

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων

Διπλωματική Εργασία

Τόλη Αικατερίνη

Επιβλέπουσα :
Νυμφοδώρα Παπασιώπη,
Αναπλ. Καθηγήτρια

Αθήνα, 2012



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών

Τομέας Μεταλλουργίας

**Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με την
εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων**

Διπλωματική Εργασία

Τόλη Αικατερίνη

Επιβλέπων: Παπασιώπη Νυμφοδόρα, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

/10/2012

Ν. Παπασιώπη, Αναπλ. Καθηγήτρια . ΕΜΠ,

Α. Ξενίδης , Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ,

Δ. Πάνιας , Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|----|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | 1 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 2 |
| Abstract | 5 |
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 8 |
| Κεφάλαιο 1 : | 8 |
| 1.1 Χημεία του Χρωμίου | 9 |
| 1.2 Χρήσεις του χρωμίου | 14 |
| 1.3 Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία..... | 15 |
| 1.4 Παρουσία χρωμίου (VI) στο περιβάλλον | 17 |
| 1.4.1 Φυσικά ορυκτά Cr(VI)..... | 17 |
| 1.4.2 Χρώμιο στον αέρα | 17 |
| 1.4.3 Χρώμιο στα νερά | 19 |
| 1.4.4 Χρώμιο στα εδάφη..... | 21 |
| 1.4.5 Χρώμιο στα τρόφιμα..... | 22 |
| Κεφάλαιο 2 : | 23 |
| Αποκατάσταση νερών και εδαφών ρυπασμένων με Cr(VI) | 23 |
| 2.1. Τεχνολογίες αποκατάστασης για νερά..... | 25 |
| 2.2. Τεχνολογίες αποκατάστασης για εδάφη | 27 |
| Κεφάλαιο 3 : | 31 |
| Ηλεκτροαποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με Cr(VI) | 31 |
| 3.1 Εισαγωγή..... | 31 |
| 3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο..... | 32 |
| 3.2.1 Διάχυση..... | 34 |
| 3.2.2 Ηλεκτρομεταφορά..... | 34 |
| 3.2.3 Ηλεκτροόσμωση | 35 |
| 3.2.4 Ηλεκτροφόρηση..... | 38 |
| 3.2.5 Αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης στα ηλεκτρόδια | 38 |
| 3.3 Ερευνητική δραστηριότητα και εφαρμογές στο πεδίο της ηλεκτροαποκατάστασης..... | 41 |
| 3.3.1 Συνοπτική ιστορική αναδρομή..... | 41 |
| 3.3.2 Μελέτες ηλεκτροαποκατάστασης σε εδάφη ρυπασμένα με εξασθενές χρώμιο | 41 |
| ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ | 44 |
| Κεφάλαιο 4: | 44 |
| 4.1. Δειγματοληψία και χαρακτηρισμός του εδάφους..... | 44 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.1. Δειγματοληψία και προεπεξεργασία εδάφους | 44 |
| 4.1.2. Κοκκομετρική ανάλυση | 46 |
| 4.1.3. pH και δυναμικό εξουδετέρωσης | 47 |
| 4.1.4. Ολικός και οργανικός άνθρακας και απώλεια πύρωσης | 48 |
| 4.1.5. Υγροχημική ανάλυση με βασιλικό νερό | 48 |
| 4.1.6. Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) | 49 |
| 4.2. Δοκιμές προσρόφησης | 52 |
| 4.3 Δοκιμές ηλεκτροαποκατάστασης..... | 54 |
| Κεφάλαιο 5: | 58 |
| Χαρακτηρισμός του εδάφους..... | 58 |
| 5.1. Κοκκομετρική ανάλυση | 58 |
| 5.2. pH και Δυναμικό Εξουδετέρωσης | 60 |
| 5.3. Χημική σύσταση | 61 |
| 5.4. Ορυκτολογική σύσταση με XRD..... | 63 |
| Κεφάλαιο 6: | 65 |
| Δοκιμές Προσρόφησης | 65 |
| 6.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων..... | 65 |
| 6.1.1 Επίδραση του pH | 65 |
| 6.1.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου (VI) | 66 |
| 6.2 Περιγραφή της προσρόφησης του Cr(VI) με χρήση μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης | 69 |
| Κεφάλαιο 7: | 75 |
| Δοκιμές Ηλεκτροαποκατάστασης..... | 75 |
| 7.1 Αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δοκιμής αναφοράς..... | 75 |
| 7.2 Συγκριτική παρουσίαση των δοκιμών | 83 |
| Κεφάλαιο 8: | 89 |
| Συμπεράσματα | 89 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ..... | 93 |
| Μέθοδοι..... | 93 |
| Φασματοσκοπία XRF | 93 |
| AAS (Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης)..... | 94 |
| Μονοχρωματική Ακτινοβολία XRD..... | 95 |
| Φασματοσκοπεία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (UV – VIS) | 98 |
| Αναλυτικά αποτελέσματα κατανομής μεγέθους στη συσκευή Laser | 102 |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ | 103 |

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου την περίοδο Μάρτιος – Σεπτέμβριος 2012 με θέμα :

« Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων.»

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ν. Παπασιώπη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα. Ευχαριστώ για την υποστήριξη, την πολύτιμη καθοδήγησή και βοήθεια και την υπομονή για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους ερευνητές του εργαστηρίου της Μεταλλουργίας για την ευχάριστη συνεργασία τους. Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στη κα. Βαξεβανίδου Αικ., Μεταλλουργό Μηχανικό Υ.Δ., για το χρόνο που αφιέρωσε, τις πολύτιμες συμβουλές της και τη συμπαράσταση που προσέφερε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ όλους όσους συνέβαλαν στην διεκπεραίωση αυτής της εργασίας και κυρίως την Λευκή για την τεράστια βοήθεια της και την άψογη συνεργασία.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω την εργασία αυτή στην οικογένεια μου ως ένδειξη ευγνωμοσύνης για την αμέριστη υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Το χρώμιο (Cr) είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών. Οι οξειδωτικές του ιδιότητες είναι αυτές που το κάνουν τόσο περιζήτητο αλλά, ταυτόχρονα, και επικίνδυνο. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις περιοχών που ρυπάνθηκαν από το χρώμιο και, συγκεκριμένα, το εξασθενές, το οποίο περιέχεται στα απόβλητα των βιομηχανιών. Σε αυτές τις περιοχές παρατηρείται διαταραχή του οικοσυστήματος και επιδείνωση της υγείας των κατοίκων. Το χρώμιο βρίσκεται συνήθως στα εδάφη στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, αν και αναφέρονται περιπτώσεις ανίχνευσης και Cr(VI) σε εδάφη στα οποία επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες. Συνεπώς η αποκατάσταση εδαφών και υδάτων αλλά και η προστασία τους από την ρύπανση αποτελούν αντικείμενα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Οι συνηθέστερες πρακτικές για την αποκατάσταση των ρυπασμένων χώρων περιλαμβάνουν μέχρι σήμερα είτε την απομόνωση της ρυπασμένης περιοχής, είτε την εκσκαφή και ελεγχόμενη απόθεση σε άλλο χώρο του ρυπασμένου εδαφικού υλικού (landfilling). Μια από τις πιο αποτελεσματικές νέες μεθόδους που έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη, και η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί επιτόπου (in-situ treatment), στηρίζεται στην αξιοποίηση Ηλεκτροκινητικών μεθόδων.

