατάφερε να δώσει αξιόλογα αποτελέσματα μιας και το ποσοστό απομάκρυνσης που επέδειξε για το σύνολο των PAHs μόλις που πλησίασε το 21%. Το fluorene και το acenaphthene σημείωσαν τα καλύτερα ποσοστά, 50% και 62% αντίστοιχα, ενώ η πλειοψηφία των βαρέων PAHs απομακρύνθηκε από τα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου. Σε αντίθεση με τα βαριά, τα ελαφρά PAHs μετακινήθηκαν από τα τμήματα ιζήματος κοντά στην κάθοδο. Τα χαμηλά αυτά αποτελέσματα, τα οποία σημειώθηκαν και στις προηγούμενες σειρές πειραμάτων έχουν αναφερθεί και σε άλλες μελέτες και πιθανώς να οφείλονται σε αποπρωτονίωση του τασιενεργού ή/και προσρόφηση στα σωματίδια του ιζήματος (Colacicco et al., 2010; Saichek and Reddy, 2005).

Καταλήγοντας, αξίζει να σημειωθεί ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τις χρησιμοποιούμενες δεν εξετάστηκαν αλλά και ούτε συνιστώνται λόγω υπερβολικών φαινομένων αφρισμού και κατά τη διάρκεια του πειράματος αλλά πολύ περισσότερο και κατά την προετοιμασία των διαλυμάτων. Επιπλέον, οποιαδήποτε αύξηση στο ήδη υψηλό ιξώδες των τασιενεργών θα μπορούσε πιθανώς να παρακωλύσει την όλη διεργασία της ηλεκτροκινητικής.

4.4. ΤΕΤΑΡΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

4.4.1. Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής

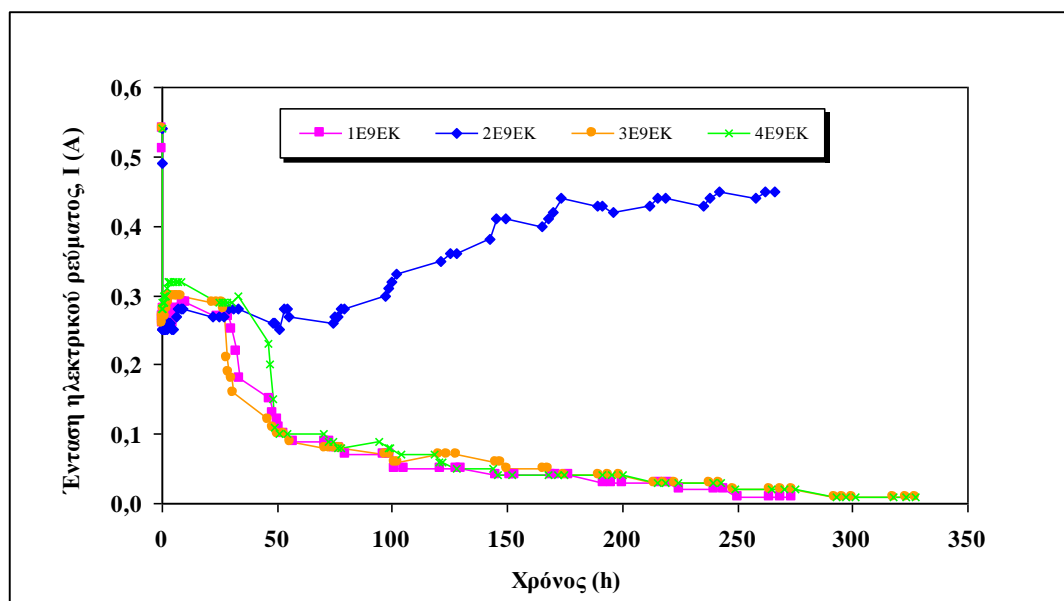
Κατά την τέταρτη σειρά πειραμάτων, αρχικά, πραγματοποιήθηκε ένα μη-ενισχυμένο πείραμα με χρήση αποκλειστικά και μόνο απιονισμένου νερού, σε αμφότερα τα ηλεκτρολυτικά διαμερίσματα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε και σαν τεστ για σύγκριση των αποτελεσμάτων απομάκρυνσης σε σχέση με την ενισχυμένη ηλεκτροκινητική επεξεργασία των ιζημάτων, όπως και στις προηγούμενες σειρές. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν το χηλικό αντιδραστήριο EDTA καθώς και τα νέα τασιενεργά Poloxamer 407 και Nonidet P40 τα οποία επέδειξαν τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα στην διαλυτοποίηση των PAHs, αλλά και σημαντική προσφορά στην απομάκρυνση ορισμένων τοξικών μετάλλων π.χ. Zn και As (όπως παρουσιάστηκε στις προηγούμενες σειρές πειραμάτων). Λεπτομέρειες σχετικά με τις επιμέρους συνθήκες για καθένα από τα πειράματα της σειράς αυτής απεικονίζονται στον [Πίνακα 4.4](#). Ουσιαστικά, το μήκος, και συνεπώς η χωρητικότητα του κελιού, καθώς και ο χρόνος εφαρμογής ήταν οι παράμετροι που άλλαξαν, εξετάζοντας την επίδρασή τους στην απομάκρυνση των μελετούμενων ρύπων σε αυτή τη σειρά. Παράλληλα, πρέπει να επισημανθεί, ότι και το αρχικό ρυπαντικό φορτίο του κάθε εξεταζόμενου ιζήματος παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα.

Πίνακας 4.4 Πειραματικές συνθήκες τέταρτης σειράς πειραμάτων.

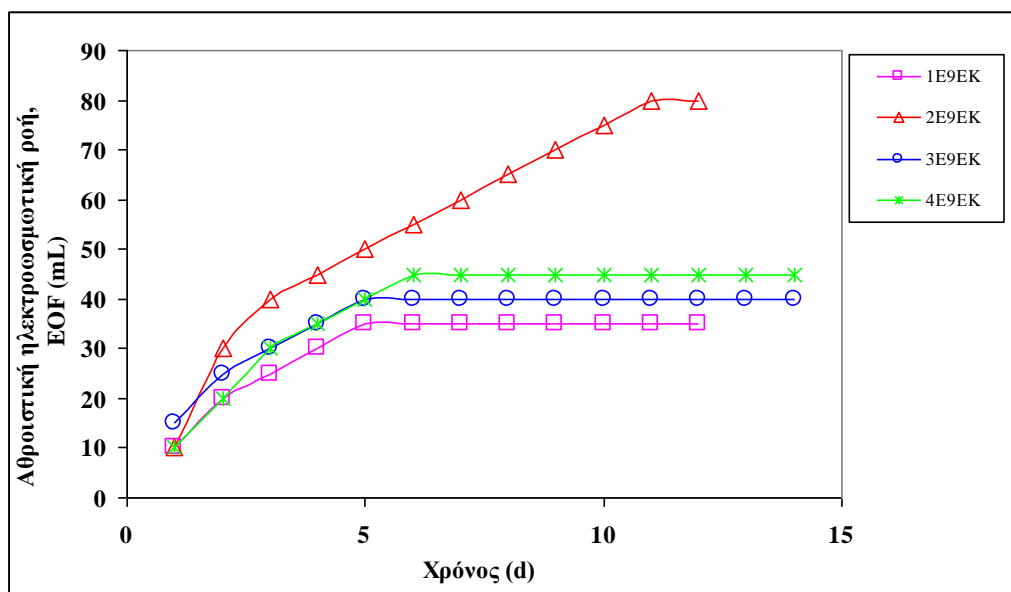
Σειρά	Κωδικός πειράματος	Απόσταση-διάμετρος ηλεκτροδίων (cm)	Τάση ρεύματος (V)	Βαθμίδα τάσης (V/cm)	Εξεταζόμενοι ρύποι	Ανολύτης	Καθολύτης	Χρόνος εφαρμογής (d)
4 ^η	1E9EK	20-5	40-20*	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	DI water	DI water	12
	2E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	DI water	12
	3E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	3% Poloxamer 407	DI water	14
	4E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Nonidet P40	DI water	14

* Η αρχική τάση των 40 V διατηρήθηκε για λίγες ώρες και στη συνέχεια ελαττώθηκε στα 20 V λόγω κορύφωσης του ρεύματος ή/και φαινομένων αφρισμού από τα τασιενεργά διαλύματα ή/και ταυτόχρονης πτώσης της τάσης.

Τα Σχήματα 4.33 και 4.34 απεικονίζουν τη διακύμανση του ηλεκτρικού ρεύματος και της ηλεκτροωσμωτικής ροής για τα πειράματα της σειράς αυτής. Το αξιοσημείωτο εδώ είναι η αυξητική τάση στο ρεύμα που παρουσίασε το 2E9EK πείραμα. Ο πιο πιθανός λόγος γι' αυτό είναι η συχνότερη ανανέωση των διαλυμάτων η οποία έλαβε χώρα σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων και φυσικά ο διαλύτης του EDTA (1M NaOH). Η συνεχόμενη ύπαρξη-γέννηση OH^- από τη διάσταση του NaOH εξουδετέρωσε τα H^+ και η περίσσεια των Na^+ από τις διπλές ημερήσιες ανανεώσεις διαλυμάτων (λόγω της υψηλότερης τάσης, η διάβρωση του σύρματος της ανόδου επέρχονταν πιο γρήγορα κάνοντας έτσι αναγκαία την αλλαγή και άρα την ανανέωση των διαλυμάτων ανόδου-καθόδου) ηλεκτρομετανάστευσε προς την κάθοδο, όχι μόνο διατηρώντας αλλά και ταυτόχρονα αυξάνοντας την ένταση του ρεύματος με την πάροδο του χρόνου (Li et al., 2010). Η περίσσεια αυτή των ιόντων Na^+ συνεχίστηκε καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, μιας και ανανεώσεις διαλυμάτων συνέχισαν να γίνονται μέχρι το πέρας του πειράματος.



Σχήμα 4.33 Διακύμανση έντασης ρεύματος για την τέταρτη σειρά πειραμάτων.



Σχήμα 4.34 Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την τέταρτη σειρά πειραμάτων.

Όπως προκύπτει από το [Σχήμα 4.33](#), η ένταση πολύ γρήγορα (έπειτα από μερικά λεπτά) κατέλαβε μέγιστες τιμές (540 mA σε όλα τα πειράματα) κάτω από την αρχική δεδομένη τάση (40 V) επιτάσσοντας έτσι ελάττωση της δεύτερης στα 20 V, προκειμένου αυτή να διατηρηθεί σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Οι τιμές της έντασης, κατόπιν τούτου, ελαττώθηκαν στα 260-280 mA και συνέχισαν να ελαττώνονται σε όλα τα πειράματα-πλην του 2E9EK- μέχρις ότου κατέληξαν στα 10 mA (ελάχιστη τιμή ακρίβειας του οργάνου) έπειτα από περίπου 12-14 μέρες επεξεργασίας του ιζήματος. Στο 2E9EK το πέρας του πειράματος καθορίστηκε με βάση τις ημέρες επεξεργασίας των άλλων πειραμάτων της σειράς αυτής αλλά και την συνεχώς αυξανόμενη και ασύμφορη ενεργειακή κατανάλωση. Εν γένει, με εξαίρεση το 2E9EK, όλα τα άλλα πειράματα της σειράς αυτής επέδειξαν παραπλήσια συμπεριφορά στη διακύμανση της έντασης του ρεύματος με άλλα των προηγούμενων σειρών και αναλυτικές εξηγήσεις έχουν ήδη δοθεί σε προηγούμενες αντίστοιχες παραγράφους.

Αναφορικά με την παραγωγή EOF (βλ. [Σχήμα 4.34](#)), διατηρήθηκε, και εδώ, σε χαμηλά επίπεδα (όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της κοκομετρίας-κατηγοριοποίησης-κλάσματος του χρησιμοποιηθέντος ιζήματος) και κυμάνθηκε από 35-45 mL για όλα τα πειράματα, πλην βεβαίως του 2E9EK όπου έφτασε τα 80 mL, και ο κύριος λόγος ήταν η κυρίαρχη παρουσία του NaOH, η οποία διατήρησε το pH σε πολύ υψηλά επίπεδα κατά μήκος του ιζήματος (όπως φαίνεται και από το [Σχήμα 4.35](#)), οδηγώντας κατά συνέπεια σε ακόμα αρνητικότερες τιμές ζ δυναμικού και άρα σε υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής EOF, συγκριτικά με τα υπόλοιπα πειράματα της σειράς αυτής.

Αναλυτικότερα σχόλια-εξηγήσεις για την, εν γένει, χαμηλή ποσότητα EOF έχουν ήδη δοθεί στην [Παράγραφο 4.3.1](#).

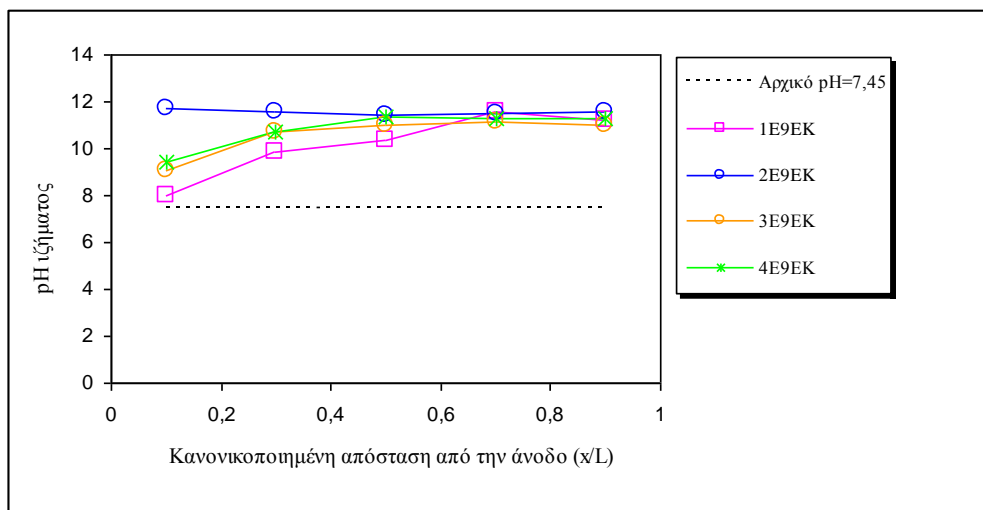
4.4.2 Ενεργειακή κατανάλωση

Η ενεργειακή κατανάλωση σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν σαφώς αυξημένη σε σχέση με τις προηγούμενες σειρές -ως αναμένονταν- εξ' αιτίας της μεγαλύτερης εφαρμοζόμενης τάσης αλλά και του περισσότερου χρόνου ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας των ιζημάτων. Οι τιμές που μετρήθηκαν κυμάνθηκαν από 1099 kWh/m³ για το μη-ενισχυμένο πείραμα, όπου μόνο απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρολυτικό διάλυμα και στα δύο διαμερίσματα (ανόδου-καθόδου) ως 1193 και 1337 kWh/m³, αντίστοιχα, για τα πειράματα 3E9EK και 4E9EK, όπου χρησιμοποιήθηκαν τα δύο καινοτόμα τασιενεργά, Poloxamer και Nonidet. Εξαιρέση αποτελεί το 2E9EK πείραμα, όπου η χρήση του EDTA σε συνδυασμό με την καθημερινή ανανέωσή του οδήγησε σε συνεχή αύξηση του ρεύματος, όπως σχολιάστηκε αναλυτικά στην [Παράγραφο 4.4.1](#). Η ενεργειακή κατανάλωση για το πείραμα αυτό –το οποίο τερματίστηκε κατόπιν δικής μας επιλογής έπειτα από 12 ημέρες - άγγιξε τις 4866 kWh/m³. Η τιμή αυτή σε σύγκριση με τις άλλες των πειραμάτων της σειράς αυτής είναι τετραπλάσια και κρίνεται μάλλον απαγορευτική προς επιλογήν, ασχέτως απόδοσης και αποτελεσμάτων απομάκρυνσης των ρύπων. Βέβαια, η τιμή αυτή θα μπορούσε να ήταν πολύ μικρότερη αν δεν γινόταν τόσο συχνή ανανέωση των διαλυμάτων, η οποία οδήγησε σε περίσσεια ιόντων Na⁺ με ταυτόχρονη εξουδετέρωση των παραγόμενων από την πηγή ρεύματος H⁺ από τα OH⁻ των υδατικών διαλυμάτων, οδηγώντας τελικά σε αύξηση του ρεύματος.

4.4.3 Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ίζημα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία.

4.4.3.1. pH ιζήματος

Το [Σχήμα 4.35](#) απεικονίζει τη διακύμανση του pH κατά μήκος του ιζήματος, μετά το πέρας της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας, για τα πειράματα της τέταρτης σειράς.

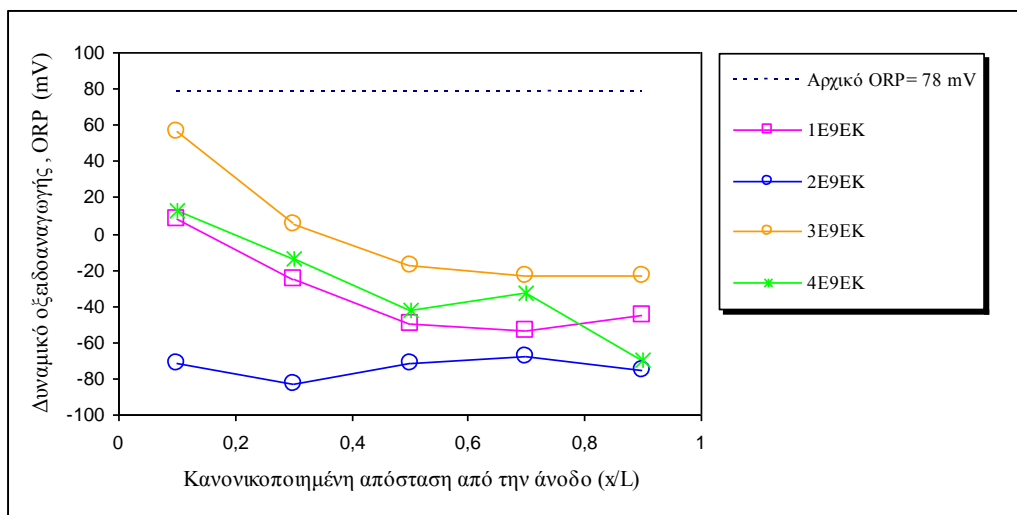


Σχήμα 4.35 Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τέταρτης σειράς.

Η συμπεριφορά του pH του μη-ενισχυμένου πειράματος (1E9EK) όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα δεν είναι παραπλήσια με αυτή των ομοίων του στις προηγούμενες σειρές, επιδεικνύοντας υψηλές τιμές (κοντά στο 8) ακόμα και στα τμήματα πλησίον της ανόδου. Βέβαια, εξίσου υψηλές τιμές (γύρω στο 11) παρατηρήθηκαν και εδώ στα κοντινά της καθόδου τμήματα ιζήματος. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται, στη συχνή ανανέωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων λόγω διάβρωσης του σύρματος της ανόδου γεγονός που είχε άμεσο αντίκτυπο και στα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης των τοξικών μετάλλων, όπως εξάλλου παρουσιάζεται αναλυτικά στην [Παράγραφο 4.4.4.1](#). Τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα (3E9EK και 4E9EK) παρουσίασαν σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά με τις τιμές του pH να κυμαίνονται από το 9 ως το 11. Αναμενόμενη εξαίρεση στις μετρήσεις παρουσίασε το 2E9EK πείραμα όπου η παρουσία του NaOH σε συνδυασμό με τη συχνή ανανέωση των διαλυμάτων διατήρησε τις τιμές του pH σε υψηλά επίπεδα (11-12) καθ' όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας αλλά και εξ' ολοκλήρου στο μήκος του ιζήματος. Οι τιμές αυτές σε συνδυασμό με τις αρνητικές τιμές ORP που απεικονίζονται στο [Σχήμα 4.36](#) υποδεικνύουν σαφώς την επικράτηση αναγωγικών συνθηκών κατά μήκος του ηλεκτρολυτικού κελιού.

4.4.3.2. Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος

Η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής κατά μήκος του ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της σειράς αυτής απεικονίζεται στο [Σχήμα 4.36](#).

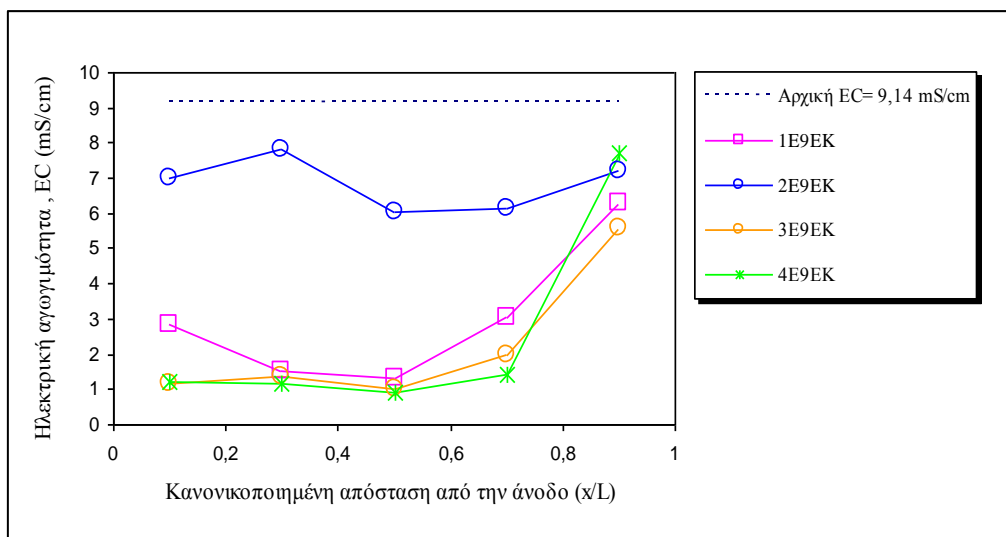


Σχήμα 4.36 Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τέταρτης σειράς.

Εκτός του πειράματος 2E9EK σε όλα τα άλλα πειράματα της σειράς αυτής οι τιμές του ORP στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου ήταν θετικές, αλλά μικρότερες από την αρχική, και κυμάνθηκαν από +8 έως +56 mV διατηρώντας μια πτωτική τάση κινούμενοι προς τα τμήματα ιζήματος πλησίον της καθόδου. Στην περίπτωση του πειράματος 2E9EK οι τιμές του ORP διατηρήθηκαν σε αρνητικά επίπεδα κατά μήκος του κελιού με ένα εύρος τιμών από -68 έως -83 mV. Τέτοιου είδους συνθήκες, οι οποίες βοηθούν την ηλεκτροωσμωτική ροή και άρα την εν δυνάμει μετακίνηση των PAHs, δεν ευνοούν την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων αφού τα περισσότερα κατιονικά μέταλλα κατακρημνίζονται ως υδροξείδια-άλατα. Απόδειξη αυτού αποτέλεσαν τα χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν στο πείραμα αυτό γεγονός που περιγράφεται και απεικονίζεται ξεκάθαρα στα σχήματα της [Παραγράφου 4.4.4.1](#), ενώ μερικά από τα τοξικά μέταλλα που εξετάστηκαν παρουσίασαν απορρόφηση κατά μήκος του ιζήματος.

4.4.3.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος

Στο [Σχήμα 4.37](#) απεικονίζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για την τέταρτη σειρά πειραμάτων.



Σχήμα 4.37 Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της τέταρτης σειράς.

Τα προφίλ της EC όλων των πειραμάτων της σειράς αυτής, πλην του 2E9EK, είναι σχεδόν πανομοιότυπα, όπως άλλωστε φαίνεται από το παραπάνω σχήμα. Τα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου παρουσίασαν τιμές από περίπου 1-3 mS/cm, ενώ οι τιμές αυξήθηκαν στα κοντινά προς την κάθοδο τμήματα (5.5 – 7.5 mS/cm). Στο 2E9EK η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ως αναμένονταν, διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα κατά μήκος του ιζήματος και εξ' αιτίας της σταδιακής ανόδου του ρεύματος αλλά και της συχνότερης –σε σχέση με τα άλλα πειράματα- ανανέωσης των διαλυμάτων τα οποία παρείχαν επαρκή ποσότητα H^+ και Na^+ ώστε να διατηρήσουν το ρεύμα και άρα και την αγωγιμότητα σε υψηλά επίπεδα ($G=I/V$).

