



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ
ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΘΕΙΟΥΧΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΚΑΙ
ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ**

Κωνσταντίνος Ι. Λαγκουβάρδος

**Επιβλέπων: Δ. Δερματάς, Αναπλ. Καθηγητής
Ε.Μ.Π.**

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Αθήνα, Ιούνιος 2019

Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλαν σημαντικά και με διάφορους τρόπους στην εκπόνησή της.

Ως εκ τούτου θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δ. Δερματά, για την ανάθεση αυτής της εργασίας και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Η βοήθειά του ήταν πολύτιμη και το συνεχές ενδιαφέρον που επέδειξε, με ενθάρρυνε να συνεχίσω με σταθερούς ρυθμούς, ενώ οι επισημάνσεις του ήταν καθοριστικές για την διαμόρφωση της παρούσας έρευνας.

Επίσης, ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Θανάση Μπούρα, του ΕΜΠ για τη συστηματική καθοδήγησή του. Το συνεχές ενδιαφέρον και η άψογη συνεργασία που είχαμε με βοήθησαν να ξεπεράσω οποιαδήποτε δυσκολία, με την οποία ήρθα αντιμέτωπος. Ήταν πάντα δίπλα μου για την επίλυση όλων των αποριών και ο ρόλος του ήταν καθοριστικός στην εξέλιξη αυτής της εργασίας.

Ένα ευχαριστώ στο προσωπικό του εργαστηρίου της Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ και ειδικά τον Κουρή Νίκο για τη συνεργασία και τη διάθεση του απαραίτητου χώρου για την εκτέλεση μέρους του πειραματικού μέρους της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την διαρκή τους υποστήριξη, ενθάρρυνση και υπομονή καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, όπως και τους κοντινούς ανθρώπους και φίλους μου, για τη συνεισφορά τους στη διεκπεραίωση αυτής της εργασίας.

Λαγκουβάρδος Κωνσταντίνος
Αθήνα
Ιούνιος 2019

Πίνακας περιεχομένων

| | |
|---|----|
| Περίληψη..... | 5 |
| Abstract | 7 |
| 1. Εισαγωγή..... | 9 |
| 2. Θεωρητικό μέρος | 12 |
| 2.1. Γενικά στοιχεία χρωμίου | 12 |
| 2.1.1. Ιδιότητες του χρωμίου | 12 |
| 2.1.2. Ενώσεις χρωμίου | 12 |
| 2.1.3. Μορφές χρωμίου στο γεωπεριβάλλον | 13 |
| 2.2. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον | 15 |
| 2.2.1. Διαλυτότητα/καθίζηση..... | 15 |
| 2.2.2. Προσρόφηση/εκρόφηση..... | 15 |
| 2.2.3. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις..... | 17 |
| 2.3. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου | 19 |
| 2.3.1. Γενικά στοιχεία..... | 19 |
| 2.3.2. Μέσα αποκατάστασης | 19 |
| 2.3.2.1. Πολυθειούχο ασβέστιο (CPS)..... | 20 |
| 2.3.2.2. Νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI)..... | 37 |
| 2.3.3. Μέθοδοι αποκατάστασης | 45 |
| 3. Πειραματική διαδικασία | 47 |
| 3.1. Σύνθεση αναγωγικών μέσων | 47 |
| 3.2. Batch πειράματα | 47 |
| 3.2.1 Πολυθειούχο ασβέστιο (CPS)..... | 48 |
| 3.2.2 Νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI)..... | 50 |
| 3.3. Πειράματα στήλης..... | 51 |
| 3.4. Δειγματοληψία και αναλυτικές μέθοδοι | 53 |
| 4. Αποτελέσματα | 54 |
| 4.1. Batch πειράματα με χρήση CPS | 54 |
| 4.1.1. Αναγωγή Cr(VI) από το CPS σε υπόγειο νερό..... | 54 |
| 4.1.2. Κατανάλωση CPS από το έδαφος..... | 57 |
| 4.1.3. Αναγωγή Cr(VI) από το CPS σε υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους..... | 59 |
| 4.1.4. Προσδιορισμός απαιτούμενου χρόνου αναγωγής Cr(VI) από το CPS | 62 |
| 4.1.5. Κατανάλωση του CPS από άλλες ενώσεις..... | 64 |
| 4.1.5.1. Οξείδωση του CPS από το οξυγόνο..... | 64 |
| 4.1.5.2. Αναγωγή νιτρικών και νιτρικών ιόντων από το CPS..... | 65 |
| 4.1.5.3. Επίδραση του CPS σε άλλα βαρέα μέταλλα του εδάφους και του υπόγειου νερού..... | 67 |
| 4.1.6. Δοκιμή εκχύλισης σε επεξεργασμένο με CPS έδαφος..... | 68 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.2. | Batch πειράματα με χρήση nZVI | 69 |
| 4.2.1. | Αναγωγή Cr(VI) από το nZVI σε υπόγειο νερό | 70 |
| 4.2.2. | Επίδραση του pH στην αναγωγή του Cr(VI) από το nZVI σε υπόγειο νερό | 72 |
| 4.2.3. | Αναγωγή Cr(VI) από το nZVI σε υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους..... | 73 |
| 4.3. | Πειράματα στήλης με χρήση CPS..... | 76 |
| 5. | Συμπεράσματα | 81 |
| | Βιβλιογραφία..... | 85 |

Περίληψη

Ένα αρκετά σοβαρό και πολύπλοκο πρόβλημα αποτελεί η ρύπανση του υπόγειου νερού και του εδάφους. Η ρύπανση προκαλείται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες στον τομέα της βιομηχανίας και ανεπαρκείς πρακτικές διάθεσης των αποβλήτων. Το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) αποτελεί έναν πολύ συχνά ανιχνεύσιμο ρύπο των υπόγειων νερών και εδαφών και οι μέθοδοι απομάκρυνσής του έχουν μελετηθεί από πολλούς ερευνητές.

Το χρώμιο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και στο περιβάλλον συναντάται κυρίως σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, την τρισθενή (Cr(III)) και την εξασθενή (Cr(VI)). Το Cr(III) είναι σε μικρές δόσεις απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, αδιάλυτο και μη κινητικό στο υπόγειο γεωπεριβάλλον. Αντιθέτως το Cr(VI) είναι ιδιαίτερα τοξικό και πιθανώς καρκινογόνο, ενώ χαρακτηρίζεται από αυξημένη διαλυτότητα και κινητικότητα στους υπόγειους υδροφορείς. Παρά την πιθανή γηγενή προέλευση του Cr(VI) οι υψηλές συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευτεί σε πολλές περιπτώσεις στο υπόγειο νερό και το έδαφος αποδίδονται στην ευρεία χρήση του χρωμίου σε βιομηχανικές δραστηριότητες.

Έχουν διερευνηθεί πολλές εναλλακτικές μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων με Cr(VI) χώρων. Οι επικρατέστερες τεχνικές απομάκρυνσης του Cr(VI) βασίζονται στην αντίδραση αναγωγής και τη μετατροπή του σε Cr(III). Πολλά αναγωγικά μέσα έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί ανά περιόδους με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στη συγκεκριμένη εργασία σκοπός ήταν να διερευνηθεί η αναγωγική ικανότητα δύο διαφορετικών αναγωγικών μέσων, του πολυθειούχου ασβεστίου (CPS) και του νανοσιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI).

Πραγματοποιήθηκαν σειρές batch πειραμάτων καθώς και πειράματα στήλης μέσω των οποίων διαπιστώθηκε ότι η χρήση τόσο του CPS όσο και του nZVI μπορούν να αποτελέσουν αποδοτικές τεχνικές απομάκρυνσης του Cr(VI) (1000 μg/L) από το υπόγειο νερό. Στην περίπτωση του CPS διερευνήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής, της δόσης του CPS και της παρουσίας εδαφικού υλικού στην αναγωγική του ικανότητα. Στην υγρή φάση τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μία δόση CPS 4.6 φορές μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη είναι ικανή να επιτύχει το όριο της νομοθεσίας για τη συγκέντρωση του χρωμίου των 50 μg/L από την πρώτη μέρα. Όταν τα δείγματα περιείχαν εδαφικό υλικό απαιτήθηκε μεγαλύτερη δόση, και συγκεκριμένα 6.5 φορές μεγαλύτερη από την απαιτούμενη βάσει της στοιχειομετρίας, λόγω της κατανάλωσης του CPS από ενώσεις του εδάφους.

Ακόμη διερευνήθηκε η κατανάλωση του CPS από άλλες ενώσεις του υπόγειου νερού (π.χ. νιτρικά) και το οξυγόνο, καθώς και η επίδραση του CPS στην κινητοποίηση άλλων μετάλλων του εδάφους. Διαπιστώθηκε ότι η χρήση CPS δεν οδηγεί σε αναγωγή των νιτρικών και των νιτρωδών ιόντων και η σταθερότητα των θειούχων ενώσεων επηρεάζεται από την παρουσία οξυγόνου. Το CPS παρατηρήθηκε ότι μπορεί ταυτόχρονα να απομακρύνει το νικέλιο του υπόγειου νερού (1300 μg/L) και η παρουσία του δεν αύξησε την κινητικότητα των μετάλλων του εδάφους.

Μέσω πειραμάτων στήλης μελετήθηκε η απόδοση του CPS στην απομάκρυνση του Cr(VI) και σε συνθήκες ροής. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το CPS ήταν ιδιαίτερα αποδοτικό, αφού η απομάκρυνση του Cr(VI) έφτασε στο 88% χωρίς να βρίσκεται σε περίσσεια ως προς τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη δόση. Βέβαια το όριο της νομοθεσίας για το χρώμιο δεν ικανοποιήθηκε, καθώς η τελική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν 150 µg/L.

Όσον αφορά τη χρήση του nZVI μελετήθηκε και σε αυτήν την περίπτωση η αναγωγική του ικανότητα με και χωρίς την παρουσία εδάφους. Για το nZVI προσδιορίστηκε η τιμή περίσσειας για την οποία η συγκέντρωση του Cr(VI) έγινε μικρότερη από το όριο της νομοθεσίας (50 µg/L) μετά την πρώτη μέρα και όχι η επίδραση του χρόνου στην αναγωγή. Στην υγρή φάση το όριο επιτεύχθηκε για τιμή περίσσειας ίση με 4, ενώ η προσθήκη του εδαφικού υλικού είχε ως αποτέλεσμα η απαιτούμενη δόση του nZVI να πρέπει να γίνει 25 φορές μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρική. Τέλος διερευνήθηκε η επίδραση του pH στην αποδοτικότητα του nZVI, με τα αποτελέσματα να δηλώνουν ότι ενδεχόμενη αύξηση της τιμής του pH μειώνει την απομάκρυνση του Cr(VI).

Abstract

Groundwater and soil contamination is a rather serious and complex problem. Contamination is mainly caused by anthropogenic industrial activities and inadequate waste disposal practices. Hexavalent chromium is a common contaminant of groundwater and soil and thus several decontamination methods have been studied by many researchers.

Chromium is a heavy metal found in two main oxidative states in the geoenvironment: the trivalent (Cr(III)) and hexavalent (Cr(VI)) states. Cr(III) is indispensable to the human body, insoluble and not mobile in the geoenvironment. On the other hand, Cr(VI) is particularly toxic and possibly carcinogenic, and is characterized by increased solubility and mobility in aquifers. Despite the possible geogenic origin of Cr(VI), high concentrations that have been detected in many cases in groundwater and soil are attributed to the widespread use of chromium in industrial activities.

Many alternative methods of recovering Cr(VI) contaminated sites have been explored. The predominant techniques for removing Cr(VI) are based on the reduction reaction and its conversion to Cr(III). Many reducing agents have been widely studied and used with satisfactory results. In the present study, the aim was to investigate the reduction capacity towards Cr(VI) of two different reducing agents, calcium polysulfide (CPS) and nano-zero valence (nZVI).

Several series of batch experiments and column tests were carried out and the results showed that both CPS and nZVI can be efficient techniques for Cr(VI) (1000 µg/L) removal from groundwater. In the case of CPS, the effect of contact time, CPS dosage and the presence of soil material, on its reduction capacity was investigated. In the aqueous phase, the results showed that CPS dosage of 4.6 times the stoichiometrically required is able to reach the regulatory concentration limit of 50 µg/L within 24 hours. In the case of adding soil material in the aqueous phase higher dose was required, specifically 6.5 times greater than required by stoichiometry. This was a result of the CPS consumption by soil compounds.

The consumption of CPS by other groundwater compounds (eg nitrates) and oxygen, as well as the effect of CPS on the mobilization of other soil metals was also investigated. It was found that the use of CPS does not lead to the reduction of nitrates and nitrite ions and the stability of the sulfur compounds is affected by the presence of oxygen. In addition, CPS was observed to be able to remove nickel (1300 µg/L) from groundwater simultaneously with Cr(VI). The presence of CPS in the soil solution did not increase the mobility of other heavy metals contained in soil.

Column test was used in order to investigate the effectiveness of CPS in the removal of Cr(VI) and flow conditions. The results showed that CPS was highly effective since Cr(VI) removal reached 88%. The CPS concentration used was the stoichiometrically required for Cr(VI) reduction. However, the legislation limit of chromium concentration was not met, since the final concentration of Cr(VI) was 150 µg/L.

Finally, regarding the use of nZVI, its reduction capacity was studied in the cases of presence and absence of soil. The nZVI excess value for which the Cr(VI) concentration was less than the legislation limit (50 µg/L) within 24 hours was determined. In the aqueous phase the limit was reached for an excess value equal to 4. The addition of soil material resulted in the increase of the required nZVI dosage equal to 25 times higher than the stoichiometric ratio. Moreover, the effect of pH on the efficiency of nZVI was investigated, with the results indicating that a possible increase of pH value reduces Cr(VI) removal.

1. Εισαγωγή

Η ρύπανση του υπόγειου νερού και του εδάφους έχει κυριαρχήσει σε πολλές περιοχές παγκοσμίως και έχει μετατραπεί σε βασικό αντικείμενο προβληματισμού και μελέτης, με στόχο την εξάλειψη ή έστω τον περιορισμό της. Η πλήρης εξάλειψη φαίνεται να παρουσιάζει μεγάλη πολυπλοκότητα και δυσκολίες, γι' αυτό αρχικός έστω σκοπός σε πολλές περιπτώσεις είναι ο περιορισμός του προβλήματος σε τέτοιο βαθμό που να μην πλήττεται η ανθρώπινη υγεία. Στις μέρες μας έχουν γίνει γνωστές πολλές περιπτώσεις ρύπανσης του υπόγειου νερού και του εδάφους από βαρέα μέταλλα και άλλους ρύπους, αλλά και οι προσπάθειες αποκατάστασης που έχουν πραγματοποιηθεί.

Ένας πολύ συχνά ανιχνεύσιμος ρύπος σε αρκετές περιοχές είναι το χρώμιο για το οποίο έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες και προσπάθειες ασφαλούς αντιμετώπισής του. Αν και η παρουσία του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον έχει θεωρηθεί ότι μπορεί να είναι γηγενούς προέλευσης, στις περισσότερες περιπτώσεις οι αυξημένες συγκεντρώσεις του έχουν αποδοθεί σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η ευρεία χρήση του χρωμίου σε βιομηχανικές διαδικασίες και οι ανεπαρκείς πρακτικές διάθεσης των παραγόμενων αποβλήτων είναι οι κύριες αιτίες για σοβαρά περιστατικά ρύπανσης των υπόγειων υδροφορέων, που έχουν σημειωθεί (Dermatas et al., 2012).

Το χρώμιο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και σε συνθήκες περιβάλλοντος συναντάται κυρίως σε δύο μορφές, την τρισθενή (Cr(III)) και την εξασθενή (Cr(VI)). Το Cr(III) θεωρείται απαραίτητο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς συμμετέχει στη διαδικασία της πέψης, ενώ στο γεωπεριβάλλον χαρακτηρίζεται από μικρή διαλυτότητα και κινητικότητα. Αντίθετα το Cr(VI) είναι ιδιαίτερα τοξικό και καρκινογόνο για την ανθρώπινη υγεία. Ακόμη είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο υπόγειο νερό, κάτι που το καθιστά έντονα κινητικό στο υπόγειο περιβάλλον με αποτέλεσμα ο περιορισμός του να αποτελεί ένα πολύπλοκο ζήτημα (Graham et al., 2006). Το χρώμιο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία με την είσοδό του στον ανθρώπινο οργανισμό. Η είσοδος αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τριών βασικών «οδών», της κατάποσης, της αναπνοής και της δερματικής επαφής (Dhal et al., 2013). Για το λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί από τη νομοθεσία συγκεκριμένα όρια σχετικά με την επιτρεπτή συγκέντρωση του χρωμίου. Χαρακτηριστικά στην Ελλάδα το όριο της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι ίσο με 50 µg/L (Κ.Υ.Α ΔΥΓ2/Γ.Π/38295/2007 (ΦΕΚ 630 Β'/26-4-2007)).

Για την απομάκρυνση του Cr(VI) από το υπόγειο νερό έχουν εφαρμοσθεί πολλές και διαφορετικές τεχνολογίες απορρύπανσης με ποικίλα αποτελέσματα. Οι βασικότερες εξ αυτών έχουν θεωρηθεί η επί τόπου χημική αναγωγή του χρωμίου, η συνεχώς παρακολουθούμενη φυσική αποκατάσταση υπό τις κατάλληλες γεωχημικές συνθήκες και η βιοαποκατάσταση (Chrysochoou et al., 2010). Άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι και διαδικασίες απομάκρυνσης του Cr(VI) από βιομηχανικά απόβλητα, πριν αυτά διατεθούν σε χώρους υγειονομικής ταφής, αποτελούν η κατακρήμνιση, η προσρόφηση, η ιοντοανταλλαγή, η αντίστροφη όσμωση κ.α. Οι μέθοδοι αυτές βρίσκουν εφαρμογή σε περιστατικά αρκετά υψηλών συγκεντρώσεων χρωμίου, λόγω του πολύ υψηλού κόστους τους (Dhal et al., 2013).

Ίσως η πιο συνηθισμένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την ακινητοποίηση και την απομάκρυνση του Cr(VI) από το υπόγειο νερό να είναι η χημική αναγωγή του. Με τη διεργασία της αναγωγής το επιβλαβές Cr(VI) μετατρέπεται σε Cr(III), που είναι αβλαβές και αδιάλυτο, γεγονός που ευνοεί την απομάκρυνση του χρωμίου από την υγρή φάση. Έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί πολλά αναγωγικά μέσα, τα οποία λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων, και έχουν κατηγοριοποιηθεί σε τρεις βασικές ομάδες (Mahdieh et al., 2016 και Velasco et al., 2012):

- τα οργανικά
- τα ανόργανα με βάση το σίδηρο
- και τα ανόργανα με βάση το θείο.

Σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν να διερευνηθεί η αναγωγική ικανότητα δυο αναγωγικών μέσων για την απομάκρυνση του Cr(VI), του πολυθειούχου ασβεστίου (CPS) και του νανοσιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI). Το CPS αποτελεί αναγωγικό μέσο με βάση τις ανηγμένες μορφές του θείου ή σουλφίδια. Ως προς τα υπόλοιπα αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιούνται, κάποια πλεονεκτήματα του CPS φαίνεται να είναι η αυξημένη σταθερότητα του λόγω χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου στους υπόγειους υδροφορείς, η έλλειψη ανταγωνιστικών διεργασιών (όπως η καθίζηση με τη δημιουργία ιζήματος) και η μη ύπαρξη προβλημάτων ασφάλειας στο πεδίο κατά τη χρήση του (Graham et al., 2006). Η χρήση του nZVI στηρίζεται στην αντίδραση οξειδοαναγωγής του Cr(VI) με το σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe⁰) με παραγόμενα προϊόντα της αντίδρασης να είναι ενώσεις του Cr(III) και του δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου.

Το CPS έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως στην απομάκρυνση του Cr(VI) από τα υπολείμματα κατεργασίας χρωμίτη (COPR) και έχει λιγότερες εφαρμογές στην αποκατάσταση του υπόγειου νερού. Από την άλλη το nZVI έχει πολλές εφαρμογές και είναι από τα πλέον διαδεδομένα αναγωγικά μέσα για την αναγωγή του Cr(VI) σε υπόγεια νερά και εδάφη. Καθοριστικό ρόλο στην αποδοτικότητα της αναγωγής έχουν κάποιες φυσικές και γεωχημικές παράμετροι όπως το pH, η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), η δόση του αναγωγικού μέσου, ο χρόνος επαφής, η θερμοκρασία αλλά και το είδος του Cr(VI), δηλαδή αν αυτό είναι προσροφημένο ή διαλυτό. Για το λόγο αυτό η επιρροή αυτών των παραγόντων στην αναγωγική ικανότητα των δύο μέσων έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης για πολλούς ερευνητές.

Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης εξετάστηκε η επίδραση κάποιων από αυτές τις παραμέτρους στην αποδοτικότητα του εκάστοτε αναγωγικού μέσου. Στην περίπτωση της χρήσης του CPS, μέσω batch πειραμάτων, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής, της δόσης του CPS και της παρουσίας εδαφικού υλικού στην αποδοτικότητα της αναγωγής. Εξετάστηκε ακόμη α) η πιθανή κατανάλωση του CPS από άλλες ενώσεις του εδάφους και ιόντα του υπόγειου νερού (π.χ. νιτρικά) και β) η επίδραση της παρουσίας οξυγόνου στην σταθερότητα των ανηγμένων μορφών του θείου. Ελέγχθηκε αν το CPS επιδρά σε άλλα βαρέα μέταλλα του εδάφους και του υπόγειου νερού και μετά την ολοκλήρωση των batch πειραμάτων ερευνήθηκαν πιθανές αλλαγές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους και πιθανή αύξηση της κινητικότητας κάποιων μετάλλων. Εκτός των batch πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν και

πειράματα στήλης, με στόχο τη διερεύνηση της αναγωγικής ικανότητας του CPS σε συνθήκες ροής.

Όσον αφορά το nZVI εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσής του και της παρουσίας εδαφικού υλικού στην αποδοτικότητα της αναγωγής με το Cr(VI) και προσδιορίστηκε η κατάλληλη δόση για την επίτευξη του ορίου της νομοθεσίας για το χρώμιο μετά την πρώτη μέρα. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του pH στο βαθμό απομάκρυνσης του Cr(VI) από το υπόγειο νερό με χρήση του nZVI.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1. Γενικά στοιχεία χρωμίου

2.1.1. Ιδιότητες του χρωμίου

Το χημικό στοιχείο χρώμιο οφείλει το όνομα του στην ελληνική λέξη «χρώμα», λόγω των έγχρωμων ενώσεων που σχηματίζει. Αποτελεί το 24^ο χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα και είναι χημικό στοιχείο μετάπτωσης με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και στην ομάδα 6B του Περιοδικού Πίνακα. Το χρώμιο υπό κανονικές συνθήκες (20 - 25°C) έχει γκρι χρώμα και είναι ένα μέταλλο σκληρό, άσμο και με υψηλό σημείο τήξης (Motzer et al., 2005). Βρίσκεται πολύ συχνά στο φλοιό της γης, καθώς αποτελεί το 21^ο στοιχείο στην αντίστοιχη κατάταξη, με μέση περιεκτικότητα 100 ppm.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μαγνητικές ιδιότητες του χρωμίου, αφού είναι το μοναδικό στερεό στοιχείο μετάπτωσης, το οποίο δεν έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου ή χαμηλότερη, όταν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Από τους 38°C και πάνω, το χρώμιο επέρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση (Fawcett and Eric, 1988).

2.1.2. Ενώσεις χρωμίου

Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε διάφορες ενώσεις με αριθμούς οξειδωσης από -2 ως +6. Κύριο χαρακτηριστικό όλων των ενώσεων του χρωμίου είναι το έντονο χρώμα, που καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, από το ιώδες ως το βαθύ κόκκινο. Οι πιο συνηθισμένες ενώσεις του χρωμίου είναι:

- οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου, οι οποίες είναι ασταθείς και ισχυρά αναγωγικές
- οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, οι οποίες είναι οι πλέον σταθερές ενώσεις
- οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, κυρίως χρωμικά και διχρωμικά άλατα, που είναι ασταθείς ενώσεις σε ισχυρά οξειδωτικά περιβάλλοντα.

Επίσης το χρώμιο μπορεί να δημιουργήσει ενώσεις με αμέταλλα, όπως το οξυγόνο, το χλώριο αλλά και άλλα, όπως και με πολυατομικά ανιόντα (νιτρικά, θειικά κ.α.). Κάποιες από αυτές τις ενώσεις είναι το τριβρωμιούχο χρώμιο, το νιτρικό χρώμιο, το υδροξείδιο του χρωμίου και το οξείδιο του χρωμίου (Motzer et al., 2005). Όλες οι ενώσεις του χρωμίου είναι σημαντικά πυκνότερες από το νερό, αφού το ειδικό βάρος τους κυμαίνεται από 1,77 g/cm³ για το ένυδρο θειικό χρώμιο, έως 6,1 g/cm³ για το σεληνιούχο χρώμιο (II).

Οι δύο πιο σταθερές μορφές του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον είναι το τρισθενές (Cr(III)) και το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)), οι οποίες έχουν τελείως διαφορετικές χημικές ιδιότητες και επιδράσεις στους οργανισμούς (Lan et al., 2007, Dhal et al., 2013). Το Cr(III) αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς συμμετέχει στη διατροφική διαδικασία και συγκεκριμένα στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και των λιπών. Αντίθετα το Cr(VI) είναι πολύ επικίνδυνο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, αφού έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνο (Κατηγορία A σύμφωνα με USEPA), τοξικό, ιδιαίτερα

οξειδωτικό και διαβρωτικό. Το Cr(III) εκτιμάται ότι είναι 10 με 100 φορές λιγότερο τοξικό από το Cr(VI) για τους οργανισμούς, διότι οι κυτταρικές μεμβράνες είναι σχεδόν αδιαπέρατες για τις ενώσεις του Cr(III) (Dhal et al., 2013). Επίσης το Cr(VI) είναι διαλυτό στο νερό σε όλο το εύρος της κλίμακας του pH, γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερα κινητικό στο υπόγειο νερό. Από την άλλη πλευρά το Cr(III) τείνει να προσροφάται και να κατακρημνίζεται στη στερεή επιφάνεια του εδάφους, κυρίως σε ελαφρώς όξινα και βασικά περιβάλλοντα (Lan et al., 2007, Chrysochoou et al., 2010).

Οι «οδοί» μέσω των οποίων μπορεί το Cr(VI) να εισέλθει και να προκαλέσει προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό είναι τρεις, και πιο συγκεκριμένα μέσω (α) της κατάποσης, (β) της δερματικής επαφής και (γ) της εισπνοής. Η κατάποση μεγάλης ποσότητας Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ασθένειες, να προσβάλλει το γαστρεντερικό σύστημα, να προκαλέσει πόνο στην κοιλιακή χώρα, αιμορραγία και εμετό. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις, της τάξεως των 0,1 mg/g, το Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει ακόμη και θάνατο (Mertz, 1974, USEPA 2008). Για το λόγο αυτόν έχουν θεσπιστεί συγκεκριμένα όρια για τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό. Για παράδειγμα στην Ελλάδα το όριο είναι 50 µg/L (Κ.Υ.Α ΔΥΓ2/Γ.Π/38295/2007 (ΦΕΚ 630 Β'/26-4-2007)) όπως και στην Γερμανία και την Ιαπωνία, ενώ στις Η.Π.Α. η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση Cr(VI) στο πόσιμο νερό είναι 0,1 mg/L (Jacobs et al., 2005). Επίσης έχει ερευνηθεί και προσδιοριστεί η μέση θανατηφόρος δόση του χρωμίου για κατάποση (η συγκέντρωση για την οποία επέρχεται θάνατος του μισού πληθυσμού ελέγχου, LD₅₀) σε πληθυσμό αρουραίων, η οποία έχει προκύψει από 50 έως 100 mg/kg για το Cr(VI) και από 1900 έως 3000 mg/kg για το Cr(III) (Dhal et al., 2013).

Μέσω της εισπνοής υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) είναι δυνατή η εμφάνιση προβλημάτων στο αναπνευστικό σύστημα, και ειδικότερα μπορεί να προκαλέσει έντονο βήχα, δύσπνοια και άσθμα. Αν η έκθεση σε Cr(VI) είναι χρόνια μπορεί να έχει επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό και γαστρεντερικό σύστημα, στα νεφρά και το συκώτι (USEPA, 2008). Μελέτες έχουν αποδείξει ότι το Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στον πνεύμονα, ενώ αν η μέγιστη συγκέντρωση στον αέρα δεν ξεπερνάει τα 0,0001 mg/m³ δεν υπάρχει κίνδυνος για επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (USEPA, 2008). Με την δερματική επαφή το χρώμιο (τόσο στην τρισθενή όσο και στην εξασθενή μορφή του) προκαλεί ευαισθησία, δερματικά έλκη και δερματίτιδα (Dhal et al., 2013).

2.1.3. Μορφές χρωμίου στο γεωπεριβάλλον

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε πολλές ενώσεις με διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης, και συγκεκριμένα από -2 έως +6. Ωστόσο, στο γεωπεριβάλλον το χρώμιο εμφανίζεται κυρίως σε τρεις μορφές:

- Cr(0) στο μεταλλικό και φυσικό χρώμιο
- Cr(III) σε ενώσεις χρωμίου (Cr³⁺)
- Cr(VI) σε χρωμικές (CrO₄²⁻) και διχρωμικές ενώσεις (Cr₂O₇²⁻)

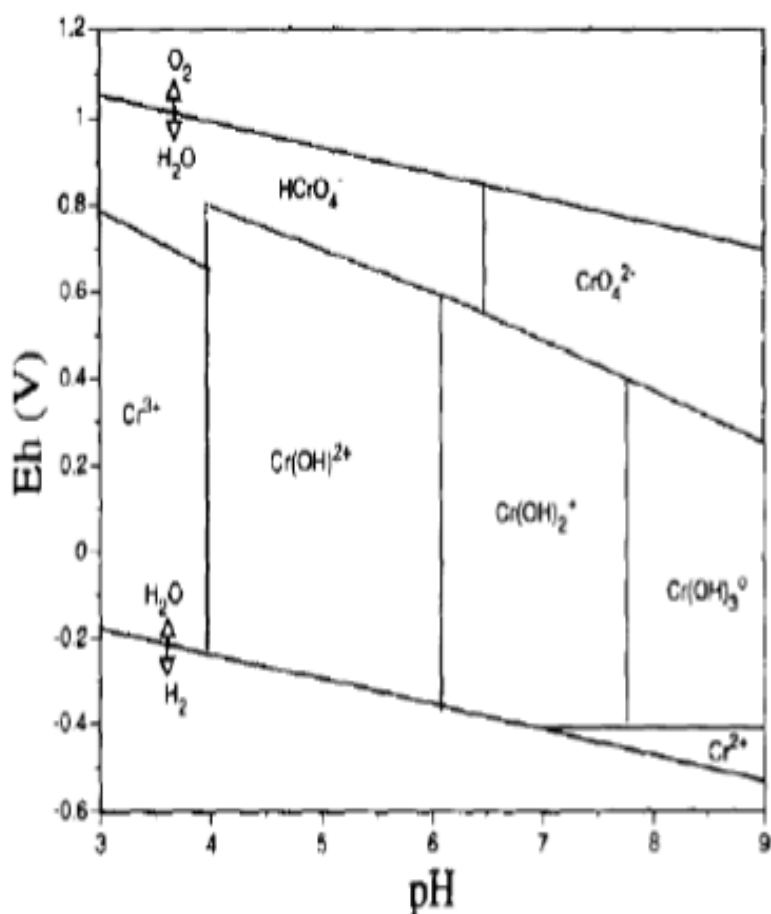
Συνήθως, η ύπαρξη του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον είναι αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Το στοιχειακό χρώμιο εντοπίζεται σπάνια στη φύση, αν και αναφορές αποδεικνύουν την ύπαρξη του σε εγκλείσματα μεταλλικού χρωμίου, σε μετεωρίτες και σε

διαμάντια. Το Cr(III) αποτελεί την πιο σταθερή μορφή του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον και σχηματίζει σταθερούς δεσμούς με το υδροξύλιο. Οι ενώσεις που δημιουργούνται ποικίλουν ανάλογα με το pH τους, με τις σημαντικότερες ενώσεις να είναι:

- $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ για τιμές pH από 3,8 ως 6,3
- $\text{Cr}(\text{OH})_3$ για τιμές pH από 6,3 ως 11,5
- $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ για τιμές pH μεγαλύτερες από 11,5

Εκτός από το υδροξύλιο το Cr(III) δημιουργεί δεσμούς και με υποκατάστατα αυτού, όπως τα θειικά (SO_4^{2-}), τα νιτρικά (NO_3^-) και τα ανθρακικά (CO_3^{2-}) ιόντα (Rai et al., 1989).

Όσον αφορά το Cr(VI), αυτό εμφανίζεται σε μορφή ανιόντος στις περισσότερες συνθήκες περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα, και σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα, για τιμές του pH μεγαλύτερες από 6,4 εμφανίζεται κυρίως ως χρωμικό ανιόν (CrO_4^{2-}), ενώ για μικρότερες τιμές του pH η κύρια μορφή του είναι το όξινο χρωμικό ανιόν (HCrO_4^-) (Rai et al., 1989, Dhal et al., 2013).



Εικόνα 2.1. Μορφές χρωμίου ανάλογα με το pH και το Eh (Fendorf, 1995).

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται οι μορφές του χρωμίου ανάλογα με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και το pH. Παρατηρείται λοιπόν ότι το Cr(III) αποτελεί την συνηθέστερη μορφή σε αναγωγικά περιβάλλοντα, ενώ το Cr(VI) σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες (Fendorf, 1995).

2.2. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον

Η μεταφορά του χρωμίου στο έδαφος επηρεάζεται από συγκεκριμένες διεργασίες, και πιο συγκεκριμένα από αυτές της διαλυτότητας/καθίζησης, της προσρόφησης/εκρόφησης και των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

2.2.1. Διαλυτότητα/καθίζηση

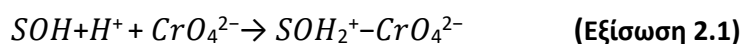
Η διαλυτότητα του χρωμίου είναι μία διεργασία που επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την χημεία του νερού (pH νερού, ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων, παράγοντες συμπλοκοποίησης) και την ύπαρξη φυσικών στερεών που μπορούν να λειτουργήσουν ως προσροφητές (Richard and Bourg, 1991).

Παρατηρείται λοιπόν ότι σε ουδέτερο προς αλκαλικό περιβάλλον οι στερεές ενώσεις του χρωμίου καθιζάνουν άμεσα, με αποτέλεσμα η διαλυτότητα του Cr(III) να διατηρείται σε αρκετά χαμηλά επίπεδα (Dhal et al., 2013). Σε ουδέτερο προς ελαφρώς όξινο περιβάλλον το Cr(III) απομακρύνεται με τη διαδικασία της προσρόφησης από τη διαλυτή φάση, ενώ σε όξινο περιβάλλον (pH<5) η διαλυτότητα του Cr(III) κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα (ακόμη και μεγαλύτερη από 0,003 mg/m³) κι έτσι η κινητικότητά του αυξάνεται. Το Cr(III) καθιζάνει ως άμορφο και αδιάλυτο υδροξείδιο για τιμές του pH μεγαλύτερες του 5, αλλά η κινητικότητά του μπορεί να αυξηθεί σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον (pH>11.5) με την μετατροπή του σε χρωμικό ανιόν (Cr(OH)₄) (Chrysochoou and Ting, 2011). Η κινητικότητα του Cr(VI) τώρα, ελέγχεται κυρίως από την αναγωγή του σε Cr(III) και από την προσρόφηση του.

2.2.2. Προσρόφηση/εκρόφηση

Μία επιπλέον διεργασία που συμμετέχει στη μεταφορά του χρωμίου στο έδαφος είναι η προσρόφηση. Το Cr(III) προσροφάται αρκετά γρήγορα από τα διάφορα συστατικά του εδάφους, όπως τα αργιλικά ορυκτά, την άμμο και τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Για παράδειγμα έχει καταμετρηθεί ότι το 90% του Cr(III) προσροφάται από αργιλικά ορυκτά και οξείδια του σιδήρου σε χρονικό διάστημα περίπου 24 ωρών. Στη διαδικασία της προσρόφησης έχουν επίδραση κάποιοι παράγοντες, όπως το pH και η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη του εδάφους. Η αύξηση λοιπόν αυτών των παραγόντων οδηγεί στην αύξηση του βαθμού της προσρόφησης του Cr(III). Αντίθετα η εμφάνιση ανόργανων κατιόντων και οργανικών υποκατάστατων στο διάλυμα οδηγεί στην μείωση της προσρόφησης (Richard and Bourg, 1991).

Όσον αφορά το Cr(VI) η προσρόφησης του γίνεται κυρίως από ορυκτά, στις επιφάνειες των οποίων είναι εκτεθειμένες ανόργανες ομάδες υδροξυλίων. Τέτοια ορυκτά είναι τα οξείδια του σιδήρου, του αργιλίου, κάποια αργιλικά ορυκτά αλλά και φυσικά εδάφη και κολλοειδή (Davies and Leckie, 1980, Benjamin and Bloom, 1981, Zachara et al., 1987, Rai et al., 1988). Η αντίδραση που περιγράφει την προσρόφηση του Cr(VI) είναι:



Η παραπάνω αποτελεί την εξίσωση επιφανειακής συμπλοκοποίησης του χρωμίου, όπου με SOH δηλώνεται η στερεά φάση που περιέχει την ομάδα των υδροξυλίων και αποτελεί μέρος των οξειδίων του σιδήρου ή του αλουμινίου ή πυριτικών στρωμάτων. Με SOH_2^+ και CrO_4^{2-} δηλώνεται το σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο (Rai et al, 1989).

Η προσρόφηση το Cr(VI) από ένα ίζημα ή έδαφος είναι συνάρτηση ενός συνόλου παραγόντων με κυριότερους:

- το pH του διαλύματος
- τη συγκέντρωση επιφανειακών κέντρων (mol SOH/g υλικού)
- την τιμή των σταθερών ισορροπίας για τους διάφορους προσροφητές για κάποιο φυσικό υλικό

Η συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων και το είδος του προσροφητή αποτελούν τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα του Cr(VI) που προσροφάται. Κυρίαρχοι προσροφητές του χρωμίου για όξινες προς ουδέτερες συνθήκες σε οξειδωτικά εδάφη και υπόγεια νερά είναι τα οξείδια του σιδήρου. Ως προσροφητές μπορούν να θεωρηθούν επικαλύψεις σε ένα στρώμα στερεού ή ξεχωριστοί κόκκοι που εμπεριέχονται σε αυτό. Δεδομένου ότι οι ομάδες των υδροξυλίων έχουν συγκεκριμένη τιμή ανά μονάδα επιφάνειας ορυκτού, η συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων σε συγκεκριμένο προσροφητή εξαρτάται από το ποσοστό της ειδικής επιφάνειας που εκτίθεται.

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες από μελετητές σχετικά με την προσρόφηση του Cr(VI). Κάποια πολύτιμα συμπεράσματα από αυτές (Benjamin and Bloom, 1981, Rai et al., 1984, 1986, 1988, Stollenwrek and Grove, 1985, Zachara et al., 1987) είναι:

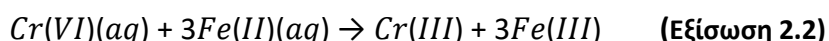
- με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr(VI) μειώνεται το κλάσμα της προσρόφησης, αλλά αυξάνεται η πυκνότητα της προσρόφησης,
- όσο μεγαλύτερη η ιοντική ισχύς του διαλύματος που εμπεριέχει χρώμιο τόσο μικρότερη η προσρόφηση του χρωμίου. Αυτό οφείλεται στη μείωση της δύναμης που έλκει τα ανιόντα χρωμίου και την επιφάνεια των στερεών, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων (Richard and Bourg, 1991).

Επίσης, μελέτες πραγματοποιήθηκαν ειδικότερα στη διαδικασία της προσρόφησης ως αντίδραση. Παρατηρήθηκε λοιπόν πως η αντίδραση της προσρόφησης του Cr(VI) χωρίζεται σε δύο στάδια διαφορετικού ρυθμού (Amacher et al., 1988). Με την υπόθεση ότι οι γρήγορα αναστρέψιμες αντιδράσεις καταλήγουν σε ισορροπία εντός ενός 24ώρου, διαπιστώθηκε πως η αντίδραση της προσρόφησης δεν είναι πλήρως αναστρέψιμη. Αυτό γιατί παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση δεν έφθανε σε ισορροπία ούτε και μετά από διάστημα δύο εβδομάδων. Δεν ήταν βέβαια εφικτό να προσδιοριστούν τα αίτια αυτού του φαινομένου. Έτσι έγιναν υποθέσεις και δικαιολογήθηκε το φαινόμενο με τη διαδικασία της ειδικής ρόφησης, δηλαδή του χημικού δεσμού μεταξύ του χρωμίου και του προσροφητή (Amacher et al., 1988), αλλά και την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) (Stollenwrek and Grove, 1985) από οργανική ύλη στο έδαφος.

2.2.3. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

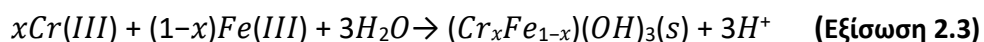
Η κινητικότητα του χρωμίου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την μεταβολή της οξειδωτικής του κατάστασης. Η μεταβολή αυτή μπορεί να οφείλεται είτε στην επί τόπου μεταβολή των οξειδοαναγωγικών συνθηκών, είτε στη μεταφορά του χρωμίου σε περιβάλλον με διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες (Richard and Bourg, 1991). Το Cr(VI) αποτελεί ένα έντονο οξειδωτικό στοιχείο. Μέσω της αντίδρασής του με οργανικές ύλες, θειούχα άλατα και οξείδια του σιδήρου, τα οποία βρίσκονται στο περιβάλλον του, προκαλείται η αναγωγή του σε Cr(III) (Rai et al., 1989, Chrysochoou et al., 2010). Έτσι η κινητικότητα του χρωμίου πλέον, εξαρτάται από την διαλυτότητα του Cr(III). Το Cr(III) όμως συνήθως καθιζάνει και προσροφάται ως άμορφο και αδιάλυτο υδροξείδιο για τιμές του pH μεγαλύτερες του 5 (Chrysochoou et al., 2010), συνθήκες που εντοπίζονται συχνά στο υπέδαφος.

Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) μπορεί να πραγματοποιηθεί από δισθενή σίδηρο Fe(II) αλλά και από διαλυμένη οργανική ύλη. Στην πρώτη περίπτωση τα προϊόντα της αντίδρασης με το δισθενή σίδηρο είναι δυσδιάλυτες ενώσεις, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η απομάκρυνση του χρωμίου από την διαλυτή φάση και να μειώνεται η πιθανότητα μετατροπής του εκ νέου σε Cr(VI). Η γενική εξίσωση της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) από δισθενή σίδηρο έχει την παρακάτω μορφή (Fendorf, 1995):



Η παραπάνω αντίδραση είναι γενικά γρήγορη (διάρκειας 5 λεπτών), εκτός από την περίπτωση όπου ο σίδηρος προέρχεται από ορυκτά, τα οποία περιέχουν οξείδια του σιδήρου (αιματίτης και βιοτίτης). Σε αυτήν την περίπτωση η αντίδραση μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως και μέρες (Rai et al., 1989).

Οι Sass και Rai (1987) υποστήριξαν ότι για $pH > 4$, η αντίδραση του χρωμίου με το σίδηρο δημιουργεί ένα καφέ ίζημα και πως ο πιθανός χημικός τύπος της ένωσης που σχηματίζεται και καθιζάνει είναι $Cr_{0,25}Fe_{0,75}(OH)_3$. Η εξίσωση της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι (Fendorf, 1995):



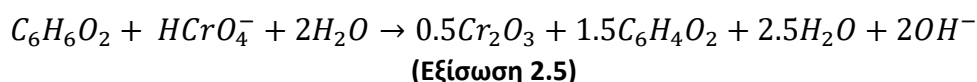
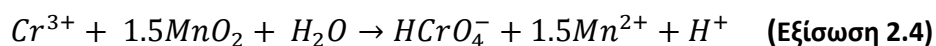
Ένας ακόμη παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη στην αναγωγή του χρωμίου από το δισθενή σίδηρο είναι ότι σε ένα οξυγονωμένο σύστημα η παρουσία του οξυγόνου οδηγεί στην άμεση οξείδωση του δισθενή σιδήρου Fe(II) σε τρισθενή Fe(III). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σε ένα τέτοιο σύστημα τη μειωμένη επίδραση του σιδήρου στην αναγωγή του χρωμίου. Έχει βέβαια αποδειχθεί ότι το χρώμιο οξειδώνει ταχύτερα το σίδηρο από το οξυγόνο, κι έτσι ο δισθενής σίδηρος μπορεί να επιδράσει σημαντικά στην απομάκρυνση του χρωμίου από ένα οξυγονωμένο υδάτινο σύστημα, με την προϋπόθεση πως ο σίδηρος εμπεριέχεται σε ορυκτά (αιματίτης και βιοτίτης) (Fendorf, 1995). Σε ένα οξυγονωμένο σύστημα η αναγωγή του χρωμίου πραγματοποιείται μόνο από το διαλυτό σίδηρο (Rai and Eary, 1989) και συνεπώς αυτό που καθορίζει την αναγωγή του χρωμίου είναι ο βαθμός της

διαλυτότητας του ορυκτού. Βέβαια κάτι τέτοιο δεν ισχύει στην περίπτωση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης του Cr(VI) σε ορυκτό, όπου η αναγωγή του χρωμίου πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια στερεάς και υγρής φάσης (Fendorf, 1995). Όπως ήδη αναφέρθηκε στην αναγωγή του Cr(VI) σπουδαίο ρόλο έχουν ο δισθενής σίδηρος Fe(II) αλλά και οι οργανικές ενώσεις. Ειδικά σε όξινα εδάφη η συμμετοχή και των δύο στο φαινόμενο της αναγωγής είναι εξίσου σημαντική (Fendorf, 1995).

Η διαδικασία της αναγωγής του χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανούς οργανισμούς όσο και από υπολείμματα της οργανικής δραστηριότητας. Αναγωγικά μέσα είναι επίσης δυνατό να αποτελέσουν και οργανικά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους. Τα προϊόντα της αναγωγής του χρωμίου από οργανικές ενώσεις είναι κυρίως διαλυτές οργανικές ενώσεις Cr(III), γεγονός που διευκολύνει την μεταφορά του χρωμίου και την μετέπειτα μετατροπή του ξανά σε Cr(VI) σε περιβάλλον με έντονα οξειδωτικούς παράγοντες (Fendorf, 1995). Η αντίδραση της αναγωγής ευνοείται σε περιβάλλον το οποίο χαρακτηρίζεται από όξινες συνθήκες.

Υπάρχει πάντα ο κίνδυνος της οξείδωσης του Cr(III) και η μετατροπή του σε Cr(VI). Και αναφέρεται ως κίνδυνος διότι λαμβάνει χώρα στο γεωπεριβάλλον η μετατροπή του φαινομενικά μη επιβλαβούς Cr(III) σε Cr(VI), το οποίο είναι ιδιαίτερα τοξικό και επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Βέβαια η διαδικασία αυτή της οξείδωσης του χρωμίου είναι αρκετά δύσκολο να πραγματοποιηθεί στο περιβάλλον, αφού ο αριθμός των οξειδωτικών παραγόντων είναι πολύ μικρός, κάτι που οφείλεται στο υψηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό που απαιτείται για αυτήν τη μετατροπή (Rai et al., 1989). Από διάφορες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός της οξείδωσης του Cr(III) από το διαλυμένο οξυγόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Αυτό λοιπόν υποδηλώνει πως οι πιθανότητες οξείδωσης του Cr(III) στο φυσικό περιβάλλον από την παρουσία διαλυμένου οξυγόνου είναι ελάχιστες (Richard and Bourg, 1991). Συνεπώς μόνο χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) στο υπόγειο νερό μπορεί να οφείλονται στην οξείδωση του Cr(III), και έτσι οι μεγάλες συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευτεί είναι αποτέλεσμα ρύπανσης με Cr(VI) (Dhal et al., 2013).

Άξιο αναφοράς είναι ότι η αναγωγή και η οξείδωση του χρωμίου είναι δυνατό να πραγματοποιούνται ταυτόχρονα στο έδαφος, αφού και οι δύο αντιδράσεις είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητες. Στα εδάφη και στα ιζήματα, όταν αυτά βρίσκονται σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, είναι πιθανό να περιέχονται οξείδια του μαγγανίου και ενώσεις ανηγμένου άνθρακα. Έτσι τα πρώτα θα οξειδώσουν το Cr(III) σε Cr(VI), ενώ οι ενώσεις του άνθρακα συντελούν στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις. Σημαντικό ρόλο σε αυτήν την αλληλουχία αντιδράσεων έχει το pH, αφού γενικά οι υψηλές τιμές του ενισχύουν τις αντιδράσεις οξείδωσης και οι χαμηλές τις αντιδράσεις αναγωγής (Dhal et al., 2013).



2.3. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου

2.3.1. Γενικά στοιχεία

Το χρώμιο αποτελεί πλέον έναν πολύ συχνά ανιχνεύσιμο ρύπο του εδάφους και του υπόγειου νερού. Η ρύπανση του υπεδάφους με χρώμιο (κυρίως με Cr(VI)) είναι αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων, και κυρίως δραστηριότητες που αφορούν τον τομέα της ενέργειας και της βιομηχανίας. Έχουν εφαρμοστεί πολλές τεχνολογίες απορρύπανσης ρυπασμένων χώρων με Cr(VI) με τις κυριότερες να είναι η επί τόπου χημική αναγωγή του χρωμίου, η συνεχώς παρακολουθούμενη φυσική αποκατάσταση υπό τις κατάλληλες γεωχημικές συνθήκες και η βιοαποκατάσταση (Chrysochoou et al., 2010). Άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι και διαδικασίες απομάκρυνσης του Cr(VI) από βιομηχανικά απόβλητα, πριν αυτά διατεθούν σε χώρους υγειονομικής ταφής, αποτελούν η κατακρήμνιση, η προσρόφηση, η ιοντοανταλλαγή και η αντίστροφη όσμωση. Οι περισσότερες από αυτές τις τεχνολογίες μειονεκτούν στο γεγονός ότι είναι οικονομικά ακριβές, όπως και ότι οδηγούν σε ατελή απομάκρυνση μετάλλων και απαιτούν μεγάλες ποσότητες αντιδραστηρίων, ακριβό εξοπλισμό και υψηλή ενέργεια. Για το λόγο αυτό τέτοιες μέθοδοι βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε περιπτώσεις όπου οι μεταλλικοί ρύποι ανιχνεύονται σε υψηλές ή μέτριες συγκεντρώσεις, καθώς σε περίπτωση χαμηλών συγκεντρώσεων οι διαδικασίες αυτές δεν είναι οικονομικά βιώσιμες (Dhal et al., 2013).

Η πιο συνηθισμένη τεχνολογία έχει επικρατήσει να είναι η αναγωγή του Cr(VI) με χρήση ανόργανων ή οργανικών δοτών ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό το Cr(VI) ανάγεται σε Cr(III), το οποίο είναι προφανώς λιγότερο επιβλαβές για το περιβάλλον και τους οργανισμούς, και μειώνεται επίσης η κινητικότητά του, αφού μετατρέπεται σε αδιάλυτο υδροξείδιο χρωμίου. Μερικοί ανόργανοι δότες ηλεκτρονίων που έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί είναι ο θειικός σίδηρος, ο σίδηρος μηδενικού σθένους (zero-valent iron, ZVI) και ο σιδηροπυρίτης. Το μειονέκτημα αυτών είναι το υψηλό κόστος, καθώς βρίσκονται σε στερεή μορφή και δεν είναι ενέσιμα στο σημείο ρύπανσης. Άλλα συνηθισμένα ως προς τη χρήση αναγωγικά μέσα είναι τα σουλφίδια, που είναι σε υγρή ή αέρια μορφή διευκολύνοντας την εισαγωγή τους στο υπέδαφος, και διάφορα οργανικά υλικά όπως η μελάσα και το γαλακτοποιημένο λάδι των λαχανικών (Chrysochoou et al., 2010).

2.3.2. Μέσα αποκατάστασης

Ο κύριος στόχος των περισσότερων τεχνικών αποκατάστασης είναι η αναγωγή του επιβλαβούς Cr(VI) σε Cr(III), το οποίο είναι λιγότερο τοξικό και αδιάλυτο (James, 2001). Ο ρυθμός και ο βαθμός απόδοσης της αναγωγής του Cr(VI) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, τα υπόλοιπα συστατικά που υπάρχουν στο περιβάλλον και ειδικότερα την ύπαρξη οργανικής ύλης (Zhitkovich, 2011), και τη φύση του αναγωγικού μέσου (Yolcubal and Akyol, 2007). Τα αναγωγικά μέσα μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις βασικές κατηγορίες (Velasco et al., 2012, Mahdieh et al., 2016):

- τα οργανικά
- τα ανόργανα με βάση το σίδηρο

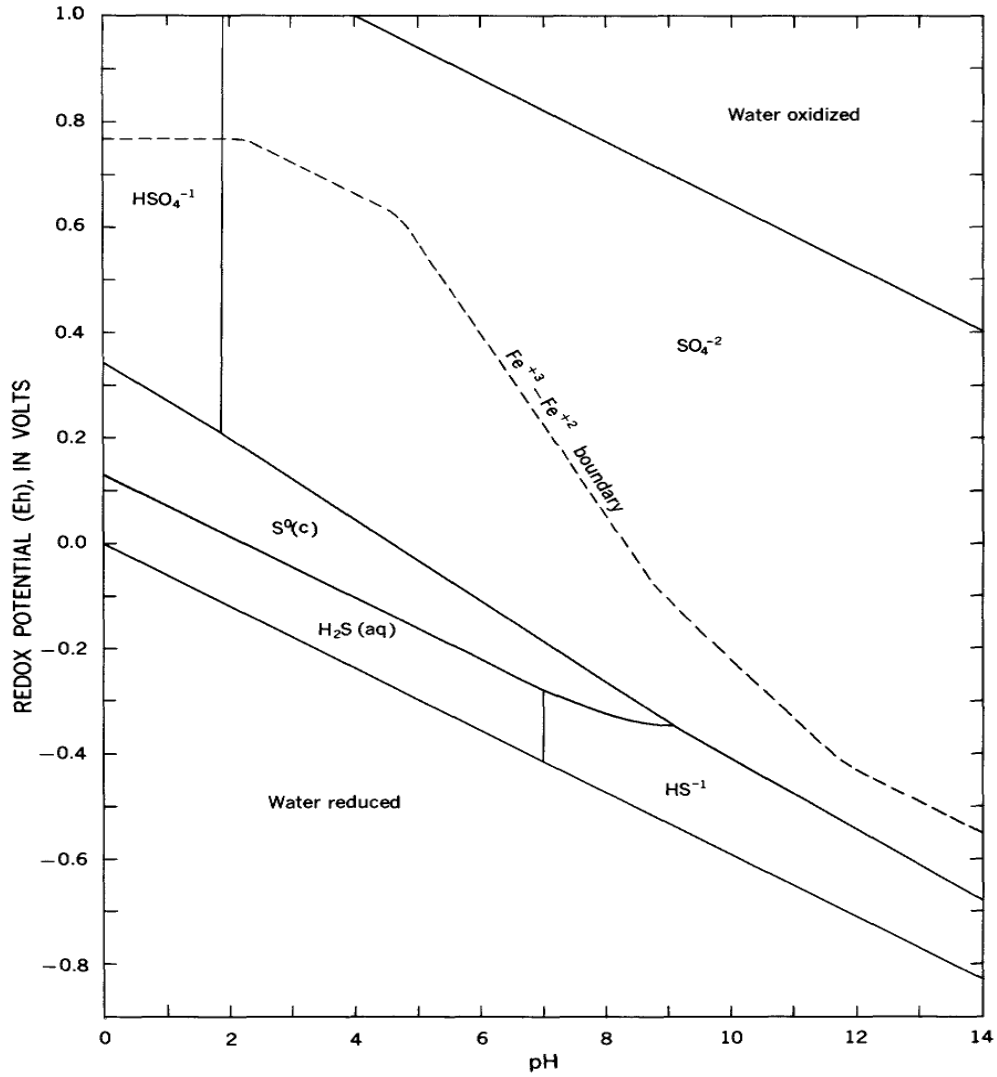
- και τα ανόργανα με βάση το θείο.

Διάφορα οργανικά αναγωγικά μέσα έχουν μελετηθεί με σκοπό την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα και εδάφη όπως η μελάσα, το ασκορβικό οξύ (Xu et al., 2004), το κιτρικό οξύ (Yang et al., 2008) και κάποιες χουμικές ουσίες (Zhilin et al., 2004). Οι αναγωγικοί παράγοντες με βάση το σίδηρο είναι οι πιο συνηθισμένοι και ευρέως χρησιμοποιούμενοι. Ο θειικός σίδηρος (FeSO_4) και ο σίδηρος μηδενικού σθένους (zero-valent iron, ZVI) είναι ιδιαίτερα αποδοτικοί σε χαμηλά pH, κάτι που δεν ευνοεί την ακινητοποίηση του Cr(III). Το Cr(III) είναι αδιάλυτο για τιμές του pH μεταξύ 6.5 και 12 και καθιζάνει ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Rai et al., 1989). Λόγω της καθίζησης του σιδήρου οι αναγωγικοί αυτοί παράγοντες δεν είναι αποδοτικοί σε υψηλά pH, αν και χρησιμοποιούνται ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες (Mahdiah et al., 2016).

Οι ανηγμένες ενώσεις του θείου αποτελούν επίσης ένα σύννηθες μέσο για την αναγωγή του Cr(VI). Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το αέριο υδρόθειο (H_2S), το οποίο θεωρείται ιδιαίτερα αποδοτικό και οικονομικό αναγωγικό μέσο. Μελέτες, που έχουν πραγματοποιηθεί με εργαστηριακά πειράματα, έχουν δείξει ότι το υδρόθειο είναι ικανό να απομακρύνει το 90% του Cr(VI) σε εδάφη, ενώ αντίστοιχες μελέτες με πειράματα πεδίου έδειξαν απομάκρυνση έως 70% με χρήση υδρόθειου (Thornton and Amonette, 1997 και 1999, Lan et al., 2007). Οι τοξικές και διαβρωτικές ιδιότητες όμως του υδρόθειου έχουν περιορίσει τη χρήση του για την αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων με χρώμιο (Mahdiah et al., 2016). Το θειούχο νάτριο (Na_2S) και το πολυθειούχο ασβέστιο (CPS) είναι κάποια εναλλακτικά αναγωγικά μέσα για το Cr(VI) με βάση το θείο. Τα σουλφίδια του σιδήρου είναι ένα ακόμη πολύ διαδεδομένο αναγωγικό μέσο καθώς περιέχουν τόσο σίδηρο όσο και θείο που συμβάλλουν στην απομάκρυνση του Cr(VI). Ο θειούχος σίδηρος (FeS) έχει αποδειχθεί αρκετά αποδοτικός για την αναγωγή του Cr(VI) σε διαλύματα με τιμές pH από 5 έως 7 (Mullet et al., 2004), ενώ απομακρύνει το 85-100% από διαλύματα με 50-5000 μM συγκέντρωση Cr(VI) (Patterson et al., 1997). Ο πυρίτης αποτελεί ένα φυσικό ορυκτό σουλφιδίων, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οικονομικό αναγωγικό μέσο λόγω της αφθονίας που παρουσιάζει. Έχει βρεθεί ότι ο πυρίτης, που περιέχει σίδηρο και θείο, μπορεί να συντελέσει αποτελεσματικά στην αναγωγή του Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα με πολύ χαμηλές τιμές pH (Zouboulis et al., 1995).

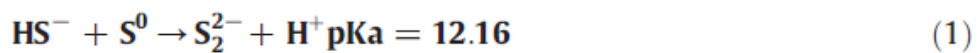
2.3.2.1. Πολυθειούχο ασβέστιο (CPS)

Το θείο εμφανίζεται στο φυσικό περιβάλλον σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις ανάλογα το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh) όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 2.2). Οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής των ενώσεων του θείου είναι γενικά αργές στο φυσικό περιβάλλον αλλά μπορούν να επιταχυνθούν με τη βοήθεια βιοχημικών διεργασιών (Hem, 1960).



Εικόνα 2.2. Μορφές θείου συναρτήσει του pH και του Eh (Hem, 1960).

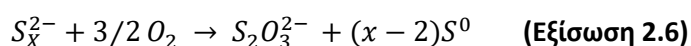
Τα πολυσουλφίδια είναι μακρές αλυσίδες επιμέρους σουλφιδίων και είναι πτητικά και ασταθή σε υδατικό διάλυμα. Τα μακράς αλυσίδας πολυσουλφίδια είναι σταθερά σε υψηλές τιμές του pH (pH>9) και επιμερίζονται σε μικρότερες αλυσίδες καθώς το pH μειώνεται (Gun et al., 2004) κάτω από τις σχετικές τιμές του pKa σύμφωνα με τις σχέσεις της Εικόνας 2.3 [(1) - (4)] (Maronny, 1959, Chen and Morris, 1972).



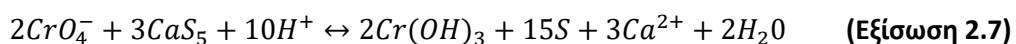
Εικόνα 2.3. Επιμερισμός των πολυσουλφιδίων με την αλλαγή των τιμών του pH (Maronny, 1959, Chen and Morris, 1972).

Τα πολυσουλφίδια είναι γνωστό ότι παράγουν σουλφίδια (Kleinjan et al., 2005). Οι Kamgushny et al. (2004) έδειξαν ότι τα πολυσουλφίδια αποτελούν μόνο περίπου το 10% του ολικού θείου σε pH 12 (~6% S_5^{2-} , 4% S_6^{2-} και λιγότερο του 1% τα υπόλοιπα) και το ποσοστό αυτό μειώνεται κάτω του 1% για τιμές pH μικρότερες του 7. Οι δύο κυρίαρχες οξειδωτικές καταστάσεις του θείου για pH μικρότερο του 8 είναι το HS^- και το H_2S .

Τα σουλφίδια και τα πολυσουλφίδια οξειδώνονται από το οξυγόνο και το βασικό προϊόν της οξείδωσης παρατηρήθηκε ότι είναι τα θειοθειικά ($S_2O_3^{2-}$) (Avrahami and Golding, 1968). Η αντίδραση της οξείδωσης φαίνεται στην Εξίσωση 2.6. Η παραγωγή των θειοθειικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH και το διαλυμένο οξυγόνο του διαλύματος (Dhawale, 1993).



Το πολυθειούχο ασβέστιο (CPS) αποτελεί ένα είδος πολυσουλφιδίου και αναγωγικό μέσο με βάση το θείο για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα και εδάφη. Οι ανηγμένες μορφές του θείου ή σουλφίδια έχουν την ικανότητα να ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) και αυτά με τη σειρά τους να οξειδώνονται. Το CPS αποτελεί έτσι την πηγή σουλφιδίων, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για την ακινητοποίηση του χρωμίου. Η αντίδραση της οξειδοαναγωγής ανάμεσα στο CPS και το Cr(VI) που έχει προταθεί (Graham et al., 2006) είναι:



Οι Buisman et al. (1990) υποστήριξαν ότι η παρουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια της αναγωγής είναι πολύ πιθανό να έχει σημαντική επίδραση στο ρυθμό της αντίδρασης, αφού το οξυγόνο έχει την ικανότητα να αντιδράει με τα σουλφίδια και να τα οξειδώνει. Στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) από το CPS διαπιστώθηκε ότι επιδρούν και ορισμένα ορυκτά του εδάφους (ιλλίτης, καολινίτης, μοντμοριλονίτης και τα οξείδια του πυριτίου και του τιτανίου) από τους Lan et al. (2007).

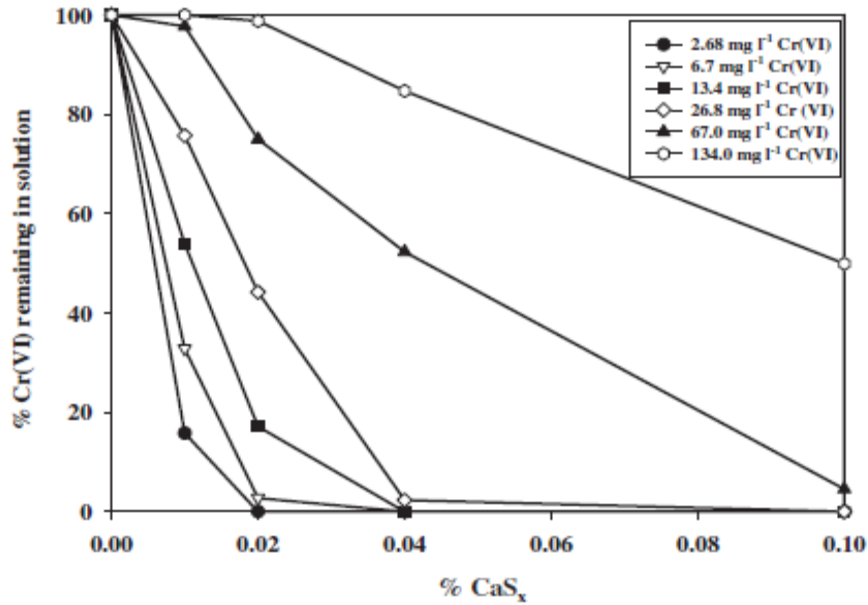
Το CPS έχει αποδειχθεί αποδοτικό αναγωγικό μέσο με αρκετές εφαρμογές σχετικά με την αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων με Cr(VI). Οι εφαρμογές αυτές περιλαμβάνουν τεχνικές απορρύπανσης σε εδάφη και υδροφορείς αλλά κυρίως σε υπολείμματα κατεργασίας χρωμίτη (COPR) (Chrysochoou and Ting, 2011). Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε συστήματα επεξεργασίας νερού στις Η.Π.Α. Ενώ το CPS έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές ως αποδοτικό αναγωγικό μέσο για την απομάκρυνση του Cr(VI) υπάρχει περιορισμένη βιβλιογραφία με αντικείμενο τη μελέτη της χρήσης του CPS σε εδάφη και την επίδραση κάποιων παραγόντων σε αυτήν όπως το pH, η παρουσία οξυγόνου, άλλες γεωχημικές ιδιότητες και την αναλογία προσροφημένου και διαλυτού χρωμίου. Οι περισσότερες μελέτες ερευνούν τη χρήση του CPS για την αποκατάσταση υπολειμμάτων κατεργασίας χρωμίτη (Chrysochoou et al., 2010). Ως προς τα υπόλοιπα αναγωγικά μέσα που

χρησιμοποιούνται, κάποια πλεονεκτήματα του CPS φαίνεται να είναι η αυξημένη σταθερότητά του λόγω χαμηλών συγκεντρώσεων οξυγόνου στους υπόγειους υδροφορείς, η έλλειψη ανταγωνιστικών διεργασιών (όπως η καθίζηση με τη δημιουργία ιζήματος) και η μη ύπαρξη προβλημάτων ασφάλειας στο πεδίο κατά τη χρήση του (Graham et al., 2006).

Στη μελέτη των Graham et al. (2006) (από τις λίγες που μελετάται αποκατάσταση υπόγειου νερού και εδάφους με CPS) διερευνήθηκε μέσα από εργαστηριακά πειράματα η προοπτική χρήσης του CPS για την απορρύπανση ρυπασμένου υπόγειου νερού με Cr(VI) και η επεξεργασία του ιδιαίτερα αλκαλικού υπολείμματος κατεργασίας χρωμίτη. Πιο συγκεκριμένα ερευνήθηκε η στοιχειομετρία και η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) με χρήση CPS σε υδατικό διάλυμα με τιμή του pH αυτή του διαλύματος του CPS (pH = 11.5) και με ταυτόχρονη παρουσία οξυγόνου. Ακόμη διερευνήθηκε η επίδραση της παρουσίας κολλοειδούς οργανικής ύλης στην αναγωγή του χρωμίου.

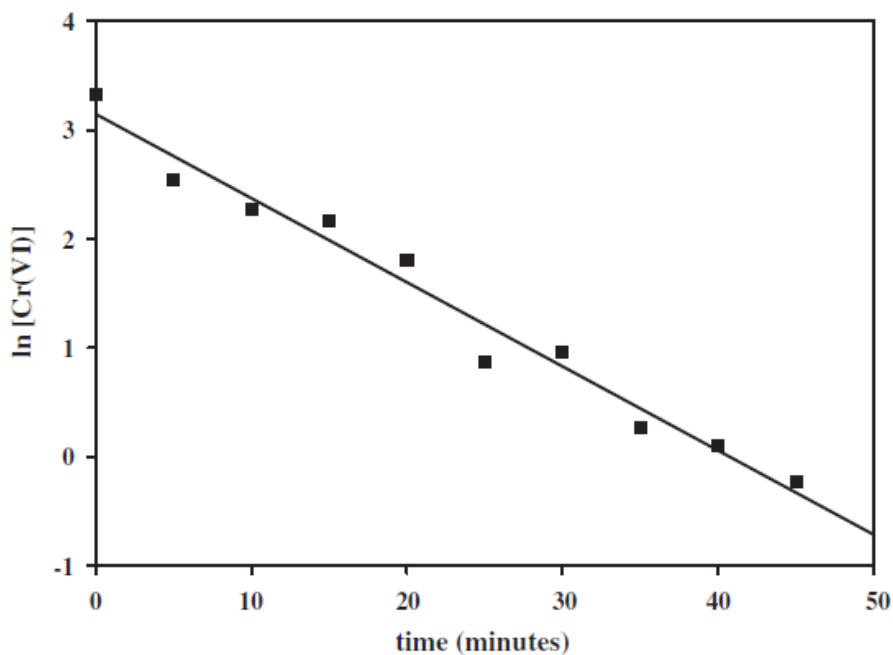
Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αποδείχθηκε ότι το CPS ήταν ικανό να απομακρύνει το Cr(VI) του υπόγειου νερού, ακόμη και στη δυσμενέστερη περίπτωση όπου η συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν ίση με 1700 mg/L και η συγκέντρωση του CPS ίση με 4% κατά όγκο. Παρατηρήθηκε ότι μόλις το 0.1 - 0.2% του αρχικού χρωμίου ανιχνεύτηκε μετά την επεξεργασία. Η αποτελεσματικότητα της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) φάνηκε να μένει ανεπηρέαστη από την ύπαρξη ή μη κολλοειδούς οργανικής ύλης στα διαλύματα. Όσον αφορά την επεξεργασία του υπολείμματος της κατεργασίας χρωμίτη τα αποτελέσματα έδειξαν και σε αυτήν την περίπτωση αποδοτική αναγωγή του Cr(VI). Σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα και πειράματα στήλης. Στα batch πειράματα χρησιμοποιήθηκε CPS σε στοιχειομετρική περίσσεια 5 ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI) του στερεού και μετά το πέρας των πειραμάτων δεν ανιχνεύτηκε χρώμιο ούτε στη στερεή φάση αλλά ούτε και στο διάλυμα. Στα πειράματα στήλης τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μόνο το 0.3% του χρωμίου του στερεού εκχυλίστηκε και μόλις το 1% της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) παρέμεινε στο υπόλειμμα του στερεού μετά την ολοκλήρωση του πειράματος.

Χαρακτηριστικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με συνθετικά διαλύματα και διήρκησαν 4 ώρες. Για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Cr(VI) αποτυπώνεται η υπολειπόμενη συγκέντρωσή του μετά από την επεξεργασία με διαφορετική ποσότητα CPS. Φαίνεται ότι η υπολειπόμενη συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε καθώς αυξήθηκε η συγκέντρωση των ενεργών σουλφιδίων. Από τα αποτελέσματα αυτά προέκυψε ότι η στοιχειομετρική αναλογία ανάμεσα σε Cr(VI) και θειούχα για την πλήρη απομάκρυνση του χρωμίου ήταν 1:1.66. Δηλαδή πολύ κοντά στη θεωρητική στοιχειομετρική αναλογία που προτάθηκε από τους Messer et al. (2004) και ήταν 1:1.5.



Εικόνα 2.4. Υπολειπόμενη συγκέντρωση Cr(VI) ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης σε συνθετικά διαλύματα μετά την επεξεργασία με διαφορετικές συγκεντρώσεις θειούχων για 4 ώρες (Graham et al., 2006).

Για να προσδιοριστεί ο ρυθμός της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) με τη χρήση CPS συγκέντρωσης 0.1% εκτελέστηκε πείραμα κινητικής που διήρκησε 50 λεπτά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.5 και φαίνεται ότι η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε μέχρι που μηδενίστηκε στο τέλος του πειράματος. Τα αποτελέσματα του χρωμίου εκφράστηκαν ως λογάριθμοι συναρτήσει του χρόνου και η αντίδραση φάνηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με σταθερό ρυθμό 0.077 min^{-1} .

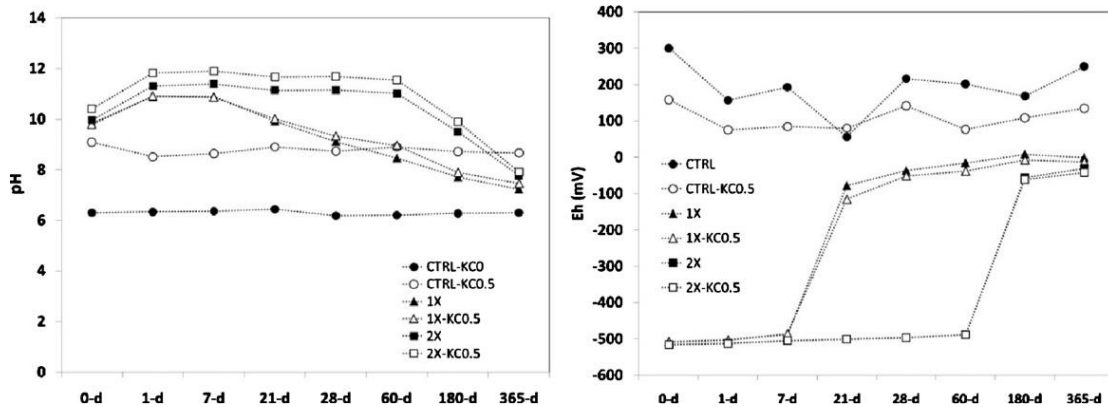


Εικόνα 2.5. Υπολειπόμενη συγκέντρωση Cr(VI) ως λογάριθμος μετά την επεξεργασία με συγκέντρωση θειούχων 0.1% για 50 λεπτά (Graham et al., 2006).

Στη μελέτη των Chrysochoou et al. (2010) ερευνήθηκε η αποκατάσταση ενός ρυπασμένου χώρου στον οποίο δραστηριοποιούταν εγκατάσταση επιχρωμίωσης. Στην περιοχή στήθηκε σύστημα άντλησης και επεξεργασίας του υπόγειου νερού, έτσι ώστε να αποκοπεί η μεταφορά του χρωμίου, όμως η τεχνική αυτή θεωρήθηκε μη αποδοτική, αφού προσδιορίστηκε ότι το 99% περίπου του χρωμίου ήταν προσκολλημένο στο έδαφος. Για το λόγο αυτό θεωρήθηκε σκόπιμη η επεξεργασία του εδάφους. Σκοπός της μελέτης λοιπόν ήταν η διερεύνηση της χρήσης του CPS για την απομάκρυνση του χρωμίου μελετώντας την επίδραση του pH και το είδος του χρωμίου (διαλυτό ή προσροφημένο στη στερεή φάση) στην κινητική της αντίδρασης του CPS με το έδαφος. Για την απομάκρυνση του χρωμίου χρησιμοποιήθηκε CPS σε τιμή περίσσειας 1 και 2 ως προς την απαιτούμενη συγκέντρωση βάσει της στοιχειομετρικής αντίδρασης (Εξίσωση 2.7). Επιπροσθέτως επιχειρήθηκε να προσδιοριστεί η επίδραση της αύξησης του pH στην αποδοτικότητα του CPS προσθέτοντας στα δείγματα και ανθρακικό κάλιο (potassium carbonate, K_2CO_3).

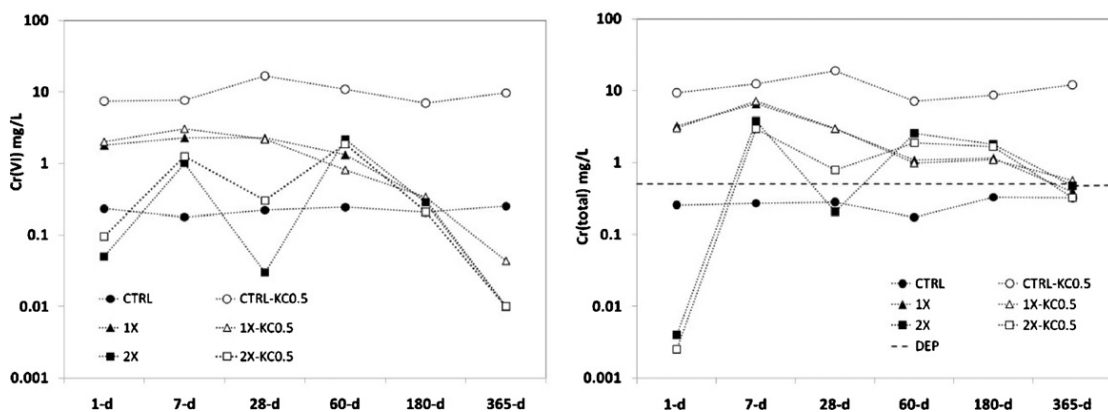
Στην Εικόνα 2.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μεταβολών του pH και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (redox) του εδάφους, που επεξεργάστηκε με CPS (Chrysochoou et al., 2010). Παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη του CPS το pH του εδάφους αυξήθηκε στην τιμή 11 για περίσσεια 1 και στην τιμή 11.4 περίπου για περίσσεια 2 λόγω της αλκαλικότητας του διαλύματος του CPS (pH=11.5). Με την πάροδο του χρόνου οι τιμές του pH μειώθηκαν σταδιακά και έφτασαν σε τιμές μικρότερες του 8. Και στις δύο τιμές περίσσειας η προσθήκη του K_2CO_3 δε διαφοροποίησε τις τιμές του pH και τη μεταβολή τους. Ενδιαφέρουσα είναι η θεώρηση που πραγματοποιήθηκε σχετικά με την αλκαλικότητα του CPS και τον τρόπο που ρυθμίζεται σε συνθήκες περιβάλλοντος. Με την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων ασβεστίου το οποίο περιέχεται στο CPS προκαλείται δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) για τη δημιουργία ασβεστίτη (calcite), του οποίου το pH κυμαίνεται γύρω στο 7.3 (Bloom et al., 2005). Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι σε συνθήκες επί τόπου (in situ) αποκατάστασης μπορεί να ρυθμιστεί η αλκαλικότητα που προκαλείται από την προσθήκη του CPS με την πάροδο του χρόνου ανάλογα με τη διαθεσιμότητα του CO_2 . Αυτή η διαδικασία μπορεί να διαρκέσει περισσότερο σε συνθήκες κορεσμένου εδάφους, όπου η διάχυση του CO_2 στο υπόγειο νερό είναι περιορισμένη.

Όσον αφορά το redox παρατηρείται στο αντίστοιχο διάγραμμα ότι οι τιμές των δειγμάτων ελέγχου ήταν οξειδωτικές, υποδηλώνοντας ότι δεν ευνοείται η απομάκρυνση του Cr(VI). Η προσθήκη του CPS οδήγησε σε απότομη πτώση του redox σε αρκετά αρνητικές τιμές, γεγονός που ευνοεί την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Το redox παρέμεινε έντονα αναγωγικό στην περίπτωση της περίσσειας 1 για 21 μέρες, όπου αυξήθηκε απότομα και σταδιακά επικράτησαν οξειδωτικές συνθήκες. Υποδηλώνεται έτσι η κατανάλωση των σουλφιδίων από την πιθανή οξείδωσή τους από τα χρωμικά ιόντα, το διαλυμένο οξυγόνο ή από την οξειδωτική ικανότητα του εδάφους. Τα δείγματα με CPS σε περίσσεια 2 διατήρησαν τις αναγωγικές συνθήκες για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, με την απότομη αύξηση να σημειώνεται μεταξύ των 60 και των 180 ημερών των πειραμάτων. Σημειώνεται στη μελέτη ότι σε συνθήκες υπόγειου περιβάλλοντος τα σουλφίδια δεν εκτίθενται τόσο στο οξυγόνο όσο στα batch πειράματα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα. Η οξείδωση των σουλφιδίων είναι βραδύτερη από την αντίστοιχη αντίδραση του σιδήρου, ο οποίος οξειδώνεται ταχύτατα με την παρουσία οξυγόνου (King, 1998).



Εικόνα 2.6. Μεταβολή του pH και του redox του εδάφους ως προς το χρόνο μετά την επεξεργασία με CPS σε δύο διαφορετικές τιμές περισσειας (Chrysochoou et al., 2010).

Μελετώντας την αναγωγή του Cr(VI) κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα της Εικόνας 2.7, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή του Cr(VI) (αριστερά) και του ολικού χρωμίου (δεξιά). Φάνηκε ότι η αναγωγή του Cr(VI) ξεκίνησε στις 28 μέρες στην περίπτωση που το CPS ήταν σε περίσσεια 1 και στις 60 μέρες με περίσσεια 2. Τα αποτελέσματα αυτά ήρθαν σε συμφωνία με το διάγραμμα του redox της Εικόνας 2.6, αφού η αύξηση του redox πραγματοποιήθηκε στο ίδιο χρονικό διάστημα με τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) και την ταυτόχρονη οξειδωση των σουλφιδίων. Διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή των χρωμικών ιόντων από το CPS στο έδαφος αποτέλεσε αρκετά αργή διαδικασία. Από άλλες έρευνες έχει δειχθεί ότι όταν το χρώμιο είναι διαλυτό η αναγωγή του από το CPS πραγματοποιείται γρήγορα. Έτσι οι Chrysochoou et al. οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι ανασταλτικό παράγοντα στην αναγωγή του Cr(VI) του εδάφους αποτέλεσε η εκχύλιση του από το έδαφος. Συνεπώς για την αναγωγή του χρωμίου απαιτείται ένα αναγωγικό μέσο με μεγάλο χρόνο παραμονής και σταθερότητα στο υπέδαφος όπως το CPS.

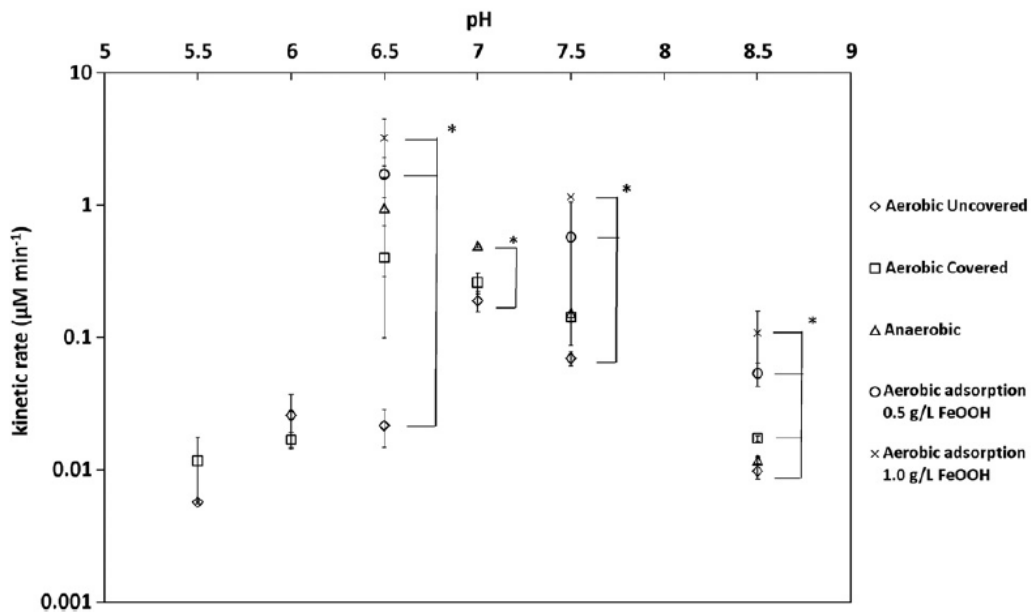


Εικόνα 2.7. Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) (αριστερά) και του ολικού (δεξιά) χρωμίου ως προς το χρόνο μετά την επεξεργασία με CPS σε δύο διαφορετικές τιμές περισσειας (Chrysochoou et al., 2010).