Η μέθοδος της ηλεκτροαποκατάστασης βασίζεται στην απομάκρυνση των ρύπων υπό την επίδραση κατάλληλα εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Τα φαινόμενα τα οποία συμβάλλουν στην απομάκρυνση των ρύπων κατά την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου στο έδαφος είναι κυρίως (α) η ηλεκτροώσμωση, δηλαδή η κίνηση του νερού δια μέσου του εδαφικού πορώδους, που συμπαρασύρει τα διαλυμένα ιόντα, και (β) η ηλεκτρομεταφορά, δηλαδή η μετακίνηση των ιόντων προς το αντίθετα φορτισμένο ηλεκτρόδιο.

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση των ηλεκτροκινητικών μεθόδων για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη. Η μέθοδος αυτή εξετάστηκε σε έδαφος από την περιοχή του Ασωπού.

Η πειραματική εργασία περιλαμβάνει τρεις βασικές ενότητες:

- δειγματοληψία και χαρακτηρισμό του εδάφους,
- μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος και
- μελέτη της ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης του χρωμίου.

(α) Δειγματοληψία και χαρακτηρισμός του εδάφους

Η δειγματοληψία του εδάφους πραγματοποιήθηκε σε θέση που βρισκόταν δίπλα στις όχθες του ποταμού Ασωπού και δίπλα σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Πρόκειται για έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης, με pH περίπου 8 και δυναμικό εξουδετέρωσης που

αντιστοιχεί σε 205,7 CaCO₃/kg. Η περιεκτικότητα σε ολικό χρώμιο ήταν Cr 1280 mg/kg, τιμή πολύ υψηλή σε σύγκριση με υφιστάμενα διεθνή όρια, τα οποία καθορίζουν ανώτατη συγκέντρωση Cr 64 mg/kg για αγροτική χρήση γης. Η υψηλή αυτή τιμή είναι πιθανότατα γεωγενούς προέλευσης, και οφείλεται στην παρουσία βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων στην περιοχή. Διαπιστώθηκε επίσης ότι στο συγκεκριμένο δείγμα το χρώμιο βρίσκεται εξ ολοκλήρου στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, δεδομένου ότι το Cr(VI) ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, Cr(VI)<0,4 mg/kg.

(β) Μελέτη προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος

Η μελέτη της προσρόφησης Cr(VI) πραγματοποιήθηκε με στόχο να αξιολογηθεί ο κίνδυνος επιρρύπανσης των επιφανειακών εδαφών της περιοχής του Ασωπού από τη χρήση ρυπασμένων υπόγειων νερών για λόγους άρδευσης. Για τη μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές και στη συνέχεια έγινε χρήση του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης, με τη βοήθεια του λογισμικού Visual Minteq, για την περιγραφή και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με αναλογία εδάφους/διαλύματος 10 g/l. Μελετήθηκαν η επίδραση του pH σε τιμές μεταξύ 5,5 και 9,0 και η επίδραση της ολικής συγκέντρωσης του Cr(VI) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 100 και 600 μg/l. Η υψηλότερη προσρόφηση παρατηρήθηκε στα όξινα pH 5,5 και 6,0, χωρίς εντούτοις να ξεπεράσει το 50% της συνολικής ποσότητας των 100 μg/l χρωμίου (VI). Σε pH > 7,5 το σύνολο του Cr(VI) παρέμεινε στο διάλυμα. Σε σχέση με την επίδραση της ολικής ποσότητας του Cr(VI), διαπιστώθηκε ότι στην κλίμακα των συγκεντρώσεων Cr(VI) που εξετάστηκαν, 100-600 μg/l, δεν εξαντλήθηκε η προσροφητική ικανότητα του εδάφους.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών προσομοίωσης με τη βοήθεια του λογισμικού VMinteq, έδειξαν ότι ένα σημαντικό ποσοστό των θέσεων προσρόφησης καταλαμβάνονται από τα ανθρακικά ανιόντα, τα οποία λειτουργούν ανταγωνιστικά ως προς τα χρωμικά.

(γ) Μελέτη της ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου

Για την πραγματοποίηση δοκιμών ηλεκτροαποκατάστασης εφαρμόστηκε τεχνητή ρύπανση, αναμιγνύοντας το έδαφος με διάλυμα Cr(VI) ~300 μg/l, σε αναλογία 23 ml διαλύματος ανά 100 g ξηρού βάρους εδάφους. Πραγματοποιήθηκαν τρεις συνολικά δοκιμές, εφαρμόζοντας σταθερή τάση 30 Volt σε κυλινδρικό δοκίμιο εδάφους, μήκους 30cm και διαμέτρου 4cm. Εφαρμόστηκε ανακυκλοφορία διαλύματος στα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα διαλύματα:

- Δοκιμή Δ1: διάλυμα ανόδου και καθόδου 0,01 M Na₂SO₄
- Δοκιμή Δ2: διάλυμα ανόδου 0,1 M Na₂CO₃ και καθόδου 0,01 M Na₂SO₄
- Δοκιμή Δ3: διάλυμα ανόδου και καθόδου 0,02 M NaOH

Η χρήση των αλκαλικών διαλυμάτων Na_2CO_3 και NaOH στις δοκιμές Δ2 και Δ3 είχε σαν στόχο την εξουδετέρωση των πρωτονίων που παράγονται στην άνοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού και τη ρύθμιση του pH σε αλκαλικές τιμές, οι οποίες ευνοούν την εκρόφιση του Cr(VI) από το έδαφος.

Σε όλες τις δοκιμές παρατηρήθηκε θετική ηλεκτροωσμωτική ροή από την άνοδο προς την κάθοδο, η οποία κυμάνθηκε από 0,16 έως 0,52 ml/h. Στην περίπτωση των ανιόντων, όπως τα χρωμικά, η θετική ηλεκτροωσμωτική ροή λειτουργεί ανταγωνιστικά και δυσκολεύει την ηλεκτρομεταφορά τους (electromigration), δηλαδή την κίνηση τους προς την άνοδο κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Εντούτοις σε όλες τις δοκιμές παρατηρήθηκε μετακίνηση των χρωμικών προς την άνοδο, ένδειξη ότι η ιοντική κινητικότητα που σχετίζεται με την ηλεκτρική έλξη ήταν ισχυρότερη από την μεταγωγή που προκαλεί η ηλεκτροωσμωτική ροή.

Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν στη δοκιμή Δ3. Στη συγκεκριμένη δοκιμή παρατηρήθηκε βραδύς αλλά σταθερός ρυθμός απομάκρυνσης του χρωμίου από το έδαφος προς την άνοδο, περίπου 0,07 $\mu\text{g/h}$. Στις 170 ώρες της δοκιμής απομακρύνθηκαν συνολικά 12,3 μg χρωμίου που αντιστοιχούν στο 26% της ποσότητας των 47,4 μg που προστέθηκαν στο έδαφος. Απαιτούνται συμπληρωματικές δοκιμές, π.χ. με πειράματα μεγαλύτερης διάρκειας και εφαρμόζοντας συστηματικότερο έλεγχο του pH στην άνοδο, για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την αποτελεσματικότητα και εφαρμοσιμότητα της μεθόδου.