4.4.4. Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά την τέταρτη σειρά πειραμάτων

4.4.4.1. Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων

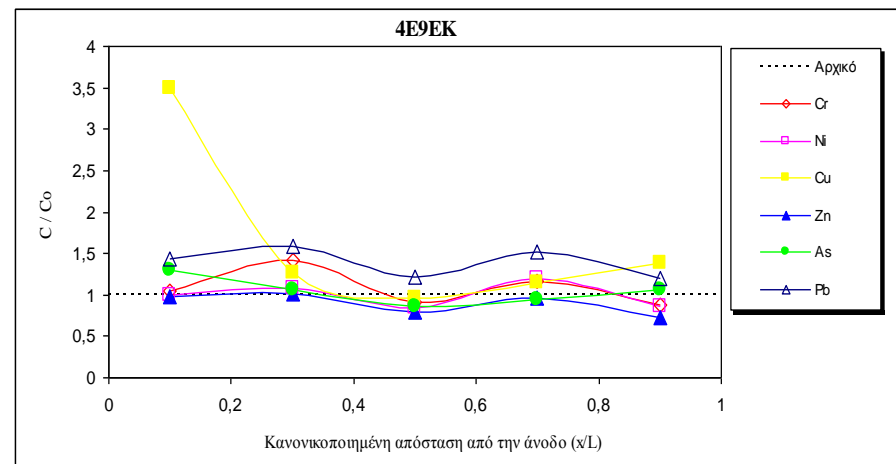
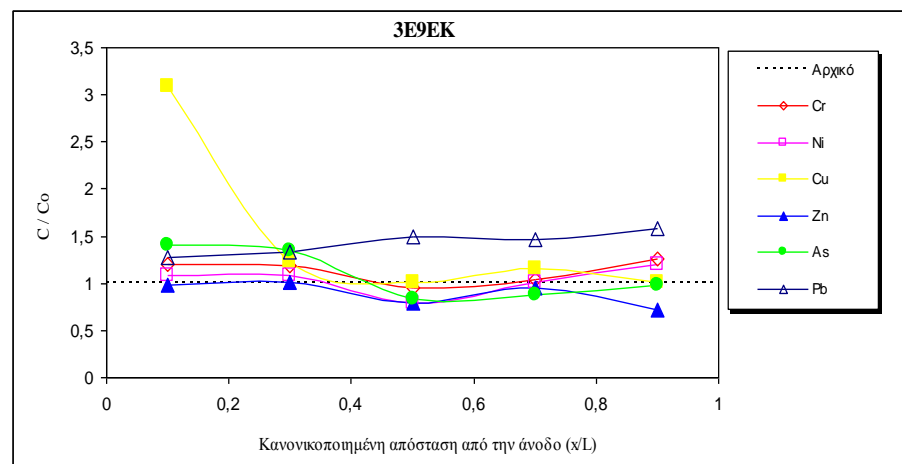
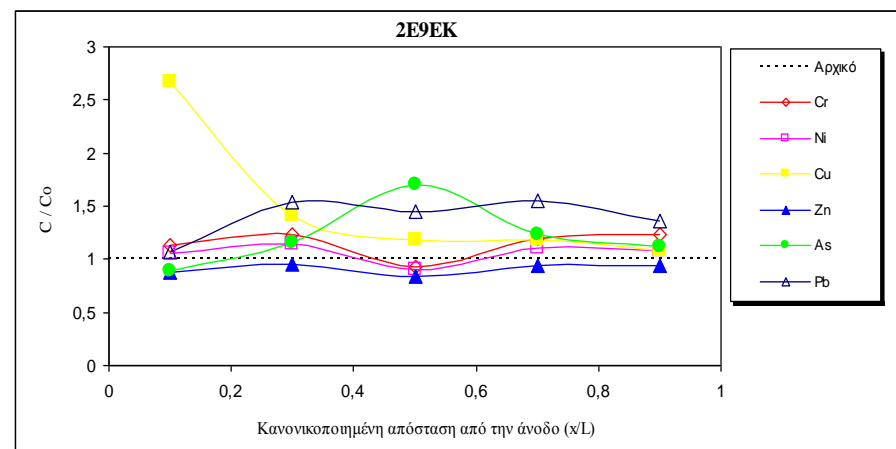
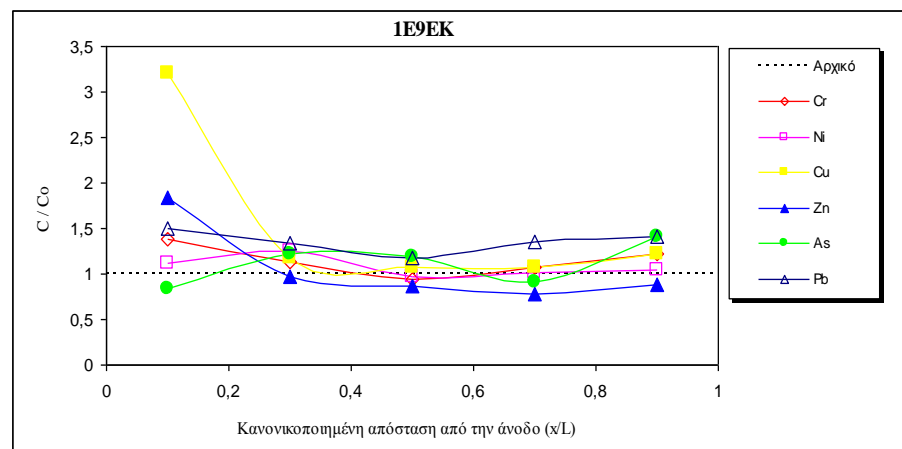
Τα επιλεγθέντα έξι τοξικά μέταλλα τα οποία εξετάστηκαν στις προηγούμενες σειρές πειραμάτων αναλύθηκαν και εδώ, όσον αφορά στη μετακίνηση-απομάκρυνσή τους. Στο [Σχήμα 4.38](#) απεικονίζεται η κατανομή των συγκεντρώσεών τους μετά το πέρας της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας για όλα τα πειράματα της σειράς αυτής. Τέλος, στο [Σχήμα 4.39](#) παρουσιάζονται τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης των έξι τοξικών μετάλλων που επιτεύχθηκαν στη σειρά αυτή.

Αναλυτικότερα, είναι προφανές από το [Σχήμα 4.38](#) ότι για το μη-ενισχυμένο πείραμα (1E9EK) ο Cu και ο Pb δεν επέδειξαν καμία τάση μετακίνησης από το ιζήμα,

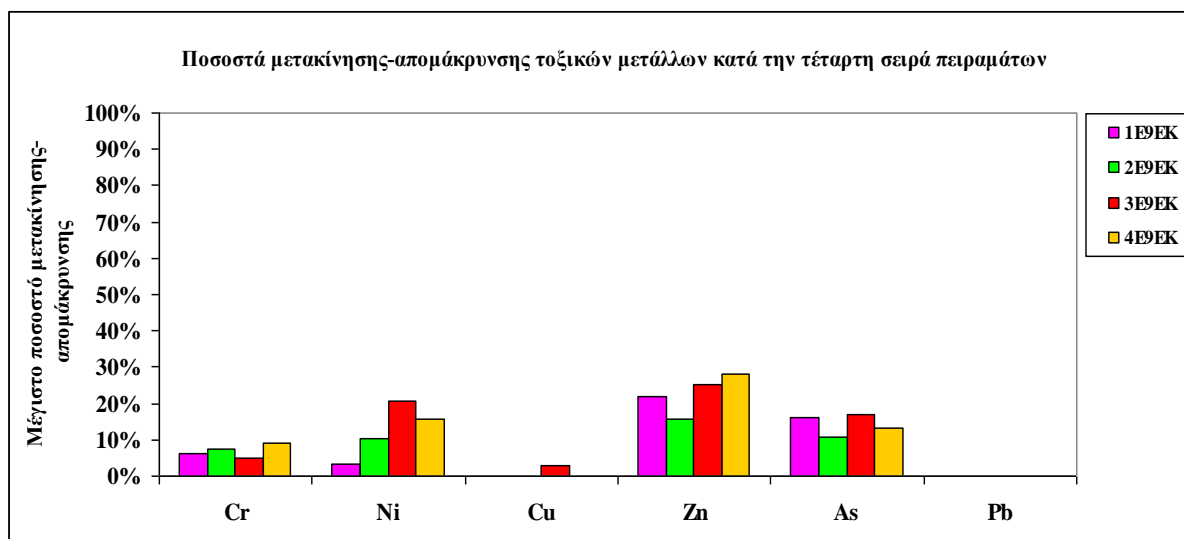
αντιθέτως μάλιστα μέρος αυτών πιθανώς να κατακρημνίστηκε κατά μήκος του ιζήματος, γεγονός που αποδεικνύεται από την ελαφρά απορρόφηση η οποία απεικονίζεται για τα δύο αυτά μέταλλα. Τα ποσοστά του Ni και του Cr κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα από αυτά που σημειώθηκαν όταν είχε γίνει χρήση μικρότερου κελιού (σε μήκος και όγκο) και κατ' επέκταση όταν η απόσταση των ηλεκτροδίων ήταν μικρότερη. Το As κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα ενώ εξαίρεση αποτελεί ο Zn του οποίου η απομάκρυνση εμφανίστηκε ενισχυμένη.

Ανεπιτυχής ήταν και η χρήση του EDTA σαν ανολύτη στο δεύτερο πείραμα της σειράς αυτής (2E9EK) όσον αφορά στην απομάκρυνση των Cr, Ni, Cu και Pb και σε σύγκριση με τα ποσοστά που είχαν επιτευχθεί στην πρώτη σειρά πειραμάτων. Παρήγορη εξαίρεση αποτέλεσε ο Zn και το As των οποίων τα ποσοστά ενισχύθηκαν και κυμάνθηκαν γύρω στο 15% και 10%, αντίστοιχα.

Εξίσου πτωτικά εμφανίστηκαν τα ποσοστά μετακίνησης-απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων και κατά τη χρήση των πρωτότυπων τασιενεργών Poloxamer (3E9EK) και Nonidet (4E9EK) σε σχέση με αυτά που σημειώθηκαν στη δεύτερη και τρίτη σειρά πειραμάτων όταν χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια τασιενεργά. Πιο συγκεκριμένα, το Ni ήταν το μόνο μέταλλο που διατηρήθηκε σε ποσοστά περίπου 20%, το Cr έπεσε στο 5%-9%, ο Cu και ο Pb κυμάνθηκε σε σχεδόν μηδενικά επίπεδα, ενώ ο Zn και το As, που στις δύο προηγούμενες σειρές πειραμάτων κινήθηκαν σε αρκετά υψηλά επίπεδα της τάξεως του 70% και 80%, σε αυτή τη σειρά επήλθε σημαντική πτώση και απομακρύνθηκαν κατά 25% και 15%, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στην απόσταση των ηλεκτροδίων ή/και στο μήκος του κελιού ή/και στον όγκο του προς επεξεργασία ιζήματος, αλλά τα πειράματα της τελευταίας σειράς (έκτη) αποδεικνύουν ότι τελικά ίσως να ήταν απλά μια σειρά λιγότερο πετυχημένων πειραμάτων όπου η διαρκής και συχνή επέμβαση στην έκβασή τους (λόγω της συχνής αντικατάστασης των συρμάτων εξ' αιτίας της διάβρωσης και της συνεπακόλουθης ανανέωσης των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων) πιθανώς συνετέλεσε στην εμφάνιση αυτών των χαμηλών ποσοστών μετακίνησης-απομάκρυνσης, όχι μόνο των τοξικών μετάλλων αλλά όπως αναλύεται στην επόμενη [Παράγραφο 4.4.4.2.](#) και των PAHs. Λεπτομερέστερη εξήγηση παρέχεται, επίσης, και στην [Παράγραφο 4.5.4.1.](#)



Σχήμα 4.38 Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της τέταρτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων.

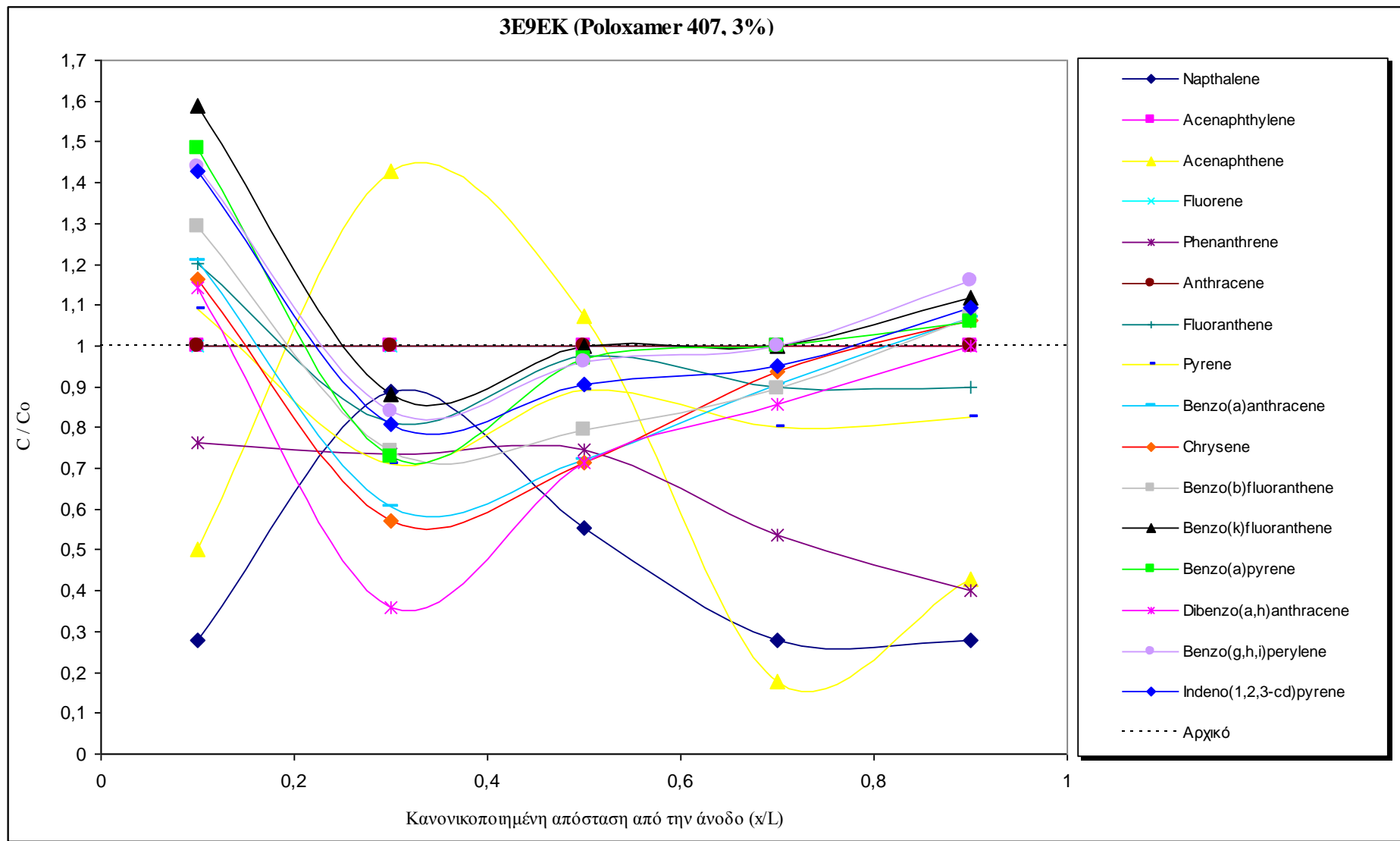


Σχήμα 4.39 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της τέταρτης σειράς.

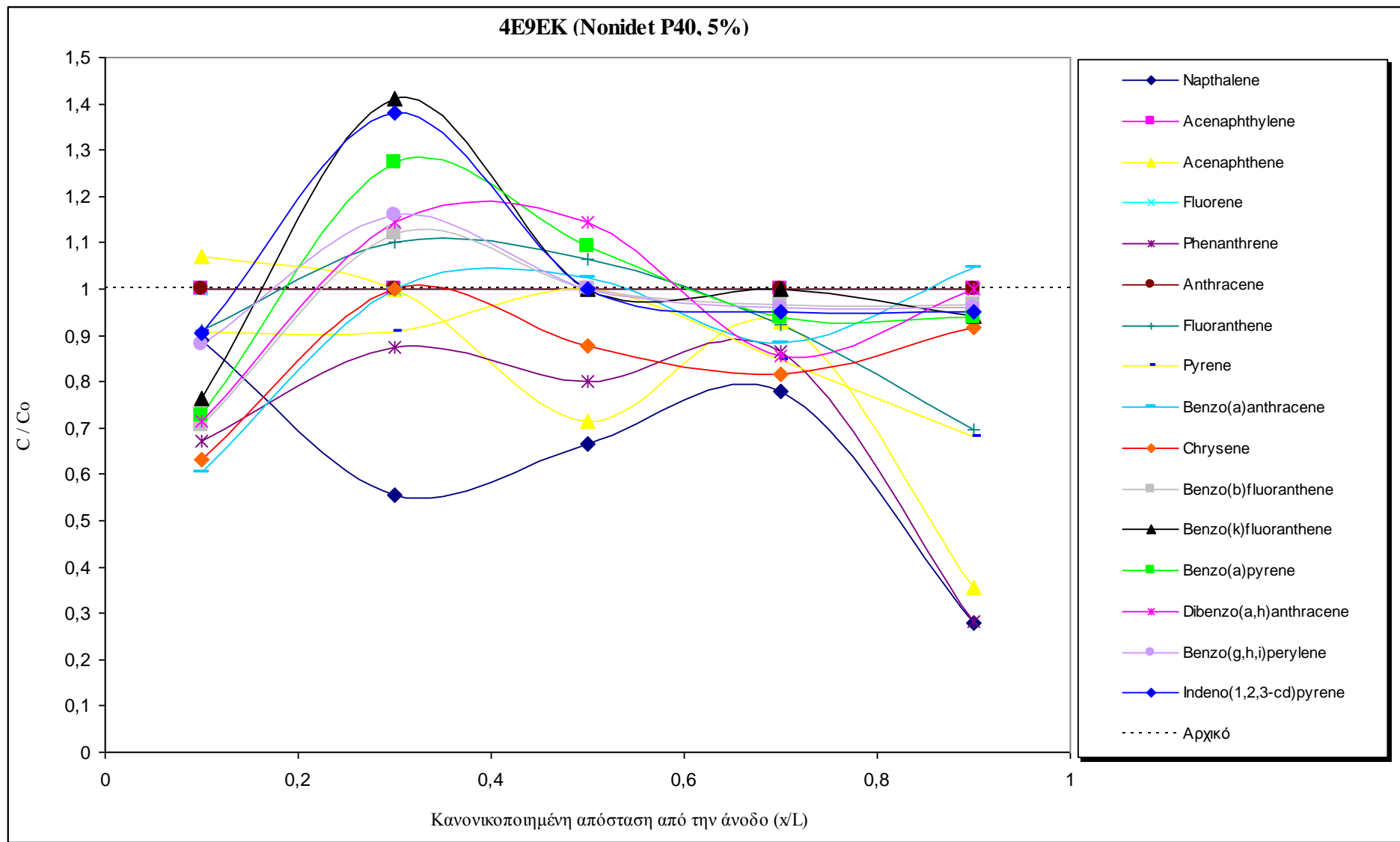
Σημαντικό ρόλο στη μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων, κατά τη σειρά αυτή αλλά και κατά την επόμενη, θα μπορούσε να έχει παίξει η αρχική ρύπανση του επεξεργασθέντος ιζήματος, ήτοι οι αρχικές συγκεντρώσεις στα επιλεγμένα τοξικά μέταλλα που εξετάστηκαν, όπως και στα PAHs. Ένας άλλος πιθανός λόγος ίσως είναι και η απουσία του κιτρικού οξέος που ως αποδείχτηκε στην τρίτη σειρά πειραμάτων ενισχύει τη μετακίνηση των τοξικών μετάλλων. Όπως παρουσιάζεται από τον [Πίνακα 3.3](#) του [Πειραματικού Μέρους](#), το ίζημα E9 που χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή αλλά και στην επόμενη σειρά πειραμάτων, έφερε τις μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις σε τοξικά μέταλλα και SUM PAHs. Αυτό βέβαια, μπορεί να συντελέσει σε μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης και των δύο ειδών ρύπων (ανόργανων και οργανικών). Αναλυτικότερη εξήγηση παρέχεται στην [Παράγραφο 4.5.4.1](#).

4.4.4.2. Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs

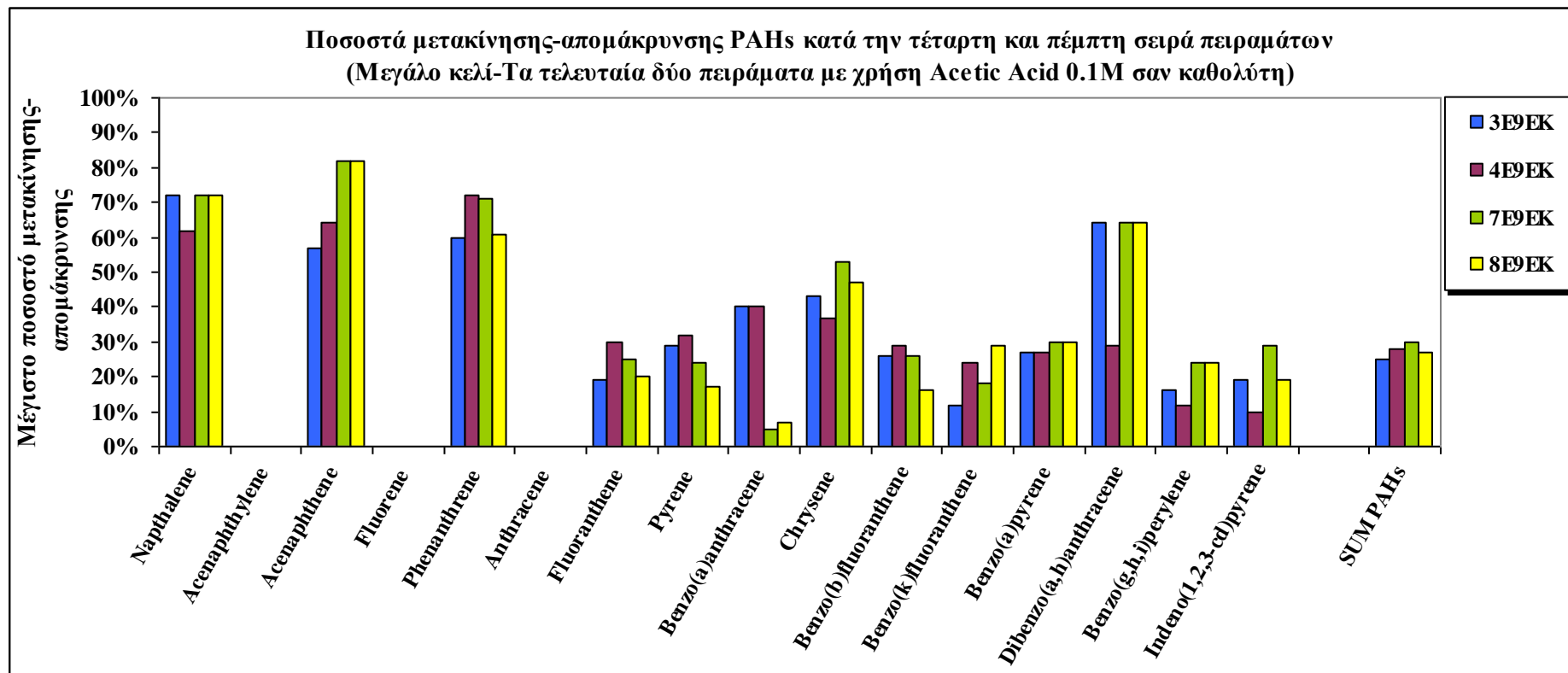
Τα [Σχήματα 4.40](#) και [4.41](#) απεικονίζουν την κατανομή των 16 priority PAHs (ρύπων προτεραιότητας κατά EPA) στα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα της τέταρτης σειράς (3E9EK και 4E9EK) ενώ στο [Σχήμα 4.42](#) παρουσιάζονται τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης που επιτεύχθηκαν στα δύο πειράματα αυτής αλλά και της επόμενης σειράς (πέμπτη).