Οι Chrysochoou και Ting (2011) στη δική τους έρευνα μελέτησαν την επίδραση της τιμής του pH και της παρουσίας οξυγόνου στο ρυθμό της αντίδρασης ανάμεσα στο Cr(VI) και το CPS. Διερευνήθηκε ο ρυθμός της αντίδρασης σε ένα εύρος τιμών pH από 5.5 έως 8.5 καθώς και σε διαφορετικές συνθήκες παρουσίας οξυγόνου. Οι συνθήκες αυτές ήταν με πλήρη

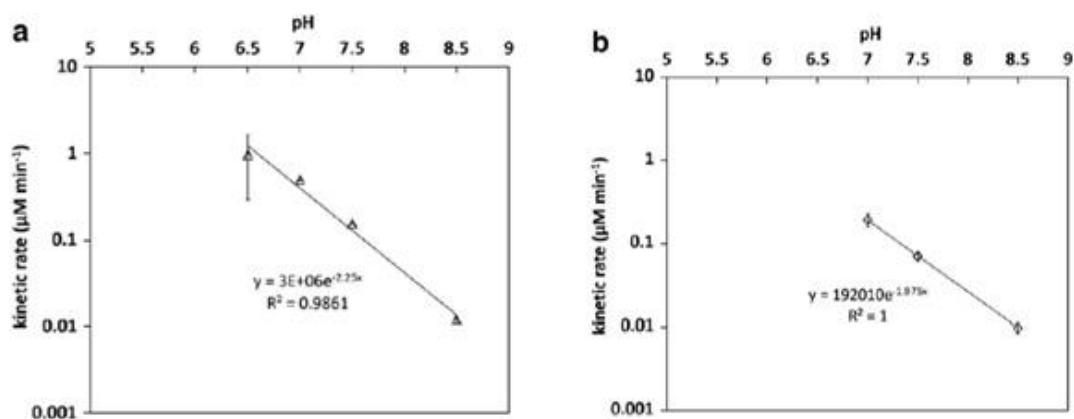
παρουσία οξυγόνου, με μερική παρουσία οξυγόνου και πλήρως αναερόβιες συνθήκες. Μία επιπλέον παράμετρος, της οποίας η επιρροή μελετήθηκε, ήταν το είδος του Cr(VI), δηλαδή η αναλογία διαλυτού και προσροφημένου χρωμίου. Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν δεύτερης τάξης, σε αντίθεση με την αναγωγή του χρωμίου από τα σουλφίδια που ακολουθούσε κινητική πρώτης τάξης. Ο ρυθμός της αναγωγής αυξήθηκε εκθετικά υπό αναερόβιες συνθήκες για τιμές του pH από 8.5 σε 5.5, ενώ στις αερόβιες συνθήκες παρουσίασε μέγιστο για pH ίσο με 7. Επίσης διαπιστώθηκε η παρουσία θειοθεικών στα πειράματα υπό αερόβιες συνθήκες για τιμές του pH μεγαλύτερες του 7. Η παρουσία οξυγόνου οδήγησε στη δημιουργία σουλφιδίων και θειοθεικών, όπου τα σουλφίδια με τη σειρά τους μετατράπηκαν σε ένα μείγμα θειοθεικών, θειούχων και θειικών. Με τον τρόπο αυτό το CPS φάνηκε να παρουσιάζει μεγαλύτερο χρόνο δράσης και αναγωγική ικανότητα στο γεωπεριβάλλον σε σύγκριση με τα σουλφίδια σε ουδέτερα και βασικά pH.

Στα πειράματα δεν χρησιμοποιήθηκε ισχυρός ηλεκτρολύτης, ώστε να επιτευχθεί ιοντική ισχύς, διότι από τη βιβλιογραφία υποδηλώνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική επίδραση στην αναγωγή του χρωμίου από τα σουλφίδια όταν η ιοντική ισχύς κυμαίνεται ανάμεσα σε 0 και 1 M (Pettine et al., 1998). Στο διάγραμμα της Εικόνας 2.8 παρουσιάζεται η επίδραση του pH και της παρουσίας οξυγόνου στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) από το CPS. Κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε σταδιακά καθώς το pH μειώθηκε από τις ελαφρώς βασικές (pH 8.5) στις ουδέτερες τιμές (pH 7). Τα αποτελέσματα αυτά ήρθαν σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες σχετικά με την αντίδραση χρωμίου και σουλφιδίων (Kim et al., 2001, Lan et al., 2007). Για χαμηλότερες τιμές του pH (pH<7) στις αερόβιες συνθήκες η αντίδραση φάνηκε να πραγματοποιείται με αργότερο ρυθμό. Στις αναερόβιες συνθήκες για τιμές του pH μικρότερες του 6.5 η αντίδραση επιταχύνθηκε με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ρυθμού αναγωγής. Όσον αφορά την παρουσία οξυγόνου, ήταν εμφανές ότι απομονώνοντας το σύστημα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε αρκετά για τιμές του pH από 8.5 έως 6.5. Αυτό οφειλόταν στην οξείδωση των σουλφιδίων από το διαλυμένο οξυγόνο και την διαφυγή του αέριου υδρόθειου (H₂S). Επειδή οι μεταβολές παρουσιάστηκαν κυρίως για τιμές του pH μεγαλύτερες του 7, όπου το H₂S είναι περιορισμένο, θεωρήθηκε ότι η κύρια αιτία της μείωσης του ρυθμού ήταν η οξείδωση των θειούχων ενώσεων από το διαλυμένο οξυγόνο.



Εικόνα 2.8. Επίδραση του pH και του οξυγόνου στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) από το CPS (Chrysochoou and Ting, 2011).

Ο ρυθμός της αντίδρασης θα έπρεπε να μειώνεται καθώς αυξάνεται το pH και οι υπόλοιπες συνθήκες παραμένουν σταθερές. Στα διαγράμματα της Εικόνας 2.9 αποτυπώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση του pH και μία εκθετική προσέγγιση σε αναερόβιες και μερικώς αερόβιες συνθήκες. Από την εκθετική εξάρτηση των διαγραμμάτων διαπιστώθηκε ότι ο περιοριστικός παράγοντας για τις κινητικές της αντίδρασης πάνω από μία συγκεκριμένη τιμή του pH αποτέλεσε η συγκέντρωση των πρωτονίων (H^+). Σε αυτές τις τιμές της κλίμακας του pH φάνηκε να μειώνονται οι διαφορές στους ρυθμούς ανάμεσα σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Η κλίση της καμπύλης στις αναερόβιες συνθήκες ήταν μεγαλύτερη από την κλίση των αερόβιων πειραμάτων, υποδηλώνοντας ότι υπό αναερόβιες συνθήκες η συγκέντρωση των H^+ έχει μεγαλύτερη επίδραση στο ρυθμό της αναγωγής.

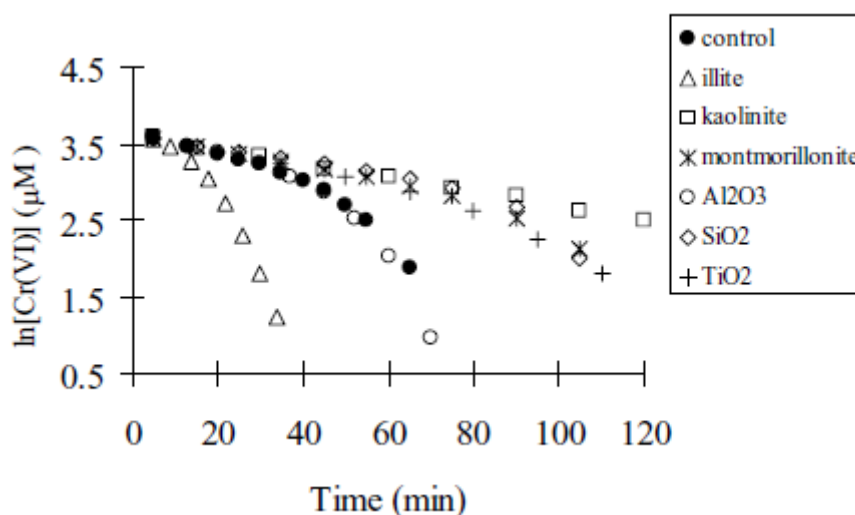


Εικόνα 2.9. Ο ρυθμός κινητικής ως συνάρτηση του pH και η εκθετική προσέγγιση σε a) αναερόβιες και b) σε μερικώς αερόβιες συνθήκες (Chrysochoou and Ting, 2011).

Σε μία ακόμη μελέτη, των Lan et al. (2007), αντικείμενο αποτέλεσε η αναγωγική ικανότητα των ανηγμένων μορφών του θείου ως προς το Cr(VI). Διερευνήθηκε η αναγωγική δράση του αερίου υδρόθειου (H_2S), το οποίο από παλαιότερες έρευνες (Thornton et al., 1997, Thornton

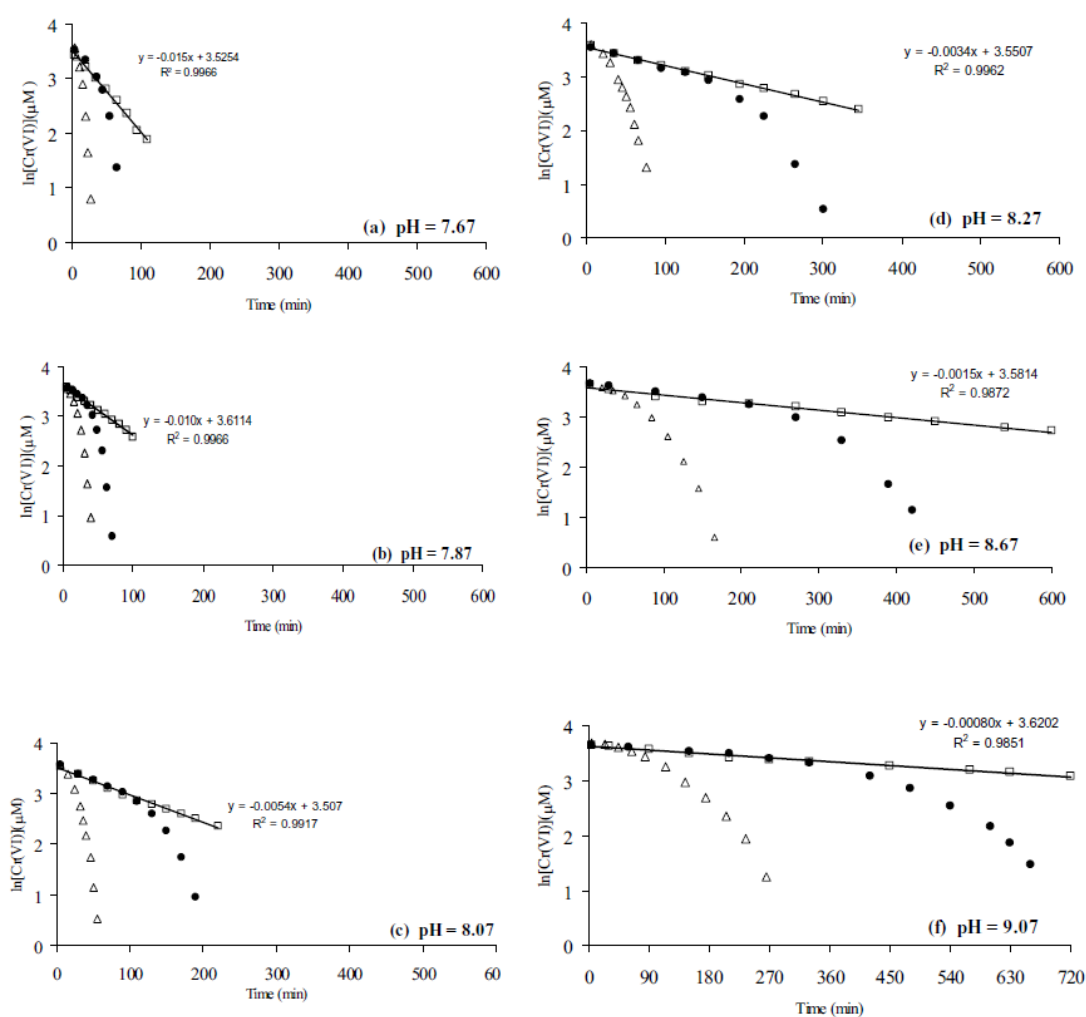
et al., 1999, Cantrell et al., 2003) έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποδοτικό αναγωγικό μέσο για την απομάκρυνση του Cr(VI) με αρκετά πλεονεκτήματα όπως η ασφαλής μέθοδος εφαρμογής, ο εύκολος έλεγχος της μεταφοράς του και το χαμηλό κόστος. Στη συγκεκριμένη μελέτη επιχειρήθηκε να προσδιοριστεί η επίδραση διάφορων ορυκτών στην αναγωγή του Cr(VI) από τα σουλφίδια, καθώς και η επιρροή του στοιχειακού θείου στην αντίδραση της αναγωγής. Τα ορυκτά που μελετήθηκαν ήταν ο μοντμοριλονίτης, ο ιλλίτης, ο καολινίτης, και τα οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3), του τιτανίου (TiO_2) και του πυριτίου (SiO_2).

Για την επίδραση της παρουσίας διάφορων ορυκτών στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) από τα σουλφίδια κατασκευάστηκε το διάγραμμα της Εικόνας 2.10. Στο πείραμα ελέγχου (δηλαδή απουσία στερεής φάσης, ορυκτού) η μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) ήταν γραμμική για τα πρώτα 40 λεπτά, ενώ στη συνέχεια έγινε μη γραμμική υποδηλώνοντας την ταχύτερη αντίδραση του χρωμίου με τα σουλφίδια. Η επιρροή των ορυκτών στο ρυθμό της αντίδρασης έγινε αντιληπτή με τη σύγκριση των πειραμάτων με το πείραμα ελέγχου. Από τη σύγκριση διαπιστώθηκε ότι τα ορυκτά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ήταν ο ιλλίτης, του οποίου η παρουσία επιτάχυνε σημαντικά την αντίδραση της αναγωγής, αφού ο ολικός χρόνος της αντίδρασης ήταν περίπου ο μισός του πειράματος ελέγχου. Σε μία δεύτερη κατηγορία ήταν το οξείδιο του αργιλίου, το οποίο δε φάνηκε να επηρεάζει το ρυθμό της αντίδρασης. Στην τρίτη κατηγορία ήταν ο καολινίτης, ο μοντμοριλονίτης και τα οξείδια του πυριτίου και του τιτανίου. Η παρουσία αυτών των ορυκτών είχε ως αποτέλεσμα την αναστολή της αναγωγής του Cr(VI). Η καταλυτική δράση του ιλλίτη αποδόθηκε κυρίως στη χαμηλή συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου που προέρχεται από το ορυκτό και ενισχύει τη μετακίνηση ηλεκτρονίων από τα σουλφίδια στα χρωμικά ιόντα. Συμπληρωματικά το στοιχειακό θείο, ως το κύριο παράγωγο της οξείδωσης των σουλφιδίων, καταλύει την αναγωγή του Cr(VI) σε ετερογενή συστήματα. Παλαιότερες μελέτες έχουν αποδείξει ότι η προσρόφηση των σουλφιδίων σε νανοσωματίδια στοιχειακού θείου μπορεί να αυξήσει σημαντικά την αναγωγική ικανότητά τους. Ο αργότερος ρυθμός της αντίδρασης που προέκυψε στην περίπτωση του καολινίτη αποδόθηκε στο φαινόμενο της ρόφησης του παραγόμενου στοιχειακού θείου στο ορυκτό, γεγονός που μείωσε έως εκμηδένισε την καταλυτική δράση του θείου στην αντίδραση, ανάλογα με τη συγκέντρωση του καολινίτη (Lan et al., 2007).



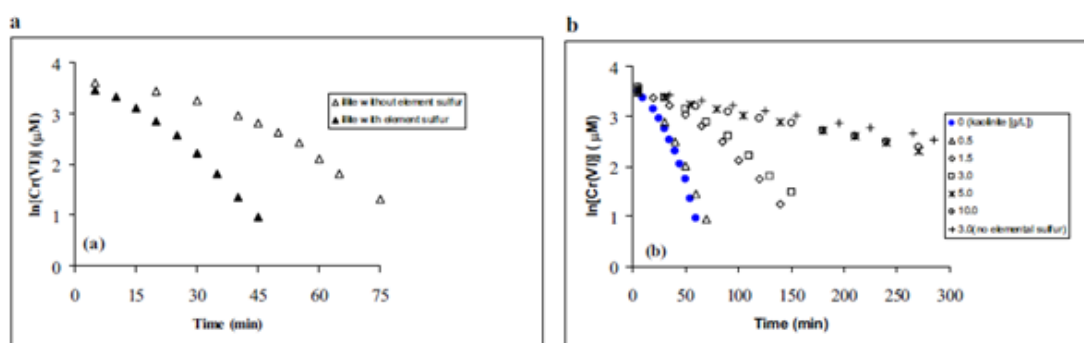
Εικόνα 2.10. Επίδραση της παρουσίας διάφορων ορυκτών στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) από σουλφίδια (Lan et al., 2007).

Για δύο ορυκτά από τα προαναφερθέντα (ιλλίτης και καολινίτης) πραγματοποιήθηκε και διερεύνηση της επίδρασης του pH στην αναγωγή των χρωμικών ιόντων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα της Εικόνας 2.11. Το εύρος του pH που εξετάστηκε ήταν από 7.7 έως 9.1. Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός της αναγωγής του Cr(VI) από τα σουλφίδια ήταν ταχύτερος στη περίπτωση του ιλλίτη από τον ρυθμό της αναγωγής στα πειράματα ελέγχου για όλες τις τιμές του pH. Από την άλλη η παρουσία του καολινίτη οδήγησε σε βραδύτερο ρυθμό αντίδρασης για τα εξεταζόμενα pH. Ακόμη φάνηκε στα πειράματα ελέγχου και στον ιλλίτη ότι μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα η αντίδραση επιταχύνθηκε αφού η σχέση σταμάτησε να είναι γραμμική. Αντίθετα όλα τα διαγράμματα με την προσθήκη καολινίτη ήταν γραμμικά, υποδηλώνοντας το σταθερό ρυθμό της αντίδρασης. Όσον αφορά την επίδραση του pH, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του ρυθμού της αναγωγής όταν το pH μειώθηκε από 9.1 σε 7.7 για όλα τα συστήματα ανεξάρτητα από την παρουσία κάποιου ορυκτού.



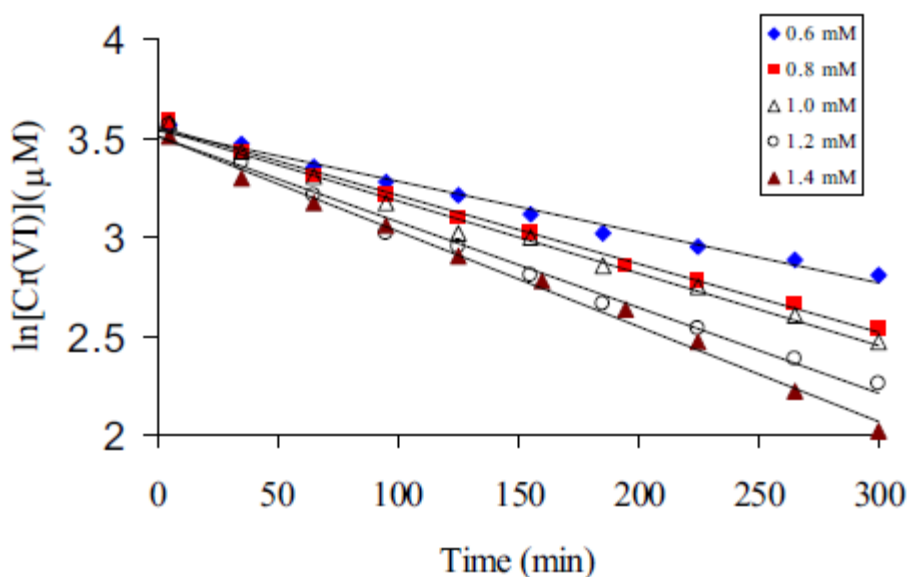
Εικόνα 2.11. Επίδραση της τιμής του pH στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) από σουλφίδια υπό την παρουσία ιλλίτη (Δ),καολινίτη (□) και σε πειράματα ελέγχου (●) (Lan et al., 2007).

Στα διαγράμματα της Εικόνας 2.12 αποτυπώνεται η επίδραση της παρουσίας στοιχειακού θείου στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) από τα σουλφίδια σε πειράματα με ιλλίτη και καολινίτη. Στην περίπτωση του ιλλίτη παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, αφού με την προσθήκη στοιχειακού θείου η συγκέντρωση του Cr(VI) που επιτεύχθηκε στα 45 λεπτά ήταν περίπου ίση με τη συγκέντρωση που σημειώθηκε στα 75 λεπτά χωρίς την παρουσία στοιχειακού θείου. Στην περίπτωση του καολινίτη εξετάστηκε επιπλέον και ένα εύρος αρχικών συγκεντρώσεων του ορυκτού στο εναιώρημα. Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη συγκέντρωσης στοιχειακού θείου είχε μεγάλη επίδραση στις χαμηλές συγκεντρώσεις του ορυκτού, όπου ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε σημαντικά. Όταν όμως αυξήθηκε η συγκέντρωση του καολινίτη στο εναιώρημα η παρουσία του στοιχειακού θείου είχε ελάχιστη επιρροή στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI), λόγω φαινομένων προσρόφησης.



Εικόνα 2.12. Επίδραση της προσθήκης στοιχειακού θείου στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) από σουλφίδια υπό την παρουσία α) ιλλίτη και β) καολινίτη (Lan et al., 2007).

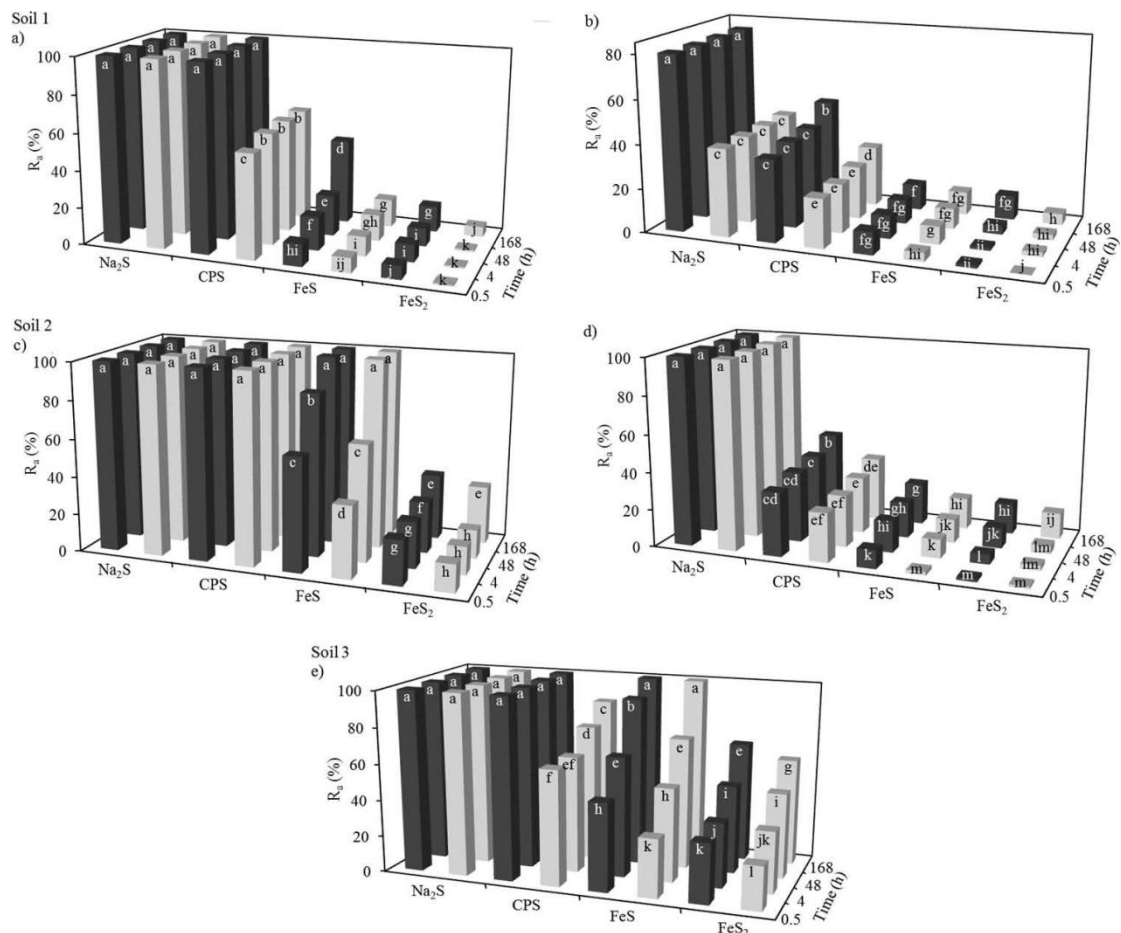
Στην περίπτωση του καολινίτη μελετήθηκε και η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των σουλφιδίων στο ρυθμό της αναγωγής με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.13. Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης η αναγωγή επιταχύνθηκε διατηρώντας όμως σταθερό ρυθμό για κάθε τιμή της συγκέντρωσης των σουλφιδίων.



Εικόνα 2.13. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των σουλφιδίων στο ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) από σουλφίδια υπό την παρουσία καολινίτη (Lan et al., 2007).

Σε έρευνα των Mahdieh et al. (2016) μελετήθηκε η αναγωγική ικανότητα διάφορων ανόργανων αναγωγικών μέσων με βάση το θείο για την απομάκρυνση του Cr(VI) από έδαφος. Τα αναγωγικά μέσα που διερευνήθηκαν ήταν το πολυθειούχο ασβέστιο (CPS), ο θειούχος σίδηρος (FeS), το θειούχο νάτριο (Na₂S) και ο πυρίτης (Fe₂S). Τρία εδαφικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα με διαφορετικές συνθήκες ως προς το pH, ένα αλκαλικό (soil 1), ένα ουδέτερο (soil 2) και ένα ελαφρώς όξινο (soil 3) έδαφος. Διαπιστώθηκε ότι το pH και η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα των εδαφών επηρέασε σε μεγάλο βαθμό την αναγωγή του Cr(VI) από το ίδιο το έδαφος. Συγκεκριμένα η χαμηλή τιμή του pH και η μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα αποδείχτηκε ότι μπορούν να οδηγήσουν σε πλήρη αναγωγή του Cr(VI) συγκέντρωσης 500 mg/kg εδάφους, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η απελευθέρωσή του στο περιβάλλον από ρυπασμένους χώρους.

Οι παράγοντες που η επίδρασή τους διερευνήθηκε ως προς την αναγωγή του Cr(VI) ήταν η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου, το είδος και η συγκέντρωση του αναγωγικού μέσου και ο χρόνος επαφής. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι όλες οι παράμετροι έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην αποδοτικότητα της αναγωγής. Αυξάνοντας τη δόση του αναγωγικού μέσου και το χρόνο επαφής προκλήθηκε σημαντική αύξηση στο βαθμό της αναγωγικής ικανότητας ως προς το Cr(VI). Από την άλλη η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου οδήγησε σε μεγάλη μείωση της αποδοτικότητας των αναγωγικών παραγόντων. Η αποδοτικότητα της αναγωγής των τεσσάρων διαφορετικών αναγωγικών μέσων στα τρία διαφορετικά εδάφη ως συνάρτηση των χρόνων επαφής αποτυπώθηκαν στα διαγράμματα της Εικόνας 2.14. Οι μέγιστοι βαθμοί αποδοτικότητας της αναγωγής για το Na₂S και το CPS σημειώθηκαν από την πρώτη μισή ώρα, ενώ οι αντιδράσεις των FeS και Fe₂S με το Cr(VI) φάνηκε ότι διήρκησαν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.



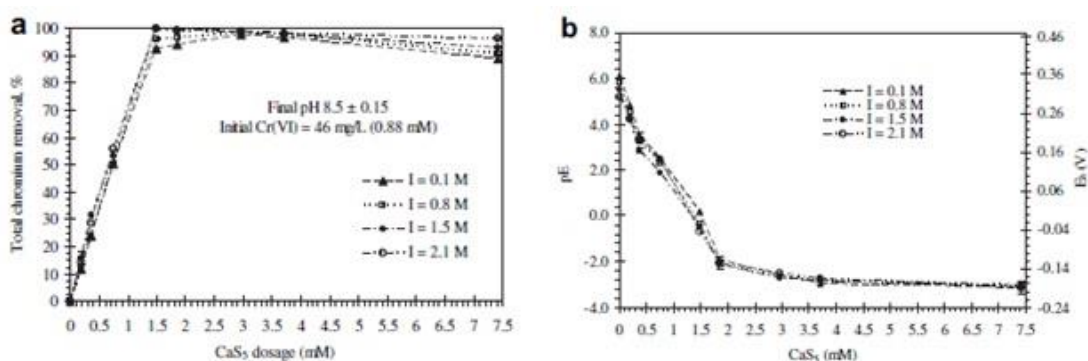
Εικόνα 2.14. Αποδοτικότητα της αναγωγής του Cr(VI) με διάφορα αναγωγικά μέσα με βάση το θείο (□ 5 g kg⁻¹, ■ 10 g kg⁻¹) ως συνάρτηση του χρόνου επαφής: a) 100 mg Cr(VI) b) 500 mg Cr(VI) kg⁻¹ soil 1, c) 100 mg Cr(VI) d) 500 mg Cr(VI) kg⁻¹ soil 2 και e) 1000 mg Cr(VI) kg⁻¹ soil 3 (Mahdieh et al., 2016).

Συμπερασματικά φάνηκε ότι στο αλκαλικό έδαφος (soil 1) απαιτήθηκαν μεγαλύτερες δόσεις των αναγωγικών μέσων από τις απαιτούμενες στο ουδέτερο έδαφος (soil 2) για την πλήρη απομάκρυνση της συγκέντρωσης του Cr(VI). Αυτό αποδόθηκε στην υψηλότερη τιμή του pH και ίσως στη χαμηλότερη περιεκτικότητα οργανικού υλικού του εδάφους (Bartlett and Kimble, 1976, Cary et al., 1977). Γενικότερα απαιτήθηκαν μεγαλύτερες ποσότητες του CPS σε σύγκριση με το Na₂S για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) σε όλα τα εδάφη. Σε σύγκριση με το FeS στο αλκαλικό έδαφος το CPS παρατηρήθηκε ότι ήταν πιο αποδοτικό, χωρίς να σημειώνεται σημαντική διαφορά ανάμεσά τους. Από την άλλη στο ελαφρώς όξινο έδαφος το FeS φάνηκε να παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα από το CPS. Το αλκαλικό έδαφος, το οποίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη πιθανότητα εκχύλισης του Cr(VI), εμφάνισε τη χαμηλότερη αναγωγική ικανότητα για το χρώμιο. Το Na₂S και το CPS αποτέλεσαν όμως αποδοτικά αναγωγικά μέσα σε αυτό το έδαφος.

Στη μελέτη των Pakzadeh και Batista (2011) διερευνήθηκε η χρήση του CPS για την απομάκρυνση του χρωμίου από ιοντοανταλλακτικές άλμες. Οι ιοντοανταλλακτικές άλμες προκύπτουν από την προσπάθεια ανάκτησης των ιδιαίτερα δαπανηρών ιοντοανταλλακτικών ρητινών, που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία πόσιμου νερού. Οι άλμες αυτές περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις Cr(VI). Σκοπός της συγκεκριμένης έρευνας ήταν να

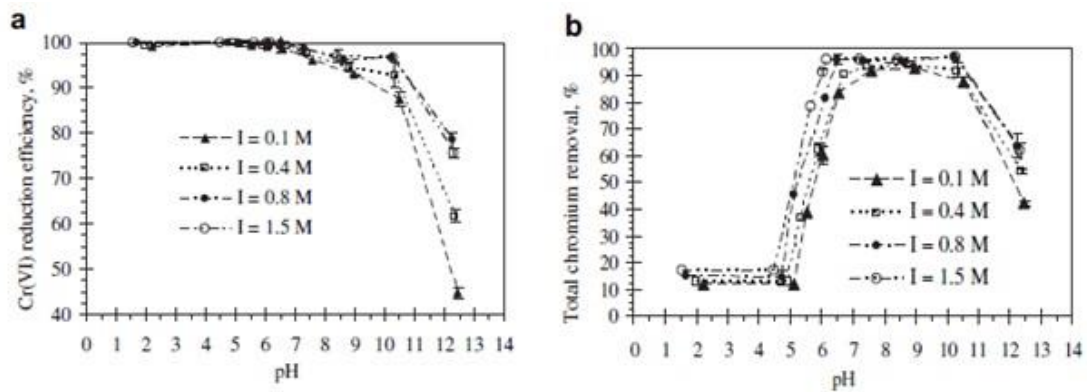
προσδιοριστούν οι επιδράσεις του pH, του λόγου των συγκεντρώσεων CPS/Cr(VI), της αλκαλικότητας και της ιοντικής ισχύος στην απομάκρυνση του Cr(VI) από τις ιοντοανταλλακτικές άλμες με χρήση CPS.

Στα διαγράμματα της Εικόνας 2.15 αποτυπώνεται, η ολική απομάκρυνση του χρωμίου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CPS για τέσσερις διαφορετικές τιμές της ιοντικής ισχύος (Διάγραμμα (a)) και η μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού στα αντίστοιχα πειράματα (Διάγραμμα (b)). Η απομάκρυνση του χρωμίου αυξήθηκε καθώς αυξανόταν η συγκέντρωση του CPS μέχρι το 1.5 mM, που ισοδυναμούσε σε λόγο συγκεντρώσεων CPS/Cr(VI) ίσο με 1.7. Ενώ η συγκέντρωση του CPS αυξήθηκε μέχρι τα 3 mM (CPS/Cr(VI)=3.4) η απομάκρυνση παρέμεινε σταθερή. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του CPS σημειώθηκε μικρή μείωση της απομάκρυνσης του χρωμίου. Η συμπεριφορά αυτή ήταν ίδια για όλες τις τιμές της ιοντικής ισχύος και βρίσκονταν σε συσχέτιση με τη μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού.



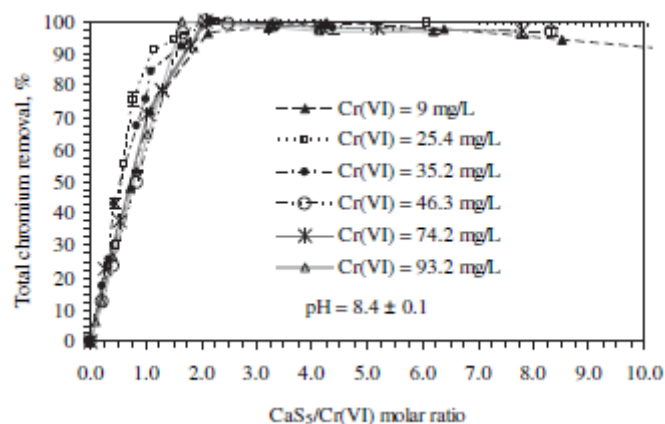
Εικόνα 2.15. (a) Ολική απομάκρυνση χρωμίου για τέσσερις διαφορετικές τιμές της ιοντικής ισχύος ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CPS και (b) μεταβολή του pE και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Pakzadeh and Batista, 2011).

Η επίδραση του pH στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) για τέσσερις διαφορετικές τιμές της ιοντικής ισχύος και για σταθερές συγκεντρώσεις CPS και χρωμίου παρουσιάζεται στο διάγραμμα (a) της Εικόνας 2.16. Πλήρης αναγωγή του Cr(VI) επιτεύχθηκε για τιμές του pH από 1.6 έως 6.4. Η απόδοση της αναγωγής του χρωμίου μειώθηκε σε 96% με την αύξηση του pH σε τιμές περίπου ίσες με 10.3. Με περαιτέρω αύξηση του pH σε τιμές γύρω στο 12.4 η απόδοση μειώθηκε στο 72%. Με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες αποτυπώθηκε στο διάγραμμα (b) της Εικόνας 2.16 η ολική απομάκρυνση του χρωμίου, συμπεριλαμβάνοντας και τη διεργασία της καθίζησης του Cr(III). Η μέγιστη απομάκρυνση του χρωμίου σημειώθηκε για τιμές του pH ανάμεσα σε 6.5 και 10.3. Πολύ μικρή απομάκρυνση φάνηκε να επιτυγχάνεται για τιμές του pH μικρότερες του 6.5 και μεγαλύτερες του 10.3. Λόγω της τυπικής τιμής του pH των ιοντοανταλλακτικών αλμών (pH 8-10) διαπιστώθηκε ότι δεν απαιτείται αλλαγή στο pH για την απομάκρυνση του χρωμίου αφού σε αυτό το εύρος η απομάκρυνση έφτασε το 94%.



Εικόνα 2.16. (α) Απόδοση αναγωγής Cr(VI) με χρήση CPS για τέσσερις διαφορετικές τιμές της ιοντικής ισχύος ως συνάρτηση του pH και (β) ολική απομάκρυνση χρωμίου με χρήση CPS για τέσσερις διαφορετικές τιμές της ιοντικής ισχύος ως συνάρτηση του pH (Pakzadeh and Batista, 2011).

Για τη συσχέτιση της ολικής απομάκρυνσης του χρωμίου με τη δόση του αναγωγικού μέσου, δηλαδή του CPS, πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI), τα αποτελέσματα των οποίων αποτυπώθηκαν στο διάγραμμα της Εικόνας 2.17. Παρατηρήθηκε ότι για ικανοποιητική απομάκρυνση του χρωμίου απαιτήθηκε ο λόγος συγκεντρώσεων CPS/Cr(VI) να είναι 1.7-2. Μία πολύ μικρή αύξηση σημειώθηκε στην απομάκρυνση όταν ο λόγος πήρε τιμές από 2 μέχρι 4. Για ακόμη μεγαλύτερες τιμές του λόγου των συγκεντρώσεων η απομάκρυνση παρέμεινε σταθερή, με τη μεγαλύτερη δόση του CPS να μην προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα.



Εικόνα 2.17. Ολική απομάκρυνση χρωμίου ως συνάρτηση του λόγου των συγκεντρώσεων CPS/Cr(VI) για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (Pakzadeh and Batista, 2011).

Τα αποτελέσματα αποτυπώθηκαν και στον πίνακα της Εικόνας 2.18, όπου έγινε πιο κατανοητό ποια ήταν η ακριβής τιμή του λόγου των συγκεντρώσεων CPS/Cr(VI) για την επίτευξη τριών συγκεκριμένων υπολειπόμενων συγκεντρώσεων χρωμίου. Οι τρεις τιμές της υπολειπόμενης συγκέντρωσης του χρωμίου ήταν τα 0.5 mg/L, 0.1 mg/L και 0.05 mg/L, που αποτελούν συχνά όρια συγκέντρωσης χρωμίου σε πολλές νομοθεσίες χωρών όπως και η Ελλάδα (0.05 mg/L). Όπως ήταν αναμενόμενο φάνηκε ότι μεγαλύτερες τιμές του λόγου των συγκεντρώσεων απαιτήθηκαν για τις μικρότερες τιμές της υπολειπόμενης συγκέντρωσης. Δύο αξιοσημείωτες παρατηρήσεις είναι ότι οι λόγοι δεν μεταβάλλονταν αυστηρά αναλογικά

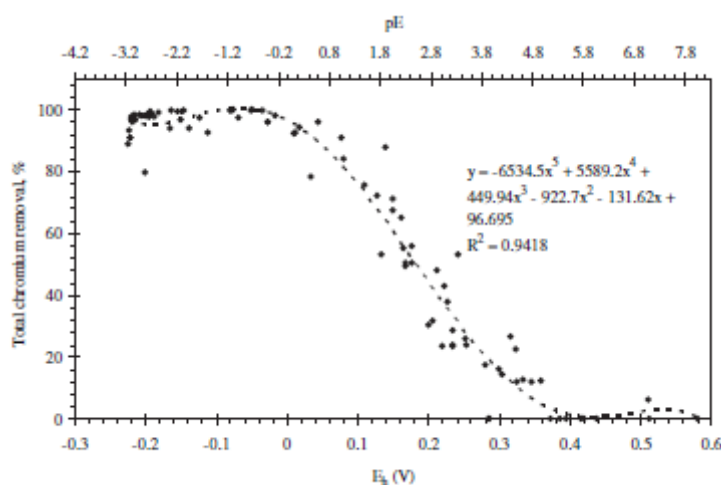
με την τελική τιμή της συγκέντρωσης του χρωμίου και ακόμη ότι για υπολειπόμενες συγκεντρώσεις 0.1 mg/L και 0.05 mg/L οι λόγοι ήταν μεγαλύτεροι για χαμηλές τιμές της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI). Χαρακτηριστικά για τελική συγκέντρωση 0.05 mg/L όταν η αρχική συγκέντρωση ήταν 9 mg/L ο απαιτούμενος λόγος ήταν 4.2, ενώ για δεκαπλάσια αρχική συγκέντρωση ο απαιτούμενος λόγος ήταν 2.5 φορές μικρότερος, δηλαδή 1.7. Η εξήγηση που δόθηκε σε αυτά τα αποτελέσματα ήταν η μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού.

Table 5 – CaS₂ dosages for brines with pH of 8.4 and ionic strength of 0.8 M needed to lower chromium to 5 mg/L, 0.1 mg/L, or < 0.05 mg/L.

| Initial Cr(VI) | Remaining Cr = 5 (mg L ⁻¹) | | Remaining Cr = 0.1 (mg L ⁻¹) | | Remaining Cr < 0.05 (mg L ⁻¹) | |
|--------------------|--|--|--|--|---|--|
| | CaS ₂ /Cr(VI) | | CaS ₂ /Cr(VI) | | CaS ₂ /Cr(VI) | |
| 9 mg/L (0.2 mM) | 0.6 | | 3.7 | | 4.2 | |
| 25.4 mg/L (0.5 mM) | 0.8 | | 2.2 | | 2.3 | |
| 35.2 mg/L (0.7 mM) | 1.2 | | 2.2 | | 2.2 | |
| 46.3 mg/L (0.9 mM) | 1.5 | | 2.0 | | 2.0 | |
| 74.2 mg/L (1.4 mM) | 1.9 | | 2.0 | | 2.0 | |
| 93.2 mg/L (1.8 mM) | 1.4 | | 1.7 | | 1.7 | |

Εικόνα 2.18. Απαραίτητοι λόγοι συγκεντρώσεων CPS/Cr(VI) για την επίτευξη συγκεκριμένων τελικών συγκεντρώσεων χρωμίου (Pakzadeh and Batista, 2011).