Abstract

Chromium (Cr) is a very useful metal. Due to its oxidizing properties, it is not only popular in various applications, but also very hazardous. Over the last years, several areas have been reported as polluted by chromium, in particular hexavalent chromium contained in industrial wastes. Environmental problems as well as deterioration of local population's health have been observed in these areas. Chromium is commonly found in trivalent oxidation state, although Cr (VI) is detected in soils where oxidizing conditions prevail. Therefore soil and water remediation as well as their protection from pollution are objects of interest.

The most common remediation methods used so far are either the isolation of the polluted site (in-situ isolation), or the excavation and controlled deposition in a different area of the contaminated soil material (ex-situ landfilling). One of the most promising in situ remediation methods, which are under development for the removal of hexavalent chromium from soils, relies on the application electrokinetic methods.

Electroremediation is based on the removal of contamination under the influence of a suitable electric field. Two are the most important phenomena which contribute in the removal of contaminants during the application of electric field in the soil, i.e. electroosmosis and electromigration.

The purpose of this Diploma Thesis is the evaluation of electrokinetic methods for the removal of hexavalent chromium from representative contaminated Greek soils. This method was investigated using a soil sample from the area of Asopos.

The work comprises three main parts:

- Sampling and characterization of soil
- Study of hexavalent chromium adsorption on the soil and
- Study of electrokinetic removal of chromium (VI) from the soil

(a) Sampling and characterization of soil

Soil sampling took place in a location that is situated next to Asopos River and close to a cultivable area. Soil was found to be calcareous with alkaline pH 8 and neutralizing potential equivalent to 205,7 CaCO₃/kg. Content of soil in total chromium was Cr 1280 mg/kg, a value which is very high in comparison with existing guidelines determining the concentration of 64 mg/kg as upper permitted level for agricultural use of land. Most probably, the high Cr content is of geogenic origin, related with the presence of mafic and ultramafic rocks in the area. It was also found that all chromium in this specific sample occurs in the trivalent state, since Cr(VI) was below detection limit, Cr(VI)<0,4 mg/kg.

(b) Chromium (VI) adsorption on soil

Adsorption of Cr(VI) on the soil was studied to evaluate the levels of soil contamination for the specific case where groundwater polluted with Cr(VI) is used for irrigation purposes. The laboratory tests were carried out mixing 1 g of soil with 100 ml of solution and varying the following two parameters: (a) solution pH in the range 5,5 to 9,0 and (b) Cr(VI) total concentration in the range 100 to 600 $\mu\text{g/l}$. The highest adsorption, 50% of the initial concentration of 100 $\mu\text{g/l}$, was recorded in the acidic pHs. Above pH 7,5 all Cr(VI) remained in solution. Regarding the effect of initial Cr(VI), adsorption on soil was found to increase linearly with the concentration in the aqueous phase, indicating that the sorption capacity of soil was not exhausted in the range of investigated concentrations.

Experimental results were described applying a surface complexation model which was incorporated in the geochemical software package Visual Minteq. Simulation results indicated that Cr(VI) sorption can be described only taking into consideration the competitive sorption of carbonate anions.

(c) Electrokinetic removal of chromium (VI) from soil

For electroremediation, artificial contamination was applied by mixing the soil with a solution of Cr(VI) $\sim 300 \mu\text{g/l}$, at a proportion 23 ml solution per 100 g dry soil. Electroremediation tests were conducted by applying a DC voltage of 30 Volt to a cylindrical soil sample of 30 cm length and 4 cm diameter. A peristaltic pump was used to obtain recirculation of the aqueous solution in the anode and cathode departments of the electroremediation cell. Three tests were carried out using the following solutions:

- Test D1: anode and cathode solution 0,01 M Na_2SO_4
- Test D2: anode solution 0,1 M Na_2CO_3 and cathode solution 0,01 M Na_2SO_4
- Test D3 : anode and cathode solution 0,02 M NaOH

The use of alkaline solutions at tests D2 and D3 aimed at neutralizing the protons produced by the electrolysis of water in the anode department. The objective was to maintain the pH at alkaline values, because these values are expected to enhance the desorption of Cr(VI) from soil.

A positive electroosmotic flow from the anode to the cathode, varying between 0,16 and 0,52 ml/h, was observed in all three tests. In the case of anions, as chromates, positive electroosmotic flow is competitive to the electromigration of ions towards the anode. During the current experimental work, accumulation of chromates in the anode department was observed in all the tests, indicating that electromigration was preponderant and overrode the effect of advection related with electroosmotic flow.

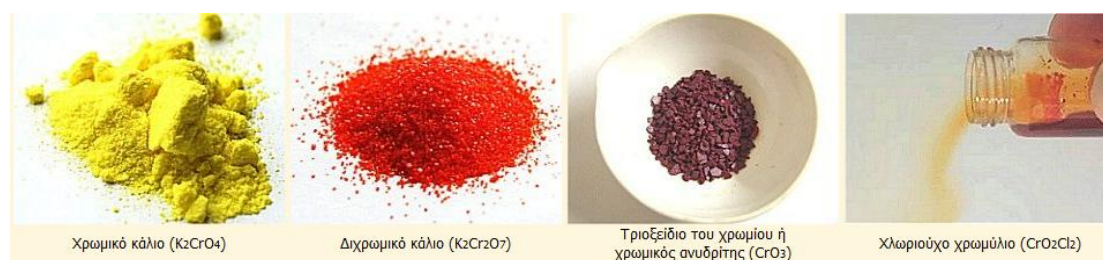
Best results were obtained in Test D3. In this test a slow but constant removal rate of chromium was observed, approximately 0,07 µg/h. After 170 hours of operation the total removal of chromium was equivalent to 12,3 µg corresponding to 26% of the initial amount of Cr(VI) added to the soil. Additional experiments are required, e.g. execution of tests with longer duration and more fine adjustment of pH in the anode department, in order to obtain clear conclusions about the effectiveness and applicability of the method.

Κεφάλαιο 1 :

Γενικά στοιχεία για την περιβαλλοντική χημεία του Cr

Το χρώμιο είναι το 24ο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα, ανάμεσα στο Βανάδιο και το Μαγγάνιο με μέσο ατομικό βάρος 51,996. Έχει θερμοκρασία τήξης 1857°C και θερμοκρασία βρασμού 2672°C. Το σύμβολό του είναι “Cr”. Αποτελεί το 21ο πιο συχνά ευρισκόμενο χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης, με μια μέση περιεκτικότητα 100ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 µg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 µg/m³. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Στα εδάφη οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 5 έως 3000 µg/g, ενώ στα φυσικά νερά από 0.1 έως 0.5 mg/L (Taylor, 1997).

Το χημικό αυτό στοιχείο πήρε το όνομα του από την ελληνική λέξη «χρώμα» και φέρει επάξια την ονομασία αυτή καθώς τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Το χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (π.χ. K₂CrO₄) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ. Ag₂CrO₄). Τα διχρωμικά άλατα έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Διαφορετικό χρώμα μπορεί να έχουν χρωμικά και διχρωμικά άλατα εγχρώμων κατιόντων.



Σχήμα 1.1: Φάσμα χρωμάτων χρωμίου

Ο λόγος γίνεται για γνωστές ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξείδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II) (ισχυρό αναγωγικό, ασταθές παρουσία οξυγόνου), του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου) και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (χρωμικά και διχρωμικά άλατα: σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά).