Σχήμα 4.40 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 3E9EK και χρήση του τασιενεργού Poloxamer 407.



Σχήμα 4.41 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 4E9EK και χρήση του τασιενεργού Nonidet P40.



Σχήμα 4.42 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης PAHs για όλα τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα της τέταρτης και πέμπτης σειράς.

Είναι προφανές από τα παραπάνω διαγράμματα ότι η χρήση του μεγαλύτερου κελιού (σε μήκος και χωρητικότητα) δεν ευνόησε την απομάκρυνση-μετακίνηση των PAHs, τα ποσοστά των οποίων εμφανίζονται σε αυτή τη σειρά ελαττωμένα κατά 15%-20% (στο σύνολό τους, SUM PAHs). Τα μειωμένα ποσοστά και εδώ, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη [Παράγραφο \(4.4.4.1\)](#) και σε συνδυασμό με τα εξίσου καλά της έκτης σειράς πειραμάτων (κατ' αναλογία και όμοιο βαθμό με αυτό της δεύτερης και τρίτης σειράς) οφείλονται είτε στη συνεχή επέμβαση κατά τη διεξαγωγή τους ή/και σε απλά μια τυχαία ανεπιτυχή σειρά πειραμάτων. Ένας άλλος πιθανός λόγος θα μπορούσε να είναι το αρχικά μικρό (συγκριτικά με τα άλλα χρησιμοποιηθέντα ιζήματα) μέγεθος του ρυπαντικού φορτίου που έφερε το ίζημα E9, ήτοι οι αρχικές συγκεντρώσεις σε SUM PAHs.

Κατά τη χρήση του Poloxamer (3E9EK) τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης σημειώθηκαν για το naphthalene (72%), το phenanthrene (60%) και το dibenzo(a,h)anthracene (64%). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι κατά τη χρήση του Nonidet P40 (4E9EK) οι ενώσεις που επέδειξαν τα μεγαλύτερα ποσοστά παρέμειναν οι ίδιες δύο πρώτες με αντίστοιχες τιμές 62% και 72% ενώ τη θέση του dibenzo(a,h)anthracene ήρθε να καταλάβει το acenaphthene με 64%. Τέλος, τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης (για το σύνολο των PAHs) που επιτεύχθηκαν σε αυτή τη σειρά ήταν γύρω στο 25%-28% για τα αντίστοιχα πειράματα (βλ. [Σχήμα 4.42](#)).

Η πλειοψηφία των βαρέων PAHs και στα δύο πειράματα της σειράς αυτής μετακινήθηκε προς την άνοδο (είτε στο $x/L=0.1$ είτε στο $x/L=0.3$, βλ. [Σχήματα 4.40](#) και [4.41](#)) γεγονός που έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες και είναι αποτέλεσμα - κατά κύριο λόγο- του φορτίου των PAHs το οποίο είναι, ως επί το πλείστο, αρνητικό με αποτέλεσμα να έλκονται προς την άνοδο. Όσα από αυτά (κυρίως ελαφρά PAHs) δεν κατάφεραν να εκπλυθούν στα ηλεκτρολυτικά διαμερίσματα, κυρίως της ανόδου αλλά και δευτερευόντως της καθόδου, εμφανίζονται σαν μικρή αύξηση-απορρόφηση στις αντίστοιχες προαναφερθείσες κανονικοποιημένες αποστάσεις από την άνοδο ή παρέμειναν στα ίδια αρχικά επίπεδα στα συγκεκριμένα τμήματα ιζήματος, ήτοι στα S1 και S2 (όπως άλλωστε γίνεται αναλυτική αναφορά και στην τελευταία -έκτη- σειρά πειραμάτων, όπου έγινε χρήση κελιού εργαστηριακής-ημιπilotικής κλίμακας).

4.5. ΠΕΜΠΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

4.5.1. Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής

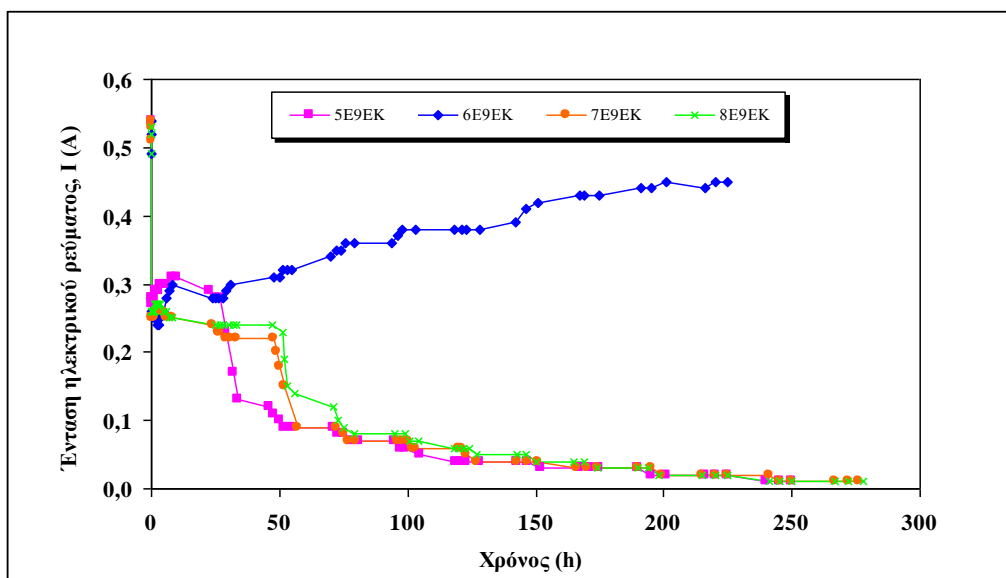
Σε αυτή τη σειρά εξετάστηκε, μεταξύ των άλλων και κατά κύριο λόγο, η συνεισφορά ενός οργανικού οξέος (οξικό οξύ) στην μετακίνηση των τοξικών μετάλλων. Τα οφέλη από τη χρήση του εν λόγω οξέος είναι αρκετά, τα περισσότερα από τα οποία αναλύθηκαν διεξοδικά στο [Θεωρητικό Μέρος \(Παράγραφος 2.8.2.1\)](#). Αξίζει όμως, ενδεικτικά, να αναφέρουμε (α) την εκπόλωση των OH^- που παράγονται στην κάθοδο, (β) τη διαλυτότητα των περισσότερων οξικών μεταλλικών αλάτων, (γ) την αποτροπή σχηματισμού άλλων αδιάλυτων αλάτων στην περιοχή της καθόδου εξ' αιτίας της ύπαρξης των οξικών ιόντων και τέλος (δ) το γεγονός ότι το οξικό οξύ είναι περιβαλλοντικά ασφαλές και βιοαποδομήσιμο. Έτσι, στη σειρά αυτή χρησιμοποιήθηκαν ακριβώς οι ίδιοι ανολύτες με αυτούς της προηγούμενης, με τη διαφορά ότι ο καθολύτης -σε όλα τα πειράματα αυτής της σειράς- ήταν το οξικό οξύ. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρήθηκαν ίδιες με αυτές της τέταρτης σειράς πειραμάτων. Λεπτομέρειες παρουσιάζονται στον [Πίνακα 4.5](#).

Πίνακας 4.5 Πειραματικές συνθήκες πέμπτης σειράς πειραμάτων.

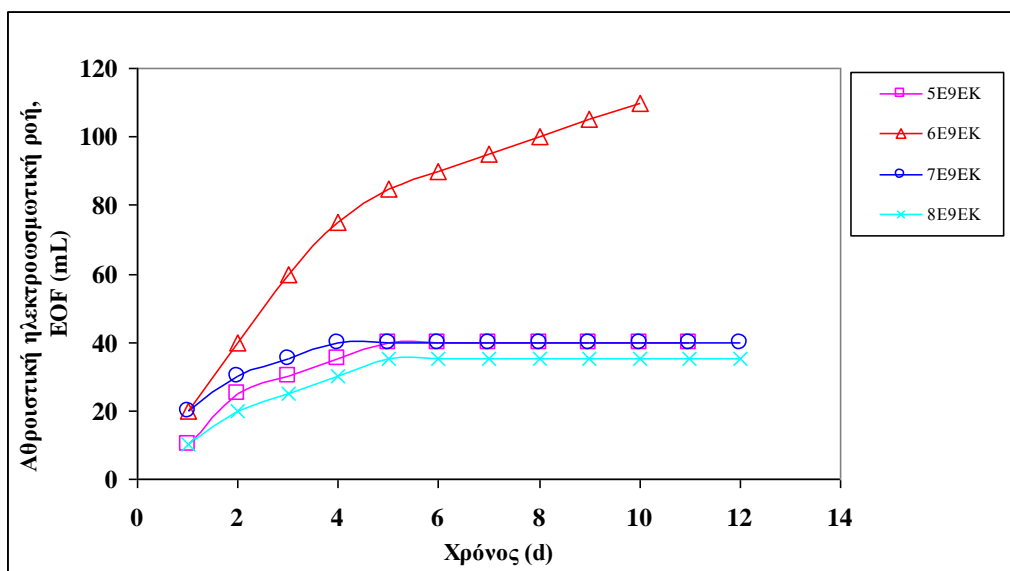
Σειρά	Κωδικός πειράματος	Απόσταση-διάμετρος ηλεκτροδίων (cm)	Τάση ρεύματος (V)	Βαθμίδα τάσης (V/cm)	Εξεταζόμενοι ρύποι	Ανολύτης	Καθολύτης	Χρόνος εφαρμογής (d)
5 ^η	5E9EK	20-5	40-20*	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	DI water	Acetic acid 0.1M	11
	6E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	Acetic acid 0.1M	10
	7E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	3% Poloxamer 407	Acetic acid 0.1M	12
	8E9EK	20-5	40-20	2-1	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Nonidet P40	Acetic acid 0.1M	12

* Η αρχική τάση των 40 V διατηρήθηκε για λίγες ώρες και στη συνέχεια ελαττώθηκε στα 20 V λόγω κορύφωσης του ρεύματος ή/και φαινομένων αφρισμού από τα τασιενεργά διαλύματα ή/και ταυτόχρονης πτώσης της τάσης.

Στα [Σχήματα 4.43](#) και [4.44](#) απεικονίζεται η διακύμανση του ηλεκτρικού ρεύματος και της αθροιστικής ηλεκτροωσμωτικής ροής για όλα τα πειράματα της σειράς αυτής.



Σχήμα 4.43 Διακύμανση έντασης ρεύματος για την πέμπτη σειρά πειραμάτων.



Σχήμα 4.44 Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την πέμπτη σειρά πειραμάτων.

Είναι προφανές, και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, η διαφορετική (ανοδική) συμπεριφορά που επέδειξε το ηλεκτρικό ρεύμα κατά τη χρήση του EDTA σαν ηλεκτρολυτικό διάλυμα ανόδου (πείραμα 6E9EK). Η εξήγηση είναι πανομοιότυπη με αυτή που δόθηκε στην [Παράγραφο 4.4.1](#), και εν περιλήψει οφείλεται στη συνεχή περίσσεια OH^- από τις τακτικές ανανεώσεις των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (EDTA) τα οποία οδηγούν σε εξουδετέρωση των H^+ με ταυτόχρονη παραγωγή Na^+ (προερχόμενα από το διαλύτη του EDTA, δηλ. το NaOH) οπότε και τα Na^+ μεταναστεύουν προς την κάθοδο, αρχικά διατηρώντας και στη συνέχεια αυξάνοντας το ηλεκτρικό ρεύμα. Σε όλα τα πειράματα της σειράς αυτής το ηλεκτρικό ρεύμα

ανήλθε έως τα 540 mA (530 mA για το 8E9EK) και, με εξαίρεση το 6E9EK, ακολούθησε πτωτική τάση, η οποία εμφανίστηκε μετά από μερικές ώρες και βέβαια μετά από τη χειροκίνητη πτώση της τάσης στα 20 V. Έπειτα από την πτώση της τάσης, το ρεύμα κυμάνθηκε σε τιμές έντασης από 250-270 mA, συνεχίζοντας σταδιακά να πέφτει έως την κατώτατη ένδειξη τιμής έντασης του πολύμετρου (10 mA). Το τέλος των πειραμάτων σηματοδοτήθηκε, και εδώ, από το κατώτατο κατώφλι έντασης ρεύματος (10 mA) ή/και τη διακοπή ηλεκτροωσμωτικής ροής. Εξαίρεση στον κανόνα αυτό αποτέλεσε το 6E9EK πείραμα, όπου η ένταση του ρεύματος συνέχισε να ανεβαίνει έως ότου, μετά από 11 ημέρες ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του ιζήματος, διεκόπη χειροκίνητα η παροχή τάσης.

Η ηλεκτροωσμωτική ροή επέδειξε παραπλήσια συμπεριφορά για όλα τα πειράματα και διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα (της τάξης των 40 mL), πλην βεβαίως του 6E9EK όπου, όπως απεικονίζεται και από το [Σχήμα 4.44](#), συνέχισε να υφίσταται-παράγεται μέχρι και την 11^η μέρα, οπότε και διεκόπη το πείραμα. Η συνολική αθροιστική ηλεκτροωσμωτική ροή υπολογίστηκε εδώ στα 110 mL, τιμή αρκετά υψηλή δεδομένου του τύπου του ιζήματος που χρησιμοποιήθηκε (αμμώδες, βλ. [Παράγραφο 4.1.1.](#)) και σε σχέση με τους όγκους που μετρήθηκαν στις προηγούμενες σειρές πειραμάτων, αλλά αναμενόμενη αναλογικά με τη συμπεριφορά της έντασης του ρεύματος και της σχέσης που συνδέει αυτή με την ηλεκτροωσμωτική ροή (**Hamed and Bhadra, 1997**).

4.5.2. Ενεργειακή κατανάλωση

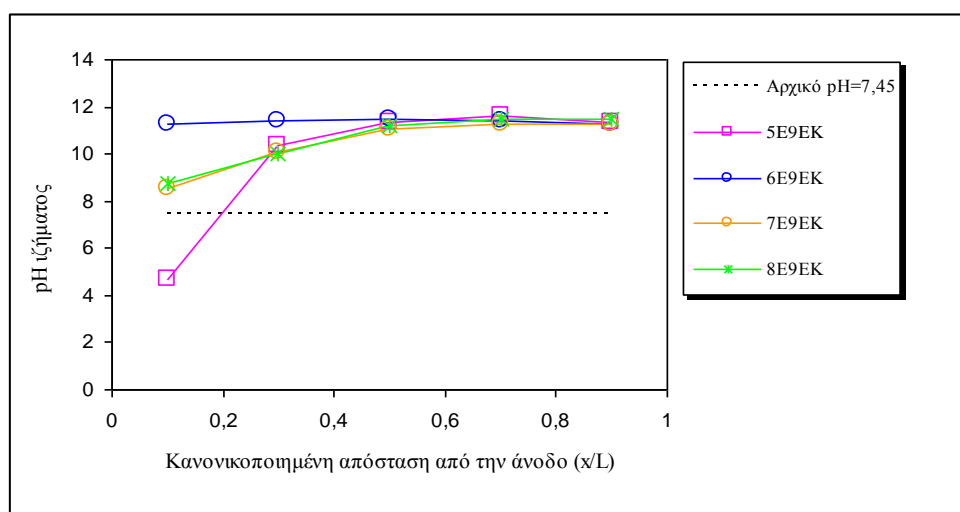
Η ενεργειακή κατανάλωση των πειραμάτων της σειράς αυτής κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα με αυτά της προηγούμενης, ως ήταν αναμενόμενο, δεδομένου των ιδίων πειραματικών συνθηκών (μήκος κελιού, όγκος ιζήματος, ηλεκτρολυτικά διαλύματα ανόδου, τύπος ηλεκτροδίων, κ.α.) και σημείωσε τις τιμές 1005.36 kWh/m³, 1089.75 kWh/m³ και 1196.17 kWh/m³ για τα 5E9EK, 7E9EK και 8E9EK, αντίστοιχα. Αναμενόμενη εξαίρεση, και εδώ όπως και στην προηγούμενη πειραματική σειρά, αποτέλεσε το πείραμα με το EDTA (6E9EK) όπου η συνεχώς αυξανόμενη ένταση του ρεύματος οδήγησε σε ενεργειακή κατανάλωση που πλησίασε τις 4287 kWh/m³ έπειτα από 11 ημέρες ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του ιζήματος. Η τιμή αυτή είναι σχεδόν τετραπλάσια από τις άλλες των πειραμάτων της σειράς αυτής και δεδομένου ότι το πείραμα αυτό δεν οδήγησε σε καλύτερα ποσοστά μετακίνησης τοξικών μετάλλων —όπως περιγράφεται και στην [Παράγραφο 4.5.4.1.](#)— κρίνεται μάλλον

ανεπιτυχές. Είναι προφανές ότι θα μπορούσε να γίνει διακοπή του πειράματος πολύ πιο νωρίς αποφεύγοντας έτσι την προαναφερθείσα, υπερβολικά υψηλή κατανάλωση, η οποία πιθανότατα θα ήταν πολύ μικρότερη αν δεν γίνονταν οι διαρκείς και συχνές αλλαγές των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων λόγω διάβρωσης των συρμάτων της ανόδου. Ο κύριος όμως λόγος που το πείραμα εξακολούθησε να διαρκεί για 10 ημέρες αφορούσε στην άμεση σύγκριση με τα υπόλοιπα της σειράς αυτής διατηρώντας σταθερή την παράμετρο αυτή.

4.5.3 Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ιζήμα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία.

4.5.3.1. pH ιζήματος

Στο Σχήμα 4.45 απεικονίζεται η μεταβολή του pH για την πέμπτη σειρά πειραμάτων. Είναι προφανές ότι στο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε σαν ανοδικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα το EDTA (6E9EK) σε όλα τα τμήματα ιζήματος (ανεξαρτήτως απόστασης από την άνοδο) το pH εμφανίστηκε αυξημένο, σε τιμές που κυμάνθηκαν κοντά στο 12 κατά μήκος του κελιού. Η παρουσία του NaOH ως διαλύτης στο EDTA, σε συνδυασμό με τη συχνή ανανέωσή του, είναι ο κύριος λόγος για το προφίλ που εμφανίζει το pH στο πείραμα αυτό. Απ' την άλλη, στα υπόλοιπα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα, το pH αυξήθηκε σταδιακά ξεκινώντας από τιμές κοντά στο 8 (για τα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου) έως και σχεδόν 11 (για τα τμήματα ιζήματος πλησίον της καθόδου).

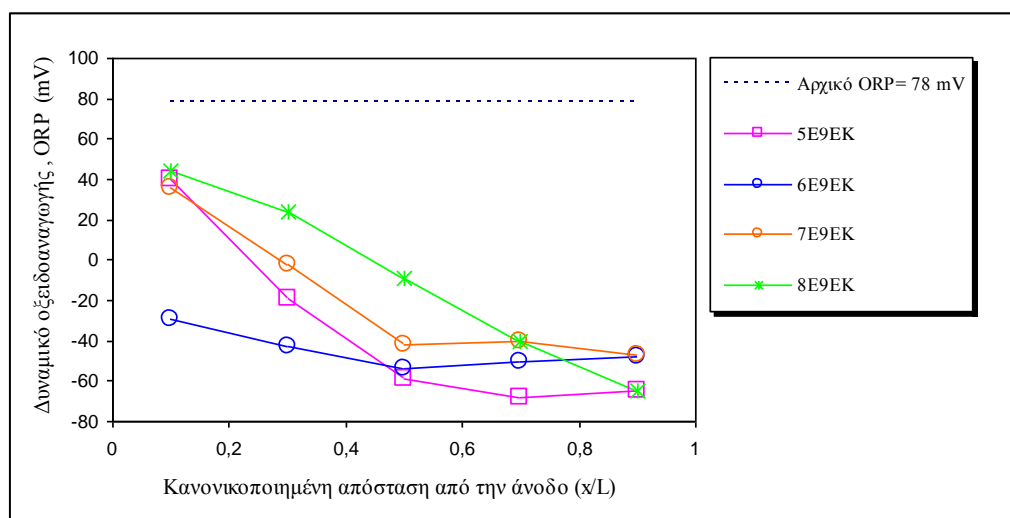


Σχήμα 4.45 Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πέμπτης σειράς.

Τέλος, η συμπεριφορά του μη-ενισχυμένου πειράματος (5E9EK) εμφανίστηκε πανομοιότυπη με αυτή του 1E9EK όπου μόνο απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε σε αμφότερα τα διαμερίσματα ανόδου-καθόδου.

4.5.3.2. Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος

Το προφίλ του δυναμικού οξειδοαναγωγής κατά μήκος του ιζήματος για την πέμπτη σειρά πειραμάτων απεικονίζεται στο [Σχήμα 4.46](#).



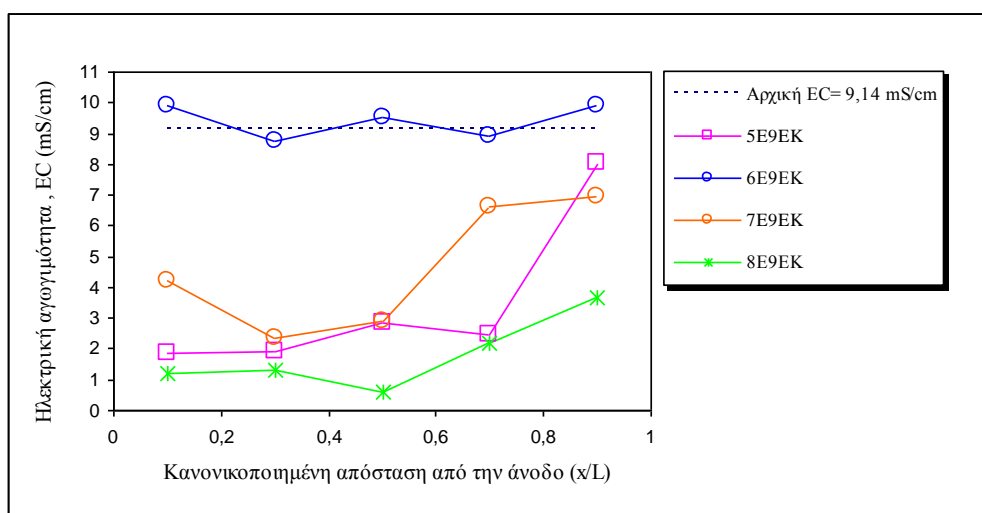
Σχήμα 4.46 Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πέμπτης σειράς.

Με εξαίρεση το πείραμα 6E9EK, σε όλα τα άλλα πειράματα της σειράς αυτής το ORP παρουσίασε θετικές, αλλά χαμηλότερες τιμές από την αρχική, στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου, που κυμάνθηκαν από 36 mV (7E9EK) έως 44 mV (8E9EK) με σταδιακή πτώση σε τιμές έως και -65 mV (5E9EK και 8E9EK). Το προφίλ αυτό αναδεικνύει την ύπαρξη ελαφρώς οξειδωτικών συνθηκών στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου και ισχυρά αναγωγικών σε αυτά κοντά στην κάθοδο. Εν' αντιθέτως με αυτή την τάση εμφανίζονται οι τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής για το 6E9EK, οι οποίες μετρήθηκαν σε αρνητικά επίπεδα καθ' όλο το μήκος του ιζήματος με εύρος από -29 έως -54 mV επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη αναγωγικών συνθηκών, σε συνδυασμό και με τις υψηλές τιμές pH που απεικονίζονται στο [Σχήμα 4.45](#), για το εν λόγω πείραμα. Οι τιμές αυτές είναι βέβαια αναμενόμενες δεδομένης της παρουσίας περίσσειας OH^- , τα οποία εξουδετερώνουν και εν τέλει υπερισχύουν των H^+ που παράγονται από την πηγή τροφοδοσίας ρεύματος, με τελικό αποτέλεσμα την αύξηση του pH, όχι μόνο κοντά στην άνοδο αλλά κατά μήκος του ιζήματος. Εν

γένει, τέτοιου είδους συνθήκες δεν ευνοούν τη μετακίνηση τοξικών μετάλλων αλλά ενισχύουν την παραγωγή EOF (βλ. Σχήμα 4.44) και συνεπώς βοηθούν στη μεταφορά των PAHs.