Όπως αποτυπώθηκε και στο διάγραμμα της Εικόνας 2.19 με την προσθήκη κάποιας δόσης CPS το οξειδοαναγωγικό δυναμικό μειώνεται σε τιμές κοντά στο 0. Βρέθηκε ότι σε αυτές τις τιμές επιτυγχάνεται η μέγιστη απομάκρυνση του χρωμίου.



Εικόνα 2.19. Ολική απομάκρυνση χρωμίου ως συνάρτηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Pakzadeh and Batista, 2011).

Γενικότερα το CPS έχει χρησιμοποιηθεί και μελετηθεί ευρέως για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υπολείμματα κατεργασίας χρωμίτη (COPR). Για το λόγο αυτό οι περισσότερες έρευνες είχαν ως αντικείμενο τη διερεύνηση της χρήσης του CPS για την αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων από COPR και την επίδραση ορισμένων παραγόντων στην αντίδραση οξειδοαναγωγής ανάμεσα σε CPS και Cr(VI). Οι Moon et al. (2008) ερεύνησαν την προοπτική χρήσης του CPS για την αποκατάσταση ρυπασμένου χώρου από COPR και την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων, του pH, του χρονικού διαστήματος της μεθόδου απορρύπανσης και της ορυκτολογίας σε αυτήν. Για την πειραματική μελέτη χρησιμοποιήθηκε

στοιχειομετρικός λόγος ενεργών σουλφιδίων προς Cr(VI) ίσος με 2. Διαπιστώθηκε ότι ανεξαρτήτως του μεγέθους των σωματιδίων και της τιμής του pH η χρήση του CPS για χρονικό διάστημα 18 μηνών κρίθηκε αποδοτική καθώς εξασφαλίστηκαν τα νομοθετικά όρια της δοκιμής εκχυλισιμότητας. Φάνηκε ακόμη ότι η τιμή του pH είχε μεγαλύτερη επίδραση στην αναγωγή του Cr(VI) από το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού.

Σε αντίστοιχη μελέτη των Wazne et al. (2007) διαπιστώθηκε ότι με αναλογία συγκεντρώσεων ανάμεσα σε CPS και Cr(VI) ίση με 2 μετά από 10 μήνες είχε απομακρυνθεί το 62% της συγκέντρωσης του Cr(VI) από COPR. Από τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης παρατηρήθηκε ότι η χρήση του CPS ήταν αρκετά πιο αποδοτική για τιμή του pH ίση με 12 από ότι για pH 9.5. Στο ίδιο πλαίσιο βρισκόταν και η έρευνα των Wazne et al. (2007), όπου πραγματοποιήθηκε μία σύγκριση του CPS και του θεικού σιδήρου για την απομάκρυνση του Cr(VI) από COPR. Επισημάνθηκε ότι μετά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) απαιτήθηκε και κατάλληλη ρύθμιση του pH ώστε το χρώμιο να καθιζάνει ως υδροξείδιο. Και σε αυτήν τη μελέτη ο λόγος συγκεντρώσεων ανάμεσα σε CPS και Cr(VI) που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίσος με 2 ώστε να επιτευχθούν τα αντίστοιχα όρια της νομοθεσίας για την υπολειπόμενη συγκέντρωση του Cr(VI).

2.3.2.2. Νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI)

Η αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων αποτέλεσε για πολλά χρόνια και εξακολουθεί να αποτελεί ένα ιδιαίτερα δύσκολο και πολύπλοκο αντικείμενο έρευνας και εφαρμογής. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι και τεχνικές για την αποκατάσταση του υπόγειου νερού και του εδάφους. Τα τελευταία χρόνια ως εναλλακτική μέθοδος αποκατάστασης έχει διαδοθεί η προσθήκη ορισμένων χημικών στο υπέδαφος, με σκοπό την απομάκρυνση των ρύπων υπό τις κατάλληλες συνθήκες (Mouras et al., 2014).

Από τις πιο γνωστές και ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι η έγχυση στο υπόγειο περιβάλλον νανοσωματιδίων (NPs), με στόχο την αποκατάσταση του υπόγειου νερού και του εδάφους από διάφορους οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Η έγχυση νανοσωματιδίων έχει χαρακτηριστεί ως μία από τις αποδοτικότερες τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων (Dermatas and Panagiotakis, 2012). Από την στιγμή που με την επί τόπου έγχυση δεν απαιτείται πια σύστημα άντλησης του υπόγειου νερού ή εκσκαφής του εδάφους για επεξεργασία δημιουργούνται πλεονεκτήματα, όπως η μείωση του απαιτούμενου χρόνου, του κόστους και του ρίσκου για την αποκατάσταση. Ο τύπος των νανοσωματιδίων που θα χρησιμοποιηθεί αποτελεί μία πολύ σημαντική παράμετρο για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου και εξαρτάται σε κάθε περίπτωση από διάφορους παράγοντες όπως η κινητικότητα εντός του μέσου έγχυσης, ο χρόνος παραμονής, η δυνατότητα αντίδρασης και η τοξικότητα του ρύπου (Crane and Scott, 2012).

Ενώ μεγάλη ποικιλία από νανοσωματίδια (ζεόλιθος, οξείδια των μετάλλων κ.α.) (Karn et al., 2009) έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές σε περιβαλλοντικά ζητήματα, ο νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI) είναι ίσως αυτό το είδος νανοσωματιδίων, το οποίο έχει μελετηθεί περισσότερο. Το nZVI μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επί τόπου απομάκρυνση

πολλών ρύπων, όπως είναι οι χλωριωμένοι διαλύτες αλλά και βαρέα μέταλλα, όπως το Cr(VI) (Mouras et al., 2014). Το nZVI αποτελεί ένα από τα αναγωγικά μέσα με βάση το σίδηρο για την αναγωγή του Cr(VI) σεCr(III).

Ο σίδηρος μηδενικού σθένους (Fe(0)) χαρακτηρίζεται από έντονα αρνητικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό (-0.44 V), το οποίο τον καθιστά ως ένα αρκετά αναγωγικό μέσο. Ο μεταλλικός πυρήνας λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων για την οξείδωση του, ενώ ταυτόχρονα το εξωτερικό του οξειδίου διαδραματίζει διπλό ρόλο, αφού επιτρέπει τη μεταφορά ηλεκτρονίων και συντελεί στην προσρόφηση των ρύπων μέσω ηλεκτροστατικών έλξεων. Στην έρευνα των Mouras et al. (2014) μελετήθηκε η συμπεριφορά του nZVI σε ρυπασμένο από Cr(VI) υδροφορέα και στον πίνακα της Εικόνας 2.20 παρουσιάζονται οι κυριότερες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και καθίζησης που πραγματοποιούνται. Το nZVI είναι πολύ διαβρωτικό σε υδατικό μέσο, καθώς αντιδρά με το νερό και το διαλυμένο οξυγόνο παράγοντας δισθενή σίδηρο και αέριο υδρογόνο ή νερό (Εξ. 1 & 2). Ο δισθενής σίδηρος είναι δυνατό να συνεχίσει τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με αποτέλεσμα να παράγεται τρισθενής σίδηρος (Εξ. 3 & 4). Από την αντίδραση του nZVI με το νερό το παραγόμενο αέριο υδρογόνο ενισχύει τις αναγωγικές συνθήκες και οι ομάδες υδροξυλίων (OH⁻) μεταβάλλουν το επιφανειακό φορτίο ενισχύοντας τις διεργασίες προσρόφησης συγκεκριμένων ενώσεων. Με το σχηματισμό στερεών ενώσεων (όπως Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeOOH και Fe₅HO₈·4H₂O), που καθιζάνουν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, μειώνεται το πορώδες των σωματιδίων και εμποδίζεται η απευθείας αναγωγή των ρύπων από το σίδηρο μηδενικού σθένους όπως και οι αντιδράσεις του σιδήρου με το νερό και το διαλυμένο οξυγόνο (Crane and Scott, 2012).

Η απομάκρυνση του Cr(VI) επιτυγχάνεται με ένα συνδυασμό οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και διεργασιών καθίζησης. Η αναγωγή του Cr(VI) από το nZVI είναι σχετικά γρήγορη και πλήρης (Εξ. 5). Υπό τις συνήθεις τιμές του pH στο περιβάλλον το Cr(VI) εμφανίζεται μόνο ως όξινο χρωμικό (pH<6.5) ή χρωμικό (pH>6.5) ιόν (Εξ. 6 & 7). Εφόσον οι συνθήκες του περιβάλλοντος είναι ευνοϊκές (pH>5), το υδροξείδιο του Cr(III) και τα υδροξείδια των μίξεων Cr(III) και τρισθενούς σιδήρου καθιζάνουν (Εξ. 8 & 9) στην εξωτερική οξειδωμένη επιφάνεια του nZVI εμποδίζοντας την περαιτέρω μεταφορά ηλεκτρονίων από τον πυρήνα στην επιφάνεια (Mouras et al., 2014).

Πίνακας 2.1. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και αντιδράσεις καθίζησης του nZVI σε ρυπασμένους υδροφορείς με Cr(VI) (Mouras et al., 2014).

| | |
|--|------|
| $2\text{Fe}^0_{(s)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + \text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | Εξ.1 |
| $2\text{Fe}^0_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$ | Εξ.2 |
| $2\text{Fe}^{2+}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | Εξ.3 |
| $2\text{Fe}^{2+}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$ | Εξ.4 |
| $3\text{Fe}^0 + 2\text{Cr}^{6+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+}$ | Εξ.5 |
| $\text{HCrO}_4^- + \text{Fe}^0 + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | Εξ.6 |
| $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Fe}^0 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^-$ | Εξ.7 |
| $x\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + (1-x)\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3_{(s)} + 3\text{H}^+_{(aq)} \quad 0 < x < 1$ | Εξ.8 |
| $x\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + (1-x)\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}_{(s)} + 3\text{H}^+_{(aq)} \quad 0 < x < 1$ | Εξ.9 |

Λόγω της υψηλής ενεργότητάς τους, τα σωματίδια του nZVI δεν παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα, με αποτέλεσμα να αντιδρούν με ενώσεις που δεν είναι επιθυμητό, με το νερό και με το διαλυμένο οξυγόνο (Tratnyek and Johnson, 2006). Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την δραστικότητα του nZVI όπως ο βαθμός της κρυσταλλικότητας του πυρήνα, η ειδική επιφάνεια, ο απαιτούμενος χρόνος σύνθεσης και μετέπειτα διατήρησης, το pH, η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, οι συγκεντρώσεις των ρύπων και άλλων ενώσεων του υπόγειου νερού και η παρουσία σταθεροποιητών του nZVI (O'Carroll et al., 2012). Όλοι αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν το βαθμό με τον οποίο το nZVI αντιδρά με το διαλυμένο οξυγόνο και το νερό, δημιουργώντας μία εσωτερική οξειδωτική επιφάνεια, όπως και την τάση των νανοσωματιδίων να συσσωματώνονται. Πιο συγκεκριμένα οι υψηλές τιμές του pH, το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων και η μεγάλη πυκνότητα του εναιωρήματος ευνοούν την δραστικότητα του nZVI και την ταχύτερη ανάμειξη. Η υψηλή δραστικότητα των σωματιδίων του nZVI είναι αποτέλεσμα της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν (Karn et al., 2009). Οι ανταγωνιστικές οξειδώσεις που πραγματοποιούνται στο περιβάλλον προκαλούν μείωση της περιεκτικότητας σε σίδηρο μηδενικού σθένους, γεγονός που μειώνει την οξειδοαναγωγική ικανότητα του nZVI και την αποδοτικότητά του (Sarathy et al., 2008). Το nZVI που χρησιμοποιείται στις πειραματικές μελέτες φαίνεται να παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τις περιπτώσεις που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές στο πεδίο λόγω του μικρού χρονικού διαστήματος που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις. Στην πράξη όμως στο χρονικό διάστημα μεταξύ της σύνθεσης του nZVI και της εφαρμογής του σε ρυπασμένους χώρους έχει συντελεστεί η απώλεια του σιδήρου από την αναπόφευκτη οξείδωσή του (Sarathy et al., 2008). Από την οξείδωση του σιδήρου απελευθερώνονται ομάδες υδροξυλίων που αυξάνουν το pH. Η αύξηση αυτή προκαλεί τη δημιουργία υδροξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του nZVI και η επιφάνειά του αδρανοποιείται (Liu and Lowry, 2006). Επιπροσθέτως οι υψηλές τιμές του pH μειώνουν το θετικό φορτίο της επιφάνειας προκαλώντας μείωση της τάσης για προσρόφηση ανιόντων, όπως τα χρωμικά. Τη δραστικότητα του nZVI μειώνει και η ύπαρξη ανταγωνιστικών δεκτών ηλεκτρονίων, όπως τα ανθρακικά, τα φωσφορικά, τα θειικά και τα νιτρικά ιόντα, που αντιδρούν με το nZVI (Liu et al., 2007).

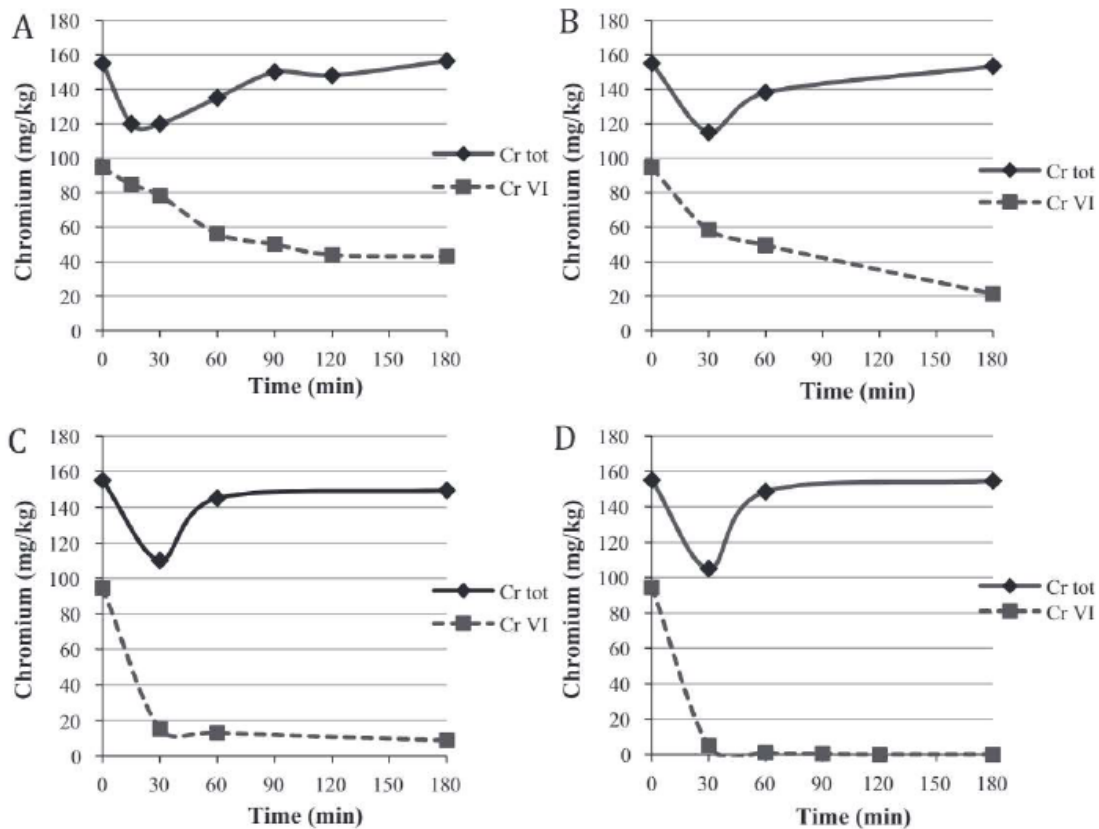
Για την αποκατάσταση ρυπασμένων με Cr(VI) υδροφορέων με χρήση του nZVI απαιτείται ο κατάλληλος συνδυασμός των διεργασιών της αναγωγής και της καθίζησης. Το Cr(VI) μπορεί να αναχθεί είτε από το σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe(0)) είτε από το δισθενή σίδηρο (Fe(II)). Ο σχηματισμός ενώσεων του Cr(III) και του τρισθενούς σιδήρου οδηγεί στη δημιουργία στερεών συμπλόκων, τα οποία είναι ικανά να καθιζάνουν και με τον τρόπο αυτό να ακινητοποιείται το χρώμιο. Ένας ακόμη μηχανισμός που ενισχύει την ακινητοποίηση του Cr(VI) είναι η προσρόφηση του στα σωματίδια του nZVI σε χαμηλά pH.

Σε αρκετές πειραματικές μελέτες έχει διερευνηθεί η αποδοτικότητα του nZVI στην απομάκρυνση του Cr(VI), εξετάζοντας παράλληλα και την επίδραση κάποιων παραμέτρων σε αυτήν, όπως η συγκέντρωση του nZVI, η τιμή του pH, η θερμοκρασία και η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI). Αποδείχτηκε ότι με υψηλότερες συγκεντρώσεις nZVI ενισχύεται η απομάκρυνση του Cr(VI) (Xu et al., 2007, Geng et al., 2009, Wang et al., 2010, Li et al., 2011, Du et al., 2012, Lv et al., 2012). Η αποδοτικότητα και ο βαθμός της απομάκρυνσης του Cr(VI) μειώθηκαν με την αύξηση των τιμών του pH (Wu et al., 2009, Wang et al., 2010, Kadu et al.,

2011, Lv et al., 2012) και της αρχικής συγκέντρωσης των χρωμικών ιόντων (Wang et al., 2010, Lv et al., 2012). Σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας δύο σχετικές μελέτες των Wu et al. (2009) και των Wang et al. (2010) είχαν αντικρουόμενα αποτελέσματα, αφού οι τελευταίοι παρατήρησαν αύξηση της αναγωγικής ικανότητας του nZVI με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ στη μελέτη των Wu et al. (2009) φάνηκε να ισχύει το αντίθετο (Mouras et al., 2014).

Στη μελέτη των Di Palma et al. (2015) διερευνήθηκε η αναγωγική ικανότητα του nZVI ως προς το Cr(VI) σε ρυπασμένα εδάφη με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση. Πραγματοποιήθηκε μία σύγκριση των αναγωγικών ικανοτήτων του nZVI και του θειικού σιδήρου. Διαπιστώθηκε ότι και με τα δύο αναγωγικά μέσα επιτεύχθηκε συγκέντρωση Cr(VI) μικρότερη από τα νομοθετικά όρια της Ιταλίας για βιομηχανική επαναχρησιμοποίηση, αν και η χρήση του nZVI φάνηκε πιο αποδοτική με γρηγορότερα αποτελέσματα. Για την περίπτωση της αστικής επαναχρησιμοποίησης τα όρια επιτεύχθηκαν μόνο με τη χρήση του nZVI σε χρονικό διάστημα 60 λεπτών και με αναλογία συγκεντρώσεων 30 (nZVI/Cr(VI)).

Όπως παρατηρήθηκε από τα διαγράμματα της Εικόνας 2.20 η απομάκρυνση του Cr(VI) από το έδαφος ήταν άμεσα εξαρτώμενη από το χρονικό διάστημα της αποκατάστασης και τη δόση του nZVI. Η υπολειπόμενη συγκέντρωση του Cr(VI) σε όλες τις περιπτώσεις της αρχικής συγκέντρωσης του nZVI παρέμεινε σταθερή μετά τις 180 μέρες. Πιο συγκεκριμένα όταν η συγκέντρωση του nZVI ήταν η στοιχειομετρικά απαιτούμενη η απομάκρυνση του χρωμίου έφτασε το 57% με την υπολειπόμενη συγκέντρωση του Cr(VI) να είναι μεγαλύτερη από τα νομοθετικά όρια τόσο της βιομηχανικής όσο και της αστικής επαναχρησιμοποίησης. Αυξάνοντας τη δόση ώστε ο λόγος των συγκεντρώσεων του nZVI και του Cr(VI) να γίνει 5 και 10 η απομάκρυνση έφτασε το 77% και το 90% αντίστοιχα. Σε καμία από τις δύο περιπτώσεις δεν ικανοποιήθηκαν τα όρια της νομοθεσίας για αστική επαναχρησιμοποίηση, αν και για λόγο συγκεντρώσεων 10 επιτεύχθηκε υπολειπόμενη συγκέντρωση Cr(VI) ικανή για βιομηχανική επαναχρησιμοποίηση. Πλήρης απομάκρυνση του χρωμίου επιτεύχθηκε μόνο στην περίπτωση χρήσης λόγου συγκεντρώσεων ίσο με 30 και για χρονικό διάστημα 60 λεπτών. Η αρκετά απότομη αρχική αναγωγή του Cr(VI) που παρατηρήθηκε στις περιπτώσεις που το nZVI ήταν σε μεγάλη περίσσεια (10 και 30) ως προς το στοιχειομετρικά απαιτούμενο υποδήλωσε ότι καθοριστικό παράγοντα στην απομάκρυνση του χρωμίου είχε η προσρόφησή του. Στις χαμηλές τιμές της περίσσειας η αναγωγή φάνηκε να πραγματοποιείται σταδιακά, με το χρόνο να επιδρά θετικά.

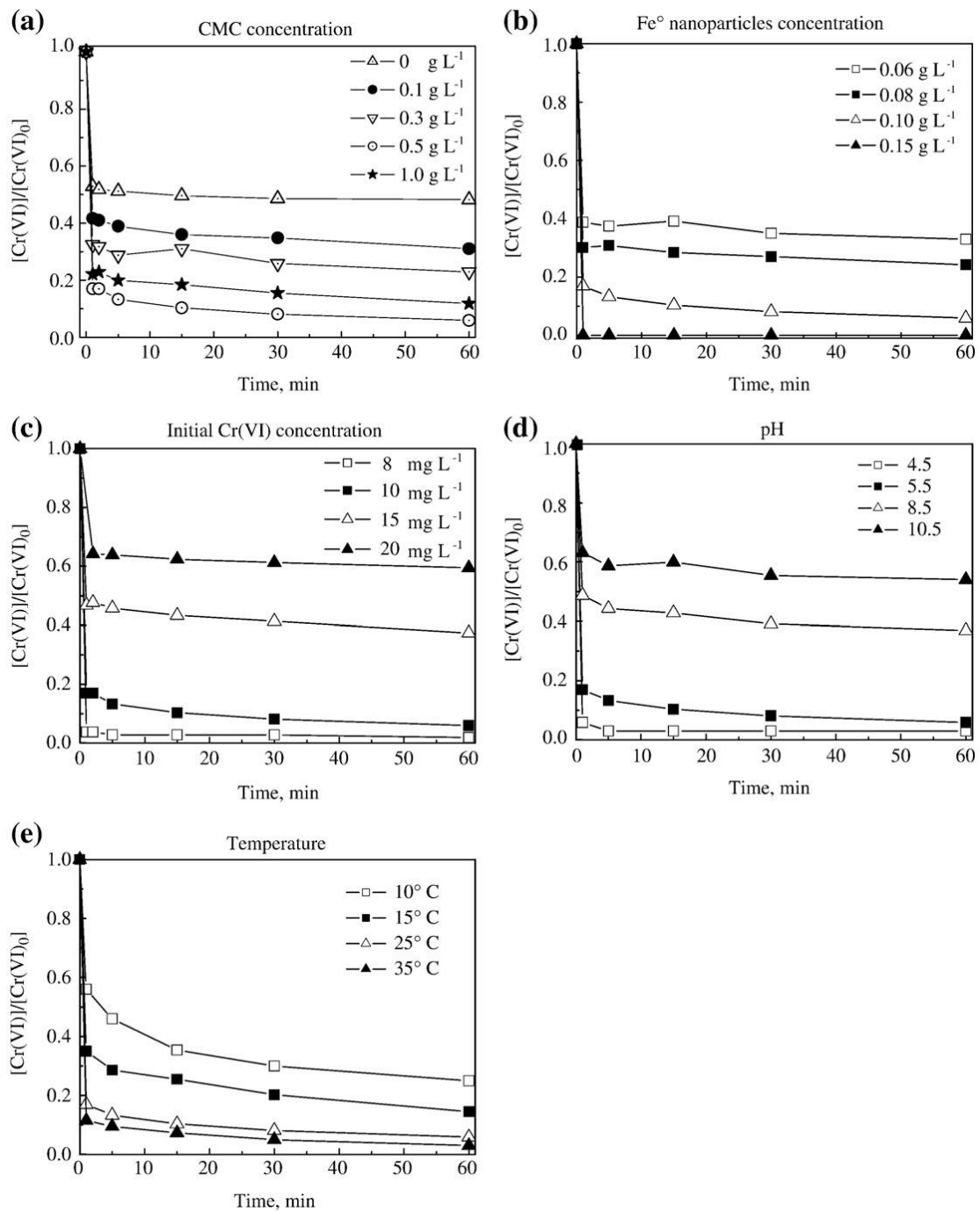


Εικόνα 2.20. Συγκέντρωση ολικού και Cr(VI) ως συνάρτηση του χρόνου με τη χρήση nZVI για λόγους συγκεντρώσεων: A) nZVI/Cr(VI)=1, B) nZVI/Cr(VI)=5, C) nZVI/Cr(VI)=10, D) nZVI/Cr(VI)=30 (Di Palma et al., 2015).

Σε έρευνα των Wang et al. (2010) μελετήθηκε η αναγωγή του Cr(VI) με χρήση nZVI και παράλληλη χρήση καρβοξυ-μεθυλο-κυτταρίνης (CMC) ως σταθεροποιητής των νανοσωματιδίων. Τα σταθεροποιημένα σωματίδια του nZVI εμφάνισαν πολύ μικρότερη συσσωμάτωση και μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα από τα αντίστοιχα χωρίς σταθεροποιητή. Πολλοί παράγοντες που επιδρούν στην αποδοτικότητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) διερευνήθηκαν, όπως η συγκέντρωση του CMC, η συγκέντρωση του nZVI, η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), η τιμή του pH, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των κατιόντων ασβεστίου. Από τη μελέτη διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη ενός αβλαβούς σταθεροποιητή, όπως το CMC, μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την εφαρμογή του nZVI σε περιβαλλοντικά προβλήματα.

Η επίδραση αυτών των παραγόντων παρουσιάζεται στα διαγράμματα της Εικόνας 2.21. Σε όλα τα διαγράμματα η απομάκρυνση του χρωμίου εκφράστηκε ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσής του στο διάλυμα. Για τη συγκέντρωση του CMC εξετάστηκαν τέσσερις διαφορετικές τιμές (διάγραμμα (a)). Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του CMC μέχρι την τιμή των 0.5 g/L ενίσχυσε την αναγωγική ικανότητα του nZVI. Για μεγαλύτερη συγκέντρωση του σταθεροποιητή (1 g/L) σημειώθηκε μείωση της αποδοτικότητας, που αποδόθηκε στην κατάληψη μέρους της επιφάνειας των σωματιδίων του nZVI από το CMC, κάτι που παρεμπόδιζε την αντίδραση της αναγωγής. Για την επίδραση της δόσης του nZVI χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις τιμές συγκέντρωσης, και συγκεκριμένα 0.06, 0.08, 0.10 και 0.15 g/L (που ισοδυναμούν σε 6, 8, 10 και 15 τιμή περίσσειας ως προς τη στοιχειομετρικά

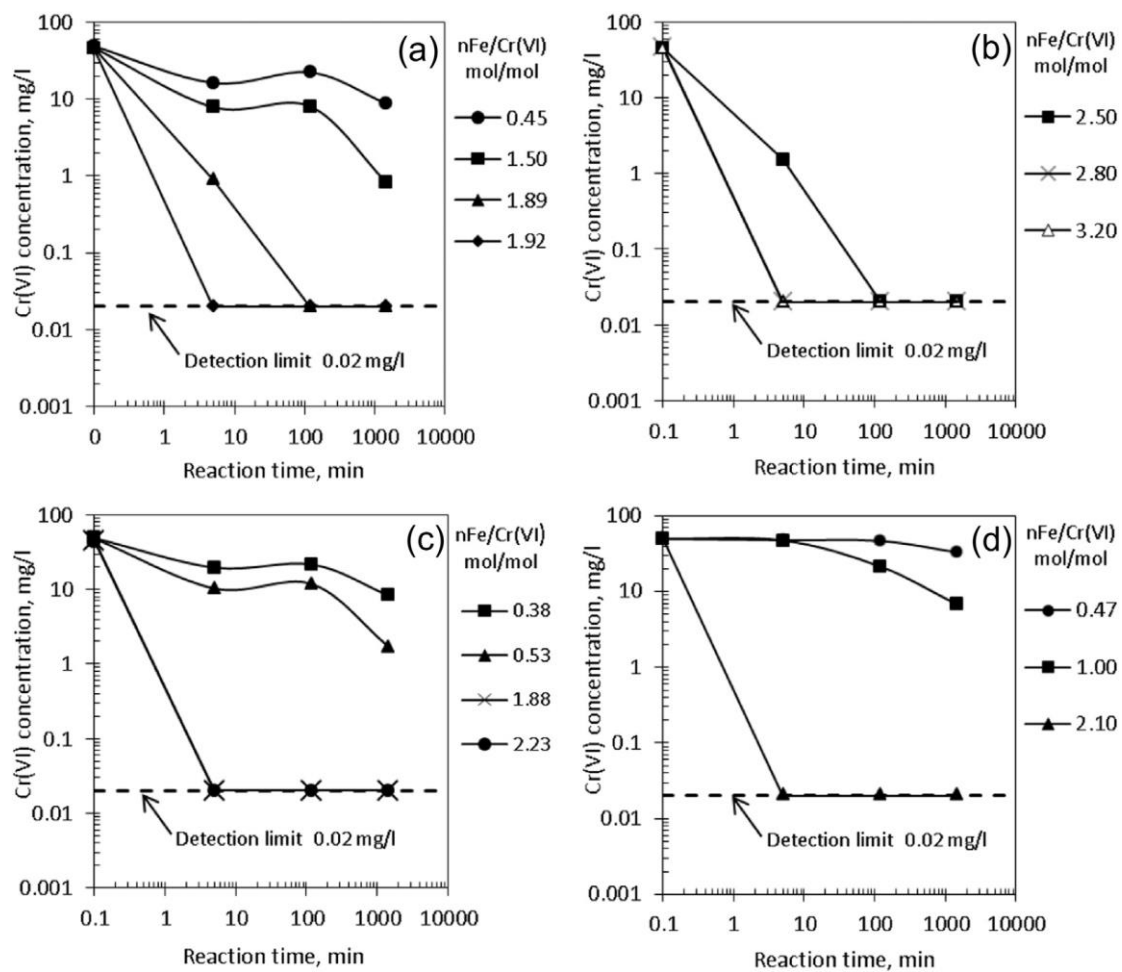
απαιτούμενη για την αναγωγή του Cr(VI)) (διάγραμμα (b)). Πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) σημειώθηκε για συγκέντρωση nZVI 0.15 g/L ενώ 67% της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου απομακρύνθηκε όταν η δόση του nZVI ήταν 0.06 g/L μετά από 60 λεπτά. Η αντίδραση της αναγωγής του Cr(VI) θεωρείται ότι πραγματοποιείται στην επιφάνεια των σωματιδίων του nZVI. Έτσι καθώς αυξήθηκε η συνολική συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του σιδήρου, αυξήθηκαν και οι ενεργές θέσεις αντίδρασης της αναγωγής με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη απομάκρυνση του Cr(VI). Στο διάγραμμα (c) φαίνεται η απομάκρυνση του Cr(VI) ως συνάρτηση του χρόνου για τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου (8, 10, 15 και 20 mg/L). Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των χρωμικών ιόντων σημειώθηκε μείωση της αποδοτικότητας της απομάκρυνσης του χρωμίου. Χαρακτηριστικά η απομάκρυνση ήταν 41% για αρχική συγκέντρωση 20 mg/L ενώ 98% για 8 mg/L. Διαπιστώθηκε ότι ο βέλτιστος λόγος συγκεντρώσεων ανάμεσα σε nZVI και Cr(VI) ήταν 10. Σημειώθηκε βέβαια ότι η απόλυτη ποσότητα χρωμίου που απομακρύνθηκε αυξήθηκε καθώς αυξήθηκε η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα. Όπως παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα του διαγράμματος (d) η αποδοτικότητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) αυξήθηκε με τη μείωση του pH από 10.5 σε 4.5. Οι τελικές τιμές του pH μετά τα 60 λεπτά ήταν ελαφρώς αυξημένες από τις αρχικές λόγω των αντιδράσεων. Η αντίδραση της αναγωγής ήταν ταχύτερη σε όξινες συνθήκες και σχετικά πιο αργή σε αλκαλικές. Σε χαμηλές τιμές pH τα νανοσωματίδια του σιδήρου φάνηκε να παρουσιάζουν αυξημένη δραστηριότητα. Αντίθετα σε αλκαλικές τιμές pH η αποδοτικότητα ήταν μειωμένη, αφού σχηματίστηκαν υδροξείδια σιδήρου και χρωμίου και μείωσαν την επιφάνεια του σιδήρου, όπου πραγματοποιείται η αναγωγή (Powell et al., 1995, Lee et al., 2003). Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε αύξηση της απομάκρυνσης του χρωμίου όσο αυξανόταν η θερμοκρασία από τους 10 στους 35°C (διάγραμμα (e)). Στα ίδια ακριβώς συμπεράσματα κατέληξε και η μελέτη του Gheju (2011), στην οποία επιχειρήθηκε να ερευνηθεί η ανάπτυξη των μεθόδων απορρύπανσης υδατικών συστημάτων με χρήση nZVI και η επίδραση κάποιων παραγόντων στην αναγωγική του ικανότητα ως προς το Cr(VI).



Εικόνα 2.21. Απομάκρυνση του Cr(VI) ως ποσοστό της αρχικής του συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου και η επίδραση α) της συγκέντρωσης του CMC, b) της δόσης του nZVI, c) της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI), d) του pH και e) της θερμοκρασίας (Wang et al., 2010).

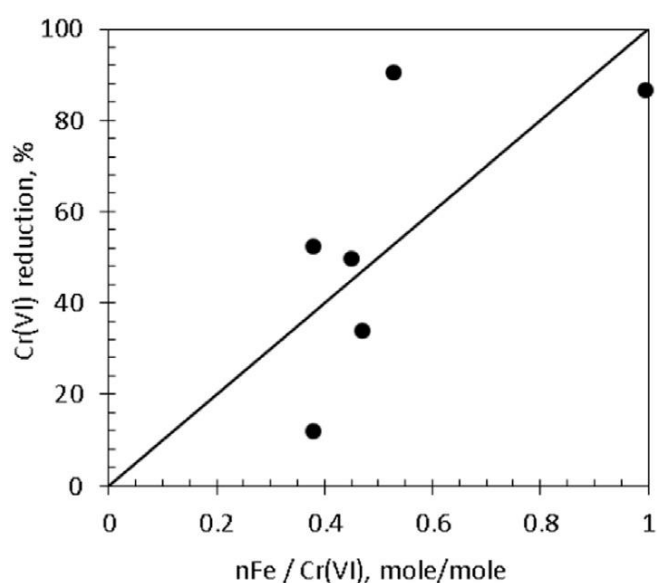
Τέλος, σε μελέτη των Mystrioti et al. (2015) διερευνήθηκε η απομάκρυνση του Cr(VI) με χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου από φυτικά εκχυλίσματα και χυμούς. Εξετάστηκε η αναγωγή του χρωμίου από νανοσωματίδια σιδήρου σε διαφορετικές στοιχειομετρικές αναλογίες ως προς τη συγκέντρωση του χρωμίου (λόγοι συγκεντρώσεων από 0.38 έως 3.20). Τα νανοσωματίδια προήλθαν από εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού (διάγραμμα (a)), χυμό ροδιού (διάγραμμα (b)), κόκκινο κρασί (διάγραμμα (c)) και αραιωμένο κόκκινο κρασί (διάγραμμα (d)). Οι λόγοι των συγκεντρώσεων προέκυψαν θεωρώντας ότι τα παραγόμενα νανοσωματίδια είχαν μηδενικό σθένος. Σημειώθηκε και σε αυτήν τη μελέτη ότι ο σίδηρος

ήταν πολύ πιθανό να καταναλώθηκε από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας αλλά και τις όξινες συνθήκες των διαλυμάτων (Chrysochoou et al., 2012). Τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν στα διαγράμματα της Εικόνας 2.22. Όπως παρατηρήθηκε η διεργασία της αναγωγής του Cr(VI) ήταν γρήγορη και απότομη όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων νανοσιδήρου και Cr(VI) ήταν μεγαλύτερος από 1.5 και η τελική συγκέντρωση ήταν χαμηλότερη του κατώτατου ορίου ανίχνευσης. Υπολογίστηκε ότι για λόγο συγκεντρώσεων ίσο με 1.89 η απόδοση της αναγωγής του Cr(VI) ήταν περίπου 500 mg ανά g νανοσιδήρου, τιμή αρκετά μεγαλύτερη από αυτές που αναφέρονται στη μελέτη του Gheju (2011). Όπως φάνηκε από το διάγραμμα (a) όταν χρησιμοποιήθηκε εκχύλισμα πράσινου τσαγιού σημειώθηκε πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) για περίσσεια 1.92 σε μόλις 5 λεπτά. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε χυμός ροδιού (διάγραμμα (b)) παρατηρήθηκε πλήρης αναγωγή του Cr(VI) για όλες τις τιμές περίσσειας. Για τιμές περίσσειας ίσες με 2.8 και 3.2 η αναγωγή ολοκληρώθηκε εντός 5 λεπτών ενώ για περίσσεια 2.5 σε λιγότερο από 2 ώρες. Όταν χρησιμοποιήθηκε κόκκινο κρασί για την παραγωγή νανοσωματιδίων σιδήρου (διαγράμματα (c) και (d)) και ο λόγος των συγκεντρώσεων ήταν μεγαλύτερος από 1.88 η αναγωγή ήταν γρήγορη και ολοκληρώθηκε σε διάστημα 5 λεπτών. Για μικρότερες τιμές περίσσειας η απόδοση της αναγωγής ήταν εμφανώς μικρότερη.



Εικόνα 2.22. Υπολειπόμενη συγκέντρωση Cr(VI) ως συνάρτηση του χρόνου με χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου από a) πράσινο τσάι, b) χυμό ροδιού, c) κόκκινο κρασί και d) αραιωμένο κόκκινο κρασί (Mystrioti et al., 2015).

Όπως φάνηκε από τα διαγράμματα της Εικόνας 2.22 όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων ήταν μικρότερος από 1, δηλαδή όταν η συγκέντρωση του nZVI ήταν μικρότερη από αυτή που απαιτείται στοιχειομετρικά, η αναγωγή δεν ήταν πλήρης. Στο διάγραμμα της Εικόνας 2.23 αποτυπώθηκαν τα αποτελέσματα όταν ο νανοσίδηρος ήταν σε μικρότερη συγκέντρωση από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη. Η ευθεία γραμμή αποτυπώνει το θεωρητικό ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI). Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι μπορούν να εμφανιστούν μεγαλύτεροι βαθμοί αναγωγής από αυτούς που αναμένονταν βάσει στοιχειομετρίας. Αυτό αποδόθηκε σε φαινόμενα προσρόφησης των χρωμικών ιόντων στην επιφάνεια του νανοσιδήρου ή στην κατανάλωση από άλλες ενώσεις που συνυπάρχουν στο εναιώρημα, όπως οι υπολειπόμενες πολυφαινόλες.



Εικόνα 2.23. Βαθμός της αναγωγής του Cr(VI) ως συνάρτηση του λόγου συγκεντρώσεων nZVI/Cr(VI) για υποστοιχειομετρικές αναλογίες (Mystrioti et al., 2015).

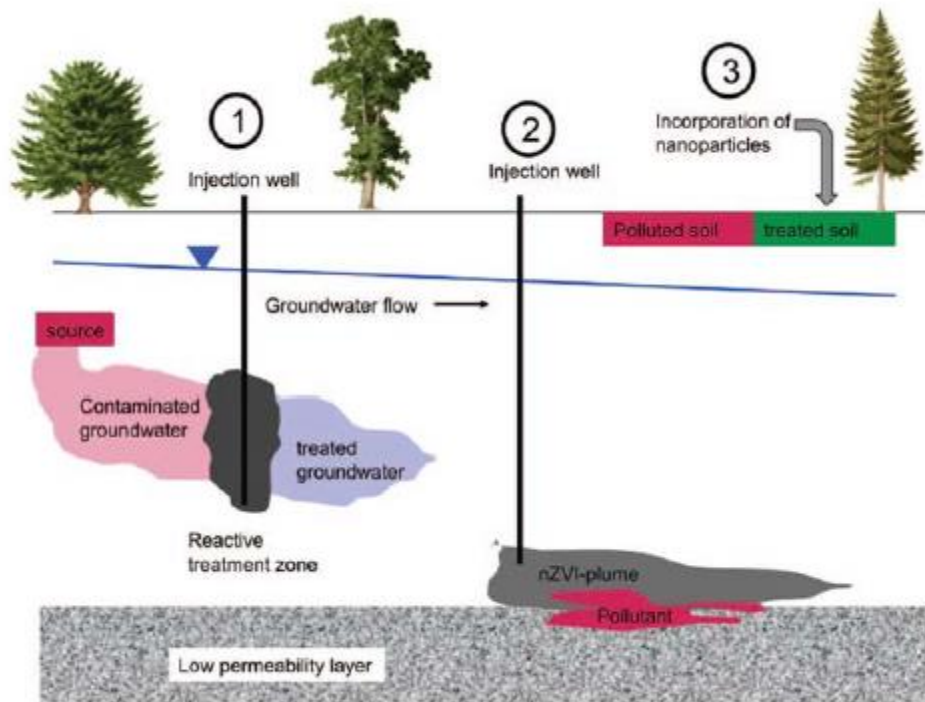
2.3.3. Μέθοδοι αποκατάστασης

Η διεργασία της αναγωγής των ρύπων του υπόγειου νερού από οποιοδήποτε αναγωγικό μέσο προϋποθέτει την έγχυση του αναγωγικού μέσου είτε σε υγρή είτε σε στερεή μορφή και την επαφή του με τους ρύπους του υπόγειου νερού. Γενικότερα οι μέθοδοι αποκατάστασης του εδάφους και του υπόγειου νερού διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- τις in situ και
- τις ex situ μεθόδους.