Κύριο ορυκτό από το οποίο εξάγεται το μέταλλο είναι ο χρωμίτης, FeCr₂O₄, όπου το χρώμιο βρίσκεται στη σταθερή του οξειδωτική κατάσταση Cr(III). Η μορφή αυτή του

χρωμίου είναι αδιάλυτη και δύσκολη στην επεξεργασία του. Για το λόγο αυτό το χρώμιο μετατρέπεται στην οξειδωτική κατάσταση Cr(VI) η οποία είναι αρκετά πιο διαλυτή. Αυτή η μετατροπή επιτυγχάνεται με την προσθήκη NaCO_3 / CaCO_3 στο μεταλλευμα, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και οδηγεί σε υψηλά pH. Η μορφή του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό το οποίο τείνει συνήθως να αναχθεί υπό κανονικές συνθήκες.

Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου στο έδαφος βρίσκεται σε τρισθενή μορφή, αλλά λόγω της υψηλής συγκέντρωσης χρωμίου και ανθρακικών ένα μεγάλο ποσοστό μπορεί να παραμένει με τη μορφή εξασθενούς χρωμίου.

Υπάρχει ένας αριθμός σπανιότερων ορυκτών, τα οποία είναι χρωμικά άλατα, με αντιπροσωπευτικότερο από αυτά τον κροκοΐτη, PbCrO_4 . Στην περίπτωση αυτή το χρώμιο βρίσκεται στην εξασθενή οξειδωτική του κατάσταση, Cr(VI).

Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεων του είναι σημαντική. Ιδιαίτερα τοξικές θεωρούνται οι ενώσεις του Cr(VI), δηλαδή το χρωμικό οξύ και τα παράγωγά του.

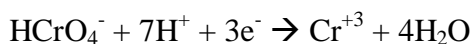
Η ανακάλυψη και η χρήση του χρωμίου ξεκίνησε σχετικά πρόσφατα για ένα τόσο διαδεδομένο μέταλλο: στα τέλη του 16ου αιώνα, το έτος 1797, από τον Louis-Nicholas Vauquelin. Το ορυκτό κροκοΐτης ανακαλύφθηκε στη Σιβηρία και χρησιμοποιήθηκε αρχικά σαν χρωστική ουσία. Ο κροκοΐτης, που πήρε το όνομά του από τον Ελληνικό κρόκο (σαφράν) λόγω του κόκκινου χρώματός του, είναι ένα εξαιρετικά σπάνιο ορυκτό και η ανάκτησή του από τα μεταλλεία της Σιβηρίας ήταν πάρα πολύ δύσκολη. Επιπλέον, η μεταφορά του μεταλλεύματος στην Ευρώπη έπαιρνε πάνω από ένα χρόνο. Έτσι, η διάδοση της χρήσης του χρωμίου έπρεπε να περιμένει μέχρι να βρεθούν κοιτάσματα τα οποία να είναι οικονομικά ωφέλιμα.

Όταν ο Ισαάκ Τάισον ανακάλυψε μεταλλευμα χρωμίτη κοντά στη Βαλτιμόρη, στις αρχές του 17ου αιώνα, η βιομηχανία του χρωμίου άρχισε να διευρύνεται. Λίγο αργότερα βρέθηκαν κοιτάσματα στην Τουρκία, στη Νότιο Αφρική, στις Φιλιππίνες και στην Κούβα, μετατρέποντας τη βιομηχανία χρωμίου σε μια παγκόσμια υπόθεση. Στην Ελλάδα υπάρχει χρωμίτης σε πολλά μέρη. Η εκμετάλλευσή του γίνεται στα Φάρσαλα, το Δομοκό, Σουφλί, Χαλκιδική και Κοζάνη. Η Ελλάδα είναι η μοναδική χώρα της Ε.Ε. που περιέχει στο υπέδαφός της σημαντικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα χρωμίτη. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα βρίσκονται στο Μπούρινο Κοζάνης και χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα.

1.1 Χημεία του Χρωμίου

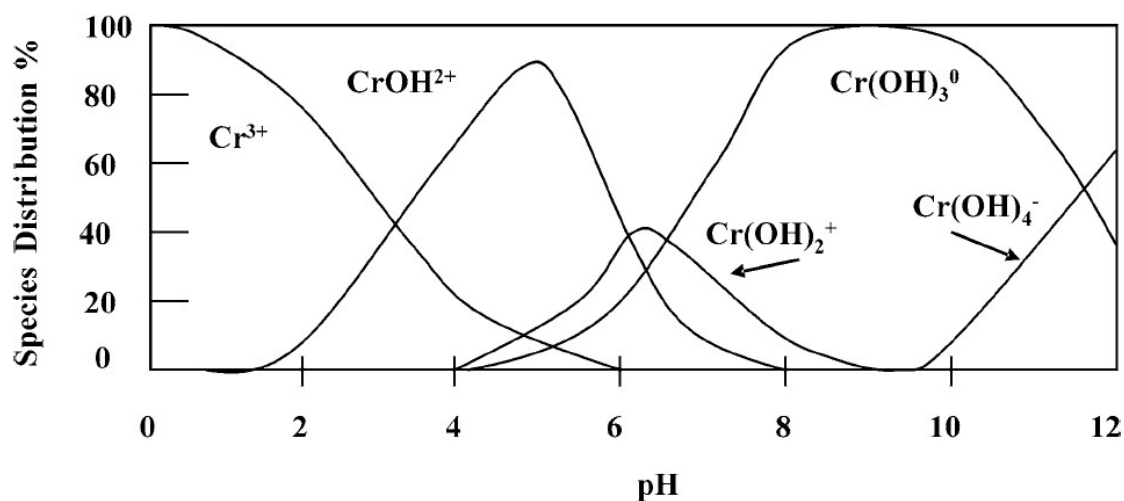
Γενικά το χρώμιο υπάρχει σε μορφές με αριθμούς οξείδωσης από 0 έως 6, όμως το τρισθενές και το εξασθενές είναι αρκετά σταθερά για να υπάρξουν στο περιβάλλον. Η Cr(III) οξειδωτική βαθμίδα είναι η πιο σταθερή και απαιτείται σημαντική κατανάλωση ενέργειας για την μετατροπή της σε κατώτερες ή ανώτερες βαθμίδες, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα Frost. Το αρνητικό δυναμικό του ζεύγους

μεταλλοκατιόντων Cr(II) – Cr (III) υποδεικνύει ότι το Cr(II) οξειδώνεται άμεσα σε Cr(III) και ότι τα είδη της Cr(II) οξειδωτικής βαθμίδας είναι μόνο σταθερά απουσία κάθε οξειδωτικού μέσου. Το Cr(VI) σε όξινο διάλυμα παρουσιάζει πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής το οποίο σημαίνει ότι είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο και επίσης είναι ασταθές παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Η αναγωγή του HCrO_4^- συνοδεύεται από κατανάλωση H^+ κατά την αντίδραση που ακολουθεί:

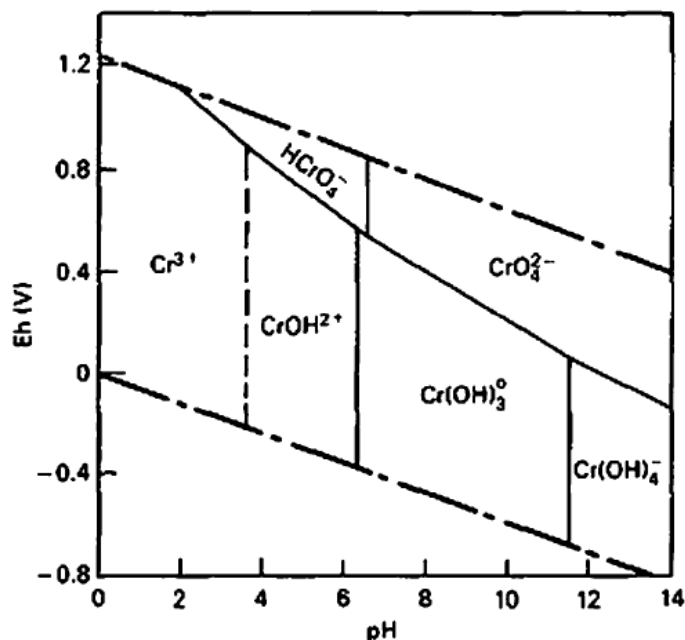


Η παρουσία, η συγκέντρωση και οι μορφές του Cr(III) σε συγκεκριμένο περιβάλλον εξαρτώνται από διαφορετικές χημικές και φυσικές διεργασίες όπως είναι η υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η προσρόφηση. Με απουσία συμπλοκοποιητικών μέσων, εκτός του νερού, το Cr(III) εμφανίζεται σαν $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ και τα παράγωγα της υδρόλυσης του. Το ενυδατωμένο κατιόν συμπεριφέρεται ως μετρίως ισχυρό οξύ και οι παράγωγες μορφές του CrOH^{+2} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ και $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ κυριαρχούν από pH=4 έως pH=10 συνεχόμενα.

- $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{+2} + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{+2} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+ + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3^0 + \text{H}_3\text{O}^+$

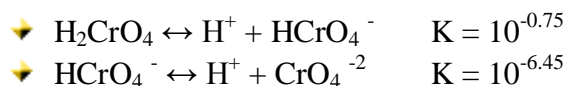


Σχήμα 1.2: Κατανομή των ιοντικών ειδών του Cr(III) με τη μεταβολή του pH



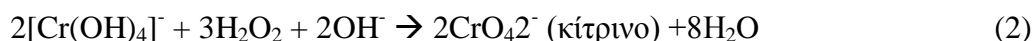
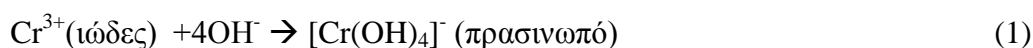
Σχήμα 1.3: Διάγραμμα pH-Eh με τις περιοχές σταθερότητας των υδατοδιαλυτών ειδών Cr(III) και Cr(VI) (Rai et al., 1989)

Το έξασθενές χρώμιο Cr(VI) σχηματίζει διάφορες μορφές, των οποίων οι σχετικές αναλογίες τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI). Σε πολύ όξινα pH το Cr(VI) συναντάται υπό μορφή H_2CrO_4 , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα.



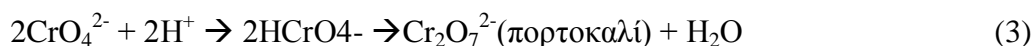
Σε $\text{pH} > 1$ επικρατούν συνήθως οι μη πρωτονιωμένες μορφές του. Πάνω από $\text{pH} = 7$ μόνο τα ιόντα CrO_4^{2-} υπάρχουν στο διάλυμα σε όλες τις συγκεντρώσεις, σε pH από 1 έως 6 το HCrO_4^- είναι η κυρίαρχη μορφή μέχρι τις συγκεντρώσεις 10^{-2}M .

Τα άλατα του σχετικά ισχυρού χρωμικού οξέος, H_2CrO_4 , παρασκευάζονται εύκολα με οξείδωση του Cr(III) με ήπια οξειδωτικά μέσα σε αλκαλικό περιβάλλον. Έτσι π.χ. σε αλκαλικά διαλύματα το Cr(III) παρέχει διαλυτά υδροξυσύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται προς χρωμικά άλατα με υπεροξείδιο του υδρογόνου (αντιδράσεις 1 και 2).



Βιομηχανικά τα χρωμικά άλατα παρασκευάζονται με σύντηξη χρωμίτη με Na_2O_2 (υπεροξειδίο του νατρίου).

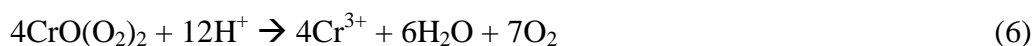
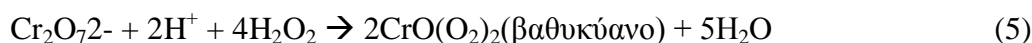
Τα κίτρινα χρωμικά ιόντα με οξίνιση μετατρέπονται αντιστρεπτά σε πορτοκαλόχρωμα διχρωμικά ιόντα (αντίδραση 3). Η ισορροπία χρωμικών - διχρωμικών είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του Cr(VI) .



Το Cr(VI) , ως διχρωμικό ιόν, είναι σχετικώς ισχυρό οξειδωτικό σε όξινα διαλύματα και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες όπως π.χ. Fe(II) , SO_2 , όπως και με οργανικές ενώσεις (π.χ. οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεύδη) κατά τις οποίες το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III) . Εντυπωσιακή είναι η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του διχρωμικού αμμωνίου, που χρησιμοποιείται συχνά σε επιδείξεις χημικών πειραμάτων και είναι γνωστή ως χημικό ηφαίστειο (chemical volcano).



Ακόμη, χαρακτηριστική είναι η αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξειδίο του υδρογόνου σε όξινο διάλυμα. Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται μια έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου με πιθανό τύπο $\text{CrO(O}_2)_2$ (αντίδραση 5). Το $\text{CrO(O}_2)_2$ διασπάται ταχύτατα σε υδατικά διαλύματα (αντίδραση 6), αλλά μπορεί να εκχυλισθεί με οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες όπου είναι σταθερότερη. Η αντίδραση σχηματισμού $\text{CrO(O}_2)_2$ χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανίχνευση τόσο των διχρωμικών ιόντων, όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα.



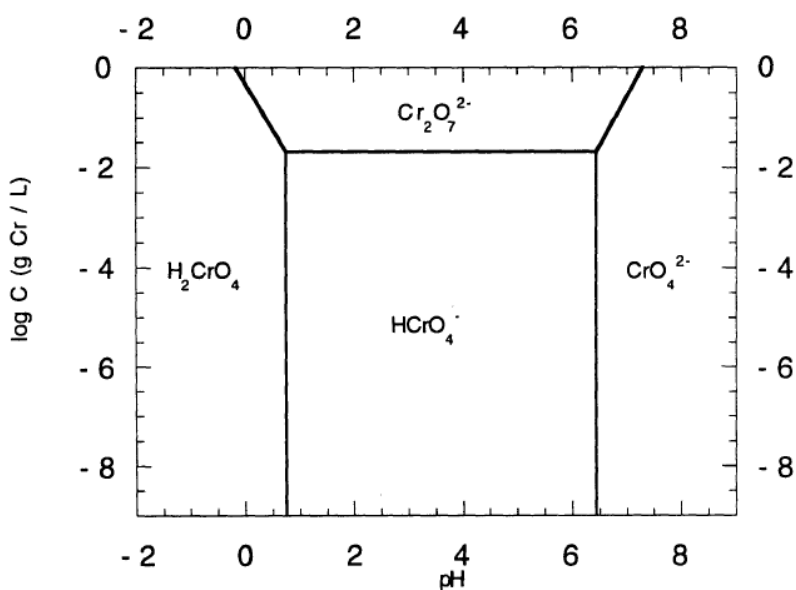
Άλλη ένωση του Cr(VI) είναι το τριοξειδίο του χρωμίου (ανυδρίτης του χρωμικού οξέος, CrO_3) το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ. Το CrO_3 είναι εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της γιατί σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξή τους.