4.5.3.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος

Η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά μήκος του ιζήματος μετά το πέρας της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του για τα πειράματα της πέμπτης σειράς απεικονίζεται στο Σχήμα 4.47.



Σχήμα 4.47 Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της πέμπτης σειράς.

Όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων έτσι και εδώ, με εξαίρεση το 6E9EK, τα υπόλοιπα πειράματα επέδειξαν χαμηλές τιμές EC (πολύ χαμηλότερες από την αρχική) στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου, που κυμάνθηκαν από 1.21 έως 4.22 mS/cm, εμφανίζοντας ανοδική τάση προς τα τμήματα πλησίον της καθόδου (3.69 έως 8.05 mS/cm). Στο 6E9EK πείραμα η EC, ως αναμένονταν, διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα σε όλο το μήκος του κελιού, σε τιμές πλησίον της αρχικής και ελαφρώς πάνω από αυτήν (8.74 έως 9.91 mS/cm). Η συνεχώς αυξανόμενη ένταση του ρεύματος σε συνδυασμό με τη συχνή ανανέωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων είναι πιθανότατα οι λόγοι για τη διαφορετική αυτή συμπεριφορά της EC.

4.5.4. Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά την πέμπτη σειρά πειραμάτων

4.5.4.1. Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων

Το [Σχήμα 4.48](#) απεικονίζει το προφίλ της κατανομής των συγκεντρώσεων των έξι εξεταζόμενων τοξικών μετάλλων κατά μήκος του ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της σειράς αυτής, απ' όπου φαίνεται πιθανή απομάκρυνση-μετακίνηση τους. Τα μέγιστα ποσοστά μετακίνησης που επιτεύχθηκαν για το κάθε μέταλλο σε κάθε πείραμα χωριστά παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο [Σχήμα 4.49](#).

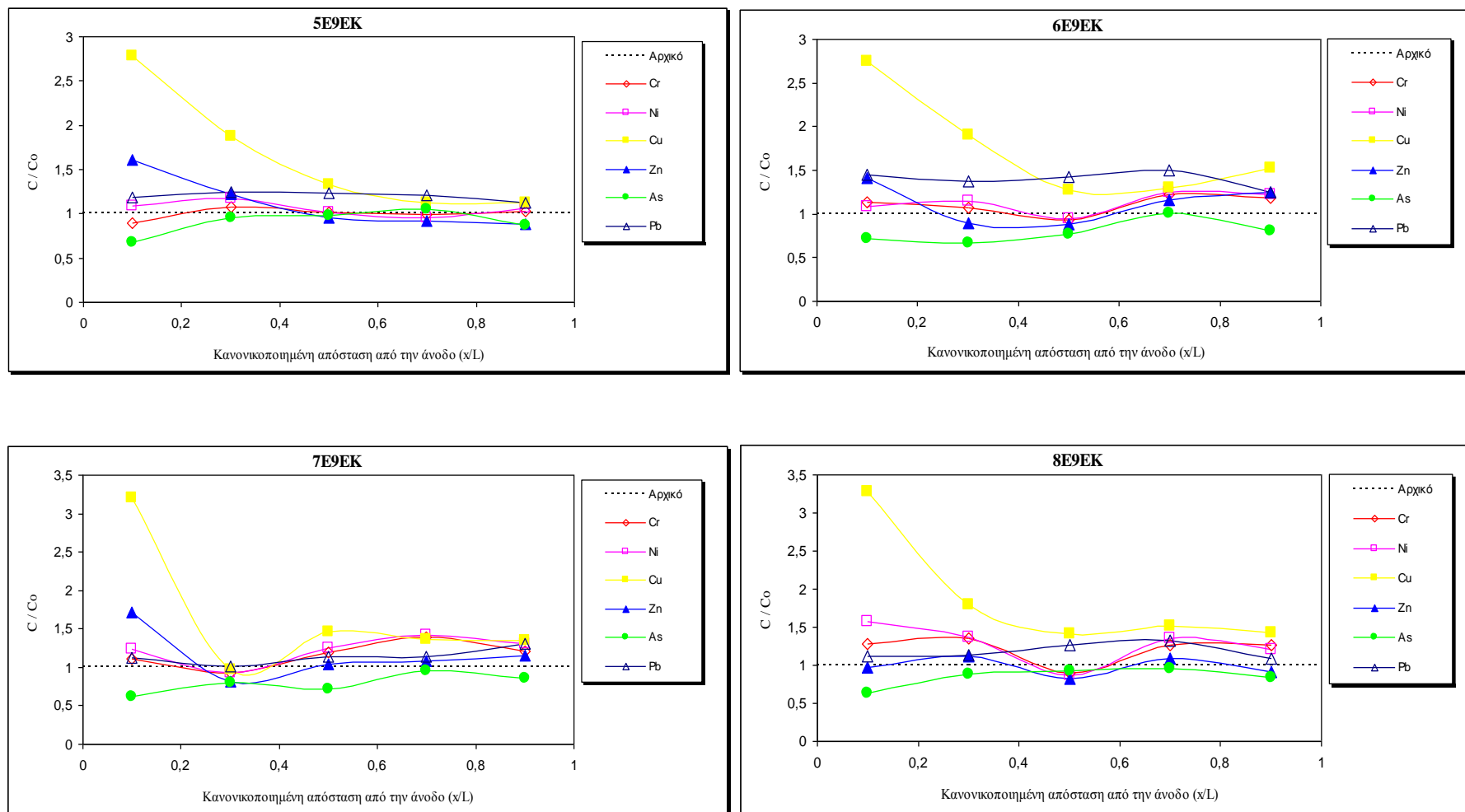
Στο μη-ενισχυμένο πείραμα, 5E9EK, τα ποσοστά μετακίνησης των τοξικών μετάλλων δεν φάνηκαν να ενισχύονται από την προσθήκη του οξικού οξέος στην κάθοδο, ούτε από τη συχνή ανανέωσή του, αλλά και ούτε από την προσθήκη του EDTA στο 6E9EK. Εξαίρεση στον κανόνα αυτό αποτέλεσε το αρσενικό (As) το οποίο φάνηκε να μετακινείται σε ποσοστά που έφτασαν το 45% και 28% περίπου, στα αντίστοιχα προαναφερθέντα πειράματα, κυρίως από τα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου (βλ. [Σχήμα 4.49](#)). Η συμπεριφορά αυτή του As δεν είναι τυχαία και παρατηρήθηκε και σε άλλες σειρές πειραμάτων μας. Οφείλεται, κυρίως, στα αρνητικώς φορτισμένα υδατικά σύμπλοκα που σχηματίζει (H_2AsO_3^- , $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$) και τα οποία έλκονται από το ηλεκτρόδιο της ανόδου με αποτέλεσμα τα κοντινά σε αυτό τμήματα ιζήματος να «χάνουν» ποσότητα As ([Colacicco et al., 2010](#)). Ο Cu για άλλη μια φορά εμφανίστηκε αυξημένος κοντά στην άνοδο λόγω διαλυτοποίησης / οξειδωσης των συρμάτων χαλκού που διέρχονται από το διαμέρισμα της ανόδου αλλά και δεν μετακινήθηκε καθόλου από τα άλλα τμήματα ιζήματος (βλ. [Σχήμα 4.48](#)). Ομοίως ο Pb εμφανίστηκε να μην απομακρύνεται διόλου, ενώ φάνηκε να κατακρημνίζεται στο πείραμα όπου έγινε χρήση του EDTA. Τα αρνητικώς φορτισμένα σύμπλοκα του EDTA (κυρίως $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ αλλά και πιθανώς H_3EDTA^- , σε μικρότερο βαθμό) σίγουρα συνετέλεσαν σε αυτό. Το Cr και το Ni κρατήθηκαν στα ίδια με την προηγούμενη σειρά πειραμάτων χαμηλά επίπεδα μετακίνησης (περίπου από 5% έως και 10%, αμφότερα) ενώ ο Zn μετακινήθηκε σε ποσοστά της τάξης του 10-12% χαμηλότερα από αυτά της προηγούμενης σειράς (βλ. [Σχήμα 4.49](#)). Για άλλη μια φορά, τα μειωμένα ποσοστά μετακίνησης συγκριτικά με προηγούμενες σειρές θα μπορούσε να είναι το αρχικά μικρό (συγκριτικά με τα άλλα χρησιμοποιηθέντα ιζήματα) μέγεθος του ρυπαντικού φορτίου που έφερε το ίζημα E9, ήτοι οι αρχικές συγκεντρώσεις σε τοξικά μέταλλα.

Πιο συγκεκριμένα, στα ιζήματα που χρησιμοποιήθηκαν, προκειμένου να εκτιμηθεί η διαθεσιμότητα των τοξικών μετάλλων που στη συνέχεια μελετήθηκαν,

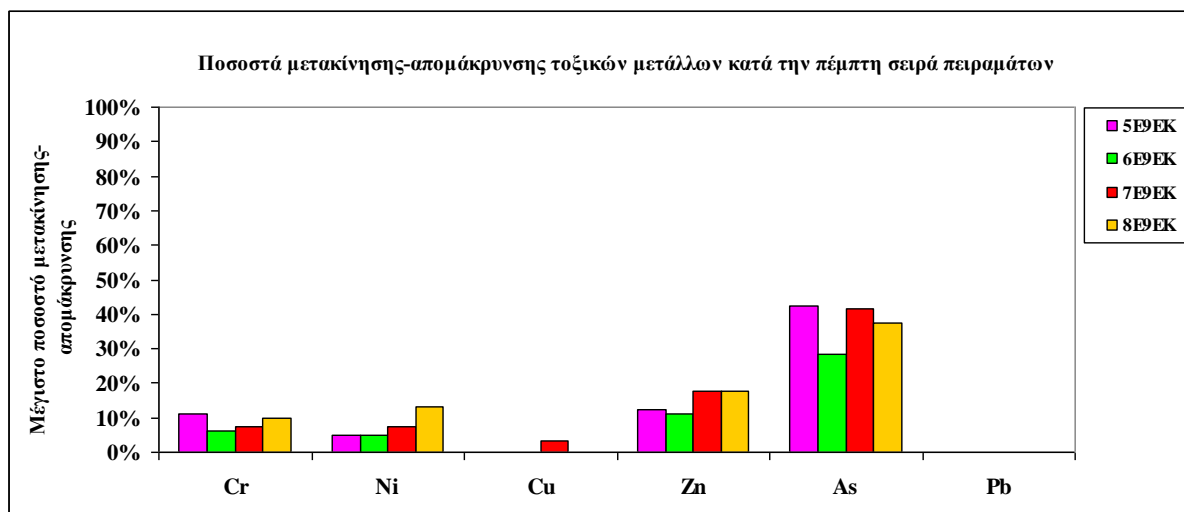
εφαρμόστηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier (Tessier et al., 1979). Η όλη διαδικασία δεν παρατίθεται εδώ για ευνόητους λόγους αλλά έχει δημοσιευτεί σε σχετικό άρθρο (Hahladakis et al., 2013c). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής, το Cr και το Ni εμφανίστηκαν δεσμευμένα κατά 55%-60% στο υπολειμματικό κλάσμα (residual fraction) γεγονός που καθιστά την εκρόφησή τους σχεδόν αδύνατη. Επιπλέον, αξιοσημείωτα ποσοστά του Zn (της τάξεως του 8%-10%) καταγράφηκαν να υποδεικνύουν δέσμευσή του στα κλάσματα ιοντοεναλλάξιμο και ανθρακικό (exchangeable and carbonated fraction), τα οποία είναι και τα πιο εύκολα εκχυλίσιμα, όπως και στο οργανικό (organic) αλλά και τα οξείδια Fe-Mn. Τέλος, το As φάνηκε να είναι προσροφημένο στο οργανικό κλάσμα και τα οξείδια του Fe-Mn. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι όταν ένα ίζημα φέρει υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων, είναι εύλογο σημαντική ποσότητα αυτού να εκροφηθεί – διαλυτοποιηθεί - μετακινηθεί και άρα καλύτερα ποσοστά να καταγραφούν, απ' ότι αν το αρχικό ρυπαντικό φορτίο που φέρει είναι μικρό. Επιπλέον, μεγαλύτερο υπολογιστικό λάθος λαμβάνει χώρα όταν οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι μικρές. Όλα τα προαναφερθέντα, σε συνδυασμό με τη συμπεριφορά των μετάλλων που εξηγήθηκε παραπάνω είναι σαφείς ισχυρισμοί για τα μικρά ποσοστά μετακίνησής των που παρατηρήθηκαν στις δύο αυτές σειρές.

Στα πειράματα όπου έγινε η χρήση των τασιενεργών τα ποσοστά απομάκρυνσης As και Zn αυξήθηκαν και κυμάνθηκαν κοντά στο 20% (για τον Zn) και πλησίον του 40% (για το As). Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να οφείλεται σε διαλυτοποίηση τμήματος ιζήματος ή/και οργανικής ύλης η οποία φέρει δεσμευμένα τα εν λόγω μέταλλα (Hahladakis et al., 2013c). Τα υπόλοιπα μέταλλα συμπεριφέρθηκαν όπως και πριν.

Είναι ασαφές κατά πόσο τα βελτιωμένα ποσοστά μετακίνησης που εμφάνισε το As μπορεί να οφείλονται και σε συνεισφορά του οξικού οξέος το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, δημιουργεί ευδιάλυτα οξικά άλατα. Δεδομένου όμως του γεγονότος ότι η μονή διαφορά μεταξύ των πειραμάτων της σειράς αυτής και της προηγούμενης ήταν η χρήση του οξικού οξέος, εκτιμάται ότι μεγάλο ποσοστό της ευθύνης πιθανώς φέρει η χρήση του εν λόγω οξέος.



Σχήμα 4.48 Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της πέμπτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων.

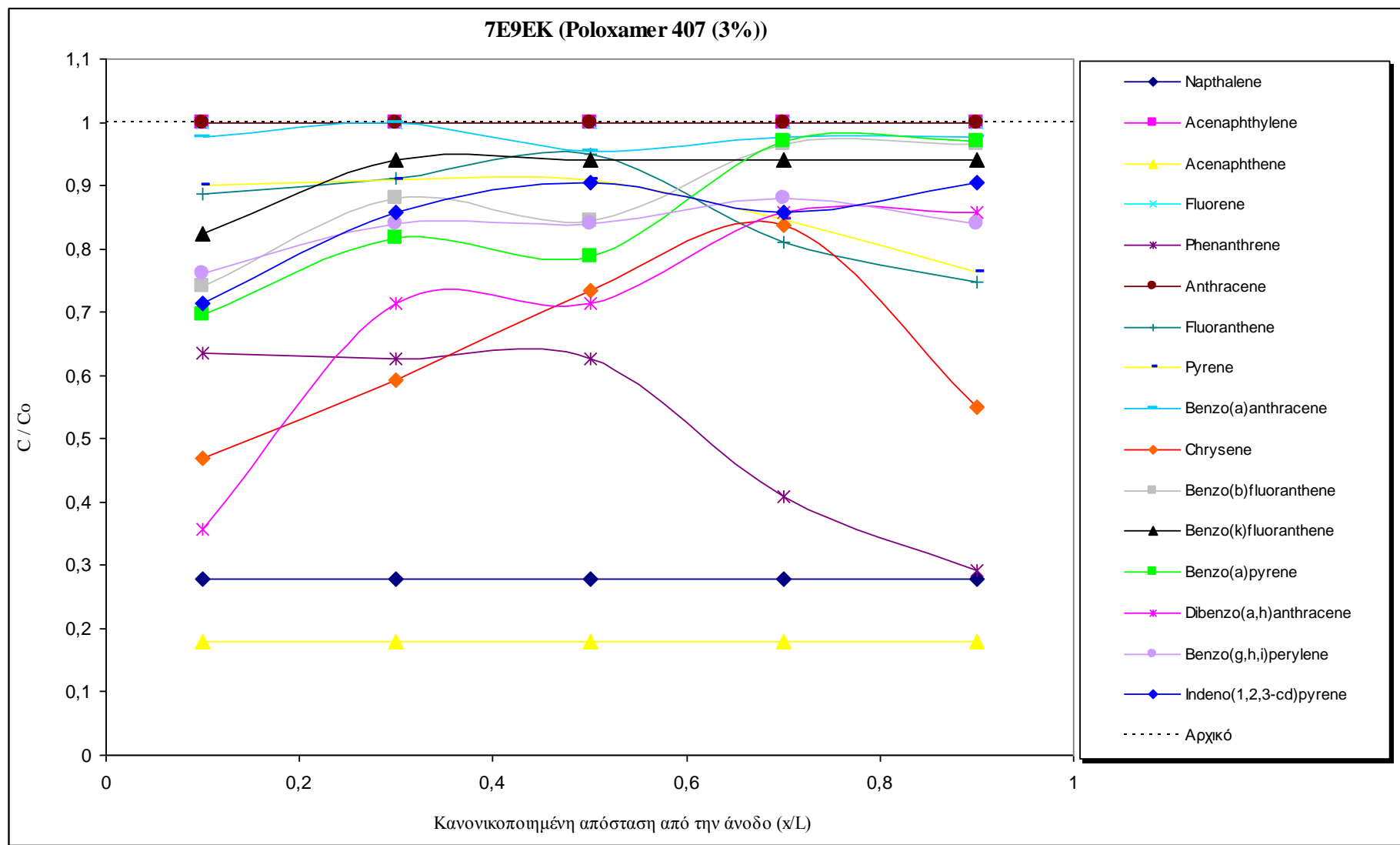


Σχήμα 4.49 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της πέμπτης σειράς.

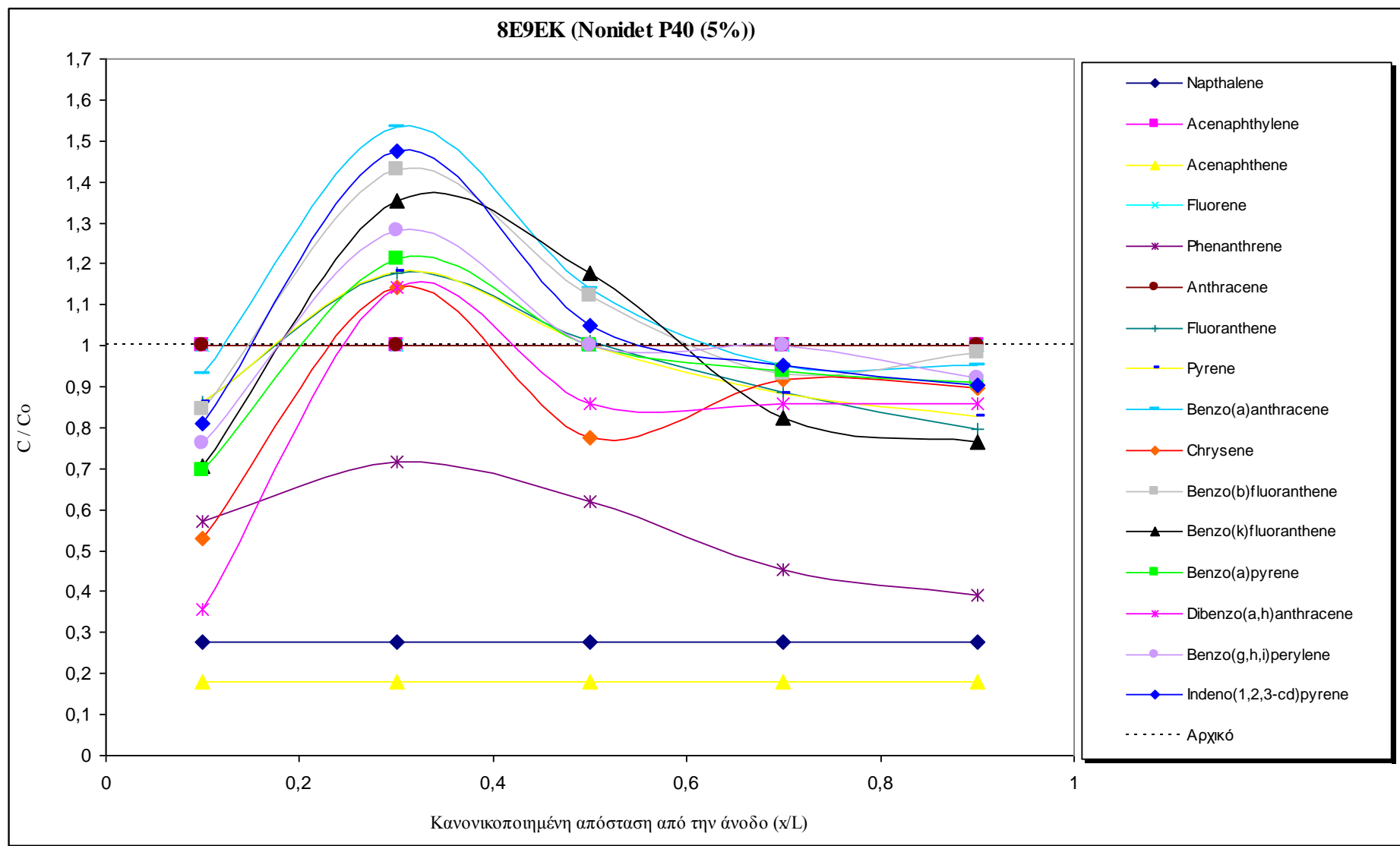
4.5.4.2. Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs

Στα [Σχήματα 4.50](#) και [4.51](#) απεικονίζεται η κατανομή όλων των επιμέρους PAHs κατά μήκος του κελιού για τα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα της σειράς αυτής (πέμπτη), ενώ στο [Σχήμα 4.42](#) της [Παραγράφου 4.4.4.2.](#) μπορεί κανείς να ανατρέξει για να δει τα συγκεντρωτικά μέγιστα ποσοστά μετακίνησης-απομάκρυνσης των 16 priority PAHs γι' αυτή τη σειρά συγκριτικά με την προηγούμενη.

Στο πείραμα 7E9EK όπου χρησιμοποιήθηκε το τασιενεργό Poloxamer παρατηρείται μια ομοιόμορφη απομάκρυνση PAHs κατά μήκος του ιζήματος και κατ' επέκταση του κελιού. Τα περισσότερα βαρέα PAHs απομακρύνθηκαν από τα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου, ενώ τα ελαφρύτερα έδειξαν να απομακρύνονται είτε ομοιομόρφα απ' όλο το μήκος του κελιού είτε από τμήματα ιζήματος κοντά στην κάθοδο (βλ. [Σχήμα 4.50](#)). Τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης σημειώθηκαν στα ελαφρά PAHs και πιο συγκεκριμένα για τα acenaphthene (82%) και naphthalene (72%), ενώ στα βαρέα τα ποσοστά κυμάνθηκαν από 18% (για το benzo-k-fluoranthene) έως και 64% (για το dibenzo(a,h)anthracene). Η μέγιστη απομάκρυνση για το σύνολο των PAHs έφτασε εδώ το 30% (βλ. [Σχήμα 4.42](#)) και σημειώθηκε στο κοντινότερο προς την κάθοδο τμήμα ιζήματος. Για άλλη μια φορά, τα μειωμένα ποσοστά μετακίνησης συγκριτικά με προηγούμενες σειρές θα μπορούσε να είναι το αρχικά μικρό (συγκριτικά με τα άλλα χρησιμοποιηθέντα ιζήματα) μέγεθος του ρυπαντικού φορτίου που έφερε το ίζημα E9, ήτοι οι αρχικές συγκεντρώσεις σε SUM PAHs.



Σχήμα 4.50 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 7E9EK και χρήση του τασιενεργού Poloxamer 407.



Σχήμα 4.51 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του πειράματος 8E9EK και χρήση του τασιενεργού Nonidet P40.