Η in situ αποκατάσταση περιλαμβάνει τις μεθόδους, που απομακρύνουν τους ρύπους του εδάφους και του υπόγειου νερού απευθείας στον υπόγειο υδροφόρο. Η πιο συχνή τεχνολογία in situ αποκατάστασης είναι η εγκατάσταση διαπερατών ενεργών φραγμών (Permeable Reactive Barriers, PRBs). Τα PRBs αποτελούν ζώνες επεξεργασίας που περιέχουν το υλικό απορρύπανσης (αναγωγικό μέσο) και εγκαθίστανται κάθετα στη ροή του ρυπασμένου υπόγειου νερού. Το κυριότερο μειονέκτημα των PRBs είναι η αδυναμία τους να επεξεργαστούν τα πυκνά υγρά μη υδατικής φάσης (DNAPLs) και το υπόγειο νερό που δε ρέει εντός των ενεργών ζωνών (Rajan, 2011).

Έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί πολλά διαφορετικά είδη νανοσωματιδίων (νανοσωματίδια ζεόλιθου, οξείδια μετάλλων, διοξείδιο του τιτανίου κ.α.) για την απορρύπανση του εδάφους και του υπόγειου νερού των υδροφορέων. Το μοναδικό όμως υλικό νανοσωματιδίων το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για in situ αποκατάσταση είναι το nZVI (Dermatas and Panagiotakis, 2012). Τα νανοσωματίδια του nZVI μπορούν να εισαχθούν στον υπόγειο υδροφόρο είτε με σύστημα PRBs είτε δημιουργώντας ένα πλούμιο αντίδρασης (Εικόνα 2.24).



Εικόνα 2.24. In situ αποκατάσταση εδάφους και υπόγειου νερού 1) με εισαγωγή του nZVI σε σύστημα PRB, 2) με εισαγωγή του nZVI με σχηματισμό πλουμίου αντίδρασης και 3) με εισαγωγή των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του εδάφους (Mueller and Nowack, 2010).

Η ex situ αποκατάσταση έχει συνδεθεί με τη μέθοδο της άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat), η οποία συμπεριλαμβάνει την εξαγωγή του υπόγειου νερού από τον υδροφόρο και τη μετέπειτα επεξεργασία του με συμβατικές μεθόδους. Για την περίπτωση της μεθόδου της αναγωγής των ρύπων, το υπόγειο νερό αντλείται από τον υδροφόρο στην επιφάνεια του εδάφους, όπου πραγματοποιείται η έγχυση του αναγωγικού μέσου και συντελείται η διεργασία της αναγωγής με τον κατάλληλο χρόνο επαφής.

3. Πειραματική διαδικασία

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της αναγωγικής ικανότητας δύο αναγωγικών μέσων, του πολυθειούχου ασβεστίου (CPS) και του νανοσιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI) για την απομάκρυνση του Cr(VI) του υπόγειου νερού. Πραγματοποιήθηκαν για αυτόν το λόγο σειρές batch πειραμάτων και πειράματα στήλης. Το εδαφικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις πειραματικές σειρές ήταν το ίδιο, το οποίο ήταν ξηρό και είχε κοσκινιστεί με μέγεθος κόκκων τα 2 mm.

3.1. Σύνθεση αναγωγικών μέσων

Το CPS παρασκευάστηκε στο εργαστήριο αναμειγνύοντας 100 g Ca(OH)₂ σε 300 ml απιονισμένου νερού υπό ανάδευση και ταυτόχρονη θέρμανση μέχρις ότου δημιουργήθηκε ομοιογενές διάλυμα. Έπειτα 200 g θειάφι και 700 ml απιονισμένου νερού προστέθηκαν στο διάλυμα του Ca(OH)₂. Το εναιώρημα έβρασε για 45 λεπτά και δημιουργήθηκε ένα διάλυμα χρώματος καφετί. Το τελικό εναιώρημα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια έγινε διαχωρισμός με διήθηση του υπερκείμενου υγρού. Το θείο που περιείχε το τελικό διάλυμα μετρήθηκε σύμφωνα με τη methylene blue method (8131 method of HACH) και βρέθηκε ίσο με 10.8 g/L.

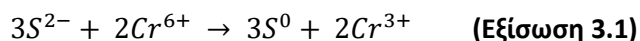
Το διάλυμα του nZVI, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, παρασκευάστηκε στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας μία ελαφρώς τροποποιημένη μέθοδο από αυτήν των Mystrioti et al. (2016) με εκχύλισμα από πράσινο τσάι. Διάλυμα χλωριούχου σιδήρου (0.1 M, pH=1.8) παρασκευάστηκε διαλύοντας 27 g στερεού ένυδρου χλωριούχου σιδήρου (FeCl₃·6H₂O) σε 1 L απιονισμένου νερού. Το εκχύλισμα από το πράσινο τσάι χρησιμοποιήθηκε ως πηγή πολυφαινολών και διότι έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να οδηγήσει στην αναγωγή περίπου του 30% του διαθέσιμου τρισθενούς σιδήρου σε σίδηρο μηδενικού σθένους. Το διάλυμα του σιδήρου αναμειχθηκε με το εκχύλισμα των πολυφαινολών σε λόγο όγκων 2:1. Με αυτόν το λόγο το εναιώρημα που δημιουργήθηκε περιείχε 66 mM ολικού σιδήρου. Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ανάδευση στις 300 στροφές ανά λεπτό. Το τελικό διάλυμα nZVI υπολογίστηκε ότι περιέχει περίπου 1.2 g/L σιδήρου μηδενικού σθένους.

3.2. Batch πειράματα

Για τη μελέτη της αναγωγής του Cr(VI) με χρήση CPS και nZVI πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα. Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν μπουκάλια πολυαιθυλενίου των 20 ml και ο λόγος υγρού προς στερεό ήταν σταθερός και ίσος με 4 L/kg, καθώς στα δείγματα προστέθηκαν 5 g εδάφους σε συνολικό όγκο διαλύματος 20 ml. Επιχειρήθηκε τα μπουκάλια να είναι γεμάτα ώστε να αποφευχθεί επαφή του διαλύματος με τον αέρα. Βάσει των συγκεντρώσεων του Cr(VI) στο υπόγειο νερό αλλά και της στοιχειομετρίας, προσδιορίστηκε η στοιχειομετρική απαίτηση σε θείο και σε σίδηρο για την πλήρη αναγωγή του χρωμίου.

3.2.1 Πολυθειούχο ασβέστιο (CPS)

Η συγκέντρωση του Cr(VI) στο υπόγειο νερό προσδιορίστηκε ίση με 1.3 mg/L. Λόγω της προσθήκης του διαλύματος του CPS στο υπόγειο νερό υπήρξε αραίωση και η τελική συγκέντρωση του Cr(VI) στα δείγματα ήταν 1 mg/L (0,019 mmol Cr(VI)). Με γνωστή την αντίδραση οξειδοαναγωγής, η οποία φαίνεται παρακάτω (Εξίσωση 3.1), υπολογίστηκε η στοιχειομετρική απαίτηση σε θείο για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) του υπόγειου νερού.



Από την αντίδραση οξειδοαναγωγής προκύπτει ότι η στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ θείου και χρωμίου είναι 3:2. Για την αναγωγή λοιπόν 1 mol Cr⁶⁺ απαιτείται 1.5 mol S²⁻. Επομένως η στοιχειομετρική απαίτηση σε θείο είναι 0,029 mmol, που ισοδυναμεί με συγκέντρωση 0,92 mg/L S²⁻. Εκτελέστηκαν έτσι πειράματα για τέσσερις διαφορετικές τιμές περίσσειας θείου, και συγκεκριμένα για τιμές 2, 2.6, 4.6 και 6.5 ως προς τη στοιχειομετρική απαίτηση που προέκυψε.

Για κάθε διαφορετική περίσσεια πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων:

1. Την πρώτη σειρά πειραμάτων αποτέλεσαν τα δείγματα, που περιείχαν μόνο υπόγειο νερό και CPS. Αυτή η σειρά αποτέλεσε μία σειρά ελέγχου, όπου μελετήθηκε η πιθανή κατανάλωση του CPS από διάφορους ρύπους του υπόγειου νερού χωρίς την ύπαρξη του εδάφους.
2. Η δεύτερη σειρά αποτέλεσε και αυτή σειρά ελέγχου και τα δείγματα περιείχαν έδαφος και διάλυμα CPS, χωρίς να προστεθεί υπόγειο νερό αλλά απιονισμένο. Έτσι διερευνήθηκε η πιθανή κατανάλωση του CPS από ενώσεις του εδάφους.
3. Στην τρίτη σειρά πειραμάτων για όλες τις τιμές της περίσσειας στα δείγματα προστέθηκε υπόγειο νερό, έδαφος και διάλυμα CPS. Σε αυτήν την περίπτωση ήταν επιθυμητό να προσομοιαστεί το προς μελέτη ρυπασμένο υπόγειο νερό και να διερευνηθεί η αναγωγική δράση του CPS ως προς το Cr(VI) αλλά και η επίδραση του εδάφους σε αυτήν.

Για όλες τις τιμές της περίσσειας του CPS και για όλες τις σειρές πειραμάτων σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του pH, του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (redox) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής στην κατανάλωσή του CPS για την αναγωγή του Cr(VI) αλλά και από τις άλλες ενώσεις του υπόγειου νερού και του εδάφους. Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν μετρήσεις έπειτα από διάστημα 1, 2, 5, 10 και 20 ημερών.

Για την πρώτη και την τρίτη σειρά πειραμάτων, όπως περιγράφονται παραπάνω, διερευνήθηκε ο απαιτούμενος χρόνος για την ολοκλήρωση της αντίδρασης της οξειδοαναγωγής ανάμεσα σε CPS και Cr(VI). Έτσι εκτελέστηκαν batch πειράματα στα οποία ο διαθέσιμος χρόνος για αντίδραση ήταν της τάξης των μερικών ωρών. Για κάθε περίπτωση

χρησιμοποιήθηκε η ελάχιστη τιμή της περιόσεως του CPS (4.6 και 6.5 φορές μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη) για την οποία η συγκέντρωση του Cr(VI) έγινε μικρότερη του ορίου της νομοθεσίας.

Πρόσθετες σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν με στόχο τη διερεύνηση της κατανάλωσης του CPS από άλλες ενώσεις εκτός του χρωμίου αλλά και την επίδραση του CPS σε άλλα βαρέα μέταλλα του εδάφους και του υπόγειου νερού:

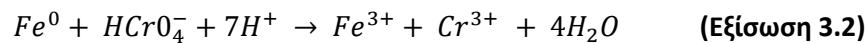
- i. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων στόχος ήταν η διερεύνηση της επίδρασης του οξυγόνου στη σταθερότητα (πιθανή κατανάλωση λόγω οξείδωσης των θειούχων) του CPS. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα διαλύματος CPS (20 mg/L) σε διαφορετικές συνθήκες παρουσίας οξυγόνου και συγκεκριμένα για πλήρως αερόβιες, μερικώς αερόβιες και πλήρως αναερόβιες συνθήκες. Πλήρως αερόβιες συνθήκες επιτεύχθηκαν αφήνοντας τα διαλύματα εκτεθειμένα στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Οι πλήρως αναερόβιες συνθήκες επιτεύχθηκαν σε κλειστά μπουκάλια τα οποία είχαν πληρωθεί στο 100% του όγκου τους. Όταν τα μπουκάλια ήταν κλειστά, χωρίς όμως να είναι πλήρως γεμάτα, θεωρήθηκε ότι το διάλυμα βρίσκεται σε μερικώς αερόβιες συνθήκες, αφού το οξυγόνο ήταν περιορισμένο.
- ii. Σε επόμενη σειρά πειραμάτων διερευνήθηκε η πιθανή κατανάλωση του CPS από τα νιτρικά και τα νιτρώδη ιόντα του υπόγειου νερού. Σε υδατικά διαλύματα CPS προστέθηκαν διαλύματα νιτρικών ή νιτρωδών για την πρώτη και τη δεύτερη περίπτωση, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των νιτρικών η αρχική τους συγκέντρωση ήταν ίση με την συγκέντρωση που μετρήθηκε στο υπόγειο νερό (≈ 44 mg/L) και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικούς χρόνους επαφής και συγκεκριμένα μετά από διάστημα 1, 2, 3, 5, 10 και 15 ημερών. Από την άλλη στην περίπτωση των νιτρωδών η αρχική τους συγκέντρωση ήταν περίπου 9 mg/L, και λόγω της μεγάλης αστάθειάς τους, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μικρότερο χρονικό διάστημα και πιο συγκεκριμένα σε διάστημα δύο ωρών. Η συγκέντρωση του CPS που χρησιμοποιήθηκε και στις δύο περιπτώσεις ήταν 6 mg/L (συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε τιμή περιόσεως 6.5 για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) του υπόγειου νερού).
- iii. Ένας ακόμη ρύπος που παρατηρήθηκε σε πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις στο υπόγειο νερό της περιοχής ήταν το νικέλιο. Για το λόγο αυτό θεωρήθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η ικανότητα του CPS να απομακρύνει το νικέλιο (συγκέντρωσης 1300 $\mu\text{g/L}$) από την υγρή φάση. Διερευνήθηκαν τρεις περιπτώσεις όπου προσδιορίστηκε η ικανότητα του CPS να απομακρύνει το νικέλιο από διαλύματα τα οποία περιείχαν α) απιονισμένο νερό + διάλυμα νικελίου, β) απιονισμένο νερό + διάλυμα νικελίου + έδαφος και γ) υπόγειο νερό ρυπασμένο με Cr(VI) + διάλυμα νικελίου + έδαφος.
- iv. Στη συνέχεια διερευνήθηκε πιθανή αύξηση της κινητικότητας μετάλλων του εδάφους (εκχύλιση) λόγω της παρουσίας του CPS. Η επίδραση του CPS στην εκχύλιση των μετάλλων διερευνήθηκε στην περίπτωση όπου εφαρμόστηκε περίσσεια 6.5 φορές

την απαιτούμενη συγκέντρωση για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) και για χρονικό διάστημα επαφής ίσο με 5 και 20 ημέρες.

- v. Τέλος το εδαφικό υλικό, που χρησιμοποιήθηκε στη σειρά των batch πειραμάτων με CPS σε περίσσεια ίση με 6.5 για διάστημα πειράματος ίσο με 20 ημέρες, υποβλήθηκε σε τεστ έκπλυσης κατά EN12457.02.

3.2.2 Νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI)

Όπως και στην περίπτωση του CPS διερευνήθηκε η ικανότητα του nZVI στην απομάκρυνση του Cr(VI) με συγκέντρωση όπως αυτή μετρήθηκε στο υπόγειο νερό (≈ 1 mg/L). Βάσει της Εξίσωσης 3.2 της οξειδοαναγωγής ανάμεσα στα χρωμικά ιόντα και το σίδηρο, υπολογίστηκε η στοιχειομετρικά απαιτούμενη συγκέντρωση σιδήρου για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI).



Από την αντίδραση οξειδοαναγωγής προκύπτει ότι η στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ σιδήρου και χρωμίου είναι 1:1. Για την αναγωγή λοιπόν 1 mol Cr(VI) απαιτείται 1 mol Fe^0 . Επομένως η στοιχειομετρική απαίτηση σε σίδηρο είναι 0,019 mmol, που ισοδυναμεί με συγκέντρωση 1.08 mg/L Fe^0 . Εκτελέστηκαν έτσι πειράματα για διαφορετικές τιμές περίσσειας σιδήρου.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων όπως περιγράφονται παρακάτω:

1. Στην πρώτη σειρά σκοπός ήταν να διερευνηθεί η αναγωγική ικανότητα του nZVI σε διάστημα μιας ημέρας στην υγρή φάση. Τα δείγματα περιείχαν μόνο υπόγειο νερό και διάλυμα nZVI με συγκέντρωση σιδήρου σε περίσσεια 2, 3, 4, 5 και 6.5 ως προς τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη για την πλήρη αναγωγή του χρωμίου του υπόγειου νερού.
2. Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του pH στην αναγωγή του Cr(VI) από το nZVI στην υγρή φάση. Για εκείνη την τιμή περίσσειας, όπως χρησιμοποιήθηκαν στην πρώτη σειρά, στην οποία επιτυγχάνεται μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) κάτω του ορίου της νομοθεσίας (50 $\mu\text{g/L}$), πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω πειράματα για δύο διαφορετικές τιμές του pH, και συγκεκριμένα για τιμές 7.5 και 8.5. Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν ως αντιπροσωπευτικές του νερού στους υπόγειους υδροφορείς.
3. Η τρίτη σειρά πειραμάτων στόχευε στην εύρεση εκείνης της τιμής περίσσειας του σιδήρου για την οποία η συγκέντρωση του Cr(VI) γίνεται μικρότερη του ορίου της νομοθεσίας μετά την πρώτη μέρα, παρουσία όμως και εδάφους στο διάλυμα. Η πιθανή κατανάλωση του nZVI από το έδαφος οδήγησε στην χρήση συγκεντρώσεων nZVI αρκετά μεγαλύτερων από αυτές της πρώτης σειράς πειραμάτων και συγκεκριμένα ίσες με 2, 6.5, 15, 20 και 25 φορές τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη για την πλήρη αναγωγή του χρωμίου του υπόγειου νερού.

3.3. Πειράματα στήλης

Εκτός από τα batch πειράματα πραγματοποιήθηκαν και πειράματα στήλης με σκοπό να μελετηθεί η αναγωγική δράση του πολυθειούχου ασβεστίου (CPS) και σε συνθήκες ροής. Στα πειράματα στήλης χρησιμοποιήθηκε το ίδιο εδαφικό υλικό (μέγεθος κόκκων <2 mm) και το ίδιο διάλυμα CPS με τα batch πειράματα. Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν στήλες πολυαιθυλενίου εσωτερικής διαμέτρου 2.63 cm και μήκους περίπου 10 cm, στις οποίες τοποθετήθηκε το εδαφικό δείγμα συνολικής μάζας 70 g που αντιστοιχούσε σε όγκο 50 ml. Το έδαφος τοποθετήθηκε χειροκίνητα και επιχειρήθηκε ομοιόμορφη κατανομή με απαλές δονήσεις σε διάφορα στάδια. Τα χαρακτηριστικά των στηλών και του εδάφους των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Ιδιότητες στηλών.

| Ιδιότητες | |
|---|-------|
| Μάζα εδάφους, M (g) | 70 |
| Διάμετρος στήλης, d (cm) | 2.63 |
| Ύψος στήλης, L (cm) | 8.5 |
| Όγκος εδάφους, BV (cm ³) | 50 |
| Πυκνότητα εδαφικών πόρων, ρ_p (g/cm ³) | 2.55 |
| Ξηρή πυκνότητα εδαφικής στήλης, $\rho_b^{(a)}$ (g/cm ³) | 1.4 |
| Πορώδες, $\theta^{(b)}$ | 0.451 |
| Όγκος κενών, V_{pv} (cm ³) | 20 |
| Παροχή, Q (ml/min) | 1.1 |

(a) Η ξηρή πυκνότητα της εδαφικής στήλης υπολογίστηκε βάσει της εξίσωσης $\rho_b = M/BV$

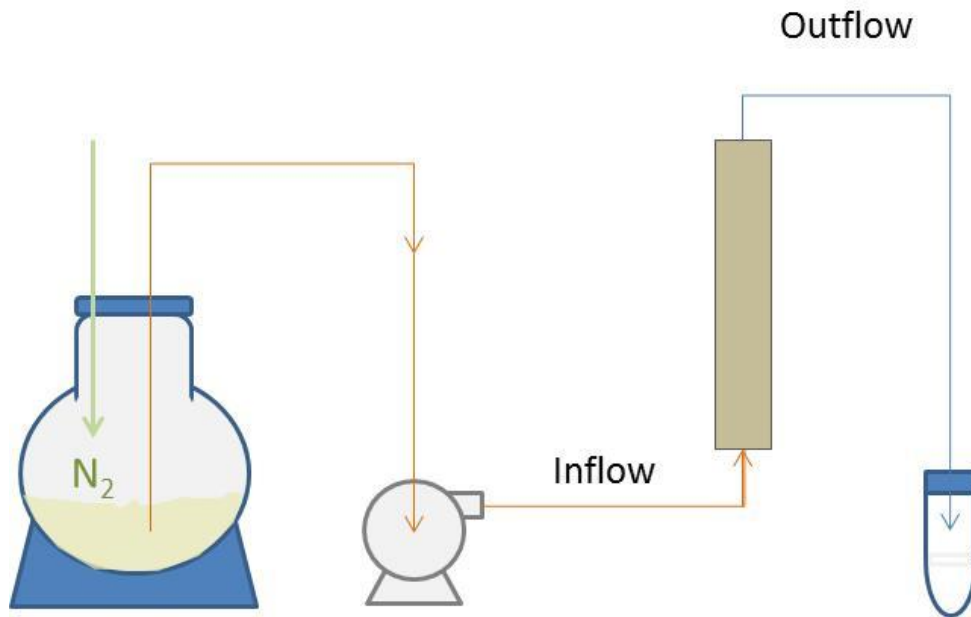
(b) Το πορώδες υπολογίστηκε βάσει της εξίσωσης $\theta = 1 - \rho_b/\rho_p$

Για τα πειράματα στήλης πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

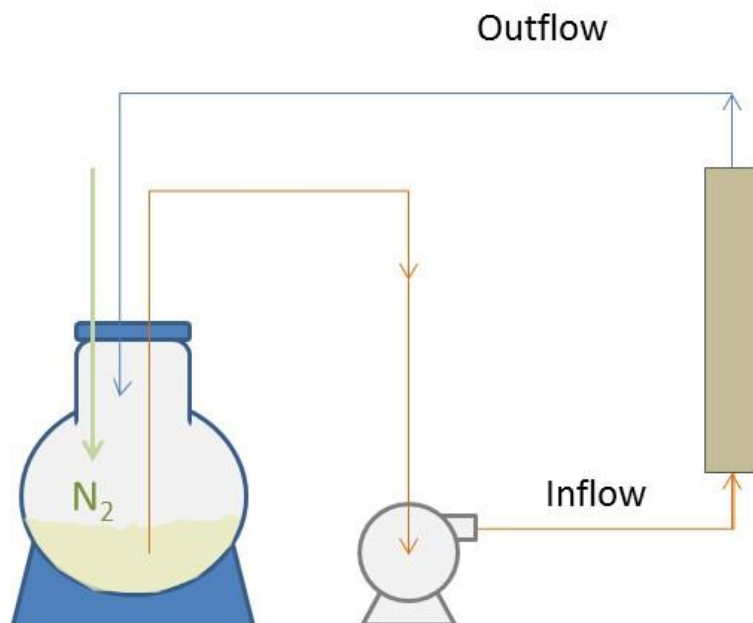
- **Βήμα 1.** Αρχικά στην στήλη εισήλθαν με ανοδική ροή 200 ml (≈ 10 PVs) απιονισμένου νερού με σκοπό να επιτευχθούν σταθερές συνθήκες ροής, αφού πρώτα είχε προσδιοριστεί ο όγκος των κενών (≈ 20 ml).
- **Βήμα 2.** Στη στήλη διοχετεύθηκε διάλυμα CPS σε ανοδική ροή με αρχική συγκέντρωση θειούχων 15 mg/L (Σχήμα 3.1). Στόχος ήταν ο κορεσμός του εδάφους, δηλαδή οι διάφορες ενώσεις του να καταναλώσουν το CPS μέχρι η συγκέντρωση στην έξοδο να γίνει ίση με τη συγκέντρωση του διαλύματος εισόδου. Ο συνολικός όγκος διαλύματος που απαιτήθηκε ήταν 375 ml (≈ 18.75 PVs).
- **Βήμα 3.** Αφού η στήλη ήταν κορεσμένη με το διάλυμα του CPS, εισήχθη ρυπασμένο υπόγειο νερό σε διάταξη ανακυκλοφορίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Η έξοδος επέστρεφε στο δοχείο τροφοδοσίας, απ' όπου πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές. Ο συνολικός όγκος του υπόγειου νερού ήταν 250 ml και υπολογίστηκε από τη συνολική μάζα των θειούχων, με τα οποία ήταν κορεσμένη η στήλη του εδάφους από το προηγούμενο βήμα. Η μάζα των θειούχων ήταν 0.3 mg (≈ 9.4 μ mol) και με βάση της αντίδραση οξειδοαναγωγής ανάμεσα σε

θειούχα και Cr(VI) (Εξίσωση 3.1) υπολογίστηκε ότι η συνολική μάζα του χρωμίου που μπορεί να αναχθεί ήταν 0.325 mg (\approx 6.25 μ mol). Αφού η συγκέντρωση του Cr(VI) στο υπόγειο νερό ήταν 1.3 mg/L, ο αντίστοιχος όγκος του υπόγειου νερού προέκυψε 250 ml (\approx 12.5 PVs).

Να σημειωθεί ότι σε όλα τα βήματα στο δοχείο εισόδου υπήρχε παροχή αέριου αζώτου (Σχήμα 3.1 και 3.2) με στόχο την απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου που θα οδηγούσε σε πιθανή οξείδωση των θειούχων. Τα διαλύματα εισήχθησαν με σταθερή παροχή ίση με 1.1 ml/min.



Σχήμα 3.1. Πειραματική διάταξη για την είσοδο του διαλύματος του CPS στην στήλη εδάφους.



Σχήμα 3.2. Πειραματική διάταξη για την ανακυκλοφορία του υπόγειου νερού στην στήλη εδάφους.

3.4. Δειγματοληψία και αναλυτικές μέθοδοι

Για όλες τις σειρές batch πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα εις διπλούν. Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν για τον προσδιορισμό παραμέτρων όπως το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (redox) και η ηλεκτρική αγωγιμότητα (electric conductivity). Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τη συσκευή Multi 3630 IDS. Οι τιμές του pH μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο WTW SenTix® 940 και οι τιμές του redox ηλεκτρόδιο WTW SenTix ORP-T 900. Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν με μετρητή αγωγιμότητας WTW Tetracon® 925.

Η συγκέντρωση του Cr(VI) μετρήθηκε με τη μέθοδο diphenyl-carbazide (USEPA 7196a) χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο UV-VIS (HACH DR2800).

Η συγκέντρωση των θειούχων αναλύθηκε με τη μέθοδο methylene blue (8131 method of HACH). Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και των νιτρωδών ιόντων μετρήθηκαν με τη μέθοδο cadmium reduction (8039 method of HACH) και με τη μέθοδο USEPA diazotization (8507 method of HACH), αντίστοιχα. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο USEPA SulfaVer 4 (8051 method of HACH). Σε όλες αυτές τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UV-VIS (HACH DR2800).

Σε επιλεγμένα δείγματα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τη μελέτη της επίδρασης του CPS σε άλλα μέταλλα του υπόγειου νερού και του εδαφικού υλικού. Η μέτρηση των μετάλλων στην υδατική φάση πραγματοποιήθηκε με ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) όπου συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου (Mn), του νικελίου (Ni), του κοβάλτιου (Co), του χρωμίου (Cr), του αρσενικού (As) και του σιδήρου (Fe).

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων στα εδαφικά δείγματα εφαρμόστηκε η μέθοδος X-Ray Fluorescence (XRF) χρησιμοποιώντας φασματομέτρο XEPOS. Επίσης, ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του άνθρακα και του θείου μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας τη συσκευή LECO CS-200. Το Cr(VI), του εδάφους προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της αλκαλικής χώνευσης (Method 3060a). Τέλος, οι τιμές του pH και του redox του εδάφους μετρήθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 4980-89. Για τις δοκιμές εκχύλισης των μετάλλων από το έδαφος εφαρμόστηκε η μέθοδος EN12457.02 (L/S = 10 L/kg). Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

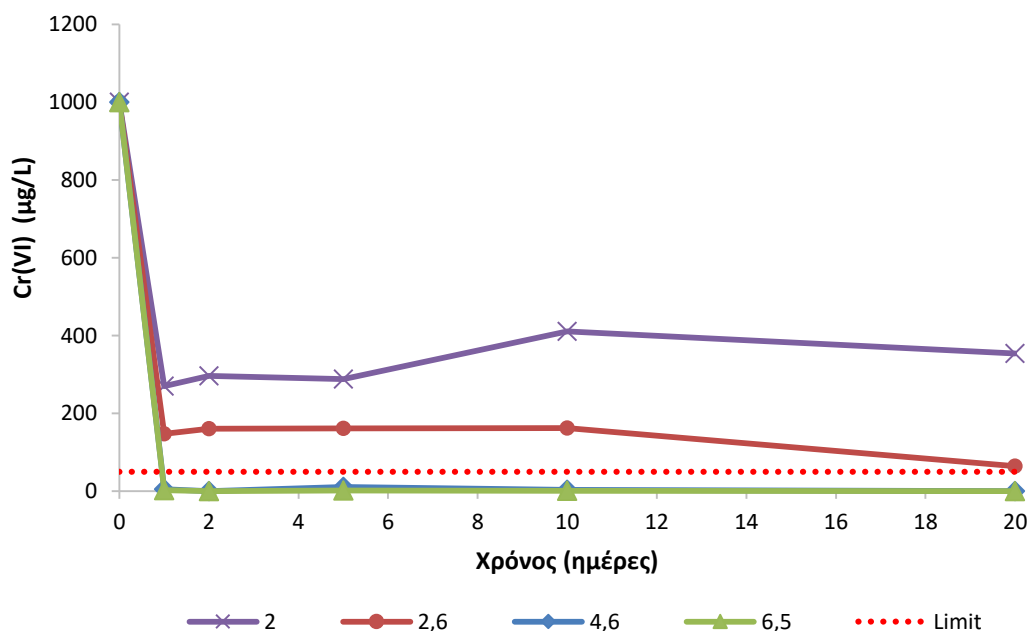
4. Αποτελέσματα

4.1. Batch πειράματα με χρήση CPS

Με σκοπό να διερευνηθεί η αναγωγική δράση του CPS ως προς το Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές batch πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η αναγωγή του Cr(VI) από το CPS στο υπόγειο νερό, η πιθανή κατανάλωσή του από τις ενώσεις του εδάφους κατά την προσθήκη του σε εδαφικό διάλυμα, και τέλος η κατανάλωση του CPS ταυτόχρονα από ενώσεις του εδάφους και του υπόγειου νερού. Για τις τρεις αυτές σειρές πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις CPS, που αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές περιόσεως, ίσες με 2, 2.6, 4.6 και 6.5, ως προς τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη συγκέντρωση θειούχων για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) του υπόγειου νερού.

4.1.1. Αναγωγή Cr(VI) από το CPS σε υπόγειο νερό

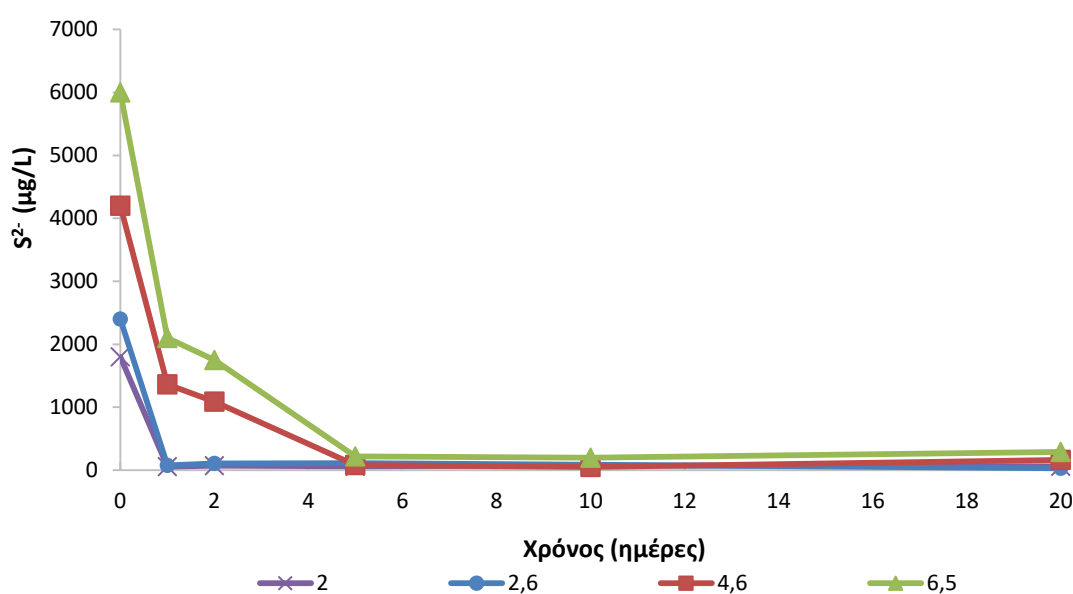
Η πρώτη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη υπόγειου νερού και χωρίς την παρουσία εδάφους, ώστε να διερευνηθεί η κατανάλωση του CPS από το Cr(VI) αλλά και τις υπόλοιπες ενώσεις του υπόγειου νερού. Σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις CPS, ώστε να επιτευχθούν διαφορετικές τιμές περιόσεως (2, 2.6, 4.6 και 6.5) ως προς τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη συγκέντρωση των θειούχων για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) στο υπόγειο νερό. Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται λοιπόν η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) ως προς το χρόνο για όλες τις τιμές περιόσεως, όπως και το σχετικό όριο της νομοθεσίας.



Διάγραμμα 4.1. Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) ($C_0 = 1 \text{ mg/L}$) για διαφορετικές τιμές περιόσεως CPS ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.1 μόνο για τιμές περίσσειας ίσες με 4.6 και 6.5 η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων γίνεται μικρότερη από το ισχύον όριο της νομοθεσίας των 50 $\mu\text{g/L}$. Για όλες τις τιμές περίσσειας του CPS η αναγωγή του Cr(VI) ολοκληρώνεται εντός των πρώτων 24 ωρών και η υπολειπόμενη συγκέντρωση είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης του CPS που χρησιμοποιήθηκε. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι το CPS καταναλώνεται ως αναγωγικό μέσο και για άλλες ενώσεις του υπόγειου νερού εκτός του χρωμίου. Σε διαφορετική περίπτωση η συγκέντρωση του Cr(VI) θα έπρεπε να μηδενίζεται λόγω της περίσσειας της συγκέντρωσης των θειούχων ενώσεων.

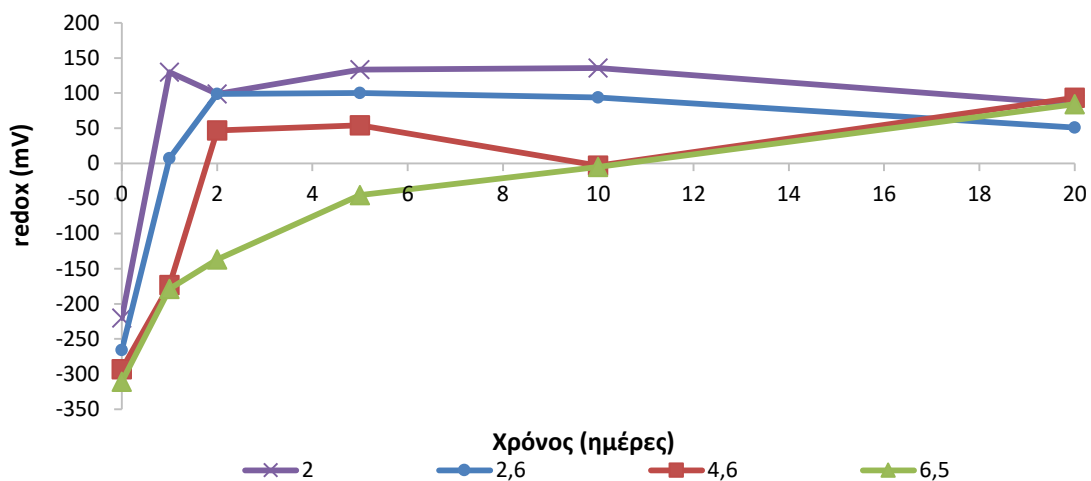
Στο Διάγραμμα 4.2 αποτυπώνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων ενώσεων ως προς το χρόνο κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας για τις διαφορετικές περιπτώσεις CPS που χρησιμοποιήθηκαν.



Διάγραμμα 4.2. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων διαφορετικών τιμών περίσσειας CPS ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό.

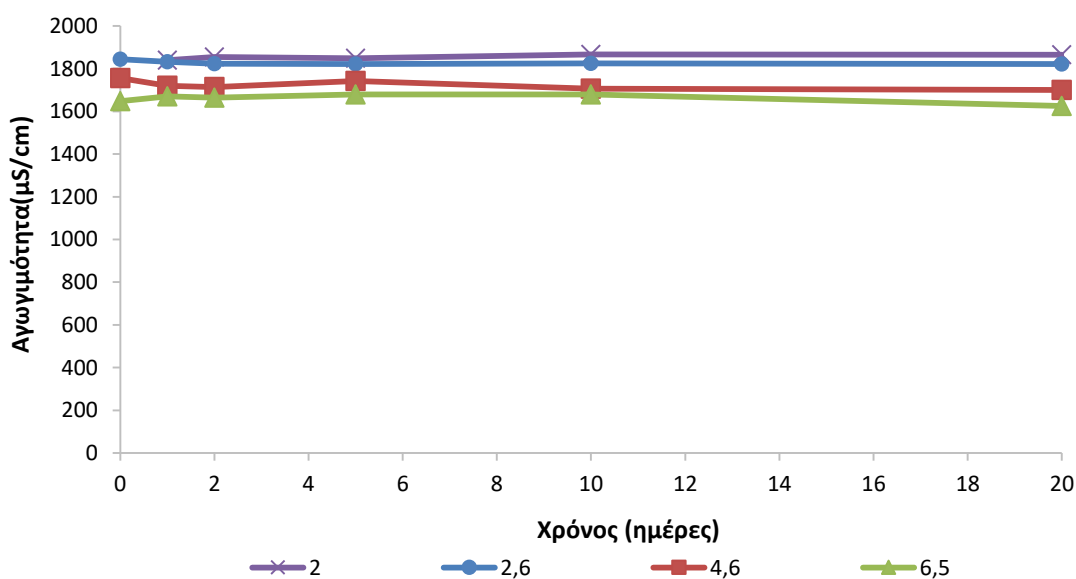
Όπως φαίνεται από το γράφημα για τιμές περίσσειας ίσες με 2 και 2.6 υπάρχει μηδενισμός της συγκέντρωσης των θειούχων μόλις την πρώτη μέρα. Στην περίπτωση των μεγαλύτερων τιμών περίσσειας (4.6 και 6.5) παρατηρείται απότομη μείωση της συγκέντρωσης κατά την πρώτη μέρα χωρίς ωστόσο να μηδενίζεται. Η συγκέντρωση των θειούχων στις δύο αυτές περιπτώσεις μηδενίζεται την πέμπτη ημέρα. Ενώ λοιπόν για τις μεγάλες τιμές της περίσσειας η συγκέντρωση του Cr(VI) μηδενίζεται από την πρώτη μέρα, η συγκέντρωση του CPS μειώνεται με αργότερο ρυθμό έως και την πέμπτη μέρα της πειραματικής διαδικασίας. Συμπεραίνεται άρα ότι υπάρχουν και άλλες ενώσεις στο υπόγειο νερό που καταναλώνουν το CPS για την αναγωγή τους, αν και φαίνεται πρώτα να συντελείται η αναγωγή του Cr(VI).

Για αυτήν τη σειρά πειραμάτων και για τις τέσσερις διαφορετικές τιμές περίσσειας του CPS παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μεταβολής του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και της αγωγιμότητας ως συνάρτηση του χρόνου (Διάγραμμα 4.3 και Διάγραμμα 4.4 αντίστοιχα).



Διάγραμμα 4.3. Μεταβολή της τιμής του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για διαφορετικές τιμές περιόσεως CPS ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό.

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 4.3 οι τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού συσχετίζονται με τη συγκέντρωση του CPS στο διάλυμα, με τις χαμηλότερες τιμές του redox να σημειώνονται στις υψηλότερες συγκεντρώσεις του CPS. Για όλες τις τιμές περιόσεως (εκτός από την 6.5) σημειώνεται μία απότομη αύξηση του redox τις δύο πρώτες μέρες φτάνοντας σε θετικές τιμές. Μετά τη δεύτερη μέρα οι τιμές του redox φαίνεται να παραμένουν σχεδόν σταθερές μέχρι και το τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Αντίθετα για περίσσεια 6.5 η τιμή του redox αυξάνεται σταδιακά μέχρι την εικοστή μέρα. Άξιο αναφοράς είναι ότι στις είκοσι μέρες η τελική τιμή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού είναι παρόμοια για όλες τις τιμές περιόσεως του CPS και περίπου ίση με 80 mV. Η σημαντική και απότομη αύξηση της τιμής του redox στην περίπτωση των χαμηλών τιμών της περιόσεως για τις πρώτες δύο μέρες είναι πολύ πιθανό να συνδέεται με τη σημαντική κατανάλωση του CPS κατά το διάστημα αυτό, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.2, η οποία δημιουργεί λιγότερο αναγωγικές συνθήκες στο διάλυμα.

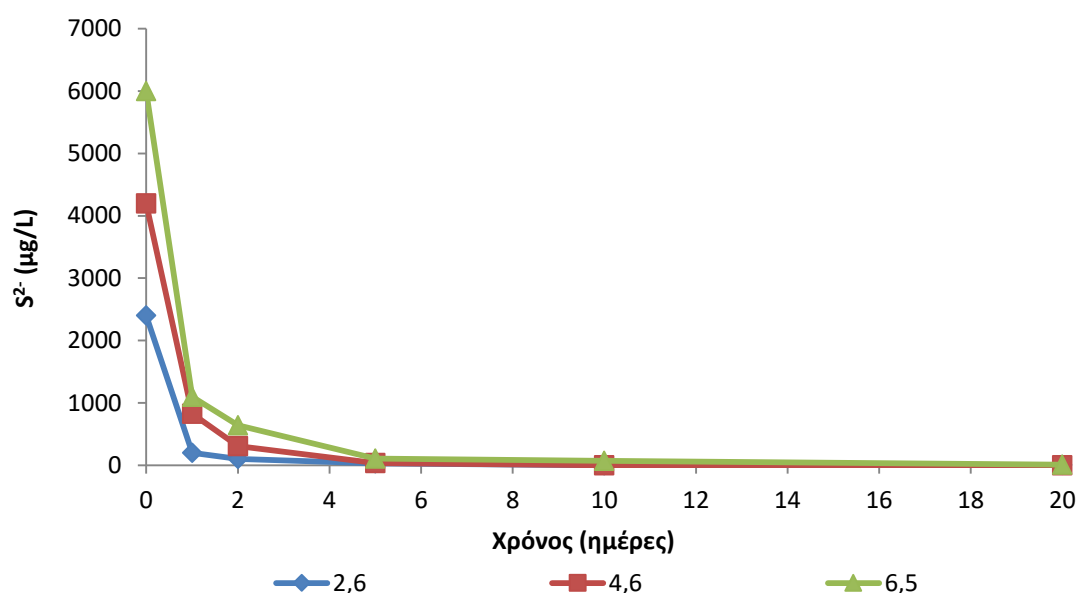


Διάγραμμα 4.4. Μεταβολή της τιμής αγωγιμότητας για διαφορετικές τιμές περιόσεως CPS ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό.