Ενδιαφέρουσα ένωση του Cr(VI) είναι το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2) λόγω της πτητικότητάς του. Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού 117°C ,

πυκνότητα 1,91 g/mL και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ και αέριο HCl. Παρασκευάζεται με απ'ευθείας επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα NaCl και K₂Cr₂O₇ (αντίδραση 7).



Η αντίδραση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων σε στερεή κατάσταση, ωστόσο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την απ'ευθείας μεταφορά του τοξικότατου Cr(VI) στους πνεύμονες, που αποτελεί και τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου Cr(VI) στον οργανισμό.



Σχήμα 1.3: Κατανομή συγκεντρώσεων διαλυτών μορφών εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH

Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς.

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο.

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν.



Σχήμα 1.4: Μορφές χρωμίου

1.2 Χρήσεις του χρωμίου

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του. (Ashby & Jones, 1998)

Οι ευρύτερες χρήσεις του χρωμίου είναι οι εξής:

- ✦ Μεταλλουργία (ποσοστό 67-75%)

Παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμοχάλυβα, κραμάτων (Fe-Ni / Cu-Cr)

- ✦ Χημική βιομηχανία (ποσοστό 11 – 15%)

(χρωμιούχα άλατα, επιχρωμιώσεις, χρωματοουργία, υφαντουργία κ.α.)

- ✦ Πυρίμαχα υλικά (ποσοστό 11 – 18%)

(π.χ. πυρίμαχα τούβλα με Mg)

- ✦ Άμμοι χυτηρίων (ποσοστό 3%)

(0.2 – 0.4 mm) (στα χυτήρια αντί ζirkονίου)



Σχήμα 1.5: Εξαρτήματα με επίστρωση χρωμικού ψευδαργύρου



Σχήμα 1.6: Λουτρό επιχρωμίωσης (chrome plating bath)

Ως συνέπεια της ευρείας βιομηχανικής χρήσης του χρωμίου, το στοιχείο αυτό έχει εξελιχθεί σε σοβαρό ρύπο των φυσικών οικοσυστημάτων, καθώς το χρώμιο διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα. Η ρύπανση των φυσικών οικοσυστημάτων με χρώμιο αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. (Mohan & Pittman, 2006)

1.3 Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναγνωριστεί η αρνητική επίδραση που έχει η υψηλή συγκέντρωση χρωμίου, ιδιαίτερα του εξασθενούς, στα οικοσυστήματα και στους ζωντανούς οργανισμούς. Όπως είναι φυσικό, η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε και προς την επίδραση του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία, ειδικά όταν γεννήθηκαν οι πρώτες υποψίες για την εμφάνιση διάφορων ασθενειών που παρουσίαζαν αυξημένη συχνότητα σε συγκεκριμένες περιοχές που ήταν ρυπασμένες με χρώμιο.

Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο χρώμιο(III) από τα τρόφιμα και σε μικρότερο βαθμό από το νερό. Ο αέρας έχει μια σχετικά μικρή συμβολή, εκτός από τον αέρα που υπάρχει κοντά σε εργοστάσια που επεξεργάζονται ή χρησιμοποιούν χρωμιούχες ενώσεις. Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 σε 0,1 χιλιοστόγραμμα, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Εντούτοις, τα βρέφη μέχρι 6 μηνών που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλύσει τη σκόνη ((EPA, 1985). Αυτό το παράδειγμα εξηγεί την άποψη ότι τα επίπεδα των ουσιών στο πόσιμο νερό, ενώ θεωρούνταν ασφαλή για τους ενήλικες, ενδέχεται να είναι επικίνδυνα για τα μωρά, των οποίων η λήψη θρεπτικών συστατικών βασίζεται αποκλειστικά στο πόσιμο νερό.

Το χρώμιο και οι ουσίες του μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο και γενετικές βλάβες. Η εκτεταμένη έκθεση μπορεί να επηρεάσει το πεπτικό σύστημα, τους νεφρούς, το συκώτι, τους πνεύμονες, τη μύτη, το δέρμα και τα έμβρυα.

Η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου φαίνεται ότι επηρεάζει κυρίως το αναπνευστικό σύστημα. Η βραχυχρόνια έκθεση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα αναπνευστικά προβλήματα, βήχα και δύσπνοια, ενώ η μακροχρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει άλλες αναπνευστικές επιπτώσεις όπως βλάβες στην όσφρηση, βρογχίτιδα και πνευμονία. Το εξασθενές χρώμιο είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο και η έκθεση σε αυτό έχει ως αποτέλεσμα αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του πνεύμονα.

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυσμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC (1990, 1992), το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη.

Μερικές ενώσεις του χρωμίου είναι τοξικές και καρκινογόνες σε συγκεκριμένα είδη άγριας ζωής. Σε μερικά υδρόβια είδη το χρώμιο βίο-συσσωρεύεται, αν και φαίνεται ότι αυτό δεν συμβαίνει στα ψάρια. Οι ουσίες του εξασθενές χρωμίου είναι πιο τοξικές και απορροφούνται πιο εύκολα από τα βιολογικά συστήματα απ' ό,τι οι ενώσεις του τρισθενές χρωμίου.

Συγκεκριμένα οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως:

- Ισχυρά τοξικές (Highly toxic)
- Καρκινογόνοι (Carc. Cat. 1)
- Μεταλλαξιγόνοι (Muta. Cat. 2)
- Βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή (Repr. Cat. 2)
- Οξειδωτικές
- Επικίνδυνες για το περιβάλλον

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας αυτός μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Το χρώμιο υποστηρίζει τη δράση ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης για ενέργεια. Επηρεάζει τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη. Κατά τα άλλα υπάρχουν λίγα στοιχεία ότι το τρισθενές χρώμιο είναι τοξικό στους ανθρώπους. Κανένα δυσμενές αποτέλεσμα δεν έχει συνδεθεί πειστικά με την υπερβολική πρόσληψη Cr(III) από τα τρόφιμα ή τα συμπληρώματα διατροφής. Οι

περισσότερες ανησυχίες σχετικά με τη μακροπρόθεσμη ασφάλεια του συμπληρώματος Cr(III) προκύπτουν από διάφορες μελέτες στην κυτταροκαλλιέργεια, επισημαίνοντας ότι το Cr(III) μπορεί να προκαλέσει βλάβη του DNA. Προς το παρόν, δεν υπάρχει κανένα στοιχείο ότι το Cr(III) προκαλεί βλάβη του DNA στους ζωντανούς οργανισμούς.

Το Cr(III), που σχηματίζεται με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στα κύτταρα, σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει επιπλέον δυσμενείς επιπτώσεις εξαιτίας της υψηλής του ικανότητας να συμπλοκοποιεί διάφορες οργανικές ενώσεις καταλήγοντας στην αναστολή των λειτουργιών κάποιων μέταλλο-ενζυμικών συστημάτων.