Στο 8E9EK πείραμα η τάση απομάκρυνσης των PAHs διατηρήθηκε με παρόμοιο τρόπο και παραπλήσια μέγιστα ποσοστά που εμφάνισαν τα ίδια, με το προαναφερθέν πείραμα, PAHs (βλ. Σχήμα 4.51). Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης για το σύνολο των PAHs σε αυτό το πείραμα άγγιξε το 27% περίπου (βλ. Σχήμα 4.42) και εμφανίστηκε στο τμήμα ιζήματος το πλησιέστερο προς την άνοδο ($x/L = 0.1$, βλ. Σχήμα 4.51).

Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι σχεδόν όλα τα βαρέα PAHs που μετακινήθηκαν από την κάθοδο και δεν κατάφεραν ν' απομακρυνθούν από το κοντινότερο στην άνοδο τμήμα ιζήματος ($x/L = 0.1$), μαζί με διαλυμένη οργανική ύλη πετρελαϊκής φύσεως, εμφανίστηκαν σε αυξημένες συγκεντρώσεις (απορρόφηση) στο δεύτερο τμήμα ιζήματος πλησίον της ανόδου ($x/L = 0.3$, βλ. Σχήμα 4.51). Ενδεικτικές φωτογραφίες που δείχνουν την ύπαρξη μιας κινούμενης (με το πέρασμα των ημερών της επεξεργασίας) μαύρης «λουρίδας» ρύπων αλλά και περισσότερες εξηγήσεις για το φαινόμενο αυτό παρατίθενται στην ανάλυση των αποτελεσμάτων της επόμενης σειράς πειραμάτων (έκτης) της παρούσης διατριβής. Εκεί γίνεται αναλυτική μελέτη της μετακίνησης των ρύπων σε εργαστηριακής-πilotικής κλίμακας κελί.

4.6. ΕΚΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΗΜΗΠΙΛΟΤΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ

4.6.1. Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής

Στα πλαίσια πραγματοποίησης της τελευταίας αυτής σειράς πειραμάτων εκτιμήθηκε η αποτελεσματικότητα ορισμένων εκ των βέλτιστων συνθηκών (ηλεκτρολυτικά διαλύματα, συγκεντρώσεις, κ.α.) που εξετάστηκαν σε προηγούμενες σειρές, στην απομάκρυνση των εξεταζόμενων ρύπων σε κελί εργαστηριακής-ημιπilotικής κλίμακας. Εξετάσθηκαν, παράμετροι όπως τα ηλεκτρόδια γραφίτη (το πάχος και η διάμετρός τους), η απόστασή τους, η χρησιμοποιούμενη βαθμίδα τάσης καθώς και ο όγκος τού προς επεξεργασία ιζήματος. Απώτερος στόχος αυτής της σειράς πειραμάτων ήταν η διερεύνηση-επίτευξη ικανοποιητικών ποσοστών απομάκρυνσης ρύπων σε μεγαλύτερη κλίμακα από τη συνήθη χρησιμοποιούμενη. Οι πειραματικές συνθήκες έκαστου πειράματος της σειράς αυτής παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω Πίνακα 4.6. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι σε αυτή τη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε και η επίδραση της περιοδικής εφαρμογής τάσης (day on-night off) κάτι που έχει αναφερθεί στο παρελθόν και στη βιβλιογραφία και που υιοθετήθηκε άλλωστε και σε όλες τις σειρές των πειραμάτων. (Reddy and Saichek, 2004; Cameselle and Reddy, 2012). Η τακτική αυτή, όπως θα αναλυθεί διεξοδικά σε επόμενη παράγραφο, συντελεί θετικά στην απομάκρυνση των ρύπων (βλ. Παράγραφο 4.6.4.). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι καμία ανανέωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων δεν έλαβε χώρα σε αυτή τη σειρά.

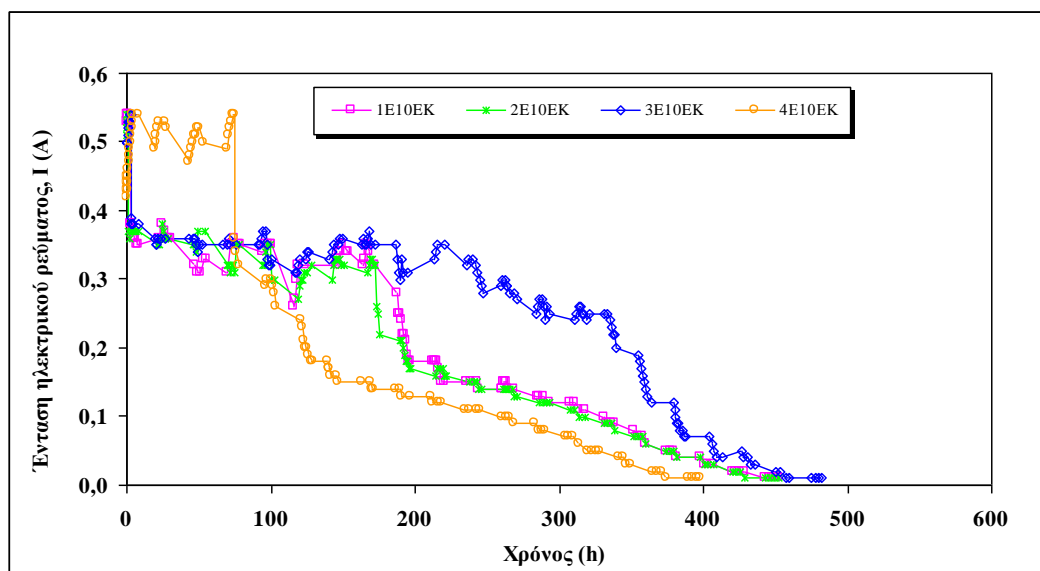
Πίνακας 4.6 Πειραματικές συνθήκες έκτης σειράς πειραμάτων.

Σειρά	Κωδικός πειράματος	Απόσταση-διάμετρος ηλεκτροδίων (cm)	Τάση ρεύματος (V)	Βαθμίδα τάσης (V/cm)	Εξεταζόμενοι ρύποι	Ανολύτης	Καθολύτης	Χρόνος εφαρμογής (d)
6 ^η	1E10EK	30-10	20-15*	0.7-0.5	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	DI water	Acetic acid 0.1M	20
	2E10EK	30-10	20-15	0.7-0.5	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	5% Nonidet P40	Acetic acid 0.1M	20
	3E10EK	30-10	20-15	0.7-0.5	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	0.1M EDTA in 1M NaOH	Acetic acid 0.1M	21
	4E10EK	30-10	20-15	0.7-0.5	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As και 16 PAHs	3% Poloxamer 407	Acetic acid 0.1M	18

* Η αρχική τάση των 20 V διατηρήθηκε για λίγες ώρες και στη συνέχεια ελαττώθηκε στα 15 V λόγω κορύφωσης του ρεύματος ή/και φαινομένων αφρισμού από τα τασιενεργά διαλύματα ή/και ταυτόχρονης πτώσης της τάσης.

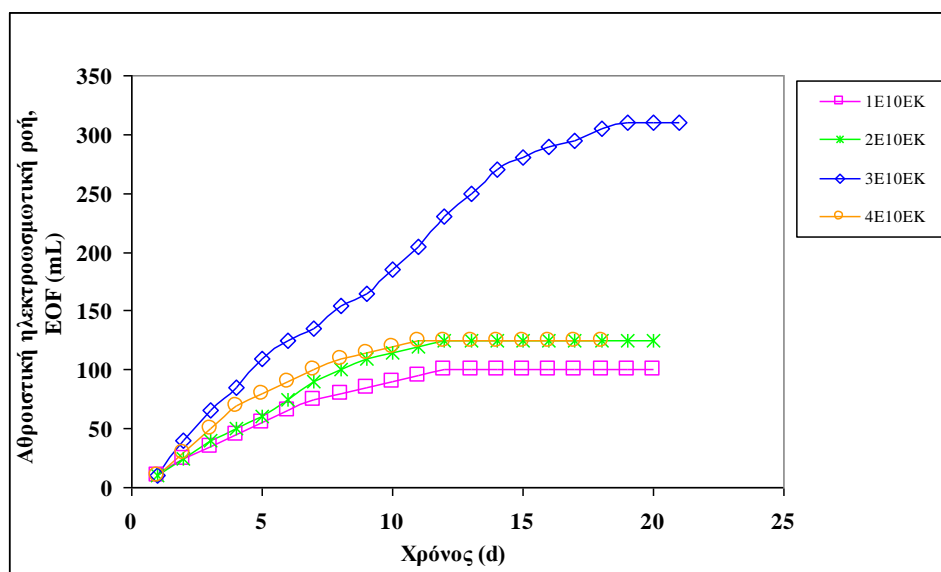
Η αρχή και το τέλος κάθε πειράματος και αυτής της σειράς σηματοδοτήθηκε είτε από την πτώση του ρεύματος στην ελάχιστη μετρούμενη (από το πολύμετρο) τιμή έντασης (10 mA) είτε από την παύση παραγωγής EOF. Στα Σχήματα 4.52 και 4.53 που ακολουθούν, απεικονίζεται η διακύμανση της έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής για τα πειράματα της σειράς αυτής.

Αρχικά, αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη χρήση του Poloxamer (4E10EK) η επιβαλλόμενη τάση διατηρήθηκε σχεδόν τρεις μέρες πριν αρχίσει η πτώση της και άρα η αναγκαστική, χειροκίνητη, μείωσή της από 20 V στα 15 V. Αντίθετα, στα υπόλοιπα τρία πειράματα της σειράς αυτής το ρεύμα κορύφωσε σχετικά γρήγορα (έπειτα από 2-3 ώρες) κάνοντας επιτακτική την ανάγκη για ελάττωση της τάσης στα 15 V. Κατόπιν τούτου, η πτώση της έντασης του ρεύματος κινήθηκε σε παρόμοιους ρυθμούς για τα τρία από τα τέσσερα πειράματα. Εξάιρεση αποτέλεσε και πάλι το ενισχυμένο με το EDTA πείραμα (3E10EK) το οποίο εμφάνισε πιο αργούς ρυθμούς πτώσης της έντασης του ρεύματος. Σε όλα τα πειράματα το ρεύμα ανήλθε έως τα 0.53-0.54 A, πριν τη χειροκίνητη πτώση της τάσης, οπότε και έπεσε σε τιμές που κυμάνθηκαν από 0.36-0.39 A. Επιπλέον, η διάρκεια των πειραμάτων σε αυτή τη σειρά ήταν σχεδόν διπλάσια από τις δύο προηγούμενες σειρές και τριπλάσια από τις δύο πρώτες. Παρά το γεγονός ότι ο όγκος του κελιού (και συνεπώς και του ιζήματος) ήταν πολλαπλάσιος των προηγούμενων σειρών, η ενεργειακή κατανάλωση κυμάνθηκε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, παραπλήσια των δύο πρώτων σειρών (όπως θα δούμε στη συνέχεια).



Σχήμα 4.52 Διακύμανση έντασης ρεύματος για την έκτη σειρά πειραμάτων.

Όσον αφορά στην EOF, γι' άλλη μια φορά κινήθηκε στα αναμενόμενα χαμηλά επίπεδα, αναφορικά με το είδος του ιζήματος (κοκκομετρία, χρησιμοποιηθέν κλάσμα, χαρακτηρισμός) αλλά σε υψηλότερα από τις προηγούμενες σειρές επίπεδα (βλ. Σχήμα 4.53) κυρίως λόγω των αυξημένων «μεγεθών-κλίμακας» (μεγαλύτερος όγκος κελιού-ιζήματος, ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, κ.α.). Έτσι, εκτός του 3E10EK, η ηλεκτροωσμωτική ροή κυμάνθηκε γύρω στα 100-120 mL, ενώ για το πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε το EDTA, η EOF αυξήθηκε –ως αναμένονταν- και πλησίασε τα 310 mL ενώ συνέχισε να παράγεται ακόμα και μέχρι τις τελευταίες ημέρες επεξεργασίας του ιζήματος. Η παρατήρηση αυτή συμβαδίζει άμεσα με την αργή πτώση της έντασης του ρεύματος που σημειώθηκε σε αυτό το πείραμα και τη σχέση που υπάρχει μεταξύ έντασης ρεύματος-EOF (**Hamed and Bhadra, 1997**). Το μη-ενισχυμένο πείραμα ήταν εκείνο που παρουσίασε τη μικρότερη ποσότητα αθροιστικής ηλεκτροώσμωσης (100 mL) με μικρή βέβαια διαφορά από αυτή που παράχθηκε στα δύο τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα (2E10EK και 4E10EK).



Σχήμα 4.53 Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την έκτη σειρά πειραμάτων.

4.6.2. Ενεργειακή κατανάλωση

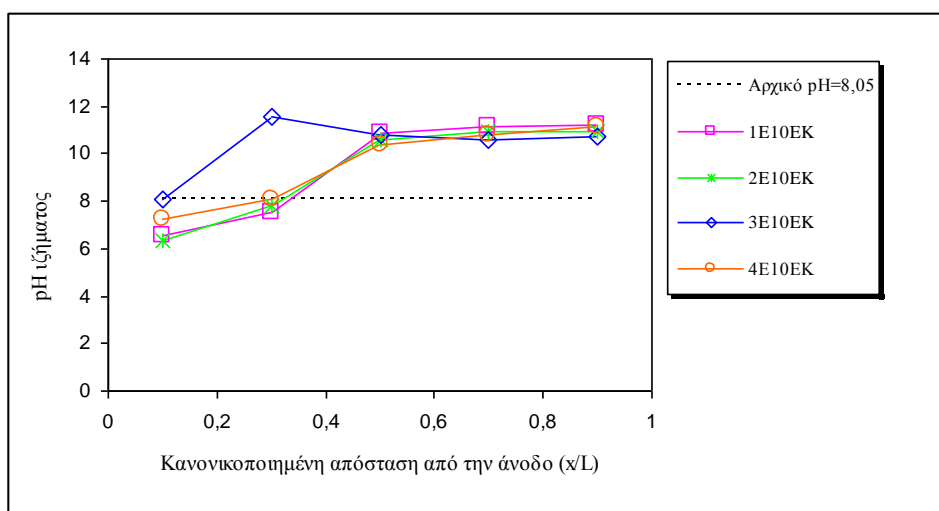
Όπως προαναφέρθηκε, παρά την παρατεταμένη ηλεκτροκινητική επεξεργασία του ιζήματος σε όλα τα πειράματα της παρούσης σειράς η ενεργειακή κατανάλωση – ανά μονάδα όγκου- παρέμεινε στα παραπλήσια επίπεδα με αυτά των τριών πρώτων σειρών. Πιο συγκεκριμένα, κυμάνθηκε από 546.14 kWh/m³ (για το 2E10EK) έως και 764.52 kWh/m³ (για το 3E10EK). Στα υπόλοιπα πειράματα κυμάνθηκε σε τιμές περί

τις 568.58 kWh/m³ (για το μη-ενισχυμένο, 1E10EK) και 587.63 kWh/m³ (για το 4E10EK), απ' όπου προκύπτουν παρόμοια επίπεδα κατανάλωσης.

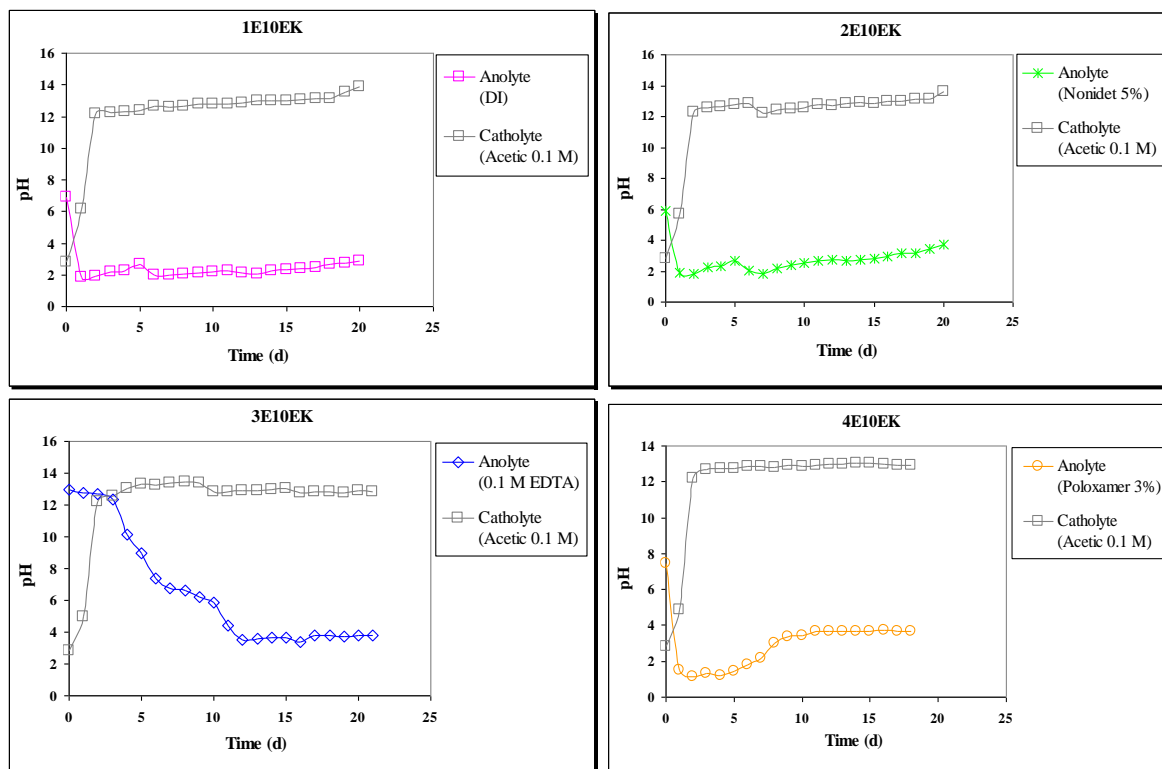
4.6.3 Διακύμανση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) στο ίζημα μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία.

4.6.3.1. pH ιζήματος

Στο Σχήμα 4.54 απεικονίζεται η διακύμανση του pH στο ίζημα μετά το πέρας της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας για τα πειράματα της έκτης σειράς, ενώ στο Σχήμα 4.55 απεικονίζεται η ημερήσια μεταβολή του pH στα ηλεκτρολυτικά διαμερίσματα και δεξαμενές ανόδου και καθόδου που σε αυτή τη σειρά διατηρήθηκαν χωρίς να επέλθει κάποια αλλαγή ή επέμβαση καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του κάθε πειράματος.



Σχήμα 4.54 Κατανομή pH ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της έκτης σειράς.



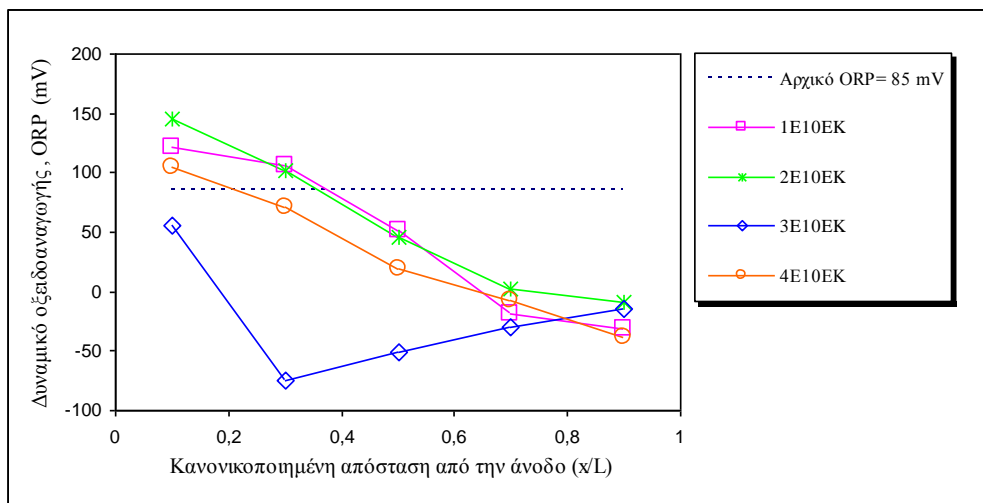
Σχήμα 4.55 Διακύμανση pH στις δεξαμενές ανόδου-καθόδου για τα πειράματα της έκτης σειράς.

Είναι προφανές ότι και σε αυτά τα πειράματα η κύρια τάση διακύμανσης του pH διατηρήθηκε, σημειώνοντας μικρές αλλαγές ως προς το ρυθμό μεταβολής αναλογικά με τα χρησιμοποιηθέντα διαλύματα. Τα πειράματα 1E10EK, 2E10EK και 4E10EK επέδειξαν παραπλήσιες τιμές pH για τα διάφορα τμήματα ιζήματος οι οποίες κυμάνθηκαν από σχεδόν 6 έως και λίγο πάνω από 11. Στο πείραμα όπου το EDTA χρησιμοποιήθηκε σαν ανολύτης οι τιμές του pH ήταν περισσότερο αυξημένες ακόμα και στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου (σχεδόν 8) ενώ γρήγορα πλησίασαν το 11 ($x/L = 0.3$, βλ. [Σχήμα 4.54](#)) και βέβαια αυτό οφείλεται στην αρχική τιμή του pH του διαλύματος σε συνδυασμό με το διαλύτη του (1M NaOH). Στο ίζημα κοντά στην κάθοδο οι τιμές κυμάνθηκαν επίσης κοντά στο 11.

Σε όλα τα πειράματα της σειράς αυτής το pH στη δεξαμενή της ανόδου κατέληξε, τελικά, σε τιμές μεταξύ 2 και 4 είτε πολύ γρήγορα (π.χ. αυθημερόν για τα 1E10EK, 2E10EK και 4E10EK) είτε με πιο αργούς ρυθμούς (μετά από 11 ημέρες επεξεργασίας, 3E10EK) αλλά πάντοτε κινούμενο πτωτικά. Η συμπεριφορά αυτή άπτεται και πάλι του αρχικού pH των διαφορετικών ανολυτών που χρησιμοποιήθηκαν όπως επίσης και των διαλυτών τους (1 M NaOH, για την περίπτωση του EDTA). Απ' την άλλη το pH του οξικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε στην κάθοδο, σχετικά γρήγορα, (μετά από 2 ημέρες) αυξήθηκε κοντά στο 12-13 (βλ. [Σχήμα 4.55](#)).

4.6.3.2. Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) ιζήματος

Στο [Σχήμα 4.56](#) απεικονίζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής για τα πειράματα της έκτης σειράς.

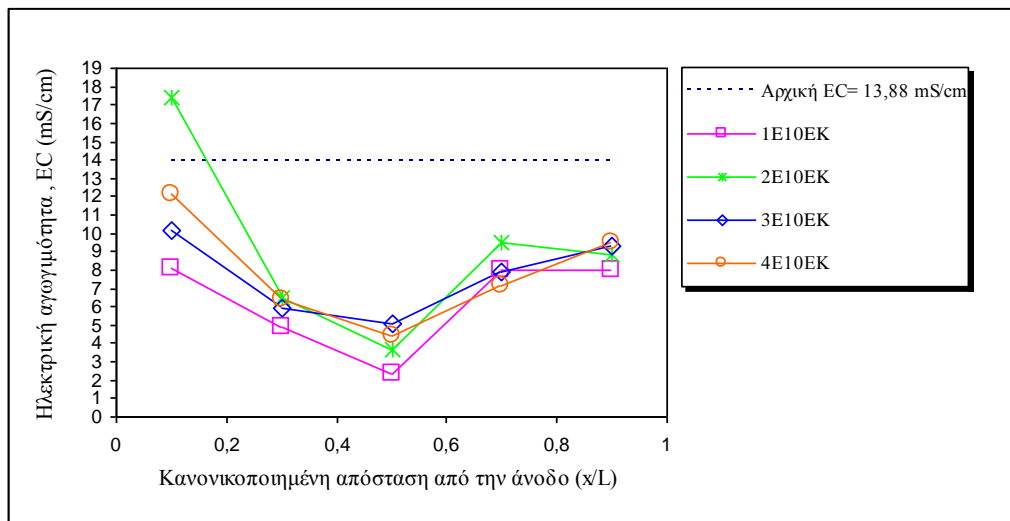


Σχήμα 4.56 Διακύμανση δυναμικού οξειδοαναγωγής ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της έκτης σειράς.