Οι τιμές της αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.4, παραμένουν σταθερές για όλο το χρονικό διάστημα της πειραματικής διαδικασίας. Ελαφρώς χαμηλότερες τιμές μετρήθηκαν στην περίπτωση των δύο υψηλότερων τιμών περιόσεως του CPS. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ίσως με τη μεγαλύτερη απομάκρυνση ιόντων για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CPS.

4.1.2. Κατανάλωση CPS από το έδαφος

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη διαλύματος CPS στα δείγματα του ρυπασμένου εδάφους, με σκοπό να διερευνηθεί η κατανάλωσή του από τις διάφορες ενώσεις του εδάφους. Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 4.5) αποτυπώνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του θειούχων με το χρόνο. Να σημειωθεί ότι σε αυτήν τη σειρά πειραμάτων δεν εκτελέστηκαν πειράματα για τιμή περιόσεως ίση με 2.

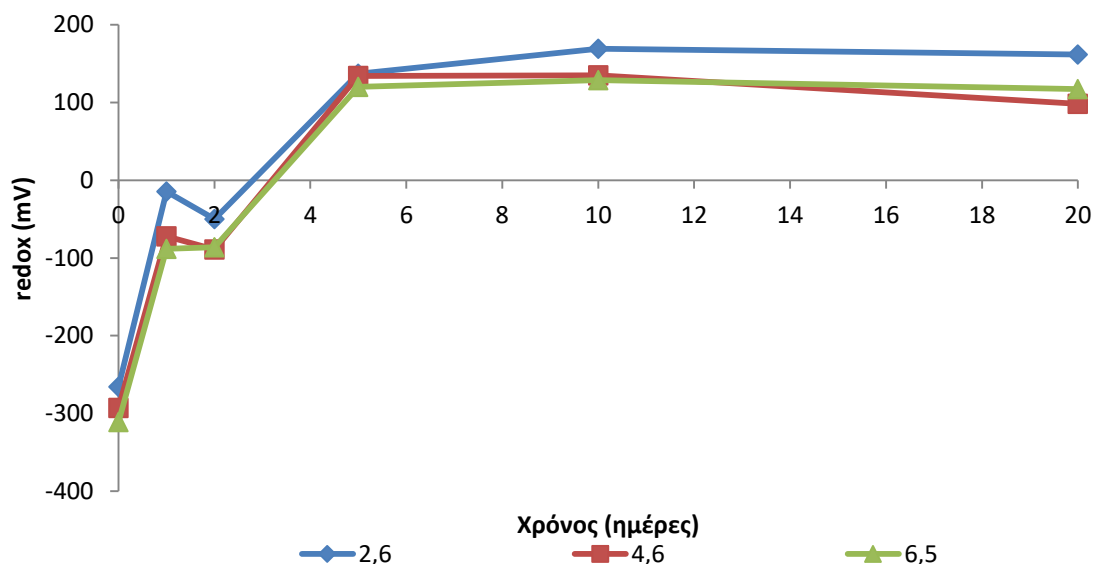


Διάγραμμα 4.5. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων διαφορετικών τιμών περιόσεως CPS ως προς το χρόνο σε εδαφικό διάλυμα.

Όπως παρατηρείται σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει μία ραγδαία μείωση της συγκέντρωσης των θειούχων κατά την πρώτη μέρα για όλες τις τιμές περιόσεως. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση σχεδόν μηδενίζεται τη δεύτερη μέρα για την περιόσεια 2.6 και κατά την πέμπτη μέρα της πειραματικής διαδικασίας για τις μεγαλύτερες τιμές περιόσεως. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι το CPS μπορεί να αποτελέσει αναγωγικό μέσο για διάφορες ενώσεις του εδάφους, και επομένως το έδαφος συμβάλει στην κατανάλωσή του. Η οξείδωση βέβαια των θειούχων ενώσεων δεν οδήγησε στη δημιουργία θειικών ιόντων στο διάλυμα. Πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι το pH του διαλύματος του CPS είναι αλκαλικό (pH=9.5) και η προσθήκη του σε εδαφικά δείγματα, τα οποία έχουν προσροφημένα θειικά ιόντα, θα είχε ως αποτέλεσμα την εκρόφησή τους. Για να εξεταστεί αυτό το ενδεχόμενο παρασκευάστηκε αλκαλικό διάλυμα με έδαφος και καυστικό νάτριο (0.01 M), στο οποίο μετά από 24 ώρες μετρήθηκαν τα θειικά ιόντα. Η συγκέντρωση των θειικών ήταν πολύ χαμηλή, δηλαδή κάτω από το κατώτατο όριο

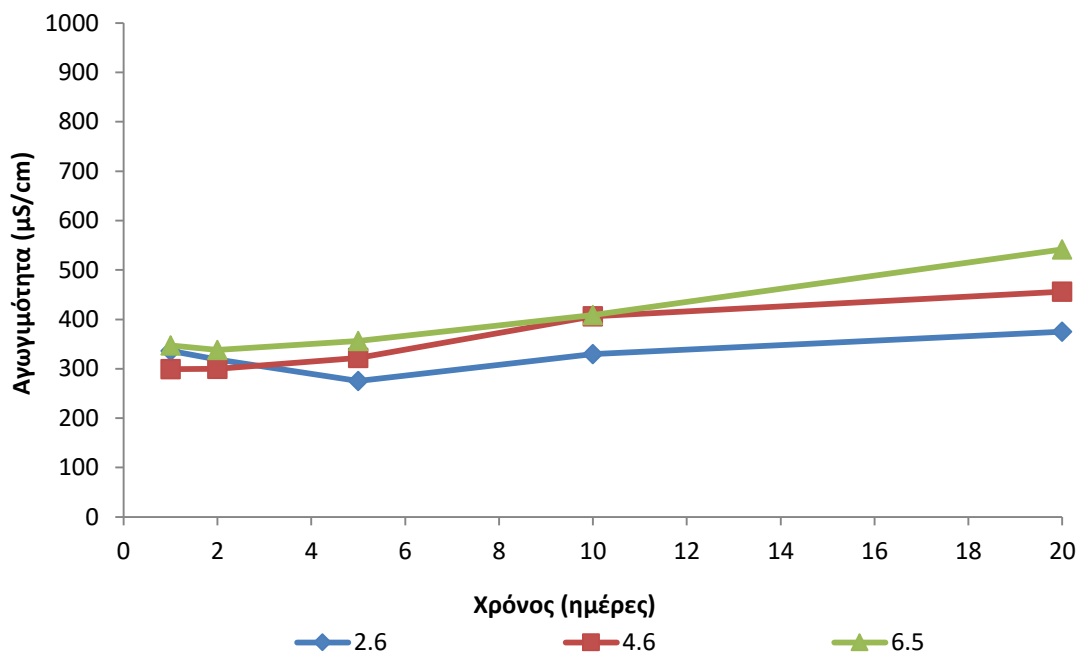
ανίχνευσης (2 mg/L), υποδηλώνοντας ότι το εδαφικό δείγμα δεν περιείχε προσροφημένα θειικά ιόντα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μεταβολής του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Διάγραμμα 4.6) και της αγωγιμότητας (Διάγραμμα 4.7) ως προς το χρόνο.



Διάγραμμα 4.6. Μεταβολή της τιμής του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για διαφορετικές τιμές περισσειας CPS ως προς το χρόνο σε εδαφικό διάλυμα.

Για το οξειδοαναγωγικό δυναμικό παρατηρείται μία αύξηση της τιμής του σε όλες τις τιμές περισσειας μέχρι την πέμπτη μέρα και στη συνέχεια η τιμή του παραμένει σχεδόν σταθερή. Αρχικά οι τιμές που λαμβάνει είναι αρνητικές, γεγονός που υποδηλώνει τις αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των θειούχων στα δείγματα. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θειούχων ενώσεων προκαλούν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού. Με την πάροδο του χρόνου, λόγω της αναγωγής διάφορων ενώσεων του εδάφους, το CPS καταναλώνεται με αποτέλεσμα η τιμή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού να αυξάνεται. Ο μηδενισμός της συγκέντρωσης των θειούχων ενώσεων αντικατοπτρίζεται στις σταθερές τιμές του redox που παρατηρούνται μετά την πέμπτη μέρα.

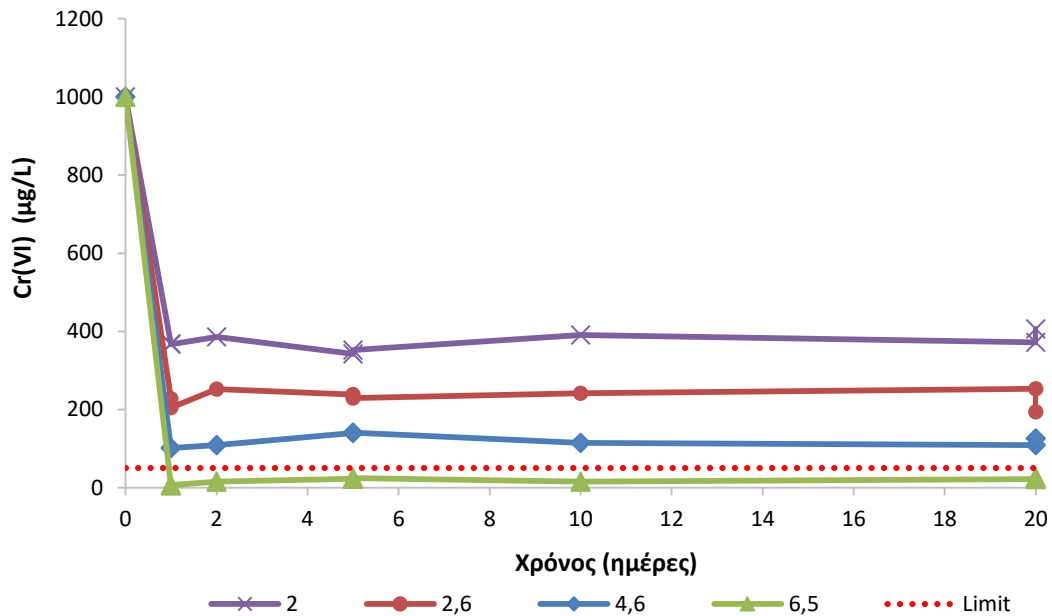


Διάγραμμα 4.7. Μεταβολή της τιμής αγωγιμότητας για διαφορετικές τιμές περισσειας CPS ως προς το χρόνο σε εδαφικό διάλυμα.

Η αγωγιμότητα σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται να παραμένει σχεδόν σταθερή σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και για όλες τις τιμές περισσειας. Μόνο μία μικρή αύξηση παρατηρείται αυξάνοντας την τιμή περισσειας του CPS. Οι πολύ χαμηλές τιμές της αγωγιμότητας οφείλονται στο απιονισμένο νερό, που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των εδαφικών διαλυμάτων αντί του υπογείου νερού που χρησιμοποιήθηκε στην παράγραφο 4.1.1.

4.1.3. Αναγωγή Cr(VI) από το CPS σε υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους

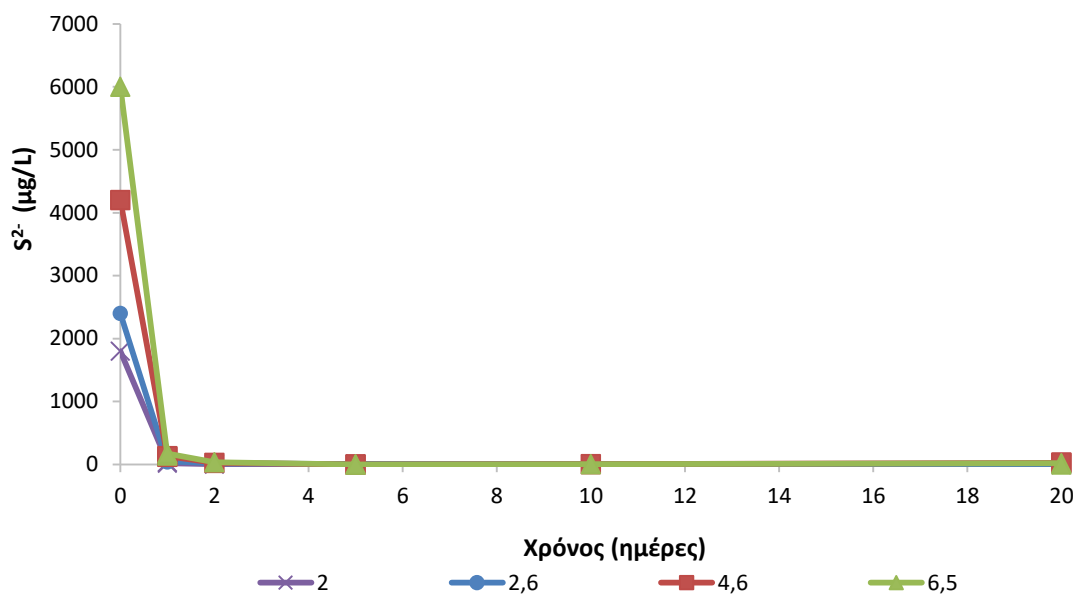
Στην τρίτη σειρά πειραμάτων προστέθηκε διάλυμα CPS σε διάλυμα υπόγειου νερού που περιείχε και ρυπασμένο έδαφος. Με τον τρόπο αυτό διερευνήθηκε η κατανάλωση του CPS για την αναγωγή του Cr(VI) του υπόγειου νερού και η επίδραση των διάφορων ενώσεων του εδάφους σε αυτήν. Στο Διάγραμμα 4.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) ως προς το χρόνο για τις διάφορες τιμές περισσειας καθώς και το όριο της νομοθεσίας, δηλαδή τα 50 μg/L. Οι τιμές περισσειας του CPS που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ίδιες με τις προηγούμενες σειρές πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.8. Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) ($C_0= 1 \text{ mg/L}$) για διαφορετικές τιμές περιόσεως CPS ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.8, για όλες της τιμές περιόσεως σημειώνεται μία απότομη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά την πρώτη μέρα και στη συνέχεια παραμένει μία σταθερή υπολειπόμενη συγκέντρωση για όλο το χρονικό διάστημα της πειραματικής διαδικασίας. Η υπολειπόμενη συγκέντρωση του Cr(VI) είναι προφανώς διαφορετική για κάθε τιμή περιόσεως και αντιστρόφως ανάλογη αυτής. Πιο συγκεκριμένα, μόνο στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε περίοση 6.5 η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε τόσο ώστε να επιτευχθεί το σχετικό όριο της νομοθεσίας. Η σημαντική επίδραση των διαφόρων ενώσεων του εδάφους στην κατανάλωση του CPS γίνεται αντιληπτή αν γίνει μία σύγκριση των Διαγραμμάτων 4.1 και 4.8. Για όλες τις τιμές περιόσεως όταν το διάλυμα περιείχε έδαφος οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του Διαγράμματος 4.1, που το διάλυμα περιείχε μόνο υπόγειο νερό. Πιο εμφανές γίνεται αυτό στην περίπτωση της περιόσεως 4.6, όπου όταν το CPS καταναλώθηκε μόνο από τις ενώσεις του υπόγειου νερού η τελική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν μικρότερη από το όριο της νομοθεσίας, ενώ η προσθήκη του εδάφους είχε ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση να είναι μεγαλύτερη από τα 50 µg/L.

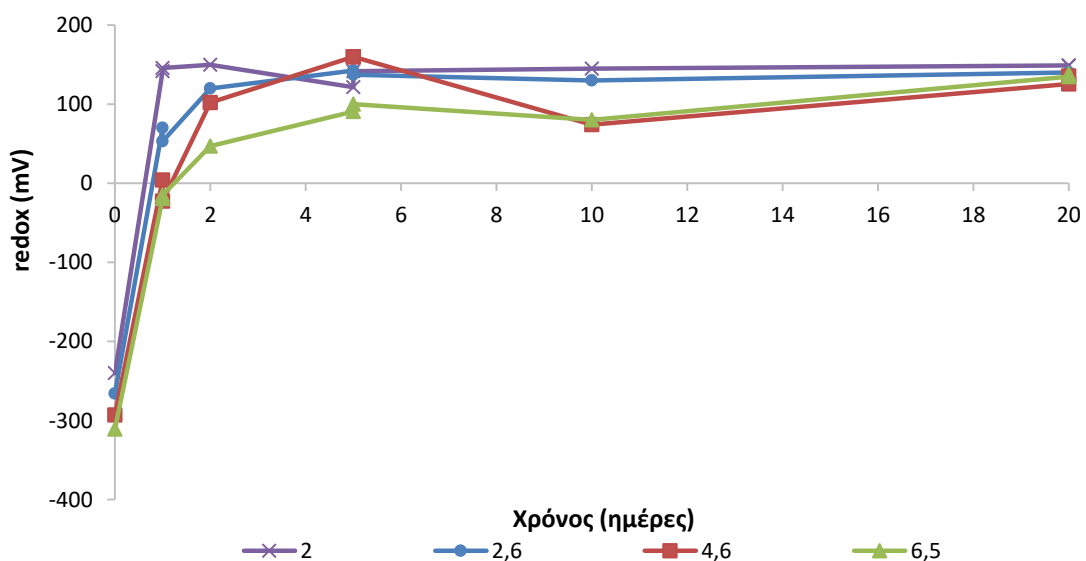
Η κατανάλωση του CPS, όταν αυτό προστέθηκε στο διάλυμα εδάφους και υπόγειου νερού για τις τέσσερις τιμές περιόσεως που εξετάστηκαν, αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 4.9.



Διάγραμμα 4.9. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων διαφορετικών τιμών περισσειας CPS ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους.

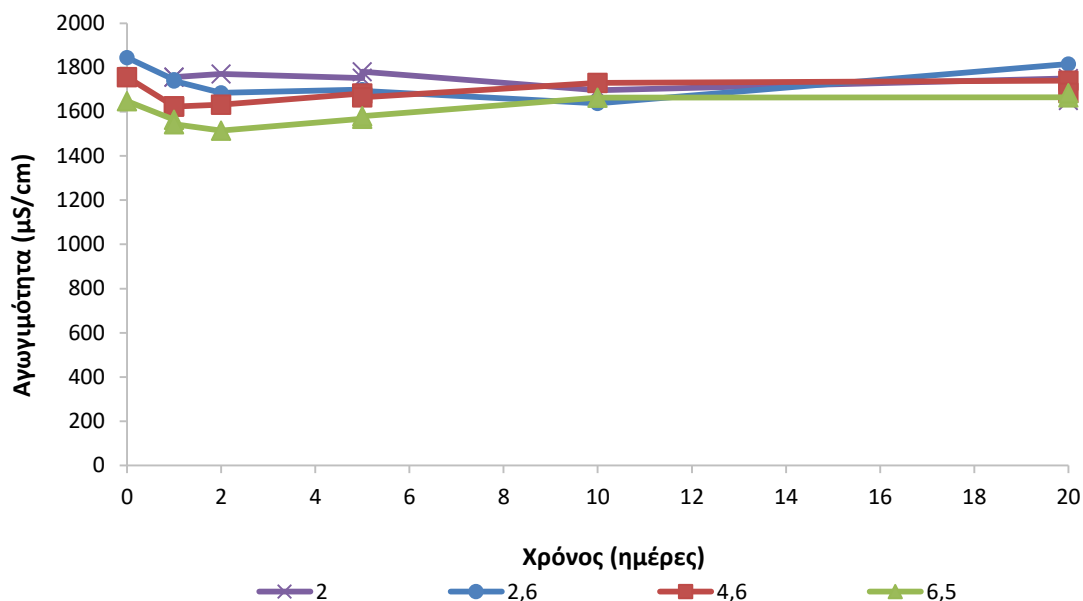
Όπως φαίνεται υπάρχει μηδενισμός της συγκέντρωσης του CPS από την πρώτη μέρα της πειραματικής διαδικασίας ανεξαρτήτως της τιμής περισσειας. Πραγματοποιώντας τη σύγκριση αυτών των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα των Διαγραμμάτων 4.2 και 4.5 βγαίνει το συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση του CPS μηδενίζεται, αφού ενεργεί ως αναγωγικό μέσο τόσο για το Cr(VI) όσο και για διάφορες ενώσεις του υπόγειου νερού και της στερεάς φάσης.

Όπως και στις παραπάνω σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τις τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και της αγωγιμότητας των δειγμάτων, και στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι μεταβολές τους ως προς το χρόνο.



Διάγραμμα 4.10. Μεταβολή της τιμής του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για διαφορετικές τιμές περισσειας CPS ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους.

Η ταχύτερη κατανάλωση του CPS σε σύγκριση με τις άλλες σειρές πειραμάτων είχε ως αποτέλεσμα την ταχύτερη αύξηση του redox, αφού οι αναγωγικές συνθήκες στο διάλυμα εξαλείφθηκαν πιο γρήγορα. Θετικές τιμές του redox παρατηρήθηκαν από την πρώτη σχεδόν μέρα υποδηλώνοντας την απουσία αναγωγικού περιβάλλοντος. Χαρακτηριστικά στις άλλες σειρές πειραμάτων, όπου το CPS χρησιμοποιήθηκε ξεχωριστά για το υπόγειο νερό και το έδαφος, το redox για την περίσσεια 6.5 έλαβε θετικές τιμές στην εικοστή και στην πέμπτη μέρα, αντίστοιχα (Διάγραμμα 4.3 και 4.6).

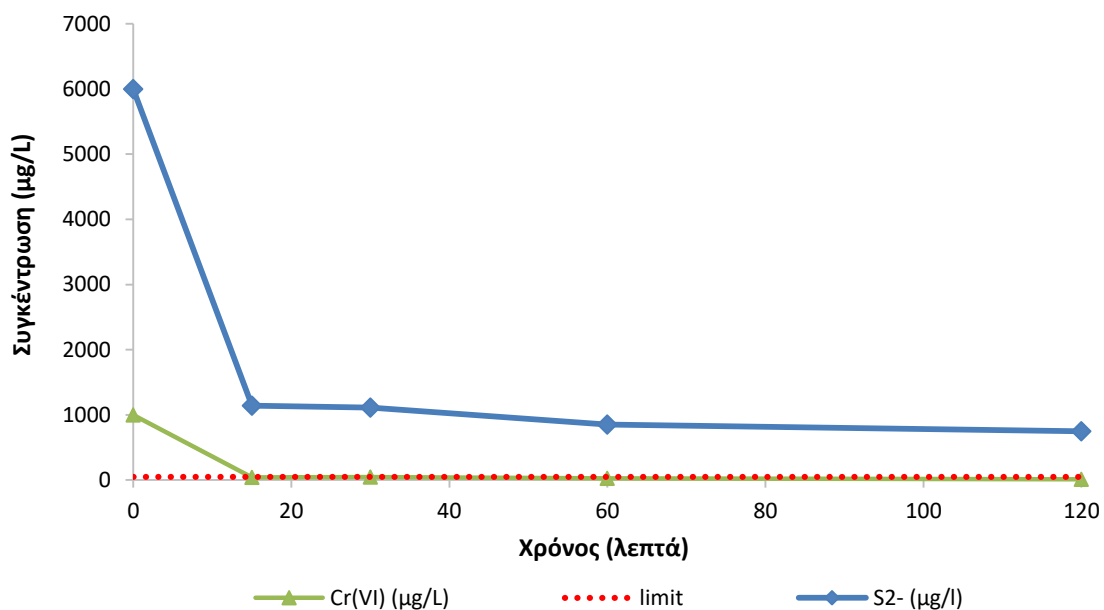


Διάγραμμα 4.11. Μεταβολή της τιμής αγωγιμότητας για διαφορετικές τιμές περισσειας CPS ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους.

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 4.11 οι τιμές της αγωγιμότητας παραμένουν σταθερές σε όλο το χρονικό διάστημα της πειραματικής διαδικασίας και ανεξάρτητες από τις τιμές περισσειας του CPS. Επίσης φαίνεται να βρίσκονται στο ίδιο εύρος τιμών (1500-1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$) με τις αντίστοιχες της σειράς που χρησιμοποιήθηκε μόνο υπόγειο νερό (Διάγραμμα 4.4).

4.1.4. Προσδιορισμός απαιτούμενου χρόνου αναγωγής Cr(VI) από το CPS

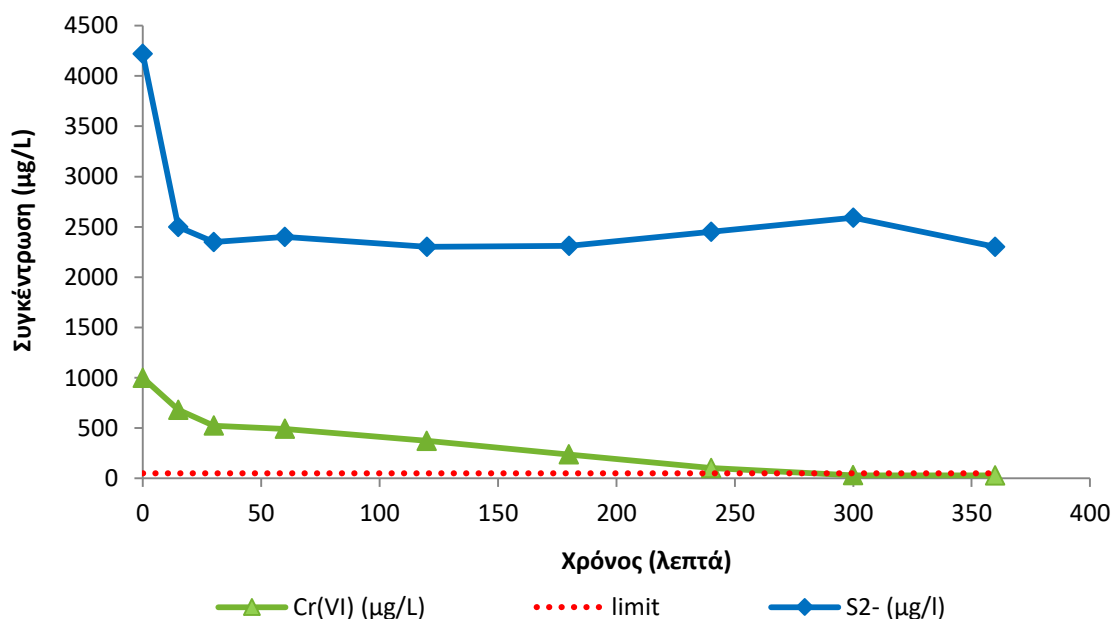
Με σκοπό να διερευνηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό ο απαιτούμενος χρόνος για την αντίδραση της αναγωγής ανάμεσα στο CPS και το Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν πρόσθετες σειρές batch πειραμάτων μικρότερης διάρκειας της τάξης των μερικών ωρών. Αρχικά διερευνήθηκε η αντίδραση της αναγωγής του Cr(VI) με ταυτόχρονη παρουσία και εδάφους στο διάλυμα (Διάγραμμα 4.12). Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η τιμή περισσειας 6.5, που όπως φάνηκε παραπάνω είναι αυτή για την οποία η τελική συγκέντρωση του Cr(VI) γίνεται μικρότερη από το όριο της νομοθεσίας των 50 $\mu\text{g}/\text{L}$.



Διάγραμμα 4.12. Μεταβολή των συγκεντρώσεων των θειούχων ($C_0 = 6 \text{ mg/L}$) και του Cr(VI) ($C_0 = 1 \text{ mg/L}$) ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους.

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 4.12 η αντίδραση αναγωγής του Cr(VI) ολοκληρώνεται μόλις σε 15 λεπτά. Σε αυτόν το χρόνο η συγκέντρωση του Cr(VI) γίνεται μικρότερη από το όριο των 50 µg/L ενώ η συγκέντρωση του CPS παραμένει σχεδόν σταθερή για το υπόλοιπο της πειραματικής διαδικασίας.

Σε ένα δεύτερο πείραμα διερευνήθηκε ο απαιτούμενος χρόνος για την απομάκρυνση του Cr(VI) από το υπόγειο νερό. Το διάλυμα λοιπόν περιείχε υπόγειο νερό και CPS σε περίσσεια 4.6 ως προς τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη για την αναγωγή του Cr(VI) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.13.



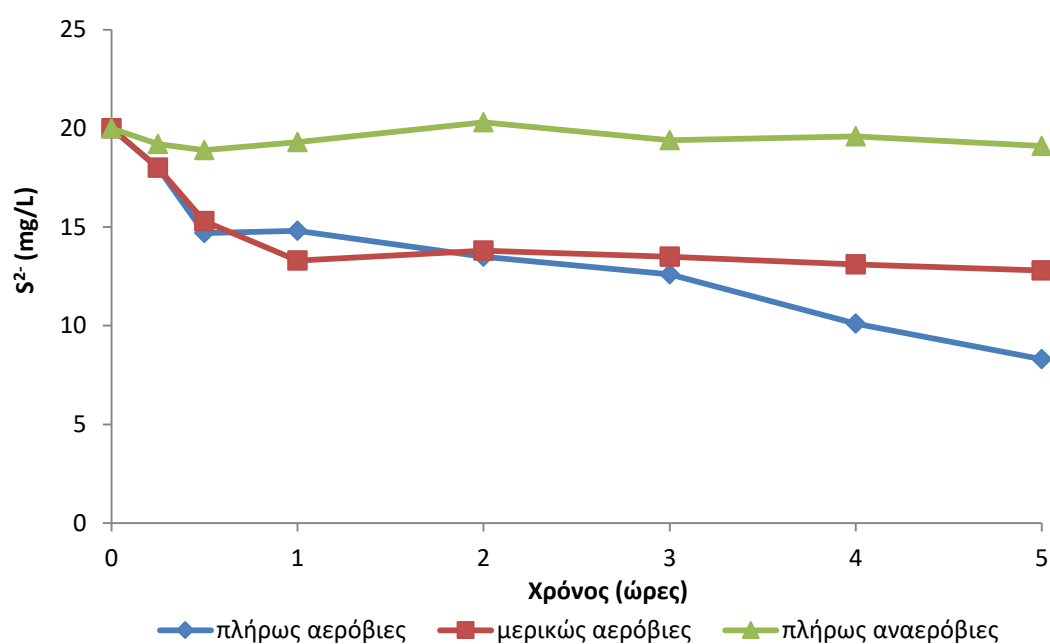
Διάγραμμα 4.13. Μεταβολή των συγκεντρώσεων των θειούχων ($C_0 \approx 4.2 \text{ mg/L}$) και του Cr(VI) ($C_0 = 1 \text{ mg/L}$) ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό.

Η αντίδραση της αναγωγής σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται να είναι πιο αργή, αφού η συγκέντρωση του χρωμίου μειώνεται σταδιακά και γίνεται μικρότερη του ορίου σε διάστημα πέντε ωρών. Από την άλλη η συγκέντρωση του CPS μετά τα πρώτα 15 λεπτά παραμένει σχεδόν σταθερή. Η συνεχιζόμενη απομάκρυνση του Cr(VI) σε συνδυασμό με τη σταθερή συγκέντρωση των θειούχων πιθανώς να οφείλεται στη μετατροπή του CPS σε άλλες ενώσεις του θείου, όπως τα θειοθειικά, που έχουν αναγωγική δράση ως προς το Cr(VI) (Chrysochoou and Ting, 2011).

4.1.5. Κατανάλωση του CPS από άλλες ενώσεις

4.1.5.1. Οξείδωση του CPS από το οξυγόνο

Θεωρήθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η πιθανή οξείδωση των ανηγμένων μορφών του θείου από το οξυγόνο. Η επίδραση του οξυγόνου στην συγκέντρωση των θειούχων για διάφορες χρονικές στιγμές αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 4.14. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές συνθήκες παρουσίας οξυγόνου σε διάλυμα CPS με αρχική συγκέντρωση θειούχων 20 mg/L. Στην πρώτη περίπτωση υπήρχαν αερόβιες συνθήκες με πλήρη παρουσία οξυγόνου, στη δεύτερη υπήρχε μερική παρουσία οξυγόνου και στην τρίτη επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες χωρίς καθόλου οξυγόνο.



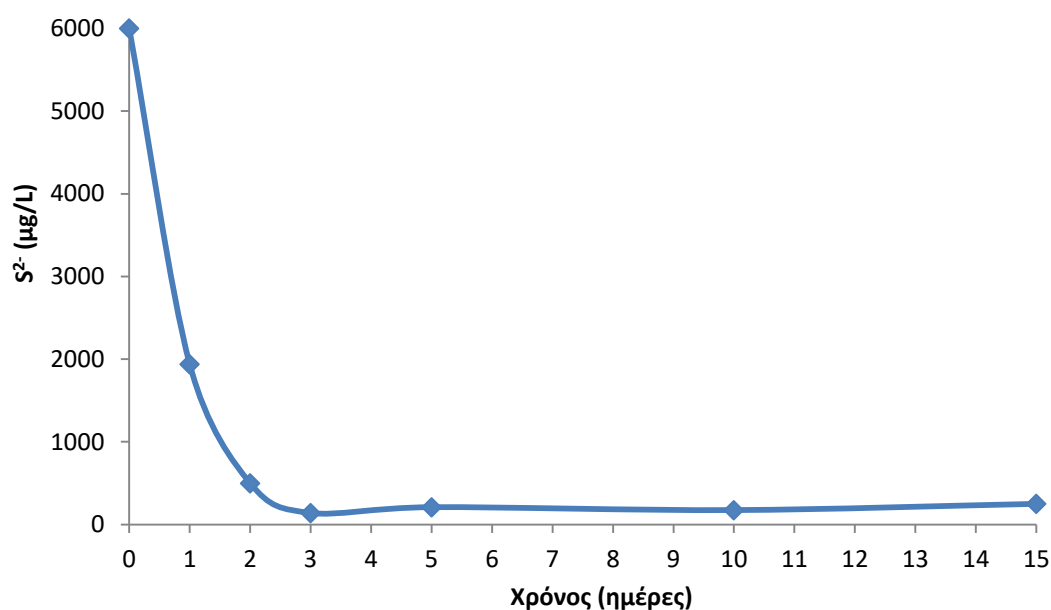
Διάγραμμα 4.14. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$) για διαφορετικές συνθήκες παρουσίας οξυγόνου ως προς το χρόνο σε διάλυμα CPS.

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 4.14 το οξυγόνο ενεργεί ως οξειδωτικό μέσο για τις θειούχες ενώσεις. Φαίνεται ότι στις αναερόβιες συνθήκες η συγκέντρωση του CPS παραμένει σχεδόν σταθερή ως προς το χρόνο. Αντίθετα όταν το διάλυμα του CPS έρχεται σε επαφή με οξυγόνο παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση των θειούχων, ως αποτέλεσμα της οξείδωσής τους. Αυτός είναι και ο λόγος που σε όλες τις σειρές των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν επιχειρήθηκε να μην υπάρχει οξυγόνο και να επιτευχθούν όσο το

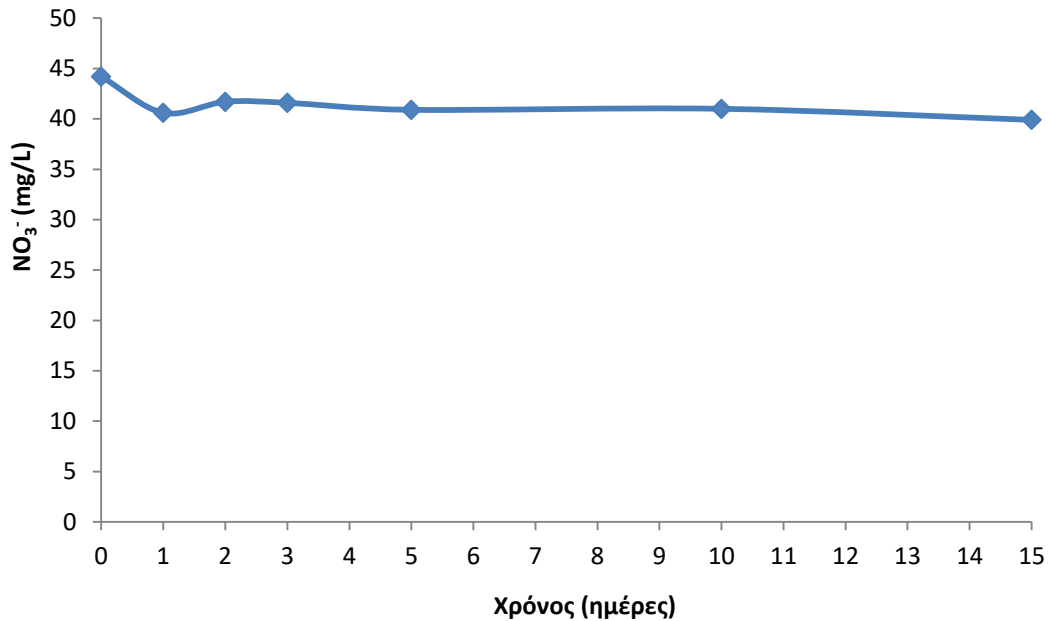
δυνατόν γίνεται αναερόβιες συνθήκες. Μετά το πέρας του πειράματος η μείωση αυτή της συγκέντρωσης του CPS ήταν μεγαλύτερη στις πλήρως αερόβιες συνθήκες, όπου από 20 mg/L έφτασε σε 8 mg/L, ενώ με μερική παρουσία οξυγόνου η τελική συγκέντρωση ήταν περίπου 13 mg/L στις πέντε ώρες. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν την επίδραση του οξυγόνου στη σταθερότητα και στην αποδοτικότητα του CPS, όπως έχει αναφερθεί σε παλιότερες μελέτες (Chrysochoou and Ting, 2011).

4.1.5.2. Αναγωγή νιτρικών και νιτρωδών ιόντων από το CPS

Πρόσθετες σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να διερευνηθεί η πιθανή κατανάλωση του CPS από άλλα ιόντα που περιέχονται στο υπόγειο νερό εκτός των χρωμικών, όπως τα νιτρικά και τα νιτρώδη. Σε διαλύματα λοιπόν νιτρικών και νιτρωδών προστέθηκε CPS και προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 4.15, 4.16 και 4.17). Η χρονική διάρκεια του πειράματος των νιτρικών ήταν 15 μέρες, ενώ των νιτρωδών 2 ώρες λόγω της αστάθειάς τους.

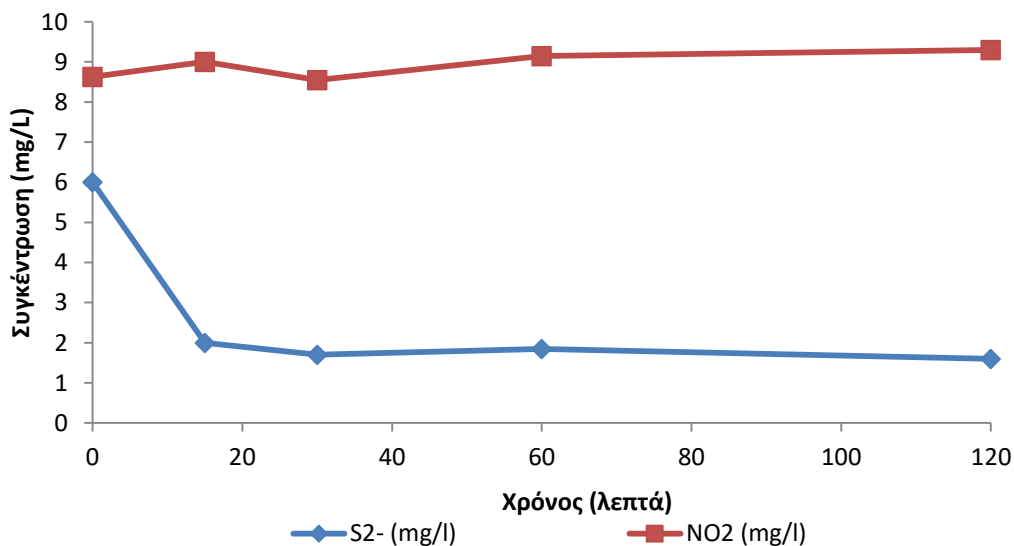


Διάγραμμα 4.15. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων ($C_0= 6 \text{ mg/L}$) ως προς το χρόνο σε διάλυμα νιτρικών με CPS.



Διάγραμμα 4.16. Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρικών ($C_0 \approx 44$ mg/L) ως προς το χρόνο σε διάλυμα νιτρικών με CPS.

Παρατηρείται μία σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των θειούχων μέχρι την τρίτη μέρα και στη συνέχεια μία σταθερή συγκέντρωση περίπου ίση με 200 μ g/L (Διάγραμμα 4.15). Από την άλλη πλευρά όμως αυτή η κατανάλωση του CPS δε φαίνεται να συνδέεται με την αναγωγή των νιτρικών ιόντων του διαλύματος, αφού η συγκέντρωσή τους στο Διάγραμμα 4.16 εμφανίζει μόνο μια πολύ μικρή μείωση.



Διάγραμμα 4.17. Μεταβολή των συγκεντρώσεων των θειούχων ($C_0 = 6$ mg/L) και των νιτρωδών ($C_0 \approx 9$ mg/L) ως προς το χρόνο σε διάλυμα νιτρωδών με CPS.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και στην περίπτωση των νιτρωδών (Διάγραμμα 4.17), όπου παρατηρείται κατανάλωση του CPS, χωρίς αυτή να οδηγεί στην αναγωγή των

νιτρωδών. Η συγκέντρωση των θειούχων μειώθηκε από 6 σε περίπου 2 mg/L, ενώ των νιτρωδών παρέμεινε σταθερή στα 9 mg/L.

4.1.5.3. Επίδραση του CPS σε άλλα βαρέα μέταλλα του εδάφους και του υπόγειου νερού

Με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση του CPS σε άλλα βαρέα μέταλλα, που περιέχονται στο υπόγειο νερό ή στο εδαφικό υλικό του υπόγειου υδροφορέα, πραγματοποιήθηκε ακόμη μία σειρά πειραμάτων, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Στη Δοκιμή 1 επιχειρήθηκε να προσδιοριστεί η κινητικότητα των μετάλλων από το έδαφος στην υγρή φάση ως αποτέλεσμα της επίδρασης που μπορεί να επιφέρει η υψηλή τιμή pH του CPS (pH=9.5). Για την αποφυγή της ταυτόχρονης δράσης των θειούχων χρησιμοποιήθηκε βάση (NaOH 0.01M) αντί για διάλυμα CPS. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προσδιορίστηκαν ήταν μικρότερες από το κατώτατο όριο ανίχνευσης της μεθόδου (Πίνακας 4.1, Γραμμή 1).