1.4 Παρουσία χρωμίου (VI) στο περιβάλλον

Η φυσικά απαντώμενη μορφή χρωμίου είναι το τρισθενές χρώμιο. Όταν συναντάται σε μεταλλικό ή εξασθενές θεωρείται συνήθως ως το αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης. Η εμφάνιση και κατανομή του χρωμίου στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα έχει παρουσιαστεί λεπτομερώς σε διάφορες μελέτες (J.Kotaś & Stasicka, 2000; Rowbotham et al., 2000, Ellis et al., 2002, Paustenbach et al., 2003; Salminen, 2005, Krystek & Ritsema, 2007, IARC, 2012). Τα περισσότερα δεδομένα αφορούν το ολικό χρώμιο, ενώ είναι περιορισμένες οι μετρήσεις που σχετίζονται ειδικά με το εξασθενές χρώμιο (βλέπε και Πίνακα 1.1). Στις επόμενες παραγράφους δίνεται έμφαση στην παρουσία και κατανομή του εξασθενούς χρωμίου, όπου υπάρχουν σχετικά δεδομένα.

1.4.1 Φυσικά ορυκτά Cr(VI)

Τα μόνα γνωστά ορυκτά εξασθενούς χρωμίου στη φύση είναι ο κροκοΐτης (PbCrO_4) και ο λοπεξίτης ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (IARC, 1990, 2012).

1.4.2 Χρώμιο στον αέρα

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1 οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στον αέρα κυμαίνονται από πολύ χαμηλές τιμές σε περιοχές μακριά από κάθε ρύπανση, μέχρι και 525 ng/m^3 σε αστικές περιοχές ή κοντά σε ρυπαίνουσες δραστηριότητες. Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου βρίσκονται σε επίπεδα $0,4\text{-}20,3 \text{ ng/m}^3$. Σύμφωνα με τους Krystek & Ritsema (2007), ο λόγος του εξασθενούς προς το ολικό χρώμιο αντιστοιχεί σε ποσοστό $0,5\text{-}7\%$ κοντά σε χυτήρια, ενώ σε μη ρυπασμένες περιοχές αντιστοιχεί σε $11\text{-}20\%$. Υψηλή αναλογία εξασθενούς/ολικού ($\sim 33\%$) αναφέρεται ως εκτίμηση για την κατανομή του χρωμίου στο συνολικό ποσό αέριων εκπομπών, $2700\text{-}2900$ τόνοι Cr ετησίως, στις ΗΠΑ (IARC, 2012).

Πίνακας 1.1. Επίπεδα χρωμίου στα περιβαλλοντικά μέσα και στα τρόφιμα

| Μέσο | Ολικό Cr | Cr(VI) | Σχόλιο | Αναφορά |
|---|-----------|----------|-----------------------------------|---------|
| <i>Αέρας (ng/m³)</i> | | | | |
| Απομακρυσμένες περιοχές | 0,005-1,1 | | | [1] |
| Αστικές περιοχές | 5,2-160 | | | [1] |
| Αστικές περιοχές | <2,0-7,3 | 0,4-1,5 | Cr(VI) ~ 10-20% ολ. Cr | [2] |
| Αστικές, περιαστικές και αγροτικές | 5-525 | | Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr | [3] |
| Κοντά σε πύργους ψύξης | 50 | | | [1] |
| Κοντά σε χυτήρια | 32-312 | 0,5-20,3 | Cr(VI) ~ 0,5-7% ολ. Cr | [2] |
| <i>Νερό (μg/l)</i> | | | | |
| Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό | <5 | | | [1] |
| Επιφανειακό πόσιμο | <5-17 | | | [1] |
| Νερό βρύσης | 0,4-8 | | | [1] |
| Ρυπασμένο υπόγειο νερό | 220 | | | [1] |
| Νερό σε πύργους ψύξης | 2500-2750 | | | [1] |
| Υπόγεια νερά σε βιομηχανική περιοχή | <5- 180 | <10-156 | Περιοχή Ασωπού, σε 122 θέσεις | [4] |
| Δίκτυα υδροδότησης κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες | <1-79 | <4-76 | Περιοχές Ωρωπού, Οινοφύτων, Θήβας | [5] |
| <i>Έδαφος (mg/kg)</i> | | | | |
| Φλοιός γης | 90 | | | [6] |
| Έδαφος (ΗΠΑ) | 37 | | Μέση τιμή, 1319 δειγμ. | [3] |
| Έδαφος (Ευρώπη) | 60 | | Διάμεση τιμή, 848 δειγμ. | [6] |
| Έδαφος (Ελλάδα) | 222 | | Διάμεση τιμή, 41 δειγμ | [6] |

| Μέσο | Ολικό Cr | Cr(VI) | Σχόλιο | Αναφορά |
|---|-----------|--------|------------------------------------|---------|
| Ιζήματα ποταμών (Ευρώπη) | 63 | | Διάμεση τιμή, 852 | [6] |
| Ιζήματα ποταμών (Ελλάδα) | 271 | | δειγμ Διάμεση τιμή, 41 δειγμ | [6] |
| <i>Τρόφιμα (mg/kg), ποτά (μg/l)</i> | | | | |
| Τα περισσότερα τρόφιμα | 0,02-0,51 | | Υψηλότερο στα όξινα | [1] |
| Κρασί | 0,45 | | | [1] |
| Μύρα | 0,3 | | | [1] |
| Αλκοολούχα ποτά | 0,135 | | | [1] |

[1]: EPA,1985 [2]: Krystek & Ritsema, 2007, [3] IARC, 2012, [4]: Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη 2008, [5] Vassilatos et al. 2008, [6] Salminen, 2005.

1.4.3 Χρώμιο στα νερά

Το νερό είναι μια από τις αφθονότερες ενώσεις στη φύση, που καλύπτει σχεδόν τα $\frac{3}{4}$ της επιφάνειας της γης (Τσέζος & Χατζηκιοσεγιάν, 2009). Παρά την αφθονία του πολλοί είναι οι παράγοντες που περιορίζουν την ποσότητα του. Περισσότερο από το 97% της συνολικής ποσότητας του νερού περιέχεται στους ωκεανούς, στις αλμυρές λίμνες και θάλασσες, πράγμα που περιορίζει τη χρήση του. Οι κοινωνίες για τη ζωή και για τις διάφορες τεχνικές και αγροτικές δραστηριότητες εξαρτώνται από ένα μικρό ποσοστό, μικρότερο του 1%, που βρίσκεται κυρίως σε λίμνες, ποτάμια, καθώς και σε σχετικά εύκολα εκμεταλλεύσιμα υπόγεια υδροφόρα στρώματα. Το νερό βρίσκεται σε διαρκή κίνηση στον υδρολογικό κύκλο. Η πλήρης ανακύκλωση των υπόγειων υδάτων αργεί πολύ. Κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης το νερό μπορεί να αποκτήσει προσμίξεις. Οι δραστηριότητες του ανθρώπου συνεισφέρουν περαιτέρω στις προσμίξεις με τα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα, τα χημικά που χρησιμοποιούνται στη γεωργία και άλλες ρυπογόνους δραστηριότητες.