Όπως είναι προφανές από το παραπάνω [Σχήμα 4.56](#), το ORP κινήθηκε με παραπλήσιο τρόπο όπως αυτόν της πέμπτης και τέταρτης σειράς πειραμάτων επιδεικνύοντας θετικές τιμές στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου και αρνητικές, κινούμενοι προς την κάθοδο. Βασική διαφορά εδώ, συγκριτικά με προγενέστερα πειράματα, ήταν οι υψηλότερες της αρχικής τιμές ORP στα κοντινότερα προς την άνοδο τμήματα ιζήματος ($x/L = 0.1$, 105-145 mV). Κύριος λόγος γι' αυτήν τη συμπεριφορά είναι η μη-ανανέωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων σε ημερήσια βάση, τακτική που υιοθετήθηκε στις προηγούμενες σειρές πειραμάτων. Εδώ διατηρήθηκε απλά η ανακυκλοφορία μέσω περισταλτικής αντλίας, χωρίς άλλες ενδιάμεσες επεμβάσεις. Έτσι, περισσότερο οξειδωτικές συνθήκες επικράτησαν στο ίζημα σε όλα τα πειράματα, σχεδόν μέχρι το μισό κελί, οι οποίες μετατράπηκαν σε αναγωγικές στο τελευταίο τμήμα του ιζήματος ($x/L = 0.9$) και πάντα σε συνδυασμό με το pH. Εξαίρεση, γι' άλλη μια φορά, αποτέλεσε το 3E10EK όπου τα OH^- του NaOH (διαλύτη του EDTA) δεν επέτρεψαν τη δημιουργία ανάλογων συνθηκών. Κοντά στην άνοδο, η τιμή του ORP του ιζήματος μετρήθηκε βέβαια θετική, αλλά με pH ελαφρώς αλκαλικό, ενώ γρήγορα κυμάνθηκε σε αρνητικά επίπεδα όπου και παρέμεινε κατά μήκος του κελιού, υποδεικνύοντας την ύπαρξη αναγωγικών συνθηκών (σε συνδυασμό με το υψηλό pH που επικράτησε σε όλο το ίζημα, ιδιαίτερα μετά το $x/L = 0.3$ και κινούμενοι προς την κάθοδο).

4.6.3.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ιζήματος

Το Σχήμα 4.57 απεικονίζει τη διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο ίζημα, μετά το πέρας της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του, για όλα τα πειράματα της έκτης σειράς.



Σχήμα 4.57 Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ιζήματος μετά το πέρας των πειραμάτων της έκτης σειράς.

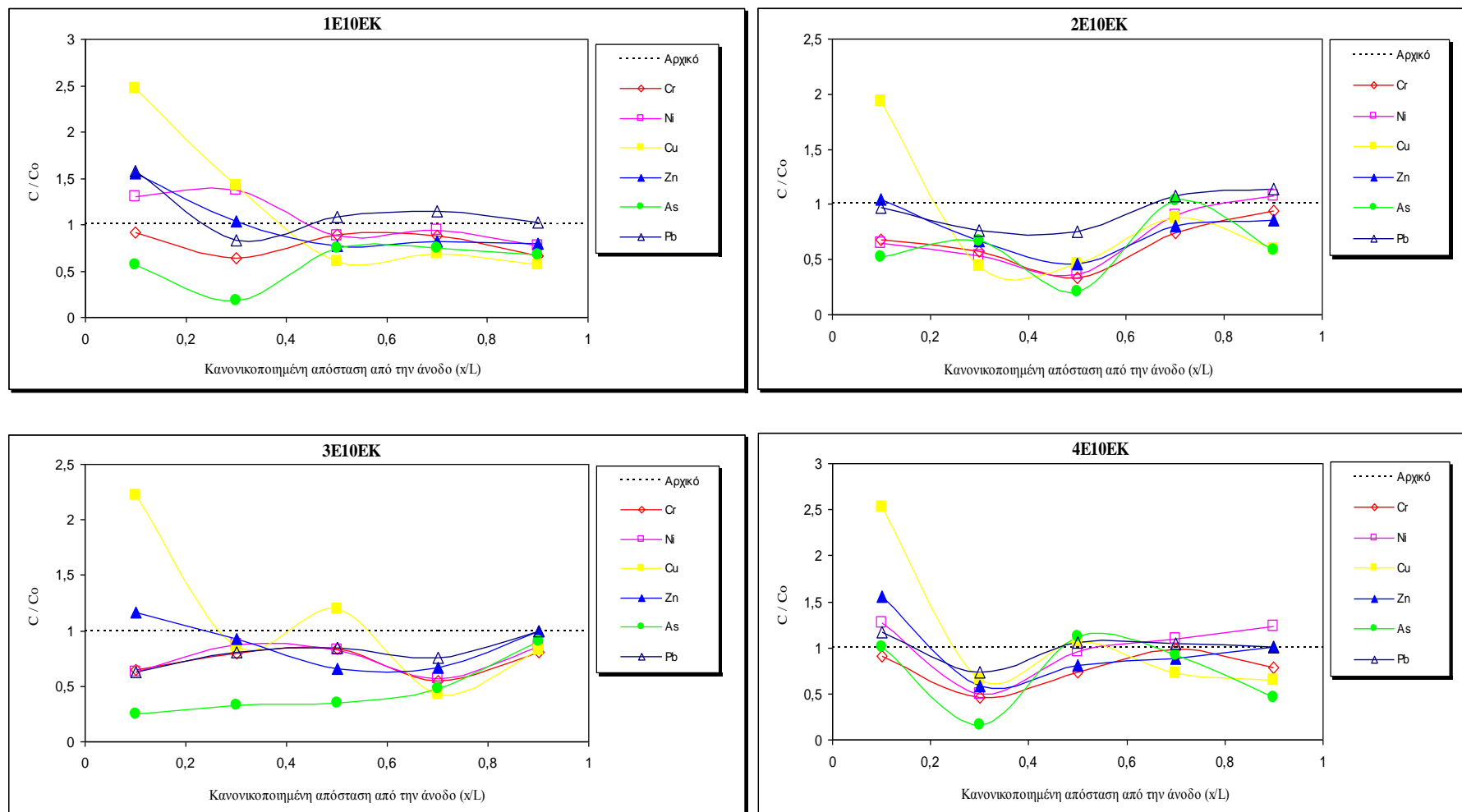
Όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενες σειρές η EC επηρεάζεται άμεσα από τις αλλαγές του pH καθώς και την ποσότητα των διαλυμένων ιονικών σωματιδίων και τείνει να μειώνεται σημαντικά στα τμήματα ιζήματος όπου υφίσταται αλλαγή του pH. Εν γένει, η συμπεριφορά της EC όπως διακρίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα είναι παραπλήσια για όλα τα πειράματα της σειράς αυτής, επιδεικνύοντας υψηλές –σχετικά– τιμές στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου (περίπου 8 έως 17 mS/cm), τις χαμηλότερες στο μέσο του κελιού ($x/L = 0.5$, από 2-5 mS/cm περίπου) και αυξητικές τάσεις στα τμήματα κοντά στην κάθοδο. Τέτοιες συμπεριφορές, οι οποίες έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (**Li et al., 2010**), έχουν να κάνουν, ως επί τω πλείστο, με αυξημένη παρουσία ιονικών σωματιδίων κοντά στην άνοδο και προσρόφηση / κατακρήμνιση μετάλλων λόγω του υψηλού pH κοντά στην κάθοδο (**Reddy et al., 2001**).

4.6.4. Εκτίμηση μετακίνησης ρύπων κατά την έκτη σειρά πειραμάτων

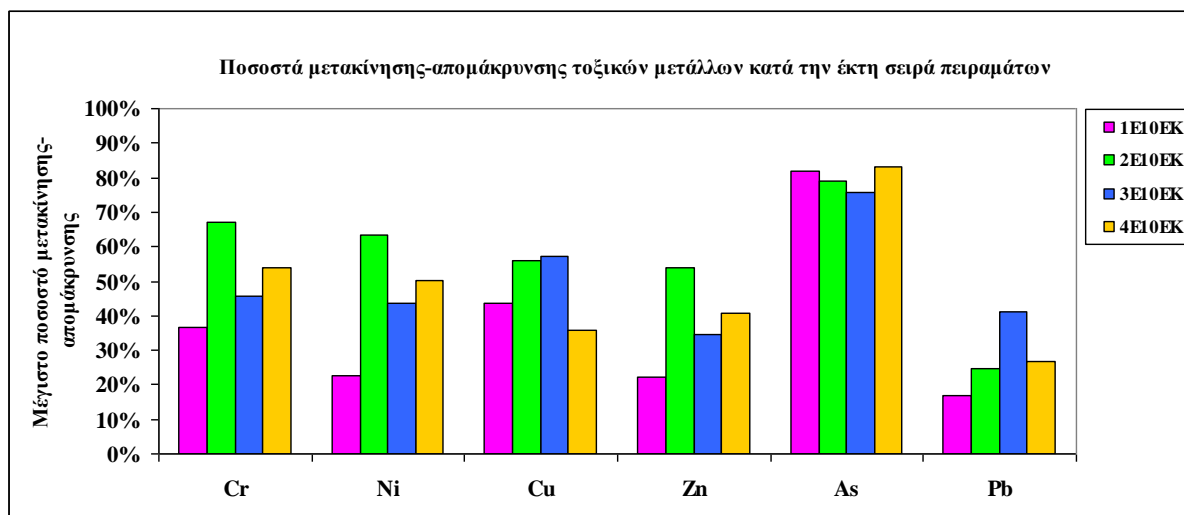
4.6.4.1. Διακύμανση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων

Στο [Σχήμα 4.58](#) απεικονίζεται το προφίλ της κατανομής των συγκεντρώσεων των εξετασθέντων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του ιζήματος, ενώ στο [Σχήμα 4.59](#) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν για κάθε μέταλλο χωριστά.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι για πρώτη φορά σε όλα τα μέταλλα φαίνεται να υπάρχει τάση μετακίνησης, ακόμα και σε αυτά που σε προηγούμενες σειρές δε σημείωσαν καμία (π.χ. Pb), το οποίο πιθανώς οφείλεται σε διαλυτοποίηση των αλάτων του και στην έκπλυση/μεταφορά τους στα ηλεκτρολυτικά διαμερίσματα. Το As επέδειξε τα μεγαλύτερα ποσοστά μετακίνησης (από 75% έως περίπου 83%) τα οποία ναι μεν, κατά κύριο λόγο, σημειώθηκαν σε τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου, αλλά η απομάκρυνσή του επιτεύχθηκε κατά μήκος του κελιού σε όλα τα πειράματα (βλ. [Σχήμα 4.58](#)), γεγονός το οποίο παρατηρήθηκε και αναφέρθηκε σε σχόλια αποτελεσμάτων προηγούμενων σειρών πειραμάτων. Ο Zn διατήρησε τα υψηλά ποσοστά μετακίνησης ιδιαίτερα στα τασιενεργώς ενισχυμένα πειράματα (2E10EK και 4E10EK, με αντίστοιχα ποσοστά 41% και 54% περίπου) ενώ για πρώτη φορά είχαμε μετακίνηση Pb, που στο 3E10EK άγγιξε το 41%. Τέλος, τα ποσοστά Cr και Ni εμφανίστηκαν αυξημένα στα ενισχυμένα πειράματα πλησιάζοντας το 63% με 67%, αντίστοιχα, (για το 2E10EK) ενώ ο χαλκός για άλλη μια φορά «ψευδο-απορροφήθηκε» στα τμήματα ιζήματος κοντά στην άνοδο εξ' αιτίας της οξειδωσης-διάλυσής του από το σύρμα χαλκού που περνούσε από το ηλεκτρολυτικό διαμέρισμα της ανόδου και ακουμπούσε στο κοντινότερο στην άνοδο κομμάτι ιζήματος. Παρόλ' αυτά, «πραγματικός» χαλκός μετακινήθηκε από τμήματα ιζήματος πλησίον της καθόδου σε ποσοστά που έφτασαν το 57% (βλ. [Σχήμα 4.58](#), 3E10EK).



Σχήμα 4.58 Κατανομή συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων μετά το πέρας της έκτης σειράς ηλεκτροκινητικών πειραμάτων.



Σχήμα 4.59 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης τοξικών μετάλλων για όλα τα πειράματα της έκτης σειράς.

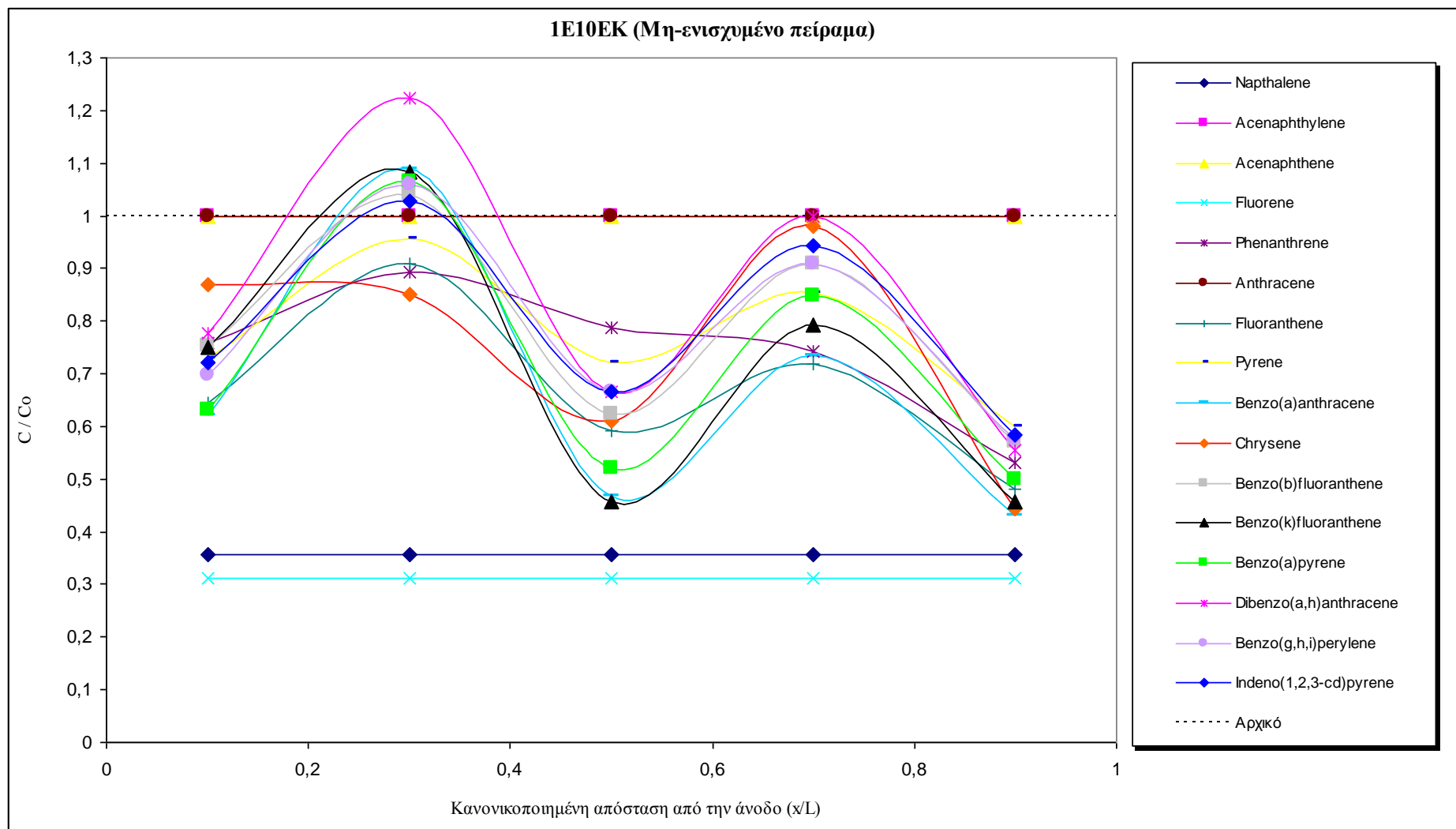
Τα αυξημένα ποσοστά μετακίνησης-απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων που παρατηρήθηκαν σε αυτή τη σειρά πειραμάτων οφείλονται στην περιοδική εφαρμογή της τάσης σε συνδυασμό με τη μη-αλλαγή (αλλά απλή ανακυκλοφορία) των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Οι **Schwarzenbach et al. (1993)** αναφέρουν ότι υπάρχει ένα σταθερό περιοριστικό στρώμα διαλύματος, που περιβάλλει ένα κορεσμένο σωματίδιο εδάφους, το οποίο περιορίζει τη μεταφορά μάζας του ρύπου μιας και αυτός δεν μπορεί εύκολα να διαχυθεί, μέσω και λόγω αυτού του στρώματος, στο πιο τυρβώδες (κυρίως) διάλυμα (bulk solution). Συνεπώς, κατά τη μη-εφαρμογή δυναμικού η ηλεκτροωσμωτική ροή φθίνει, όπως και η τύρβη του κυρίως διαλύματος (bulk solution) φαινόμενα που θα βοηθούσαν στη μεταφορά του ρύπου. Κατά την περιοδική όμως αυτή εφαρμογή του δυναμικού δημιουργείται ένας παλμός EOF ή/και ηλεκτρομετανάστευσης με αποτέλεσμα την αυξημένη διαλυτοποιητική δράση ή/και αυξημένη κίνηση των ρύπων (ανόργανων και οργανικών) από το εσωτερικό του περιοριστικού στρώματος προς το κυρίως (bulk) διάλυμα (**Reddy and Saichek, 2004**). Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τη μη-επέμβαση στα διαλύματα έχει σαν συνέπεια, με τη σειρά του, την αυξημένη κινητοποίηση των ρύπων και άρα καλύτερα ποσοστά μεταφοράς-απομάκρυνσης. Είναι πολύ πιθανό το φαινόμενο αυτό να εξηγεί πολλά από τα ποσοστά απομάκρυνσης-μετακίνησης αρκετών τοξικών μετάλλων και PAHs από προηγούμενες σειρές πειραμάτων αλλά και τα χαμηλά ποσοστά της τέταρτης και πέμπτης σειράς λόγω των συχνών ανανεώσεων των διαλυμάτων και των πολλαπλών επεμβάσεων κατά την έκβαση των πειραμάτων.

4.6.4.2. Διακύμανση συγκεντρώσεων PAHs

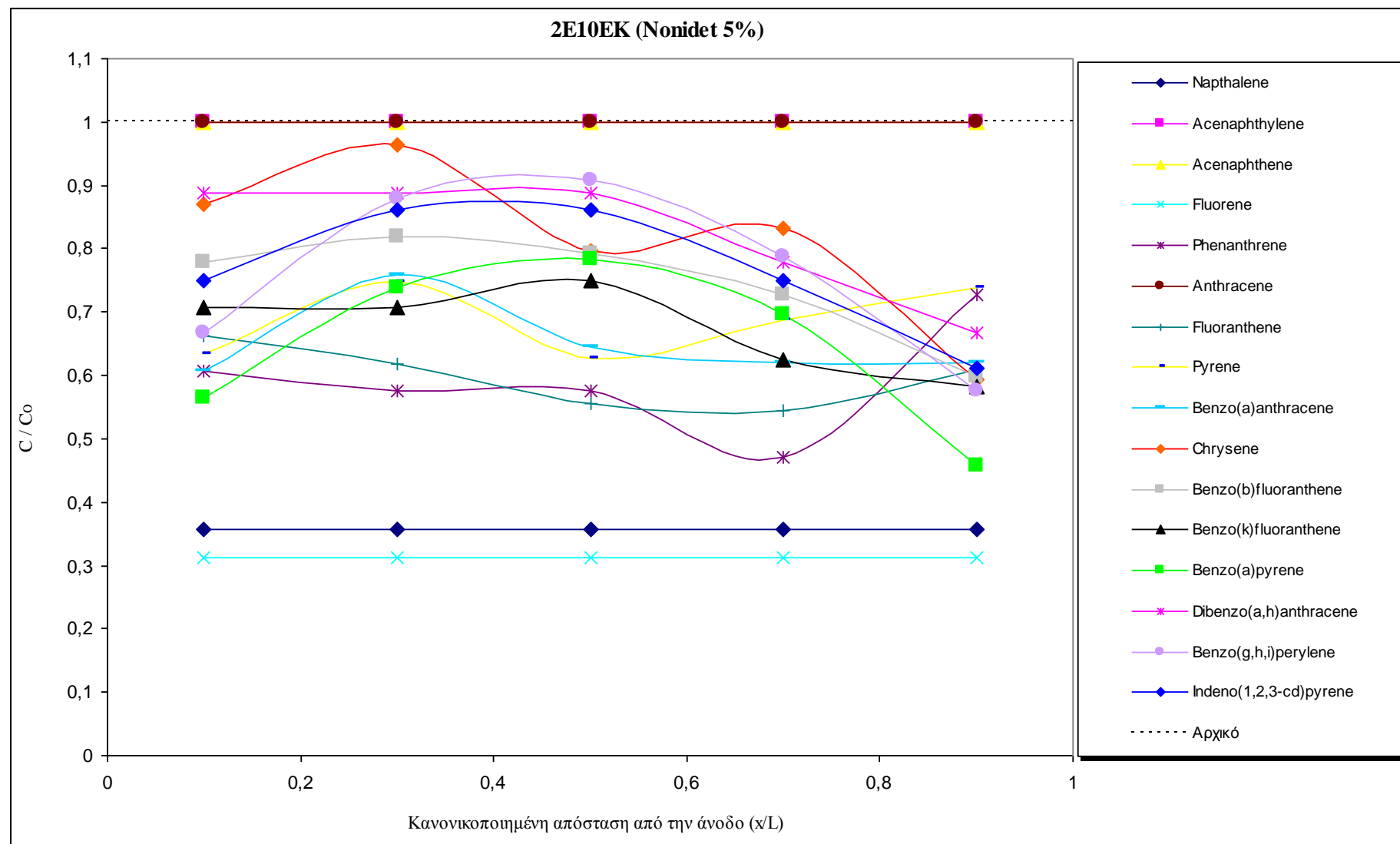
Τα Σχήματα 4.60, 4.61, 4.62 και 4.63 απεικονίζουν την κατανομή των PAHs κατά μήκος του επεξεργασθέντος ιζήματος για όλα τα πειράματα της έκτης σειράς, ενώ στο Σχήμα 4.64 παρουσιάζονται τα μέγιστα ποσοστά μετακίνησης-απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν για κάθε ρύπο χωριστά. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή τη σειρά, για πρώτη φορά, μελετήθηκε η μεταφορά-απομάκρυνση PAHs και στο μη-ενισχυμένο πείραμα, προκειμένου να υπάρξουν συγκρίσεις με τα αποτελέσματα που θα προέκυπταν από τα ενισχυμένα πειράματα ώστε να εκτιμηθεί κατ' αυτόν τον τρόπο ο βαθμός συνεισφοράς των τασιενεργών συγκριτικά με τη διάλυση-έκπλυση-κινητοποίηση που θα μπορούσε να προέλθει καθαρά και μόνο από την επαφή του απιονισμένου νερού με το ίζημα ή/και την περιοδική εφαρμογή του δυναμικού. Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκαν κατάλληλα ραβδογράμματα τα οποία απεικονίζουν την υπολειπόμενη ποσότητα των συνολικών PAHs που παρέμεινε σε κάθε εξετασθέν τμήμα ιζήματος μετά το πέρας της επεξεργασίας του (Σχήμα 4.65), όπως επίσης και τη συνολική ποσότητα αυτών που απομακρύνθηκε από το ίζημα (Σχήμα 4.66).