Στις Δοκιμές 2 και 3 αναμείχθηκε έδαφος με διάλυμα CPS σε περίσσεια 6.5 και απιονισμένο νερό για 5 και 20 μέρες αντίστοιχα. Στην περίπτωση των 5 ημερών το CPS φάνηκε να προκαλεί κινητικότητα του μαγγανίου καθώς στην υδατική φάση μετρήθηκε συγκέντρωση ίση με 43.51 μg/L. Ωστόσο σε διάστημα 20 ημερών η συγκέντρωση του μαγγανίου μειώθηκε ξανά, οπότε είναι πιθανή η κατακρήμνισή του. Στα υπόλοιπα μέταλλα για τα οποία έγινε ανάλυση δεν παρατηρήθηκε αύξηση της κινητικότητας (Πίνακας 4.1, Γραμμές 2-3).

Το νικέλιο είναι ακόμη ένα μέταλλο που εμφανίζεται συχνά σε υψηλές συγκεντρώσεις (≈ 1000 μg/L) στο υπόγειο νερό της εξεταζόμενης περιοχής, αρκετά υψηλότερα από το ισχύον όριο της νομοθεσίας των 20 μg/L. Στη Δοκιμή 4 χρησιμοποιήθηκε διάλυμα με υψηλή συγκέντρωση νικελίου (1300 μg/L), με απιονισμένο νερό και διάλυμα CPS συγκέντρωσης 6 mg/L, τιμή η οποία αντιστοιχεί στην περίσσεια 6.5 όπως αυτή χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση του Cr(VI). Η απομάκρυνση του νικελίου ήταν περίπου 50% (Πίνακας 4.1, Γραμμή 4).

Η Δοκιμή 5 εκτελέστηκε με τις ίδιες συνθήκες με τη Δοκιμή 4 αλλά και με την προσθήκη εδάφους στο διάλυμα. Όπως φαίνεται η παρουσία του εδάφους συμβάλλει πολύ στην αποτελεσματική απομάκρυνση του νικελίου, αφού η υπολειπόμενη συγκέντρωσή του είναι μόνο 5 μg/L σε αυτήν την περίπτωση (Πίνακας 4.1, Γραμμή 5). Αυτή η σημαντική απομάκρυνση πιθανό να οφείλεται σε φαινόμενα προσρόφησης του νικελίου στο έδαφος.

Τέλος, η Δοκιμή 6 ήταν η ίδια με τη Δοκιμή 5, με τη διαφορά ότι αντί για απιονισμένο νερό στο διάλυμα προστέθηκε ρυπασμένο υπόγειο νερό που περιείχε 1300 μg/L Cr(VI). Με την προσθήκη του διαλύματος του νικελίου το Cr(VI) υπέστη αραίωση με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του στο διάλυμα να είναι 770 μg/L. Τα αποτελέσματα (Πίνακας 4.1, Γραμμή 6) δείχνουν ότι το CPS απομάκρυνε αποτελεσματικά τόσο το νικέλιο όσο και το Cr(VI), αλλά λόγω των υψηλών επιπέδων των συγκεντρώσεων των δύο ρύπων θα έπρεπε να προστεθεί μεγαλύτερη ποσότητα CPS ώστε οι συγκεντρώσεις τους να γίνουν μικρότερες από τα όρια της νομοθεσίας.

Πίνακας 4.1. Επίδραση της αλκαλικότητας και της παρουσίας του CPS στη συμπεριφορά άλλων βαρέων μετάλλων του υπόγειου νερού και του εδάφους.

| Δοκιμές | Συνθήκες | Ημέρα | Ni | Co | Mn | Cr | As | Fe |
|---------|---|-------|------------|-------|-------|-------|------|------|
| | | | μg/L | μg/L | μg/L | μg/L | μg/L | mg/L |
| 1 | NaOH 0.01 M, έδαφος S/L 0.25 g/mL | 5 | <3.81 | <0.42 | <9.82 | <6.4 | <6.4 | <0.2 |
| 2 | CPS 6.5X, έδαφος S/L 0.25 g/mL | 5 | - | <0.42 | 43.51 | <6.4 | <6.4 | <0.2 |
| 3 | CPS 6.5X, έδαφος S/L 0.25 g/mL | 20 | <3.81 | <0.42 | <9.82 | <6.4 | <6.4 | <0.2 |
| 4 | CPS 6.5X, AN* με Ni 1300μg/L | 5 | 659.3 0 | | | | | |
| 5 | CPS 6.5X, AN* με Ni 1300 μg/L, soil S/L 0.25 g/mL | 5 | 5.00 | <0.42 | <9.82 | <6.4 | <6.4 | <0.2 |
| 6 | CPS 6.5X, YN** με Ni 1300 μg/L, soil S/L 0.25 g/mL | 5 | 26.77 | 0.60 | 29.60 | 151.0 | <6.4 | <0.2 |

* απιονισμένο νερό, ** ρυπασμένο υπόγειο νερό

4.1.6. Δοκιμή εκχύλισης σε επεξεργασμένο με CPS έδαφος

Μετά την ολοκλήρωση των batch πειραμάτων με το CPS στο εδαφικό υλικό πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση με τη μέθοδο XRF για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων και LECO για τον προσδιορισμό του θείου και του άνθρακα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές έκπλυσης (EN 12457.02) για διερεύνηση πιθανής αύξησης της κινητικότητας μετάλλων λόγω της επεξεργασίας του εδάφους με CPS. Το έδαφος που μελετήθηκε ήταν αυτό που χρησιμοποιήθηκε στη σειρά πειραμάτων με περίσσεια CPS 6.5 και για χρόνο επεξεργασίας 20 μέρες. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2 δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στα χαρακτηριστικά του εδάφους.

Πίνακας 4.2. Χαρακτηριστικά του εδάφους μετά από 20 μέρες επεξεργασίας με CPS (περίσσεια 6.5).

| | pH | ORP, mV | Cr(VI), mg/kg | C, mg/kg | S, mg/kg |
|---------------|------|---------|---------------|----------|----------|
| Αρχικό έδαφος | 8.31 | 214.7 | <0.281 | 70193 | 333 |
| CPS - 6.5X | 8.67 | 220.0 | <0.238 | 72600 | 270 |

Τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης που πραγματοποιήθηκαν (EN 12457.02, L/S = 10 L/kg) παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Παρατηρείται ότι για όλα τα μέταλλα οι συγκεντρώσεις μετά τη δοκιμή έκπλυσης του εδαφικού υλικού ήταν μικρές και ικανοποιούν τα κριτήρια για ασφαλή ταφή σε χώρους υγειονομικής ταφής, ακόμη και για αδρανή απόβλητα που τα όρια είναι αυστηρότερα (Οδηγία 2003/33/EC). Μοναδική εξαίρεση αποτελεί ο ψευδάργυρος (Zn), που όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, διαλύεται και η συγκέντρωσή του στο μέσο έκπλυσης ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη από το όριο για τους χώρους ταφής αδρανών αποβλήτων, ενώ ικανοποιείται το αντίστοιχο κριτήριο για χώρους μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Πίνακας 4.3. Αποτελέσματα από δοκιμές έκπλυσης (EN 12457.02, L/S = 10 L/kg) στο έδαφος πριν και μετά την ολοκλήρωση των batch πειραμάτων με το CPS (περίσσεια 6.5 και χρόνο επεξεργασίας 20 μέρες) και σύγκριση με τα κριτήρια για αποδοχή των αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών, μη επικίνδυνων και επικίνδυνων αποβλήτων (Οδηγία 2003/33/EC).

| | Αρχικό έδαφος | 6.5X CPS | Αρχικό έδαφος | 6.5X CPS | Κριτήρια για αποδοχή αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής* | | |
|------------|-----------------|----------|-----------------------|--------------|--|---------------|------------|
| | | | | | Αδρανή | Μη επικίνδυνα | Επικίνδυνα |
| pH | 8.31 | 8.67 | | | | | |
| EC (μS/cm) | 132.1 | 228 | | | | | |
| | mg/L διαλύματος | | mg/kg ξηρού δείγματος | | mg/kg | | |
| As | <0.0061 | <0.0061 | <0.06 | <0.06 | 0.5 | 2 | 25 |
| Ba | <0.0127 | <0.0127 | <0.127 | <0.127 | 20 | 100 | 300 |
| Cd | <0.0002 | <0.0002 | <0.002 | <0.002 | 0.04 | 1 | 5 |
| Cr | <0.0064 | 0.0117 | <0.064 | 0.117 | 0.5 | 10 | 70 |
| Cu | <0.0093 | <0.0093 | <0.093 | <0.093 | 2 | 50 | 100 |
| Ni | 0.010 | 0.00709 | 0.100 | 0.0709 | 0.4 | 10 | 40 |
| Pb | <0.0104 | <0.0104 | <0.104 | <0.104 | 0.5 | 10 | 50 |
| Se | <0.0026 | <0.0026 | <0.026 | <0.026 | 0.1 | 0.5 | 7 |
| Zn | 0.08983 | 0.4563 | 0.893 | 4.563 | 4 | 50 | 200 |
| Sb | <0.0016 | <0.0016 | <0.01 | <0.016 | 0.06 | 0.7 | 5 |
| Mo | 0.00361 | 0.00191 | 0.0361 | 0.0191 | 0.5 | 10 | 30 |

* Οδηγία 2003/33/EC

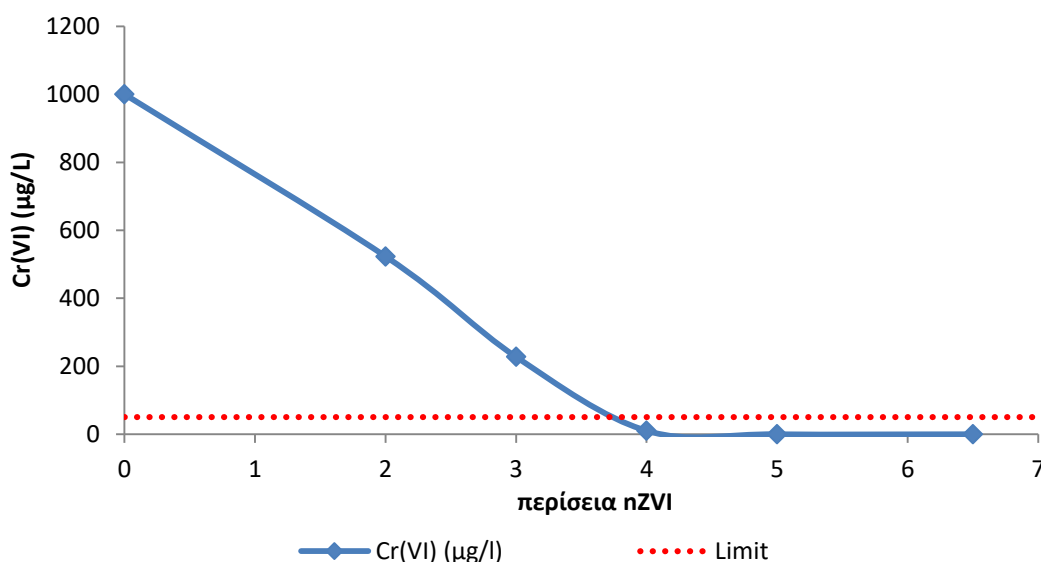
4.2. Batch πειράματα με χρήση nZVI

Το δεύτερο αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση του Cr(VI) από το υπόγειο νερό ήταν ο νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI). Πραγματοποιήθηκαν τρεις

σειρές πειραμάτων, όπου στην πρώτη διερευνήθηκε η αναγωγή του Cr(VI) από το nZVI στο υπόγειο νερό, στη δεύτερη η επίδραση του pH στην αποδοτικότητα του nZVI να απομακρύνει το Cr(VI) από την υγρή φάση και στην τρίτη η αναγωγική ικανότητα του nZVI για την απομάκρυνση του Cr(VI) από το υπόγειο νερό με ταυτόχρονη παρουσία εδάφους.

4.2.1. Αναγωγή Cr(VI) από το nZVI σε υπόγειο νερό

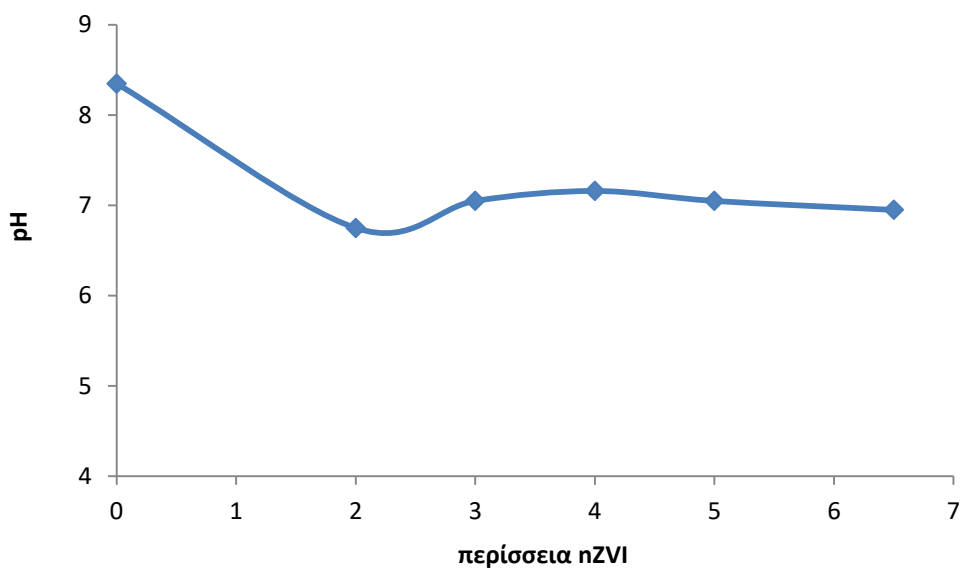
Στην πρώτη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η απομάκρυνση του Cr(VI) από το υπόγειο νερό. Τα δείγματα περιείχαν υπόγειο νερό και διάλυμα nZVI με σκοπό να προσδιοριστεί η κατάλληλη τιμή περισσειας με την οποία επιτυγχάνεται η αναγωγή του Cr(VI) ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι μικρότερη του ορίου των 50 $\mu\text{g/L}$. Στο Διάγραμμα 4.18 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) μετά την πρώτη μέρα για όλες τις τιμές περισσειας του nZVI που χρησιμοποιήθηκαν, και συγκεκριμένα για τιμές 2, 3, 4, 5 και 6.5.



Διάγραμμα 4.18. Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) ($C_0= 1 \text{ mg/L}$) ως προς την τιμή περισσειας nZVI μετά την πρώτη μέρα στο υπόγειο νερό.

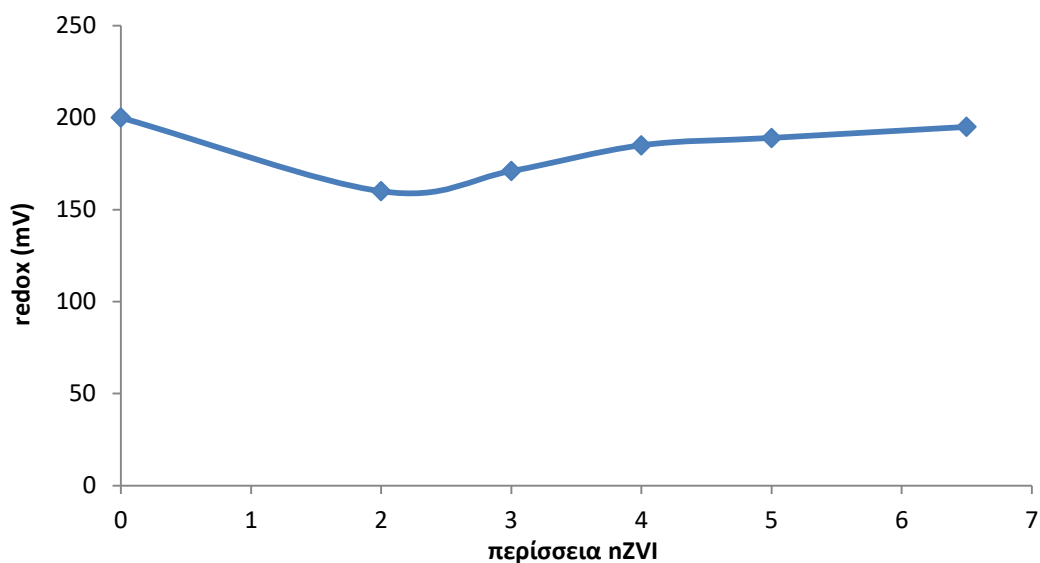
Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 4.18 η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώνεται όσο αυξάνεται η τιμή περισσειας του nZVI. Για τιμές περισσειας 2 και 3 έχουμε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου όμως δεν ικανοποιείται το όριο της νομοθεσίας. Αυτό συμβαίνει για τις μεγαλύτερες τιμές περισσειας όπου η τελική συγκέντρωση του χρωμίου ήταν σχεδόν μηδενική. Η ελάχιστη τιμή περισσειας του nZVI που ικανοποιεί τις απαιτήσεις της νομοθεσίας είναι η τιμή 4 (4,3 mg/L). Συμπεραίνεται επίσης ότι το nZVI καταναλώνεται και από άλλες ενώσεις του υπόγειου νερού, αφού σε αντίθετη περίπτωση η συγκέντρωση του Cr(VI) θα έπρεπε να μηδενίζεται για οποιαδήποτε μεγαλύτερη δόση nZVI από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη.

Ακόμη παρουσιάζονται οι μεταβολές του pH, του redox και της αγωγιμότητας ως συνάρτηση της τιμής περισσειας του nZVI μετά το πέρας της πρώτης μέρας. Να σημειωθεί ότι οι αρχικές τιμές των παρακάτω διαγραμμάτων είναι οι τιμές των μεγεθών που μετρήθηκαν στο υπόγειο νερό.



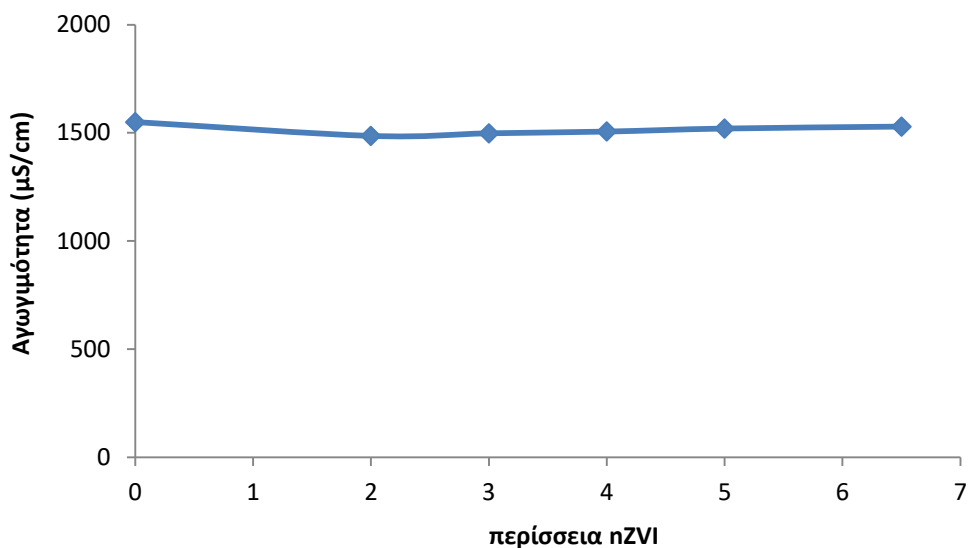
Διάγραμμα 4.19. Μεταβολή της τιμής του pH ως προς την τιμή περίσσειας nZVI μετά την πρώτη μέρα στο υπόγειο νερό.

Στο διάγραμμα 4.19 παρατηρείται πως με την προσθήκη του όξινου διαλύματος του nZVI (pH=4.9) το pH μειώθηκε αισθητά από την αρχική τιμή του υπόγειου νερού (pH=8.35) και παρέμεινε σταθερό και ίσο με περίπου 7, για όλες τις τιμές περίσσειας που εξετάστηκαν.



Διάγραμμα 4.20. Μεταβολή της τιμής του οξειδοαναγωγικού δυναμικού ως προς την τιμή περίσσειας nZVI μετά την πρώτη μέρα στο υπόγειο νερό.

Στο διάγραμμα 4.20 παρουσιάζεται η μεταβολή του redox του υπόγειου νερού μετά την προσθήκη του nZVI. Ανεξαρτήτως της τιμής περίσσειας nZVI που προστέθηκε οι τιμές redox παρέμειναν θετικές και σχεδόν σταθερές.

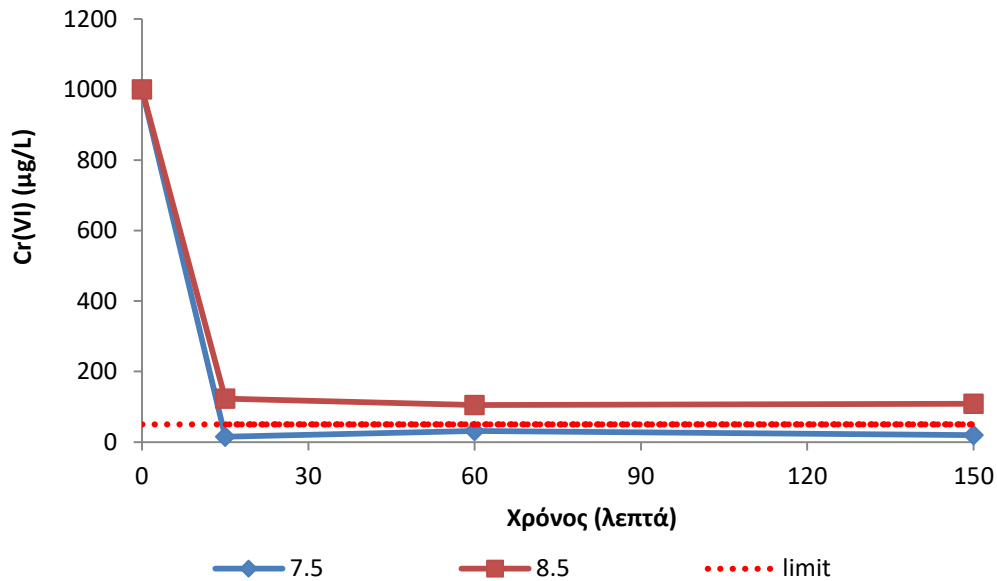


Διάγραμμα 4.21. Μεταβολή της τιμής αγωγιμότητας ως προς την τιμή περισσειας nZVI μετά την πρώτη μέρα στο υπόγειο νερό.

Από το Διάγραμμα 4.21 παρατηρείται ότι οι τιμές της αγωγιμότητας παραμένουν επίσης σταθερές και ανεξάρτητες της περισσειας του nZVI καθώς κυμαίνονται περίπου στα 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.2.2. Επίδραση του pH στην αναγωγή του Cr(VI) από το nZVI σε υπόγειο νερό

Θεωρήθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση του pH στην αντίδραση οξειδοαναγωγής ανάμεσα στο Cr(VI) και στο nZVI χωρίς την παρουσία εδάφους, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του pH του υπόγειου νερού στην αποτελεσματικότητα του nZVI. Για τιμή περισσειας 4 (4.3 mg/L), που όπως διαπιστώθηκε παραπάνω είναι η ελάχιστη για την οποία απομακρύνεται εξ ολοκλήρου το Cr(VI) από το υπόγειο νερό, μετρήθηκε η συγκέντρωση του Cr(VI) για δύο διαφορετικές τιμές του pH και σε διάστημα 2.5 ωρών. Οι τιμές του pH ήταν 7.5 και 8.5 και επιλέχθηκαν διότι είναι αντιπροσωπευτικές για το νερό ενός υπόγειου υδροφορέα. Στο Διάγραμμα 4.22 αποτυπώνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) για αυτές τις τιμές του pH.

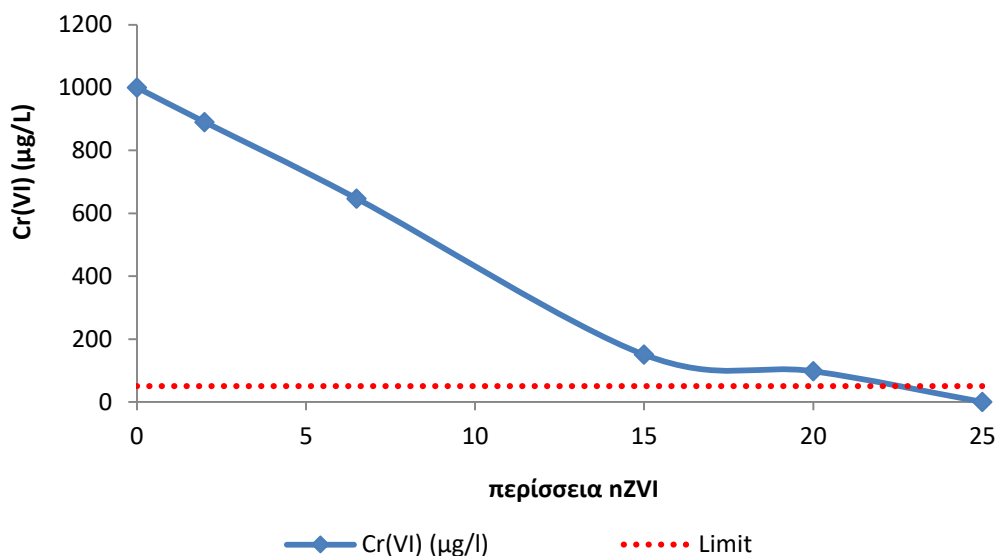


Διάγραμμα 4.22. Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) ($C_0 = 1 \text{ mg/L}$) για δύο διαφορετικές τιμές pH ως προς το χρόνο στο υπόγειο νερό με χρήση nZVI (περίσσεια 4).

Από το Διάγραμμα 4.22 παρατηρείται ότι το αυξημένο pH παρεμποδίζει την αντίδραση της οξειδοαναγωγής ανάμεσα στο Cr(VI) και το nZVI. Ενώ και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται σημαντική απομάκρυνση του Cr(VI), μόνο για την τιμή 7.5 του pH ικανοποιείται το όριο της νομοθεσίας. Για τιμή του pH ίση με 7.5 η συγκέντρωση του χρωμίου ήταν σχεδόν μηδενική, ενώ για pH ίσο με 8.5 η υπολειπόμενη συγκέντρωση του χρωμίου ήταν περίπου 100 µg/L. Η επίδραση της αύξησης του pH έχει διερευνηθεί από αρκετούς ερευνητές (Wu et al., 2009, Wang et al., 2010, Kadu et al., 2011, Lv et al., 2012) με αντίστοιχα αποτελέσματα με αυτά του Διαγράμματος 4.22. Επίσης, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 4.22 η αντίδραση της οξειδοαναγωγής ολοκληρώνεται από τα πρώτα 15 λεπτά, αφού και για τις δύο περιπτώσεις του pH η συγκέντρωση του χρωμίου παραμένει σταθερή για το υπόλοιπο του πειράματος. Αν πραγματοποιηθεί μία σύγκριση με το αντίστοιχο πείραμα με το CPS (Διάγραμμα 4.12) διαπιστώνεται ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) από την υγρή φάση συντελείται γρηγορότερα με το nZVI (15 λεπτά) απ' ό τι με το CPS (5 ώρες).

4.2.3. Αναγωγή Cr(VI) από το nZVI σε υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους

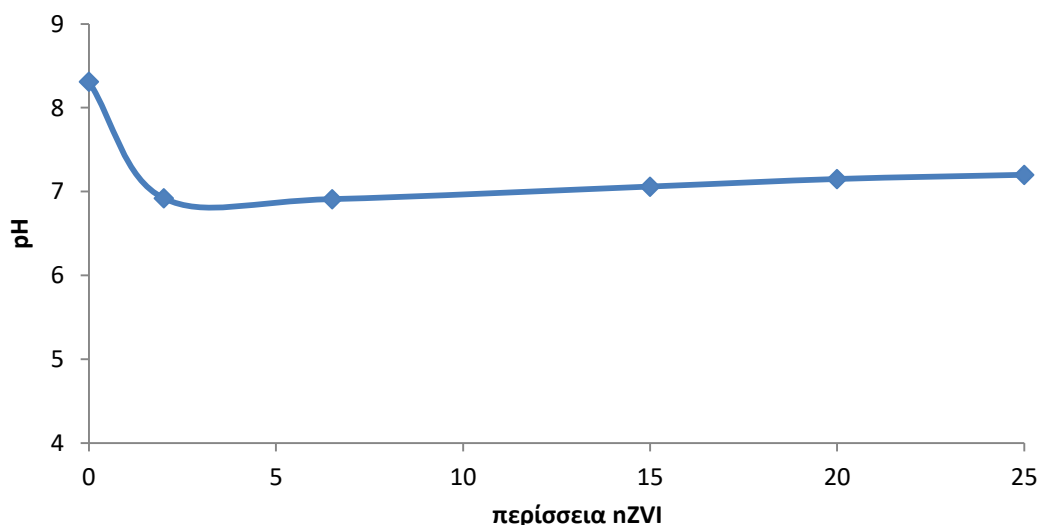
Στην τρίτη σειρά πειραμάτων προσδιορίστηκε η τιμή περίσσειας που μειώνει τη συγκέντρωση του Cr(VI) κάτω από το όριο της νομοθεσίας όταν τα διαλύματα περιείχαν και εδαφικό υλικό. Στο Διάγραμμα 4.23 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) μετά την πρώτη μέρα για όλες τις τιμές περίσσειας του nZVI που χρησιμοποιήθηκαν, και συγκεκριμένα για τιμές 2, 6.5, 15, 20 και 25.



Διάγραμμα 4.23. Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) ($C_0 = 1 \text{ mg/L}$) ως προς την τιμή περίσσειας nZVI μετά την πρώτη μέρα στο υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους.

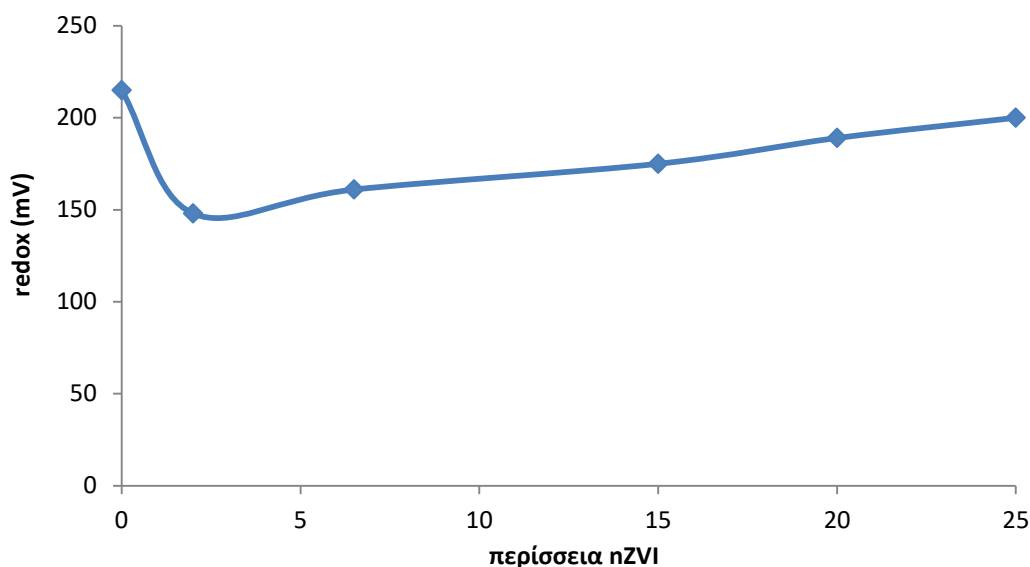
Από το Διάγραμμα 4.23 φαίνεται ότι για να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις της νομοθεσίας με την παρουσία και εδάφους χρειάζεται αρκετά μεγάλη τιμή περίσσειας του nZVI, και συγκεκριμένα περίσσεια 25. Η παρουσία του εδάφους παρεμποδίζει την απομάκρυνση του Cr(VI), αφού το nZVI καταναλώνεται από διάφορες ενώσεις του. Ακόμη υπενθυμίζεται ότι στην αντίστοιχη περίπτωση η απαιτούμενη περίσσεια για το CPS ήταν 6.5 (Διάγραμμα 4.8), δηλαδή πολύ μικρότερη από την περίσσεια 25 του nZVI που φαίνεται να απομακρύνει επιτυχώς το Cr(VI) του υπόγειου νερού.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μεταβολές των τιμών του pH, του redox και της αγωγιμότητας για τις διαφορετικές τιμές περίσσειας του nZVI που χρησιμοποιήθηκαν. Οι αρχικές τιμές των διαγραμμάτων που ακολουθούν μετρήθηκαν σε διαλύματα υπόγειου νερού με έδαφος.



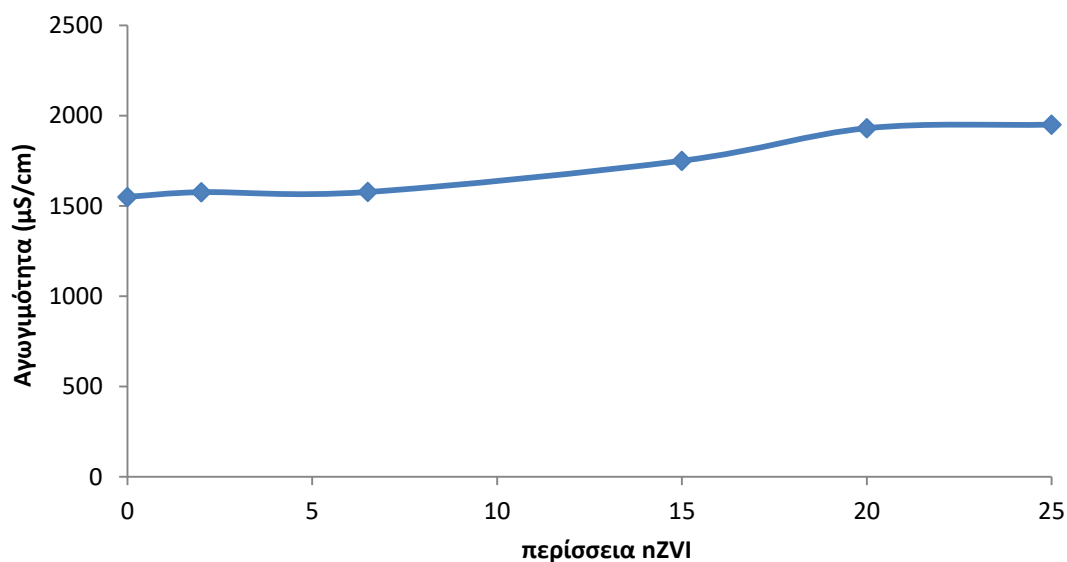
Διάγραμμα 4.24. Μεταβολή της τιμής του pH ως προς την τιμή περίσσειας nZVI μετά την πρώτη μέρα στο υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους.

Στο διάγραμμα 4.24 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH μετά την προσθήκη του nZVI. Όπως φαίνεται η προσθήκη του nZVI έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του pH σε μία τιμή γύρω στο 7, που παραμένει σταθερή ανεξαρτήτως της τιμής περισσειας του nZVI.



Διάγραμμα 4.25. Μεταβολή της τιμής του redox ως προς την τιμή περισσειας nZVI μετά την πρώτη μέρα στο υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους.

Στο διάγραμμα 4.25 παρουσιάζεται η μεταβολή του redox στο διάλυμα του υπόγειου νερού με έδαφος. Το redox φαίνεται να παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το Διάγραμμα 4.20, που τα δείγματα δεν περιείχαν εδαφικό υλικό. Η παρουσία του nZVI μείωσε τις τιμές του redox αφού οι συνθήκες έγιναν πιο αναγωγικές και παρατηρείται μία μικρή αύξηση των τιμών του redox όσο αυξάνεται η περισσεια του nZVI.

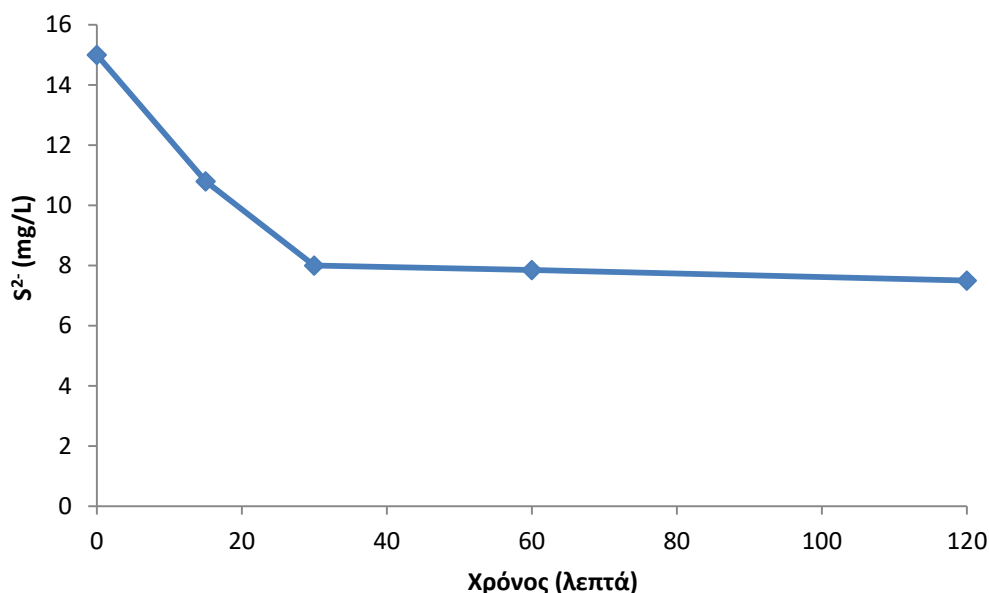


Διάγραμμα 4.26. Μεταβολή της τιμής αγωγιμότητας ως προς την τιμή περισσειας nZVI μετά την πρώτη μέρα στο υπόγειο νερό με παρουσία εδάφους.

Στο διάγραμμα 4.26 παρουσιάζεται η μεταβολή της τιμής της αγωγιμότητας ως συνάρτηση της περιόσεως του nZVI. Οι τιμές της αγωγιμότητας φαίνεται να παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες με την αύξηση της περιόσεως του nZVI. Επίσης φαίνεται να βρίσκονται στο ίδιο εύρος τιμών (1500-1900 $\mu\text{S}/\text{cm}$) με τις αντίστοιχες της σειράς που χρησιμοποιήθηκε CPS (Διάγραμμα 4.11) για την απομάκρυνση του Cr(VI).

4.3. Πειράματα στήλης με χρήση CPS

Τα πειράματα στήλης είχαν σκοπό τη διερεύνηση της αναγωγικής ικανότητας του CPS σε συνθήκες ροής. Ωστόσο για να προσδιοριστεί ο απαιτούμενος χρόνος για την κατανάλωση του CPS από τις ενώσεις του εδάφους και κατά συνέπεια ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος παραμονής του διαλύματος του CPS στη στήλη εκτελέστηκε μία πρόσθετη σειρά batch πειραμάτων. Σε διάλυμα CPS με αρχική συγκέντρωση 15 mg/L προστέθηκε εδαφικό υλικό με λόγο υγρού προς στερεό ίσο με αυτό του πειράματος στήλης ($L/S \approx 4 \text{ L}/\text{Kg}$). Στο Διάγραμμα 4.27 αποτυπώνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων στο διάλυμα.

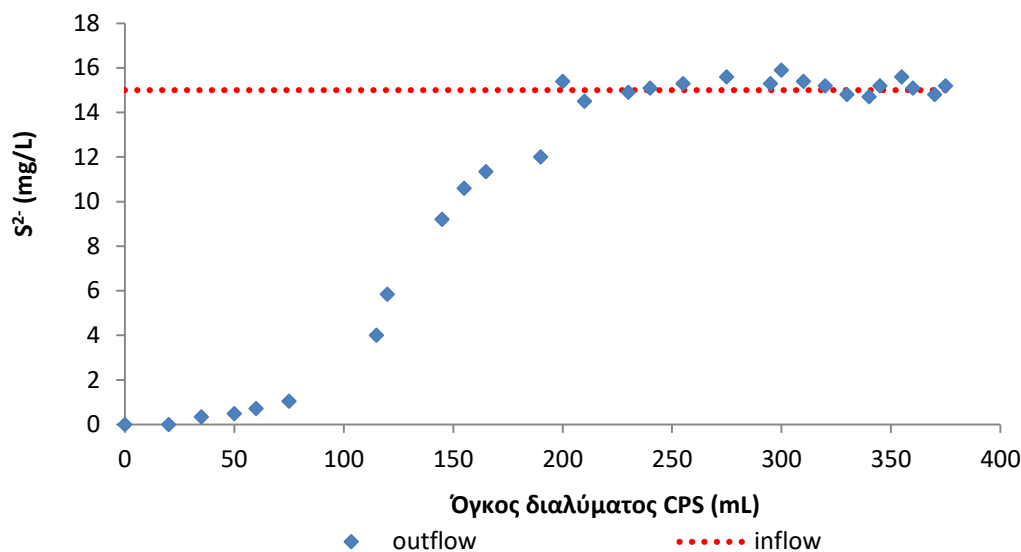


Διάγραμμα 4.27. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων ($C_0 = 15 \text{ mg}/\text{L}$) ως προς το χρόνο σε εδαφικό διάλυμα.

Από το Διάγραμμα 4.27 φαίνεται ότι η κατανάλωση του CPS από τις διάφορες ενώσεις του εδάφους πραγματοποιείται για τα πρώτα 30 λεπτά της πειραματικής διαδικασίας, όπου παρατηρείται μία σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των θειούχων από 15 σε 8 mg/L. Από εκεί και πέρα η συγκέντρωση παραμένει σταθερή. Συνεπώς το διάλυμα του CPS θα έπρεπε να έχει κατ' ελάχιστο 30 λεπτά χρόνο παραμονής στην στήλη του εδάφους.