Το Σχήμα 4.60 (1E10EK, μη-ενισχυμένο πείραμα) δείχνει αναμφισβήτητα μια απομάκρυνση όλων των PAHs από τμήματα ιζήματος πλησίον σε αμφότερα τα άκρα του κελιού, καθώς και από το μεσαίο του τμήμα. Η απομάκρυνση αυτή έχει ως επί το πλείστο προέλθει από έκπλυση του ιζήματος που βρίσκεται σε άμεση επαφή με τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ανόδου-καθόδου. Μια επιπλέον παρατήρηση η οποία συνηγορεί σε αυτήν την αιτιολόγηση είναι η συνολική απομάκρυνση όλων των PAHs, κι όχι επιλεκτικά κάποιων μεμονωμένων, γεγονός που μπορεί να συμβεί μόνο κατόπιν διαλυτοποίησης και μεταφοράς των εν λόγω ρύπων από τη στερεή στην υγρή φάση. Εξαίρεση στον κανόνα αυτό αποτέλεσαν μόνο τα acenaphthylene, acenaphthene και anthracene, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες που σχεδόν σε όλες τις σειρές των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν δεν επέδειξαν κάποια τάση απομάκρυνσης. Ένα ακόμα συμπέρασμα το οποίο προκύπτει από αυτό αλλά και από τα υπόλοιπα πειράματα της σειράς αυτής είναι μια τάση απορρόφησης της πλειοψηφίας των PAHs στο δεύτερο (για το συγκεκριμένο πείραμα) κοντινό προς την άνοδο τμήμα ιζήματος (βλ. Σχήμα 4.60). Στην ουσία πρόκειται για PAHs τα οποία, όντας αρνητικά φορτισμένα και κινούμενα προς την άνοδο, δεν κατάφεραν να φτάσουν στο S1 τμήμα ιζήματος (το πλησιέστερο προς την άνοδο) ώστε και αυτά με τη σειρά τους να εκπλυθούν από τα εκάστοτε χρησιμοποιούμενα ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Είναι χαρακτηριστική η κινούμενη –με το πέρασμα των ημερών– «μαύρη λουρίδα» οργανικών (κυρίως) ρύπων η οποία στο πείραμα αυτό σταμάτησε την

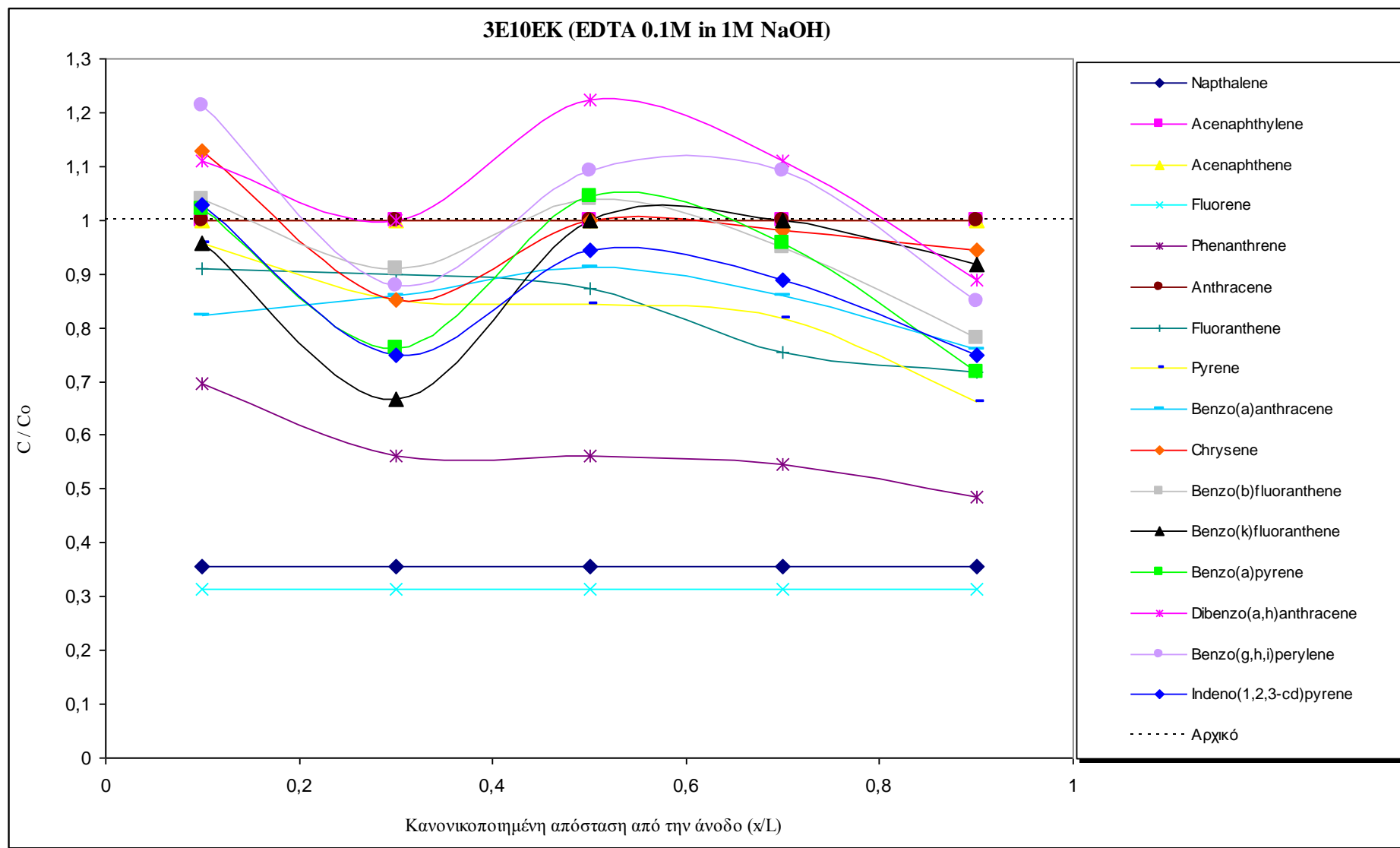
κίνησή της στο δεύτερο κοντινότερο προς την άνοδο τμήμα ιζήματος, S2 (βλ. [Φωτογραφία 4.1](#)). Οι επιμέρους εικόνες της [Φωτογραφίας 4.1](#) καταδεικνύουν τη συγκεντρωμένη ύπαρξη PAHs, TPHs, black carbon αλλά και άλλων μη μετρηθέντων πετρελαιοειδών τα οποία κινούνται προς την άνοδο, κυρίως λόγω του φορτίου τους. Η συνύπαρξη αυτών των ρύπων που εμφανισιακά αναπαρίσταται από την κινούμενη μαύρη λουρίδα της [Φωτογραφίας 4.1](#) απεικονίζεται, όπως προαναφέρθηκε, στο [Σχήμα 4.60](#) αλλά και σε άλλα αντίστοιχα σχήματα από πειράματα προηγούμενων σειρών, σαν αύξηση συγκεντρώσεων στα τμήματα ιζήματος πλησίον της ανόδου. Οι κύριοι λόγοι για την απομάκρυνση αυτή των PAHs που φαίνεται να έλαβε χώρα στο μη-ενισχυμένο πείραμα έχουν εξηγηθεί στην [Παράγραφο 4.6.4.1](#) και οφείλονται, ως επί το πλείστο, στην περιοδική εφαρμογή του δυναμικού, στο φορτίο των PAHs, στη διάχυση και μεταφορά μάζας των ρύπων που εξακολουθεί να λαμβάνει χώρα κατά την περίοδο της παύσης του δυναμικού (night off), καθώς ίσως και στην «ασθενή» δέσμευση των PAHs στη μήτρα του χρησιμοποιηθέντος εδάφους-ιζήματος. Ποιος, λοιπόν, από τους προαναφερθέντες λόγους συνέβαλε περισσότερο στη μετακίνηση-απομάκρυνση των PAHs στο 1E10EK πείραμα; Είναι σχεδόν αδύνατο να προσδιοριστεί δεδομένου ότι μόνο σε αυτή τη σειρά εκτιμήθηκε η πιθανή απομάκρυνση οργανικών ρύπων σε μη-ενισχυμένο πείραμα. Σίγουρα όμως, το φορτίο των PAHs σε συνδυασμό με την περιοδική εφαρμογή του δυναμικού είναι οι κύριοι παράγοντες.



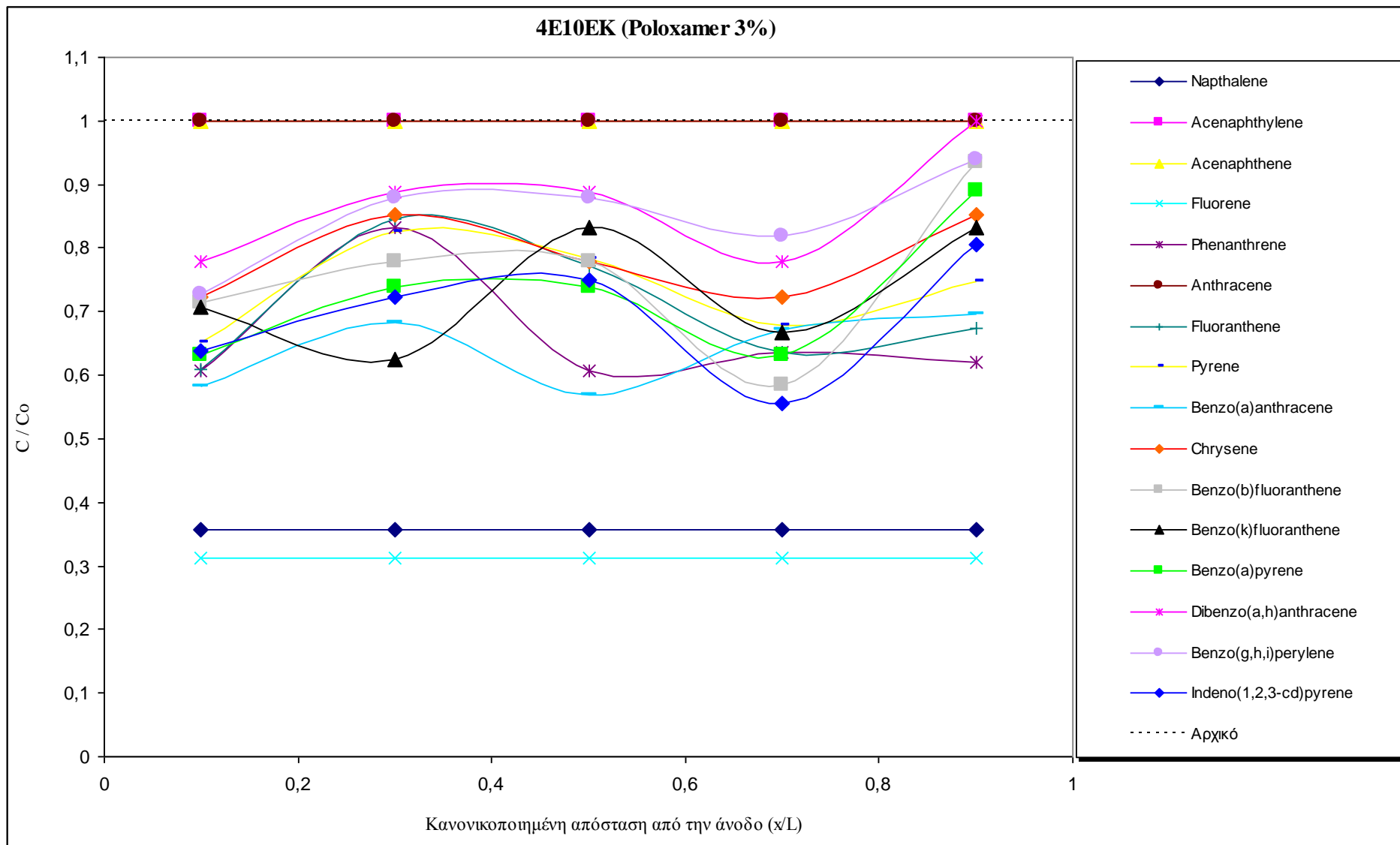
Σχήμα 4.60 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του μη-ενισχυμένου πειράματος 1E10EK



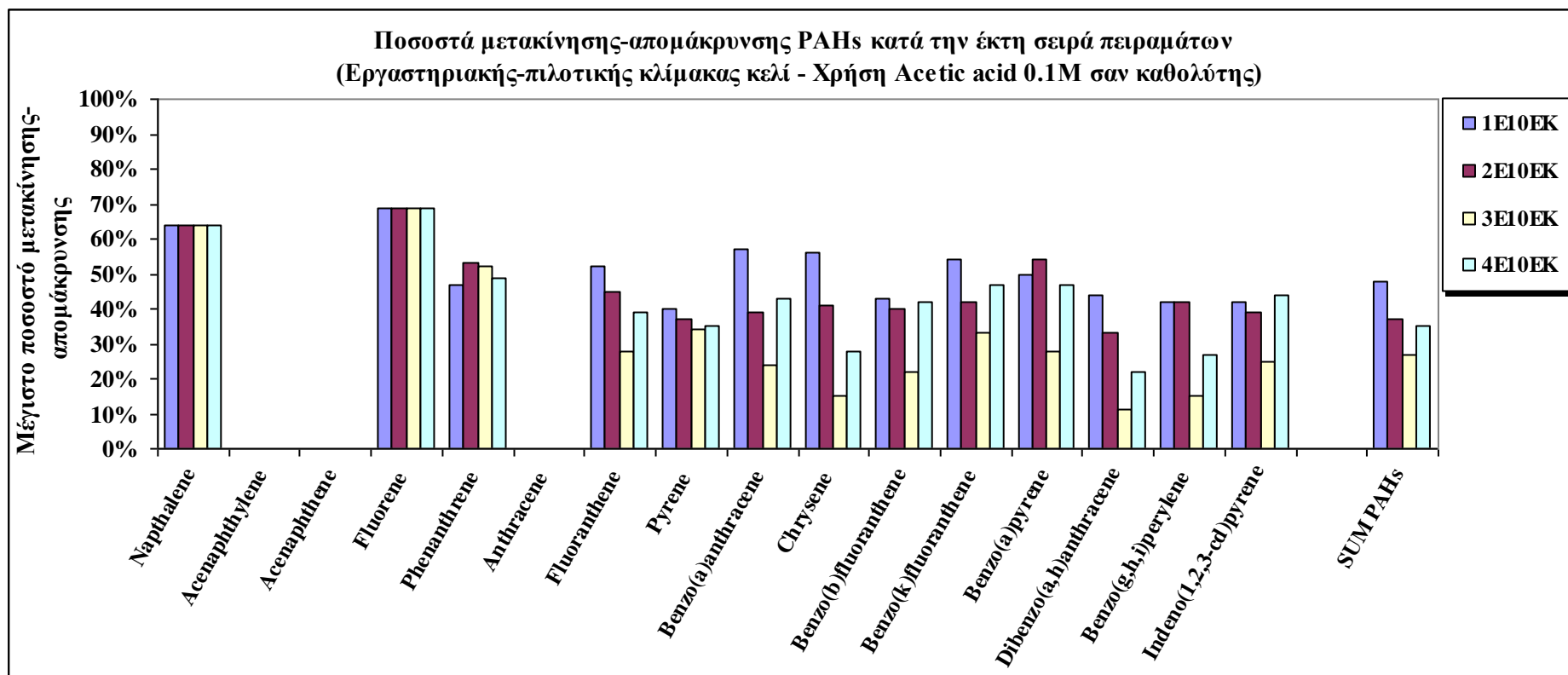
Σχήμα 4.61 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του 2E10EK και χρήση του τασιενεργού Nonidet P40.



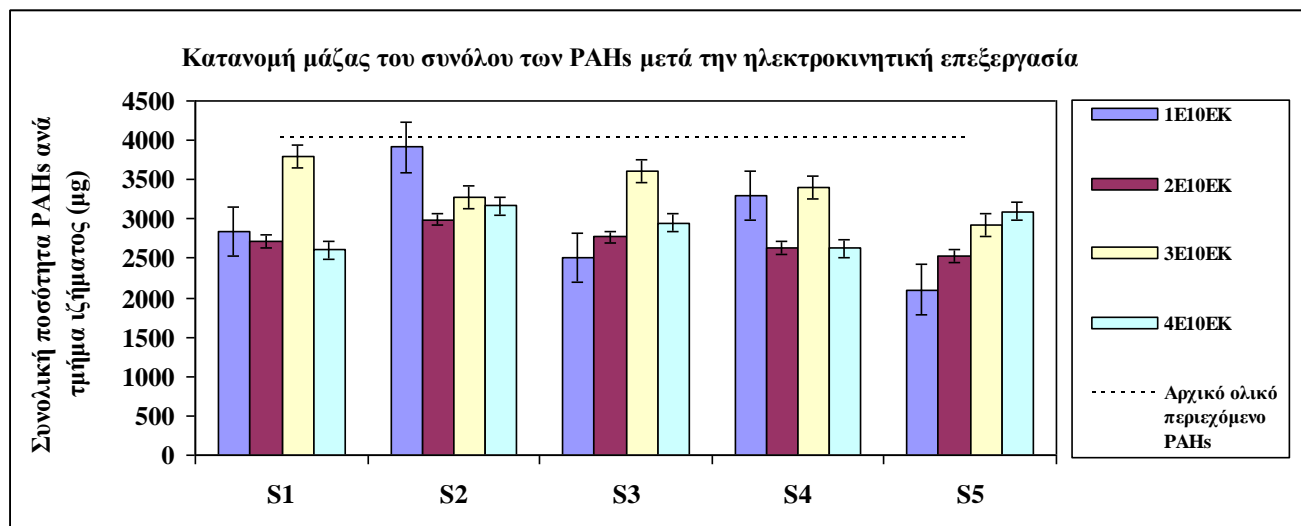
Σχήμα 4.62 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του 3E10EK και χρήση του χηλικού αντιδραστηρίου EDTA.



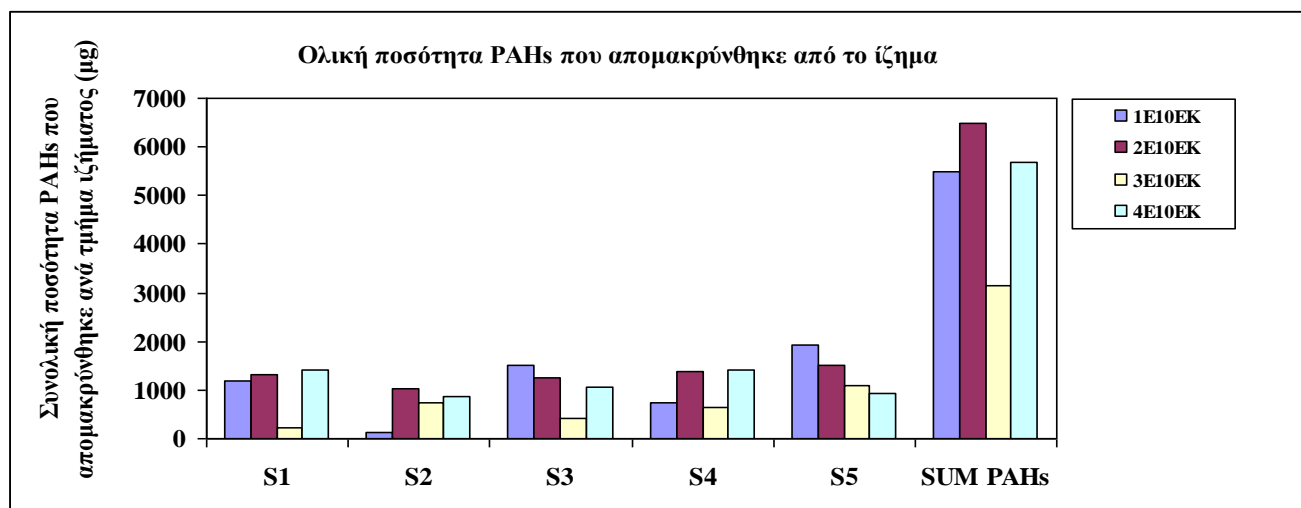
Σχήμα 4.63 Κατανομή συγκεντρώσεων επιμέρους PAHs μετά το πέρας του 4E10EK και χρήση του τασιενεργού Poloxamer 407.



Σχήμα 4.64 Μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης PAHs για όλα τα πειράματα της έκτης σειράς.



Σχήμα 4.65 Συνολική ποσότητα εναπομεινάντων PAHs σε κάθε τμήμα ιζήματος μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία όλων των πειραμάτων της έκτης σειράς.



Σχήμα 4.66 Ολική ποσότητα PAHs που απομακρύνθηκαν από κάθε τμήμα ιζήματος και συνολικά από το κελί μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία όλων των πειραμάτων της έκτης σειράς.



(α)



(β)



(γ)



(δ)

Φωτογραφία 4.1 Συγκέντρωση PAHs, TPHs, carbon black και άλλων ρύπων, πετρελαϊκής φύσεως, κατά την (α) 4^η (β) 8^η (γ) 14^η και (δ) 20^η μέρα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του ιζήματος στο μη-ενισχυμένο πείραμα 1E10EK.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο [Σχήμα 4.66](#), όπου και αποτιμάται η συνολική ποσότητα PAHs που απομακρύνθηκε από κάθε τμήμα ιζήματος που μελετήθηκε χωριστά αλλά και συνολικά από το κελί, καταδεικνύουν την απαραίτητη χρήση των τασιενεργών παρά την ύπαρξη επαρκούς απομάκρυνσης PAHs ακόμα και σε μη-ενισχυμένο πείραμα. Όπως φαίνεται, τα πειράματα όπου έγινε η χρήση των νεοεισαχθέντων τασιενεργών Nonidet και Poloxamer (2E10EK και 4E10EK) επέδειξαν αθροιστικά μεγαλύτερες ποσότητες ΣΥΜ PAHs οι οποίες απομακρύνθηκαν από το κελί, συγκριτικά με το μη-ενισχυμένο πείραμα (1E10EK) αλλά και το 3E10EK, όπου η χρήση του EDTA κάθε άλλο παρά θετικά συνέβαλε στην απομάκρυνση των PAHs. Το χηλικό αντιδραστήριο δημιουργώντας διαφόρων ειδών –αρνητικά φορτισμένα- μεταλλικά σύμπλοκα και κατακρημνίζοντας αρκετά από τα μέταλλα, στοιχεία τα όποια έχουν αναλυθεί διεξοδικά σε προηγούμενες παραγράφους της παρούσης διατριβής (βλ. [Παράγραφο 4.5.4.1](#)), απέτρεψαν την όποια, «εύκολη», μετακίνηση των PAHs με αποτέλεσμα να επέλθει μια μικρού βαθμού διαλυτοποίησή των και κατ' επέκταση απομάκρυνσή των από το ίζημα εξ' ολοκλήρου. Αυτό είναι προφανές, από την χαμηλή συνολικά ποσότητα PAHs που απομακρύνθηκε σε αυτό το πείραμα, όπως άλλωστε προκύπτει και από το [Σχήμα 4.66](#).

Εν γένει, τα ικανοποιητικά ποσοστά που σημειώθηκαν και σε προηγούμενες σειρές πειραμάτων παρατηρήθηκαν και εδώ ενισχύοντας την άποψη ότι εξίσου καλά αποτελέσματα θα μπορούσαν να επέλθουν με τη χρήση των ίδιων διαλυμάτων και σε πιλοτική κλίμακα στο πεδίο. Τα νεοεισαχθέντα –στην ηλεκτροκινητική- διαλύματα (Poloxamer και Nonidet) διατήρησαν τις βασικές τους υψηλές διαλυτοποιητικές ικανότητες και τα ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων ακόμα και σε αυτήν την κλίμακα μεγεθών (κελιού, επεξεργασθέντος όγκου ιζήματος, μεγέθους και απόστασης ηλεκτροδίων) επαληθεύοντας έτσι –ακόμα μια φορά- και ενισχύοντας την αρχική επιλογή για τη χρήση τους.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διδακτορική διατριβή συνοψίζονται επιγραμματικά παρακάτω:

1. Αρχικά, επιβεβαιώθηκε η αποτελεσματική χρήση και λειτουργία των ηλεκτρολυτικών κελιών που σχεδιάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία περάτωσης της παρούσης διατριβής. Όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν έδειξαν ότι η ηλεκτροαποκατάσταση φυσικά ρυπασμένων, ανεπεξέργαστων, επιφανειακών ιζημάτων (θαλάσσιων ή λιμναίων), κοκκομετρίας απλά μικρότερης των 2 mm, είναι εφικτή σε εργαστηριακή κλίμακα, με χρήση κατάλληλων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.
2. Εξετάστηκε και αποδείχτηκε ότι η χρήση ενός χηλικού αντιδραστηρίου, όπως το EDTA, μπορεί να συντελέσει θετικά στην απομάκρυνση ορισμένων τοξικών μετάλλων όταν χρησιμοποιείται σε αμφότερα τα ηλεκτρολυτικά διαμερίσματα (ανόδου και καθόδου) συγκριτικά με τα αποτελέσματα που μπορούν να προκύψουν από τη χρήση μόνο του απιονισμένου νερού.
3. Τα νεοεισαχθέντα -σύμφωνα με τα διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα για την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση- τασιενεργά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή (Nonidet P40 και Poloxamer 407), επέδειξαν ισχυρές διαλυτοποιητικές ικανότητες και σημείωσαν μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης σε ορισμένα PAHs συγκριτικά με άλλα ήδη γνωστά και ευρέως χρησιμοποιηθέντα τασιενεργά (π.χ. Tween 80) και κυκλοδεξτρίνια (π.χ. HP-β-CD).
4. Εφαρμόστηκε η διαδοχική εναλλαγή-χρήση, εν μέσω διεξαγωγής των πειραμάτων, ενός τασιενεργού διαλύματος (εκ των προαναφερθέντων) σε συνδυασμό με ένα χηλικό αντιδραστήριο (π.χ. κιτρικό οξύ), οπότε και αποδείχτηκε ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης ορισμένων μετάλλων, π.χ. As και Zn, μπορούν να βελτιωθούν, χωρίς ταυτόχρονα να υπάρχει σημαντικά αρνητική επίδραση στη μετακίνηση των PAHs, όσο τα τασιενεργά διαλύματα χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις πάνω από την Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικκυλίων (CMC, Critical Micelle Concentration).