Με δεδομένο τον ελάχιστο απαιτούμενο χρόνο παραμονής του CPS στη στήλη όπως αυτός προέκυψε από τα παραπάνω batch πειράματα, η στήλη του εδάφους κορέστηκε με διάλυμα CPS συγκέντρωσης 15 mg/L, αφού αρχικά είχαν επιτευχθεί σταθερές συνθήκες ροής (παροχή απιονισμένου νερού όπως περιεγράφηκε στο κεφάλαιο 3.3). Το έδαφος της στήλης θεωρήθηκε ως κορεσμένο σε CPS όταν η συγκέντρωσή του στην έξοδο της στήλης

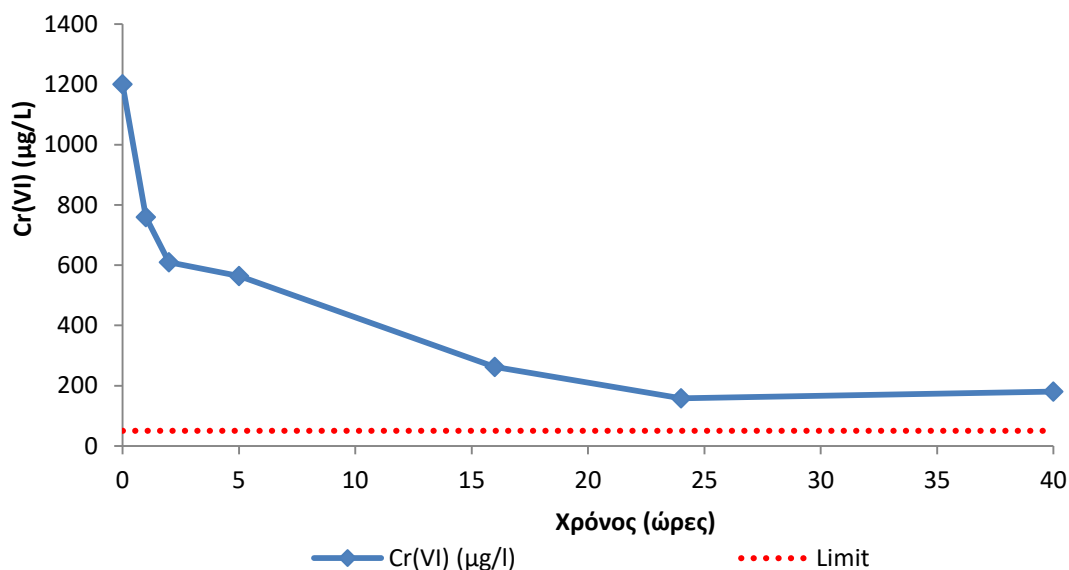
μετρήθηκε ίση με αυτήν της εισόδου δηλαδή 15 mg/L. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.28.



Διάγραμμα 4.28. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων της εξόδου της στήλης ως προς το συνολικό όγκο διαλύματος CPS που διερχόταν από τη στήλη.

Από το Διάγραμμα 4.28 φαίνεται μία διαρκής αύξηση της συγκέντρωσης των θειούχων της εξόδου με το πέρασμα του χρόνου και συνεπώς με την αύξηση της ποσότητας του διαλύματος του CPS που διερχόταν από τη στήλη αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι για τα πρώτα λεπτά της διαδικασίας η συγκέντρωση παρέμεινε σχεδόν μηδενική λόγω της κατανάλωσης του CPS από τις ενώσεις του εδάφους. Στη συνέχεια καθώς οι ενώσεις του εδάφους που καταναλώνουν το CPS ελαττώθηκαν η συγκέντρωση της εξόδου σταδιακά αυξήθηκε μέχρι που εξισώθηκε με τη συγκέντρωση εισόδου όταν είχαν διέλθει περίπου 200 ml (≈ 10 PVs) διαλύματος. Η πειραματική διαδικασία συνεχίστηκε για χρονικό διάστημα περίπου 2.5 ωρών, ώστε να υπάρχει συνέπεια των μετρήσεων των συγκεντρώσεων και να αποφευχθεί ενδεχόμενη εκ νέου κατανάλωση του CPS από το έδαφος. Αφού η συγκέντρωση της εξόδου σταθεροποιήθηκε στα 15 mg/L η διαδικασία διακόπηκε ενώ από την στήλη του εδάφους είχε περάσει διάλυμα CPS με συνολικό όγκο 375 ml (≈ 18.75 PVs).

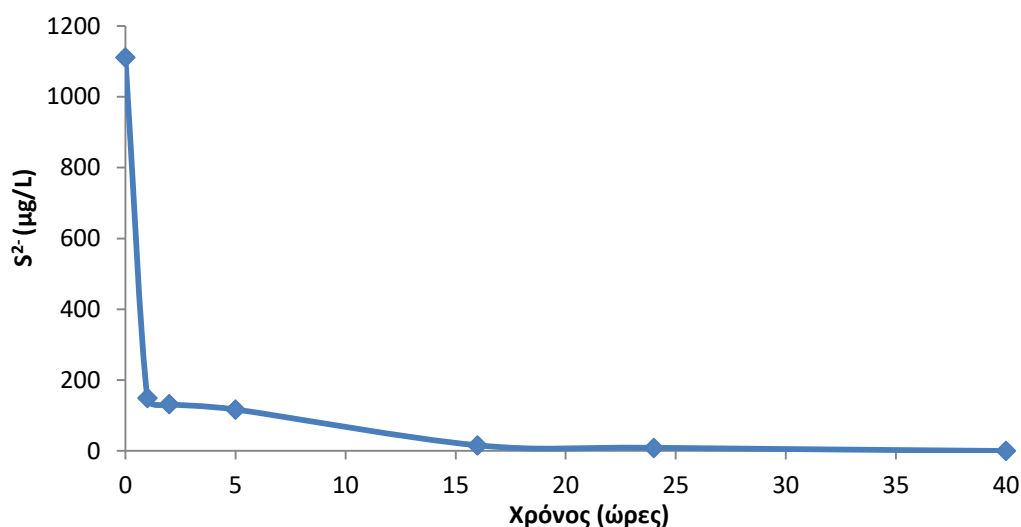
Στην κορεσμένη στήλη του εδάφους εισήχθησαν 250 ml υπόγειου νερού μέσω διάταξης ανακυκλοφορίας (Σχήμα 3.2), μετά από υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν όπως αναλύθηκε στην Παράγραφο 3.3. Ο συνολικός όγκος του διαλύματος της ανακυκλοφορίας ήταν 270 ml (250 ml υπόγειο νερό + 20 ml CPS) και η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν 1.2 mg/L. Στο Διάγραμμα 4.29 αποτυπώνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) του συστήματος της ανακυκλοφορίας.



Διάγραμμα 4.29. Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) ($C_0 = 1.2 \text{ mg/L}$) ως προς το χρόνο στο σύστημα ανακυκλοφορίας της στήλης εδάφους με χρήση CPS.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.29 η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε σταδιακά για τις πρώτες 24 ώρες της ροής του υπόγειου νερού μέσα από την στήλη του εδάφους. Μετά την πρώτη μέρα η συγκέντρωση παρέμεινε σταθερή μέχρι τις 40 ώρες και ίση με 150 µg/L περίπου. Παρατηρήθηκε συνεπώς σημαντική απομάκρυνση του Cr(VI) του υπόγειου νερού της τάξεως του 88%, χωρίς όμως να ικανοποιείται το σχετικό όριο της νομοθεσίας των 50 µg/L.

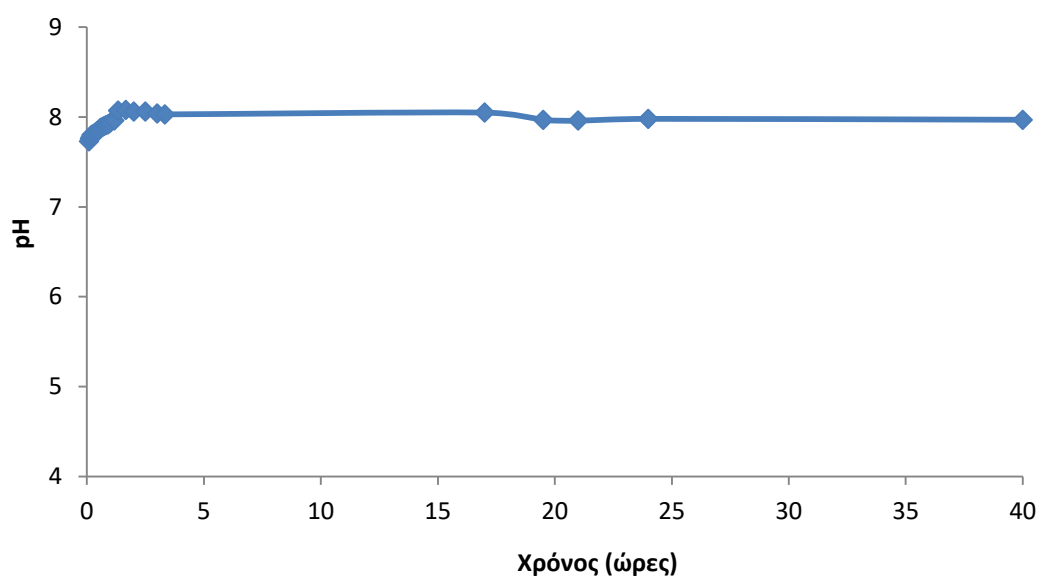
Στο Διάγραμμα 4.30 αποτυπώνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων ενώσεων του διαλύματος της ανακυκλοφορίας. Η συγκέντρωση του διαλύματος του CPS που είχε παραμείνει στους πόρους του εδάφους της στήλης ήταν 15 mg/L. Λόγω όμως της πολύ μικρής ποσότητας αυτού του διαλύματος, η ανακυκλοφορία οδήγησε σε μεγάλη αραιώση των θειούχων με αποτέλεσμα η αρχική τους συγκέντρωση να είναι 1100 µg/L περίπου.



Διάγραμμα 4.30. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων ($C_0 \approx 1.1 \text{ mg/L}$) ως προς το χρόνο στο σύστημα ανακυκλοφορίας της στήλης εδάφους με χρήση CPS.

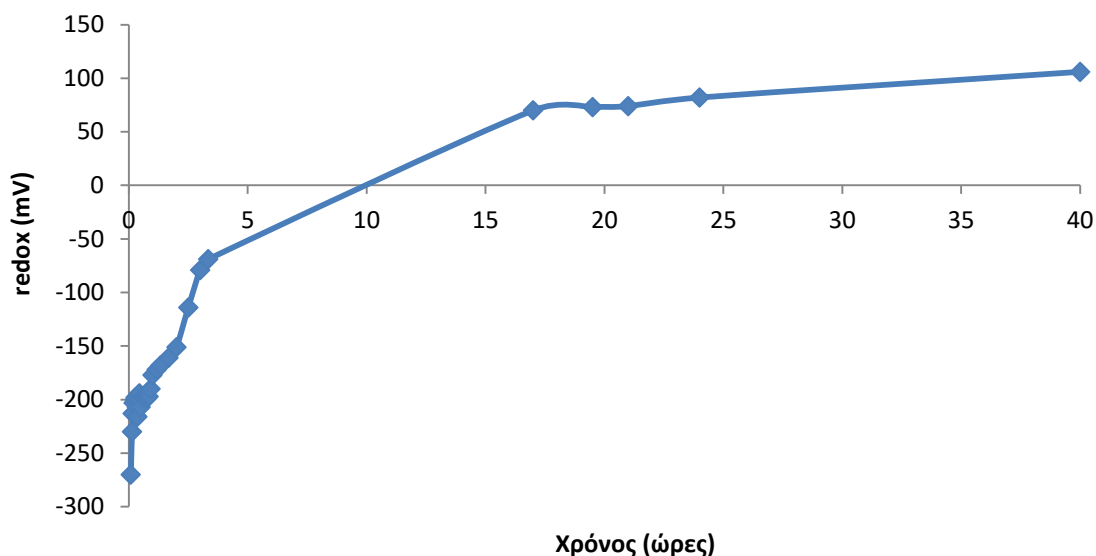
Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των θειούχων στην ανακυκλοφορία μειώθηκε απότομα την πρώτη ώρα του πειράματος. Για τις επόμενες ώρες η συγκέντρωσή τους μειώνόταν σταδιακά μέχρι που μηδενίστηκε μετά τις 16 ώρες της ροής του διαλύματος μέσω της στήλης του εδάφους. Η σημαντική απομάκρυνση του Cr(VI) του διαλύματος μέχρι την πρώτη μέρα (Διάγραμμα 4.29) σε συνδυασμό με τη μικρή μείωση της συγκέντρωσης των θειούχων πιθανώς να οφείλεται στη μετατροπή του CPS σε άλλες ενώσεις του θείου, όπως τα θειοθειικά, που έχουν αναγωγική δράση ως προς το Cr(VI) (Chrysochoou and Ting, 2011).

Ταυτόχρονα με τη συγκέντρωση του Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις για το pH και το redox της ανακυκλοφορίας της στήλης των πειραμάτων. Οι μεταβολές αυτών των μεγεθών για τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.31 και 4.32, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.31. Μεταβολή της τιμής του pH ως προς το χρόνο στο σύστημα ανακυκλοφορίας της στήλης εδάφους με χρήση CPS.

Όσον αφορά το pH, φαίνεται να παραμένει σταθερό για όλη τη διάρκεια του πειράματος και να παραμένει ανεξάρτητο από την αντίδραση της οξειδοαναγωγής ανάμεσα στο CPS και το Cr(VI) του υπόγειου νερού. Η τιμή του pH του διαλύματος της ανακυκλοφορίας κυμάνθηκε περίπου στο 8, ίση δηλαδή με την τιμή στο υπόγειο νερό.



Διάγραμμα 4.32. Μεταβολή της τιμής του οξειδοαναγωγικού δυναμικού ως προς το χρόνο στο σύστημα ανακυκλοφορίας της στήλης εδάφους με χρήση CPS.

Από το Διάγραμμα 4.32 παρατηρείται μία απότομη αύξηση της τιμής του redox κατά τις πρώτες ώρες της ροής της ανακυκλοφορίας. Αρχικά οι τιμές είναι αρνητικές, γεγονός που εξηγείται από τις έντονα αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στο διάλυμα με την παρουσία της συγκέντρωσης του CPS. Καθώς η συγκέντρωση των θειούχων μειώνεται λόγω της αναγωγής του Cr(VI) του υπόγειου νερού, η τιμή του redox αυξάνεται και λαμβάνει θετικές τιμές. Οι θετικές τιμές σημειώθηκαν μετά τις 16 ώρες δειγματοληψίας και από εκεί και έπειτα η αύξηση των τιμών του redox ήταν αρκετά μικρή. Αυτό οφείλεται στο ότι η συγκέντρωση των θειούχων ήταν αρκετά μικρή με αποτέλεσμα η αντίδραση οξειδοαναγωγής να γίνεται με πολύ αργό ρυθμό.

5. Συμπεράσματα

Αντικείμενο της συγκεκριμένης μελέτης ήταν η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας της αναγωγής του Cr(VI) σε υπόγειο νερό με τη χρήση δύο διαφορετικών αναγωγικών μέσων, του πολυθειούχου ασβεστίου (CPS) και του νανοσιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI). Για κάθε αναγωγικό μέσο εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην αναγωγική του ικανότητα.

Πιο συγκεκριμένα, για την περίπτωση χρήσης του CPS εκτελέστηκαν batch πειράματα, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής, της συγκέντρωσης του CPS και της παρουσίας εδαφικού υλικού. Ακόμη διερευνήθηκε η πιθανή κατανάλωση του CPS από ιόντα του υπόγειου νερού, όπως τα νιτρικά και τα νιτρώδη, και η ενδεχόμενη οξείδωση των σουλφιδίων από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Εξετάστηκε επίσης η επίδραση του CPS σε άλλα βαρέα μέταλλα του υπόγειου νερού και του εδάφους. Τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα στήλης με σκοπό να ερευνηθεί η αποδοτικότητά του CPS στην αναγωγή του Cr(VI) σε συνθήκες ροής εντός του εδαφικού υλικού.

Αρχικά διερευνήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης (μέσω διαφορετικών τιμών περιόδων 2, 2.6, 4.6 και 6.5 φορές) και του χρόνου επαφής του CPS με το υπόγειο νερό. Η συγκέντρωση του CPS ήταν καθοριστικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της αναγωγής του Cr(VI), καθώς με την αύξηση της συγκέντρωσης του CPS παρατηρήθηκε μείωση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης του Cr(VI). Συγκεκριμένα για την αναγωγή 1000 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI) σε τελική συγκέντρωση μικρότερη των 50 $\mu\text{g/L}$ διαπιστώθηκε πως η απαιτούμενη τιμή περιόδου CPS ήταν τουλάχιστον 4.6 φορές και η αναγωγή του Cr(VI) πραγματοποιήθηκε εντός μιας ημέρας. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του θείου η αύξηση της τιμής περιόδου του CPS φάνηκε ότι αύξησε το χρόνο παραμονής του στην υδατική φάση, καθώς στις περιπτώσεις τιμών περιόδου (4.6 και 6.5) η συγκέντρωση των θειούχων μηδενίστηκε μετά από διάστημα 5 ημερών σε αντίθεση με τις μικρότερες τιμές περιόδου (2 και 2.6) όπου μετρήθηκε μηδενική συγκέντρωση μετά από διάστημα μόλις μίας μέρας.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του εδάφους στην απομάκρυνση του Cr(VI) από την υδατική φάση (υπόγειο νερό) πραγματοποιήθηκαν δυο ακόμη σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη από αυτές διερευνήθηκε αποκλειστικά η επίδραση του εδάφους στην κατανάλωση των θειούχων ενώσεων του CPS απουσία υπόγειου νερού και συνεπώς Cr(VI). Διαπιστώθηκε πως οι ενώσεις του εδάφους καταναλώνουν τις θειούχες ενώσεις καθώς η συγκέντρωσή τους μηδενιζόταν μετά από διάστημα 5 ημερών ανεξαρτήτως της τιμής περιόδου που είχε χρησιμοποιηθεί. Στην επόμενη σειρά πειραμάτων προστέθηκε στο εδαφικό διάλυμα υπόγειο νερό με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση του εδάφους στην αναγωγή του Cr(VI). Η παρουσία εδάφους στα διαλύματα μείωσε την αποδοτικότητα του CPS με αποτέλεσμα να απαιτηθεί μεγαλύτερη τιμή περιόδου, και συγκεκριμένα τιμή τουλάχιστον ίση 6.5. Όσον αφορά τη συγκέντρωση των θειούχων μηδενίστηκε μετά το πέρας της πρώτης μέρας ανεξάρτητα από την τιμή περιόδου που χρησιμοποιήθηκε. Συμπεραίνεται λοιπόν πως η παρουσία του εδάφους επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα του CPS στην αναγωγή του Cr(VI). Συνεπώς, η χρήση του CPS σε εφαρμογές στο πεδίο για την απομάκρυνση του Cr(VI) από το νερό ενός υπόγειου

υδροφορέα μπορεί να γίνει πιο αποδοτική με τη μέθοδο της άντλησης του υπόγειου νερού και της μετέπειτα επεξεργασίας του. Με τη μέθοδο αυτή το ρυπασμένο υπόγειο νερό απομονώνεται από το έδαφος και συνεπώς απαιτούνται μικρότερες ποσότητες CPS για την πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI).

Σε όλες τις παραπάνω σειρές batch πειραμάτων οι τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (redox) σταθεροποιήθηκαν όταν συγχρόνως ολοκληρώθηκε η αναγωγή του Cr(VI) και σταθεροποιήθηκε η συγκέντρωση των θειούχων ενώσεων. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της ταυτόχρονης παρουσίας υπόγειου νερού και εδάφους στο διάλυμα το redox λαμβάνει θετικές τιμές από την πρώτη μέρα, διότι το CPS οξειδώνεται παράλληλα από τις ενώσεις του υπόγειου νερού και του εδάφους. Όσον αφορά τις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρέμειναν αμετάβλητες με το χρόνο και σχεδόν ανεξάρτητες από τη συγκέντρωση του CPS.

Σε επόμενη σειρά πειραμάτων προκειμένου να διερευνηθεί ο ελάχιστος χρόνος για την αναγωγή του Cr(VI) (1000 µg/L) στο υπόγειο νερό αλλά και στο εδαφικό διάλυμα πραγματοποιήθηκαν δυο ακόμη σειρές πειραμάτων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η ελάχιστη τιμή περίσσειας για τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) στο υπόγειο νερό απουσία εδάφους κάτω του ορίου των 50 µg/L ήταν ίση με 4.6. Για την τιμή αυτή περίσσειας βρέθηκε πως ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος για την αναγωγή ήταν ίσος με 5 ώρες. Στην περίπτωση παρουσίας εδάφους η τιμή περίσσειας CPS για την οποία επιτυγχανόταν το όριο των 50 µg/L ήταν ίση με 6.5. Στην περίπτωση αυτή ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος για την αναγωγή ήταν ίσος με 15 λεπτά.

Το CPS παρατηρήθηκε ότι καταναλώνεται εκτός του χρωμίου και από άλλες ενώσεις του εδάφους και ιόντα του υπόγειου νερού. Σε διαφορετική περίπτωση δε θα χρειαζόταν η συγκέντρωση των θειούχων ενώσεων να είναι μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη για την πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI). Ιόντα που πιθανώς μπορούν να καταναλώνουν το CPS είναι τα νιτρικά και τα νιτρώδη ιόντα. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του CPS σε υδατικά διαλύματα νιτρικών και νιτρωδών δεν οδήγησε στην αναγωγή κανενός εκ των δύο ιόντων. Ωστόσο, και πάλι παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των θειούχων ενώσεων. Καθότι όμως δεν υπήρχε άλλος οξειδωτικός παράγοντας στην υδατική φάση ικανός να μειώσει την συγκέντρωση των θειούχων θεωρήθηκε πιθανό η κατανάλωσή τους να οφείλεται στην παρουσία του οξυγόνου.

Το οξυγόνο διαπιστώθηκε ότι επιδρά στη σταθερότητα των σουλφιδίων του CPS μέσω της αντίστοιχης σειράς batch πειραμάτων που εκτελέστηκε. Παρατηρήθηκε ότι η επαφή του διαλύματος του CPS με το οξυγόνο οδήγησε στην οξείδωση των σουλφιδίων. Συνεπώς η συγκέντρωσή τους μειώθηκε μετά από χρονικό διάστημα 5 ωρών, με τη μείωση να είναι μεγαλύτερη στις πλήρως αερόβιες συνθήκες. Στις πλήρως αναερόβιες συνθήκες η συγκέντρωση των σουλφιδίων παρέμεινε σταθερή. Για το λόγο αυτόν όλες οι σειρές πειραμάτων διεξήχθησαν σε αναερόβιες συνθήκες. Η επίδραση του οξυγόνου αποτελεί ένα σοβαρό ζήτημα για τη χρήση του CPS σε εφαρμογές πεδίου. Στους υπόγειους υδροφορείς οι συγκεντρώσεις του οξυγόνου είναι μικρές για αυτό και το CPS χαρακτηρίζεται από μεγάλη σταθερότητα.

Διερευνήθηκε ακόμη η επίδραση του CPS σε άλλα βαρέα μέταλλα του υπόγειου νερού και του εδάφους. Με τη χρήση του CPS επιτεύχθηκε σημαντική απομάκρυνση της συγκέντρωσης του νικελίου από την υδατική φάση. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι το CPS είναι ικανό να απομακρύνει ταυτόχρονα τόσο το Cr(VI) όσο και το νικέλιο από το υπόγειο νερό. Τέλος, το ιδιαίτερα αλκαλικό pH του διαλύματος του CPS δε φάνηκε να αυξάνει την κινητικότητα των μετάλλων του εδάφους. Η μη επίδραση του CPS στα βαρέα μέταλλα του εδάφους διαπιστώθηκε και μέσω εφαρμογής δοκιμής έκπλυσης (EN 12457.02) η οποία έδειξε πως το επεξεργασμένο με CPS έδαφος ικανοποιούσε τα κριτήρια για διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής μη επικινδύνων αποβλήτων.

Επίσης, η αναγωγική ικανότητα του CPS ως προς το Cr(VI) μελετήθηκε πραγματοποιώντας πειράματα στήλης. Τα πειράματα διενεργήθηκαν με ταυτόχρονη παροχή αέριου αζώτου ώστε να διασφαλιστεί η απουσία οξειδωσης των θειούχων από το οξυγόνο. Η πειραματική διαδικασία εκτελέστηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο εξ αυτών εισήχθη ικανοποιητική ποσότητα διαλύματος CPS (10 PVs) ώστε το έδαφος να κορεστεί σε CPS με στόχο να εξαιρεθεί η κατανάλωσή του από τις ενώσεις του εδάφους. Έτσι διατηρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση των θειούχων ενώσεων στους πόρους του εδάφους. Στη δεύτερη φάση εισήχθη υπόγειο νερό το οποίο με ανακυκλοφορία διερχόταν από την στήλη. Σε συνθήκες ροής το CPS κατάφερε να απομακρύνει το 88% της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) (1200 $\mu\text{g/L}$), χωρίς όμως να ικανοποιηθεί το νομοθετικό όριο των 50 $\mu\text{g/L}$. Ωστόσο, τα αποτελέσματα κρίθηκαν ικανοποιητικά διότι ο όγκος του νερού που εισήχθη στην ανακυκλοφορία περιείχε τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα Cr(VI) η οποία μπορούσε να αναχθεί από το CPS των πόρων του εδάφους.

Όσον αφορά τη χρήση του nZVI μελετήθηκε η αποδοτικότητα της αναγωγής του Cr(VI) στο ρυπασμένο υπόγειο νερό και διερευνήθηκε η επίδραση του pH του υδατικού διαλύματος και η παρουσία εδαφικού υλικού στην αντίδραση της αναγωγής. Συγκεκριμένα για την αναγωγή 1000 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI) στο υπόγειο νερό σε τελική συγκέντρωση μικρότερη των 50 $\mu\text{g/L}$ διαπιστώθηκε πως η απαιτούμενη τιμή περίσσειας nZVI ήταν ίση με τουλάχιστον 4 φορές τη συγκέντρωση βάσει στοιχειομετρίας για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI). Όταν στο υπόγειο νερό προστέθηκε έδαφος η αποδοτικότητα του nZVI μειώθηκε αισθητά με αποτέλεσμα η απαιτούμενη τιμή περίσσειας για την επίτευξη του ορίου να φτάσει την τιμή 25. Φαίνεται λοιπόν ότι για την απομάκρυνση της συγκέντρωσης του Cr(VI) (≈ 1000 $\mu\text{g/L}$) του υπόγειου νερού η παρουσία του εδάφους αυξάνει σημαντικά την απαιτούμενη συγκέντρωση του nZVI, και συγκεκριμένα λίγο παραπάνω από 6 φορές. Οπότε και στην περίπτωση της χρήσης του nZVI η μέθοδος της άντλησης και επεξεργασίας του υπόγειου νερού φαίνεται να αποτελεί την πιο αποδοτική τεχνική επεξεργασίας.

Στις παραπάνω σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του pH, του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και της αγωγιμότητας. Η χρήση του όξινου διαλύματος του nZVI (pH = 4.9) είχε ως αποτέλεσμα να μειωθεί η τιμή του pH του υπόγειου νερού από 8.35 σε τιμές περίπου 7 και στις δύο σειρές batch πειραμάτων (με και χωρίς την παρουσία εδάφους). Ωστόσο, η τελική τιμή του pH ήταν ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του nZVI που χρησιμοποιήθηκε. Οι τιμές του redox του υπόγειου νερού μειώθηκαν κατά την

προσθήκη του nZVI και παρέμειναν σχεδόν σταθερές ανεξαρτήτως της τιμής περισσειας του nZVI. Η συγκέντρωση του nZVI δεν επηρέασε ούτε τις τιμές αγωγιμότητας, οι οποίες παρέμειναν σταθερές και ίσες με την τιμή που μετρήθηκε στο υπόγειο νερό.

Τέλος, διερευνήθηκε η επίδραση του pH στην αποδοτικότητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) με χρήση του nZVI. Διαπιστώθηκε ότι πιθανή αύξηση του pH μειώνει την αποδοτικότητα της αναγωγής καθώς για τιμή pH ίση με 7.5 η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε κάτω του ορίου των 50 μg/L, γεγονός που δεν επαληθεύτηκε όταν το pH αυξήθηκε σε 8.5, για σταθερή τιμή περισσειας (ίση με 4 φορές) και στις δυο περιπτώσεις. Αυτή η διαπίστωση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη χρήση του nZVI σε περιστατικά απορρύπανσης από Cr(VI) καθώς τονίζει τη βαρύτητα της παραμέτρου του pH στην αποδοτικότητα της αναγωγικής ικανότητας του nZVI.

Συγκρίνοντας τα δυο αναγωγικά μέσα, παρατηρείται ότι η χρήση του nZVI για την απομάκρυνση του Cr(VI) σε εδαφικό διάλυμα απαιτεί αρκετά μεγαλύτερη τιμή περισσειας από την περίπτωση του CPS, κι έτσι η χρήση του καθίσταται λιγότερο αποτελεσματική. Κάτι τέτοιο δεν φαίνεται να ισχύει στην περίπτωση που τα αναγωγικά μέσα προστίθενται στο υπόγειο νερό καθώς οι τιμές περισσειας δε διαφέρουν σημαντικά και ο χρόνος αναγωγής του Cr(VI) είναι κατά πολύ μικρότερος στην περίπτωση του nZVI. Συμπεραίνεται ότι η παρουσία εδάφους έχει μεγαλύτερη επίδραση στη δράση του nZVI παρά του CPS, αφού μειώνει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητά του. Ακόμη, θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε πως σε περίπτωση αποκατάστασης στο πεδίο το CPS θα ήταν προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις *in situ* επεξεργασίας ενώ το nZVI σε περιπτώσεις άντλησης και επεξεργασίας του ρυπασμένου υπόγειου νερού.

Βιβλιογραφία

- Amacher M.C., Selim H.M., Iskandar I.K., 1988, Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils: a non linear multireaction model, *Soil Science Society of America Journal*, 52, 398-408.
- Avrahami M., Golding R.M., 1968, The oxidation of the sulphide ion at very low concentrations in aqueous solutions, *Journal of Chemical Society A*, 647-651.
- Bartlett R.J., Kimble J.M., 1976, Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms, *Journal of Environmental Quality*, 5, 383–386.
- Benjamin M.M., Bloom N.S., 1981. Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide, *Adsorption from Aqueous Solutions* (Edited by P.H. Tewari), Plenum Press, New York, 4140.
- Bloom P.R., Skyllberg U.L., Sumner M.E., 2005, Soil acidity, in: *Chemical Processes in Soils*, SSSA Book Series No. 8, p. 411.
- Buisman C., Uspeert P., Janssen A., Lettinga G., 1990, Kinetics of chemical and biological sulphide oxidation in aqueous solutions, *Water Research*, 24, 5, 667-671.
- Cantrell K.J., Yabusaki S.B., Engelhard M.H., Mitroshkov A.V., Thornton E.C., 2003, Oxidation of H₂S by Iron Oxides in Unsaturated Conditions, *Environmental Science and Technology*, 37, 2192-2199.
- Cary E.E., Allaway W.H., Olson O.E.J., 1977, Control of chromium concentrations in food plants. 2. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25, 305–309.
- Chen K.Y., Morris J.C., Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by oxygen, *Environmental Science and Technology*, 6, 529-537.
- Chrysochoou M., Ferreira D.R., Johnston C.P., 2010, Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 650-657.
- Chrysochoou M., Johnston C., Dahal G., 2012, A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 201–202, 33–42.
- Chrysochoou M., Ting A., 2011, A kinetic study of Cr(VI) reduction by calcium polysulfide, *Science of the Total Environment*, 409, 4072-4077.
- Crane R.A., Scott T.B., 2012, Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 112-125.
- Davis J.A., Leckie J.O., 1980, Surface ionization and complexation at the oxide water interface, 3. Adsorption of anions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 74, 32-43.
- Dermatas D., Panagiotakis I., 2012, Remediation of contaminated soil, *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Springer, 2430-2454.
- Dermatas D., Vatsaris C., Panagiotakis I., Chrysochoou M., 2012, Potential Contribution of Geogenic Chromium in Groundwater Contamination of a Greek Heavily Industrialized Area, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 28.
- Dhal B., Thatoi H.N., Das N.N., Pandey B.D., 2013, Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 272-291.

- Dhawale S.W., 1993, Thiosulfate: an interesting sulfur oxoanion that is useful in both medicine and industry but is implicated in corrosion, *Journal of Chemical Education*, 70, 1, 12.
- Di Palma L., Gueye M.T., Petrucci E., 2015, Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 281, 70-76.
- Du J., Lu J., Wu Q., Jing C., 2012, Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 152-158.
- Fawcett E., 1988, Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium, *Reviews of Modern Physics*, 60, 209.
- Fendorf S.E., 1995, Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma*, Elsevier science, 67, 55-71.
- Geng B., Jin Z., Li T., Qi X., 2009, Preparation of chitosan stabilized Fe₀ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water, *Science of the Total Environment*, 18, 4994–5000.
- Gheju M., 2011, Hexavalent Chromium Reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in Aquatic Systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 222, 103-148.
- Graham M.C., Farmer J.G., Anderson P., Paterson E., Hillier S., Lumsdon D.G., Bewley R.J.F., 2006, Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue, *Science of the Total Environment*, 364, 32-44.
- Hem J.D., 1960, Some chemical relationships among sulfur species and dissolved ferrous iron, Chemistry of iron in natural water, Geological Survey Water-Supply paper 1459-c, United States Government Printing Office, Washington.
- Jacobs J.A., Testa S.M., 2005, Overview of Chromium (VI) in the Environment, Background and History, Chromium (VI) Handbook (Edited by Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C.P.), CRC Press, Ch. 1.
- James B.R., Remediation-by-reduction strategies for chromate-contaminated soils, *Environmental Geochemistry and Health*, 23, 175–179.
- Kadu B.S., Sathe Y.D., Ingle A.B., Chikate R.C., Patil K.R., Rode C.V., 2011, Efficiency and recycling capability of montmorillonite supported Fe–Ni bimetallic nanocomposites towards hexavalent chromium remediation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 407–414.
- Kamyshny A.J., Goifman A., Gun J., Rizkov D., Ovadia L., 2004, Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 °C: a new approach for the study of polysulfides' equilibria, *Environmental Science and Technology*, 38, 6633–6644.
- Karn B., Kuiken T., Otto M., 2009, Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 117, No 12.
- Kim C., Zhou Q., Deng B., Thornton E., Xu H., 2001, Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics, *Environmental Science and Technology*, 35, 2219–2225.
- King D.W., 1998, Role of Carbonate Speciation on the Oxidation Rate of Fe(II) in Aquatic Systems, *Environmental Science and Technology*, 32, 19,2997-3003.
- Kleinjan W., Keizer A., Janssen A., 2005, Kinetics of the chemical oxidation of polysulfide anions in aqueous solution, *Water Research*, 39, 4093–4100.

- Lan Y., Deng B., Kim C., Thornton E.C., 2007, Influence of soil minerals on chromium (VI) reduction by sulfide under anoxic conditions, *Geochemical Transactions*, 8, 4.
- Lee T., Lim H., Lee Y., Park J., 2003, Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water, *Chemosphere*, 53, 479–485.
- Li Y., Li T., Jin Z., 2011, Stabilization of FeO nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil, *Journal of Environmental Sciences*, 23, 1211–1218.
- Liu Y., Lowry G.V., 2006, Effect of Particle Age (Fe⁰ Content) and Solution pH on NZVI Reactivity: H₂ Evolution and TCE Dechlorination, *Environmental Science and Technology*, 40, 6085-6090.
- Liu Y., Phenrat T., Lowry G.V., 2007, Effect of TCE Concentration and Dissolved Groundwater Solutes on NZVI-Promoted TCE Dechlorination and H₂ Evolution, *Environmental Science and Technology*, 41, 7881-7887.
- Lv X., Xu J., Jiang G., Tang J., Xu X., 2012, Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)–Fe₃O₄ nanocomposites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, 460–469.
- Mahdieh K., Shahin O., Nosratollah N., Alireza K., Treatment of Cr(VI)-spiked soils using sulfur-based amendments, *Archives of Agronomy and Soil Science*, VOL. 60, 1474-1485.
- Maronny G., 1959, Constantes de dissociation de l'hydrogene sulfure, *Electrochimica Acta*, 1, 58–69.
- Mertz W., 1974, Chromium as a dietary essential for man, *Trace Elements Metabolism* (Edited by Hoekstra W. G., Suttie J. W., Ganther K. E. and Mertz W.), 2, 185-198.
- Messer A., Storch P., Palmer D., 2004, In-situ remediation of chromium contaminated site using calcium polysulfide, Internal report, URS Corporation.
- Mpouras T., Panagiotakis I., Dermatas D., Chrysochoou M., 2014, Nano-zero valent iron: An emerging technology for contaminated site remediation, *Geo-Congress 2014, Technical Papers*, GSP 234 © ASCE.
- Moon D.H., Wazne M., Jagupilla S.C., Christodoulatos C., Kim M.G., Koutsospyros A., 2008, Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide (CaS₅), *Science of the Total Environment*, 399, 2-10.
- Motzer W.E., 2005, Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds, *Chromium(VI) Handbook* (Edited by Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C.P.), CRC Press, Ch. 2.
- Mueller N., Nowack B., 2010, Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles, *Elements*, 6, 395–400.
- Mullet M., Boursiquot S., Ehrhardt J.J., 2004, Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 244, 77–85.
- Mystrioti C., Xanthopoulou T.D., Tsakiridis P.E., Papassiopi N., Xenidis A., 2016, Comparative evaluation of five plant extracts and juices for nanoiron synthesis and application for hexavalent chromium reduction, *Science of the Total Environment*, 539, 105-113.
- O'Carroll D., Sleep B., Krol M., Boparai H., Kocur C., 2012, Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Advances in Water Resources*.
- Paczadeh B., Batista J.R., 2011, Chromium removal from ion-exchange waste brines with calcium polysulfide, *Water Research*, 45, 3055-3064.

- Patterson R.R., Fendorf S., Fendorf M., 1997, Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfides, *Environmental Science and Technology*, 31, 2039–2044.
- Pettine M., Barra I., Campanella L., Millero F., 1998, Effects of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide, *Water Research*, 32, 2807–2813.
- Powell R.M., Puls R.W., Hightower S.K., Sabatini D.A., 1995, Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation, *Environmental Science and Technology*, 29, 1913–1922.
- Rai D., Eary L.E., Zachara J.M., 1989, Environmental chemistry of Chromium, *Science of the Total Environment*, 86, 15-23.
- Rai D., Zachara J.M., Eary L.E., Ainsworth C.C., Amonette J.E., Cowan C.E., Szelmezcza R.W., Resch C.T., Schmidt R.L., Girvin D.C., Smith S.C., 1988, Chromium Reactions in Geologic Materials, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, EA-5741.
- Rai D., Zachara J.M., Eary L.E., Girvin D.C., Moore D.A., Resch C.T., Sass B.M., Schmidt R.L., 1986, Geochemical Behavior of Chromium Species, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, EA-4544.
- Rai D., Zachara J.M., Schwab A.P., Schmidt R.L., Girvin D.C., Rogers J.E., 1984, Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration, Vol. 1, A critical review, Final Report EPRI EA-3356, E.P.R.I., Palo Alto, California.
- Rajan C.S., 2011, Nanotechnology in Groundwater Remediation, *International Journal of Environmental Science and Development*, 2, 1-6.
- Richard F.C., Bourg A.C.M., 1991, Aqueous Geochemistry of chromium: a review, *Water Research*, 25, 807-816.
- Thornton E.C., Amonette J.E., 1997, Gas treatment of Cr(VI)-contaminated sediment samples from the north 60s pits of the chemical waste landfill, USA: Pacific Northwest National Laboratory.
- Thornton E.C., Amonette J.E., 1999, Hydrogen sulfide gas treatment of Cr(VI)-Contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site implications for in-situ remediation, *Environmental Science and Technology*, 33, 4096–4101.
- Tratnyek P.G., Johnson R.L., 2006, Nanotechnologies for environmental cleanup, Nanotoday, Oregon Health & Science University, Department of Environmental and Biomolecular Systems, Vol. 1, No. 2.
- Sarathy V., Tratnyek P.G., Nurmi J.T., Baer D.R., Amonette J.E., Chun C.L., Penn R.L., Reardon E.J., 2008, Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: effects on structure and reactivity, *Journal of Physical Chemistry*, 112, 2286–2293.
- Sass B.M., Rai D., 1987, Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions, *Inorganic Chemistry*, 26, 2228-2232.
- Stollenwerk K.G., Grove D.B., 1985, Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado, *Journal of Environmental Quality*, 14, 150-155.
- USEPA, 2008, Basic regulations about drinking water.
- Velasco A., Ramírez M., Hernández S., Schmidt W., Revah S., 2012, Pilot scale treatment of chromite ore processing residue using sodium sulfide in single reduction and coupled reduction/stabilization processes, *Journal of Hazardous Materials*, 207-208, 97–102.
- Wazne M., Jagupilla S.C., Moon D.H., Jagupilla S.C., Christodoulatos C., Kim M.G., 2007, Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue (COPR), *Journal of Hazardous Materials*, 143, 620-628.

- Wang Q., Qian H., Yang Y., Zhang Z., Naman C., Xu X., 2010, Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles, *Journal of Contaminant Hydrology*, 114, 35–42.
- Wazne M., Moon D.H., Jagupilla S.C., Jagupilla S.C., Christodoulatos C., Dermatas D., Chrysochoou M., 2007, Remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate and calcium polysulfide, *Geosciences Journal*, 11, 105-110.
- Wu Y., Zhang J., Tong Y., Xu X., 2009, Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe₃O₄-stabilized Fe⁰ nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1640-1645.
- Xu X.R., Li H.B., Li X.Y., Gu J.D., 2004, Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions, *Chemosphere*, 57, 609–613.
- Xu Y., Zhao D., 2007, Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles, *Water Research*, 41, 2101-2108.
- Yang J.W., Tang Z.S., Guo R.F., Chen S.Q., 2008, Soil surface catalysis of Cr(VI) reduction by citric acid, *Environmental Progress*, 27, 302–307.
- Yolcubal I., Akyol N.H., 2007, Retention and transport of hexavalent chromium in calcareous karts' soils. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 16, 363–379.
- Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T., 1987, Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major groundwater ions, *Environmental Science and Technology*, 21, 589-594.
- Zhilin M.D., Schmitt-Kopplin P., Perminova I.V., 2004, Reduction of Cr(VI) by peat and coal humic substances, *Environmental Chemistry Letters*, 2, 141–145.
- Zhitkovich A., 2011, Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks, *Chemical Research in Toxicology*, 24, 1617–1629.
- Zouboulis A.I., Kydros K.A., Matis K.A., 1995, Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines, *Water Research*, 29, 1755–1760.