5. Το μικρό αρχικό ρυπαντικό φορτίο (ανόργανο και οργανικό) σε συνδυασμό με τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων και τη συνεχή επέμβαση κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων δεν συνετέλεσαν θετικά στην μετακίνηση-απομάκρυνση των ρύπων. Απ' την άλλη, η χρήση οξικού οξέος στην κάθοδο και η δημιουργία των ευδιάλυτων οξικών αλάτων είχε θετική επίδραση στη μετακίνηση ορισμένων μετάλλων (π.χ. As).
6. Πειράματα που έλαβαν χώρα σε κελί εργαστηριακής-ημιπilotικής κλίμακας, χωρητικότητας σχεδόν δεκαπλάσιας αυτών που χρησιμοποιούνται στη διεθνή βιβλιογραφία, το οποίο σχεδιάστηκε και χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με ηλεκτρόδια γραφίτη πάχους 7 mm, έδειξαν ότι η απομάκρυνση των ανόργανων αλλά και οργανικών ρύπων μπορεί να διατηρηθεί σε υψηλά (ικανοποιητικά) ποσοστά κάτω από παραπλήσιες συνθήκες (όσον αφορά στα διαλύματα, το χρόνο εφαρμογής και την ενεργειακή κατανάλωση) με αυτές που εφαρμόστηκαν στα μικρότερου μεγέθους κελιά.

Όπως αναφέρει γνωστή ρήση: «η έρευνα δεν σταματάει ποτέ». Συνεπώς, προτείνονται για μελλοντική εφαρμογή τα ακόλουθα:

1. Δεδομένου ότι τα δύο νεοεισαχθέντα, στην ηλεκτροκινητική, τασιενεργά διαλύματα, Nonidet και Poloxamer έχουν χρησιμοποιηθεί μόνο στη συγκεκριμένη μελέτη, περαιτέρω πειράματα σε ποικίλα εδάφη/ιζήματα, διαφόρων κλασμάτων και ρυπαντικών φορτίων συνιστώνται, προκειμένου να εδραιωθεί ή/και να πιστοποιηθεί, εκ νέου και από άλλους ερευνητές, η ικανοποιητική απόδοσή τους.
2. Επίσης, διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν με στόχο τη βελτιστοποίηση και εύρεση της χρυσής τομής μεταξύ συγκέντρωσης και ιξώδους ώστε να μην παρεμποδίζονται διόλου, φαινόμενα όπως η ηλεκτροώσμωση. Η περαιτέρω έρευνα στην εύρεση βέλτιστων συγκεντρώσεων εφαρμογής των εν λόγω διαλυμάτων αναμένεται να έχει και άμεσο αντίκτυπο τόσο στο συνολικό κόστος της διαδικασίας αποκατάστασης όσο και στην κατασκευή ενός οικονομικά αποτελεσματικού ηλεκτροκινητικού συστήματος.
3. Επιπλέον, συνιστάται χρήση και συνδυασμός τασιενεργών με οξέα (οργανικά ή ανόργανα) ή άλλα χημικά αντιδραστήρια προς εύρεση βέλτιστων συνθηκών για την ταυτόχρονη απομάκρυνση ανόργανων και οργανικών ρύπων.

4. Διεξαγωγή πειραμάτων σε κελί πιλοτικής κλίμακας (χωρητικότητας 1-2 m³ ή περισσότερο) με σκοπό-στόχο τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που προέκυψαν, αναφορικά με τα ποσοστά μετακίνησης των ρύπων, να επαληθευτούν και σε πραγματικές διαστάσεις-συνθήκες πεδίου.
5. Τέλος, προτείνεται έρευνα φυτοτοξικότητας σε δείγματα ιζημάτων/εδαφών που έχουν υποστεί επεξεργασία ηλεκτροκινητικά με τα τασιενεργά διαλύματα της παρούσης διατριβής.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Acar Y.B., Alshawabkeh A.N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology*, **27** (13): 2638 – 2647
- Acar Y.B., Hamed J.T., Alshawabkeh A.N., Gale R.J. (1994). Removal of cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical - current. *Geotechnique*, **44** (2): 239 – 254.
- Acar Y.B., Gale R.J., Alshawabkeh A.N., Marks R.E., Puppala S., Bricka M., Parker R. (1995). Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, **40** (2): 117 – 137.
- Badr T., Hanna K., de Brauer C. (2004). Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, **112** (3): 215 – 223.
- Bashi P., Prasher S.O., Simpson B.K. (2000). Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environmental Progress*, **19**(4): 275-282.
- Bouchard D.C. (2002). Cosolvent effects on sorption isotherm linearity. *Journal of Contaminant Hydrology*, **56** (3 – 4): 159 – 174.
- Brusseau M.L., Wood A.L., Rao P.S.C. (1991). Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals. *Environmental Science & Technology*, **25** (5): 903 – 910.
- Cameotra S.S., Bollag J. – M. (2003). Biosurfactant - enhanced bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **30** (2): 111 – 126.
- Cameselle C., Reddy K.R., (2012). Development and enhancement of electroosmotic flow for the removal of contaminants from soils. *Electrochimica Acta*, **86**: 10-22.
- Cheng K.Y., Zhao Z.Y., Wong J.W.C. (2004). Solubilization and desorption of PAHs in soil – aqueous system by biosurfactants produced from *Pseudomonas aeruginosa* P - CG3 under thermophilic condition. *Environmental Technology*, **25** (10): 1159 – 1165.

- Chew C.F., Zhang T.C. (1998). In - situ remediation of nitrate - contaminated ground water by electrokinetics iron wall processes. *Water Science and Technology*, **38**: 135 – 142.
- Chew C.F., Zhang T.C. (1999). Abiotic degradation of nitrates using zero - valent iron and electrokinetic processes. *Environmental Engineering Science*, **16**: 389 – 401.
- Colacicco A., De Gioannis G., Muntoni A., Pettinao E., Poletti A., Pomi R., (2010). Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs, *Chemosphere*, **81** (1): 46-56.
- Cox C.D., Shoesmith M.A., Ghosh M.M. (1996). Electrokinetic remediation of mercury - contaminated soils using iodine/iodide lixiviant. *Environmental Science and Technology*, **30** (6): 1933 – 1938.
- De Gioannis G., Muntoni A., Poletti A., Pomi R., (2008). Enhanced electrokinetic treatment of different marine sediments contaminated by heavy metals. *Journal of Environmental Science and Health A*, **43**: 852–865.
- Duffus J. (2002). “Heavy metals”-a meaningless term. *Pure and Applied Chemistry*, **74** (5): 793-807.
- Elektorowicz M., Hakimipour M. (2002). Electrical field applied to the simultaneous removal of organic and inorganic contaminants from clayey soil. 18th Eastern Canadian Research Symposium on Water Quality, October 18, Montreal, Quebec, Canada: CAWQ.
- Eykholt G.R., Daniel D.E. (1994). Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil. *Journal of Geotechnical Engineering*, **120** (5): 797-815.
- Fiedler S., Siebe C., Herre A., Roth B., Cram S., Stahr K. (2009). Contribution of oil industry activities to environmental loads of heavy metals in the Tabasco Lowlands, Mexico. *Water Air and Soil Pollution*, **197**: 35–47.
- Gent D.B., Bricka R.M., Alshawabkeh A.N., Larson S.L., Fabian G., Granade S. (2004). Bench - and field - scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **110** (1 – 3): 53 – 62.
- Ghestem J.P. and Bermond A. (1998). EDTA extractability of trace metals in polluted soils: a chemical-physical study. *Environmental Technology*, **19**: 409-416.

- Giannis A., Gidarakos E. (2005). Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, **123**: 165-175.
- Giannis A., Gidarakos E., Skouta A. (2008). Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation. *Journal of Environmental Management*, **86**: 535–544.
- Giannis A., Tay E., Kao J., Wang J.-Y. (2012). Impact of vertical electrokinetic flushing technology to remove heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil. *Electrochimica Acta*, **86**: 72-79.
- Gidarakos E., Giannis A. (2006). Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH. *Water Air and Soil Pollution*, **172**: 295-312.
- GWRTAC (1997). Electrokinetics. *Technology Overview Report*. Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA.
- Hahladakis J., Smaragdaki E., Vasilaki G., Gidarakos E. (2013a). Use of sediment quality guidelines and pollution indicators for the assessment of heavy metal and PAH contamination in Greek surficial sea and lake sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, **185**: 2843–2853.
- Hahladakis J., Calmano W., Gidarakos E. (2013b). 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.
- Hahladakis J., Smaragdaki E., Vasilaki G., Gidarakos E. (2013c). Partitioning and ecological risk assessment of heavy metals in surficial sea and lake sediments. *Conference Proceedings: 13th International Conference on Environmental Science and Technology, CEST2013, 5-7 September, Athens, Greece*.
- Hahladakis J., Smonias A., Lekkas N., Gidarakos E., (2014). Sequential application of chelating agents and innovative surfactants for the enhanced electroremediation of real sediments from toxic metals and PAHs. *Chemosphere*, **105**: 44-52
- Hamed J., Acar Y.B., Gale R.J. (1991). Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics. *Journal of Geotechnical Engineering*, **117** (2): 241 – 271.

- Hamed J., Bhadra A. (1997). Influence of current density and pH on electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **55**: 279–294.
- Ho S.V., Athmer C.J., Sheridan P.W., Shapiro A.P. (1997). Scale-up aspects of the Lasagna (TM) process for in situ soil decontamination. *Journal of Hazardous Materials*, **55**: 39–60.
- Jakobsen M.R., Fritt-Rasmussen J., Nielsen S., Ottosen L.M. (2004). Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge. *Journal of Hazardous Materials* **106** (2-3): 127-132.
- Jensen P.E., Ottosen L.M., Harmon T.C. (2007). The effect of soil type on the electrodialytic remediation of lead - contaminated soil. *Environmental Engineering Science*, **24** (2): 234 – 244.
- Kim S.O., Kim K.W. (2001). Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals intailing - soils using sequential extraction analysis. *Journal of Hazardous Materials*, **85** (3): 195 – 211.
- Kim S.O., Moon S.H., Kim K.W. (2001). Removal of heavy metals from soils using enhanced electrokinetic soil processing. *Water Air and Soil Pollution*, **125** (1 – 4): 259 – 272.
- Kim C., Lee Y., Ong S.K. (2003) Factors affecting EDTA extraction of lead from lead contaminated soils. *Chemosphere*, **51**: 845-853.
- 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*, **118** (1 – 3): 171 –176.
- Ko S.O., Schlautman M.A., Carraway E.R. (2000). Cyclodextrin - enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from a model clay soil. *Environmental Science & Technology*, **34** (8): 1535 – 1541.
- Lageman R., Pool W., Seffinga G. (1989). Electro-reclamation: Theory and practice. *Chemistry and Industry*, **18**: 585-590.
- Lee Y.J. (2004). Effect of System Variables on Surfactant - Enhanced Electrokinetic Remediation of Clayey Soil Contaminated with PAHs. MS Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, South Korea.

- LeHecho I., Tellier S., Astruc M. (1997). Industrial site soils contaminated with arsenic or chromium: Evaluation of the electrokinetic method. *Environmental Technology*, **19**: 1095-1102.
- Li A., Cheung K.A., Reddy K.R. (2000). Cosolvent - enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated with phenanthrene. *Journal of Environmental Engineering – ASCE*, **126** (6): 527 – 533.
- Li T., Yuan S., Wan J., Lu X. (2010). Hydroxypropyl- β -cyclodextrin enhanced electrokinetic remediation of sediment contaminated with HCB and heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, **17**: 6306–312.
- Lima A.T., Kleingeld P.J., Heister K., Loch J.P.G. (2011). Removal of PAHs from contaminated clayey soil by means of electroosmosis. *Separation and Purification Technology*, **79**: 221-229.
- Lyklema J. (1995). *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume II: Solid – Liquid Interface*. San Diego, CA: Academic Press.
- Maini G., Sharman A.K., Knowles C.J., Sunderland G., Jackman S.A. (2000). Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **75** (8): 657 – 664
- Manokararajah K., Ranjan R. (2005a). Creation of a barrier for nitrate ions using electrokinetic methods in a silty loam soil. *Canadian Biosystems Engineering*, **47**: 15 – 21.
- Manokararajah K., Ranjan R.S. (2005b): Electrokinetic retention, migration and remediation of nitrates in silty loam soil under hydraulic gradients. *Engineering Geology*, **77**: 263 – 272.
- Maturi K., Reddy K.R. (2006). Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere*, **63** (6): 1022 – 1031.
- Maturi K., Reddy K.R. (2008). Cosolvent - enhanced desorption and transport of organic and metal contaminants in soils during electrokinetic remediation. *Water, Air, and Soil Pollution*, **189** (1 – 4): 199 – 211
- Mitchell J.K. *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley & Sons, New York, 1993.

- Mitchell J.K., Soga K. (2005) *Fundamentals of soil behaviour*, 3rd Edition, Wiley, New Jersey, USA.
- Montoneri E, Boffa V, Savarino P, Tambone F, Adani F, Micheletti L, Gianotti C, Chiono R (2009). Use of biosurfactants from urban wastes compost in textile dyeing and soil remediation. *Waste Management*, **29** (1): 383 – 389.
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F. (2001a) Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Technology*, **60**: 193-207.
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F. (2001b) Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *Journal of Hazardous Materials*, **85**: 111-125.
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F. (2001c). Surfactant - enhanced remediation of contaminated soil: A review. *Engineering Geology*, **60** (1 – 4): 371 – 380.
- Nogueira M.G., Pazos M., Sanroman M.A., Cameselle C. (2007) Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents. *Electrochimica Acta*, **52**: 3349-3354.
- Nystroem G.M., Ottosen L.M., Villumsen A. (2005). Electrodialytic removal of Cu, Zn, Pb, and Cd from harbour sediment: Influence of changing experimental conditions. *Environmental Science and Technology*, **39** (8): 2906 – 2911.
- Orecchio S. (2010). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement. *Journal of Hazardous Materials*, **173** (1–3): 358–368.
- Ottosen L.M., Hansen H.K., Bech - Nielsen G., Villumsen A. (2000). Electrodialytic remediation of an arsenic and copper polluted soil — Continuous addition of ammonia during the process. *Environmental Technology*, **21** (12): 1421 – 1428.
- Ottosen L.M., Kristensen I.V., Pedersen A.J., Hansen H.K., Villumsen A., Ribeiro A.B. (2003). Electrodialytic removal of heavy metals from different solid waste products. *Separation Science and Technology*, **38** (6): 1269 – 1289.
- Ottosen L.M., Lepkova K., Kubal M. (2006). Comparison of electrodialytic removal of Cu from spiked kaolinite, spiked soil and industrially polluted soil. *Journal of Hazardous Materials*, **137**: 113 – 120.

- Ozsvath D.L. (2009). Fluoride and environmental health: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **8**: 59 – 79.
- Park J.Y., Chen Y., Chen J., Yang J.W. (2002). Removal of phenanthrene from soil by additive - enhanced electrokinetics. *Geosciences Journal*, **6** (1): 1 – 78.
- Park J.Y., Lee H.H., Kim S.J., Lee Y.J., Yang J.W. (2007). Surfactant - enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, **140** (1 – 2): 230 – 236.
- Pedersen A.J., Ottosen L.M., Villumsen A. (2005). Electrodialytic removal of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash using ammonium citrate as assisting agent. *Journal of Hazardous Materials*, **B122**: 103 – 109.
- Probstein R.F. (2003). *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*, 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- Ranjan R.S., Qian Y., Krishnapillai M. (2006). Effects of electrokinetics and cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide [CTAB] on the hydrocarbon removal and retention from contaminated soils. *Environmental Technology*, **27** (7): 767 – 776.
- Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, **42** (13): 2895 – 2921.
- Reddy K.R., Chinthamreddy S., Al - Hamdan A. (2001). Synergistic effects of multiple metal contaminants on electrokinetic remediation of soils. *Remediation Journal*, **11** (3): 85 – 109.
- Reddy K.R., Chinthamreddy S. (2004). Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in glacial till soils using different electrolyte solutions. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, **130**: 442-455.
- Reddy K.R., Kumar S.N. (2002). Electrokinetic remediation of organic silty sand contaminated with heavy metals and PAHs at a MGP site. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, **11** (3): 426
- Reddy K.R., Saichek R.E. (2003). Effect of soil type on electrokinetic removal of phenanthrene using surfactants and cosolvents. *Journal of Environmental Engineering – ASCE*, **129** (4): 336 – 346.

- Reddy K.R., Saichek R.E. (2004). Enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from clay soil by periodic electric potential application. *Journal of Environmental Science and Health part A — Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **39** (5): 1189 – 1212.
- Reddy K.R., Ala P.R. (2006). Electrokinetic remediation of contaminated dredged sediment. *Journal of ASTM International*, **3** (6): 254 – 267.
- Reddy K.R., Ala P.R., Sharma S., Kumar S.N. (2006). Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil. *Engineering Geology*, **85** (1 – 2): 132 – 146.
- Reddy K.R., Karri M.R. (2006). Integrated electrochemical remediation of mixed contaminants in subsurface. *5th International Congress on Environmental Geotechnics*, Cardiff, Wales, UK. London: Thomas Telford Publishing, pp. 271 – 278.
- Reddy K.R., Cameselle C., Ala P. (2010). Integrated electrokinetic-soil flushing to remove mixed organic and metal contaminants. *Journal of Applied Electrochemistry*, **40**: 1269-1279.
- Rivas F.J. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. *Journal of Hazardous Materials*, **138** (2): 234 – 251.
- Saichek R.E. (2002). Electrokinetically enhanced in - situ flushing for HOC contaminated soils. PhD Thesis, University of Illinois, Chicago.
- Saichek R.E., Reddy K.R. (2003). Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*, **51**: 273–287.
- Saichek R.E., Reddy K.R. (2005). Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **35** (2): 115 – 192.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. (1993). Environmental Organic Chemistry. *John Wiley and Sons, Inc.*: New York, NY, 681.
- Shapiro A.P., Probstein R.F. (1993). Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. *Environmental Science and Technology*, **27**: 283–291.

- Sharma H.D., Reddy K.R. (2004). *Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons
- Sivapullaiah P.V., Prakash B.S.N. (2007). Electroosmotic flow behaviour of metal contaminated expansive soil. *Journal of Hazardous Materials*, **143**: 682-689.
- Stumm W., Morgan J.J. (1996). *Aquatic chemistry*, 3rd Edition, Wiley, New York, USA.
- Suer P., Gitye K., Allard B. (2003). Speciation and transport of heavy metals and macroelements during electroremediation. *Environmental Science & Technology*, **37**: 177-181.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**: 844 – 851.
- Thoming J., Kliem B.K., Ottosen L.M. (2000). Electrochemically enhanced oxidation reactions in sandy soil polluted with mercury. *Science of the Total Environment*, **261** (1-3): 137 – 147.
- Traina G., Morselli L., Adorno G.P. (2007). Electrokinetic remediation of bottom ash from municipal solid waste incinerator. *Electrochimica Acta*, **52**: 3380 – 3385.
- Ugochukwu, C. N. C. (2004). Effluent monitoring of an oil servicing company and its impact on the environment. *Ajeam-Ragee*, **8**: 27–30.
- USAEC (2000). In Situ Electrokinetic Remediation of Metal Contaminated Soils Technology Status Report. US Army Environmental Center. *Report Number SFIM - AEC - ET - CR - 99022*.
- USEPA (1998). In Situ Electrokinetic Extraction System. SITE Technology Capsule. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. *Report Number EPA/540/R - 97/509a*.
- USEPA (2003). Electrochemical Design Associates, Lead Recovery Technology Evaluation. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, Ohio. *Report Number EPA/540/R - 04/506*.
- Viglianti C., Hanna K., de Brauer C., Germain P. (2006). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged - contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study. *Environmental Pollution*, **140** (3): 427 - 435.

- West C.C., Harwell J.H. (1992). Surfactants and subsurface remediation. *Environmental Science & Technology*, **26** (12): 2324 – 2330.
- Wilcke W. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil — A review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **163** (3): 229 – 248.
- Wood A.L., Bouchard D.C., Brusseau M.L., Rao P.S.C. (1990). Cosolvent effects on sorption and mobility of organic contaminants in soils. *Chemosphere*, **21** (4 – 5): 575 – 587.
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E., Imborvungu, J.A. (2010). Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *International Journal of Environmental Science and Technology* **7**: 485-496.
- Yang G.C.C., Lin S.L. (1998). Removal of lead from a silt loam soil by electrokinetic remediation. *Journal of Hazardous Materials*, **55**: 285-299.
- Yang J.W., Lee Y.J., Park J.Y., Kim S.J., Lee J.Y. (2005). Application of APG and Calfax 16L – 35 on surfactant - enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite. *Engineering Geology*, **77** (3 – 4): 243 - 251.
- Yang J.W., Lee Y.J. (2009). Electrokinetic removal of PAHs. In: Cameselle, C., Reddy, K.R. (Eds.), *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. John Wiley, New York, pp. 197–217.
- Yeom I.T., Ghosh M.M., Cox C.D. (1996). Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil - bound polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, **30** (5): 1589 – 1595.
- Yim J.H., Lyu Y.Y., Jeong H.D., Song S.A., Hwang I.S., Hyeon-Lee J., Mah S.K., Chang S., Park J.G., Hu Y.F., Sun J.N., Gidley D.W. (2003). The preparation and characterization of small mesopores in siloxane-based materials that use cyclodextrins as templates. *Advanced Functional Materials*, **13**: 382–386.
- Yuan C., Weng C. – H. (2004). Remediating ethylbenzene - contaminated clayey soil by a surfactant-aided electrokinetic (SAEK) process. *Chemosphere*, **57** (3): 225 – 232.
- Yuan C., Chiang T.S. (2008). Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents. *Journal of Hazardous Materials*, **152**: 309-315.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Γιδαράκος Ε. και Αϊβαλιώτη Μ. (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους. *Εκδόσεις Ζυγός*, Θεσσαλονίκη.
- Γιδαράκος Ε. (2006). Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση. *Εκδόσεις Ζυγός*, Θεσσαλονίκη.
- Νικολαΐδης Ν. (2005). Υδατική χημεία: Θεωρία, μοντέλα, και περιβαλλοντικές εφαρμογές. *Εκδόσεις Ζήτη*, Θεσσαλονίκη.
- Φυτιάνος Κ. (1996). Η ρύπανση των θαλασσών, *Εκδόσεις University Studio Press*, Θεσσαλονίκη.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylenediaminetetraacetic_acid
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclodextrin>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Polysorbate_80
- http://en.wikipedia.org/wiki/Nonidet_P-40
- http://en.wikipedia.org/wiki/Poloxamer_407