Το χρώμιο στα νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των χρωμιούχων πετρωμάτων, οι βροχοπτώσεις, το ατμοσφαιρικό νέφος και οι απορροές από τα επίγεια συστήματα (Kotas & Stasicka, 1999). Οι συγκεντρώσεις σε μη ρυπασμένα νερά είναι συνήθως πολύ χαμηλές (<5 μg/l), εκτός από χαρακτηριστικές περιπτώσεις σε περιοχές όπου υπάρχουν φυσικά πετρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, όπως π.χ. ηφαιστειογενή υπερβασικά πετρώματα.

Η τοπική αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου στα νερά και κυρίως στα ποτάμια προκαλείται συνήθως από την απόρριψη υγρών αποβλήτων από τη μεταλλουργική βιομηχανία (χαλυβουργεία, επιμεταλλωτήρια, κλπ), τις βιομηχανίες βυρσοδεψίας και χρωμάτων, τους πύργους ψύξεως υδάτων της ενεργειακής βιομηχανίας και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες (Nriagu, 1988). Η συγκέντρωση και το είδος του χρωμίου που υπάρχει στα απόβλητα εξαρτώνται από τον χαρακτήρα των βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν χρώμιο. Σε πολλές περιπτώσεις η ρύπανση των φυσικών νερών οφείλεται σε στραγγίσματα που προέρχονται από εγκαταλειμμένες βιομηχανικές εγκαταστάσεις και ανεξέλεγκτους χώρους απόθεσης αποβλήτων. Στα υπόγεια νερά της περιοχής του Ασωπού, όπου υφίστανται πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες με πιθανότητα εκπομπής χρωμιούχων αποβλήτων ή διαρροής ανάλογων στραγγισμάτων, έχουν μετρηθεί ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου, μέχρι 180 και 156 $\mu\text{g/l}$ αντίστοιχα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1 (Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη 2008, Vassilatos et al. 2008).

Είναι προφανές ότι ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου στα περιβαλλοντικά δείγματα δεν επαρκεί για τον πλήρη χαρακτηρισμό τους, ενώ επιβάλλεται ο προσδιορισμός των χημικών ειδών του χρωμίου (speciation analysis), και συγκεκριμένα της παρουσίας των δύο οξειδωτικών βαθμίδων, Cr(VI) και Cr(III). Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, όπου συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων (κυρίως την νιτροποίηση και απονιτροποίηση), ειδικά σήμερα όπου υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε μονάδες ενεργούς ιλύος (activated sludge) (Stasinakis AS et al. , 2003)

Στο υδάτινο περιβάλλον το διαλυτό χρώμιο βρίσκεται σε ισορροπία με το χρώμιο που είναι προσροφημένο σε διάφορα είδη στερεών σωματιδίων που βρίσκονται στα ιζήματα του πυθμένα ποταμών, λιμνών και θαλασσών, όπως οξείδια του σιδήρου, η άγλη του βυθού, το πλαγκτόν, κλπ. Η διάρκεια παραμονής του ολικού χρωμίου σε ποταμούς και λίμνες είναι ανάλογη με το βαθμό της ρύπανσης και κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια. (U.S. Department of health and human services) Από τις δύο οξειδωτικές βαθμίδες του Cr, εκείνο το οποίο τείνει κυρίως να καταβυθιστεί ή να προσροφηθεί είναι το Cr(III) και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, μη βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. Αντίθετα το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/L .



Σχήμα 1.7: Φωτογραφίες από τα επιφανειακά νερά του Ασωπού, όπου συχνά έχουν μετρηθεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

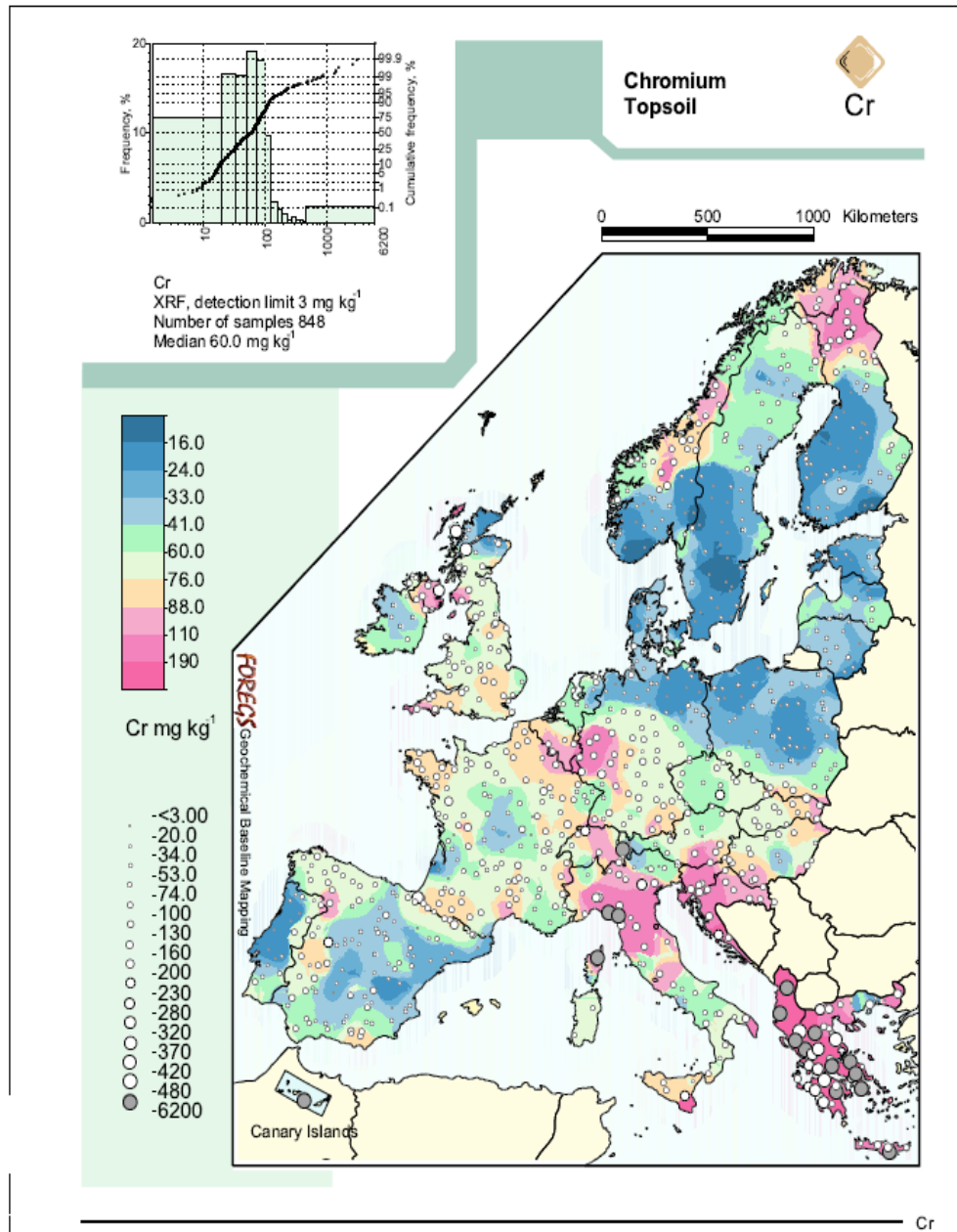
1.4.4 Χρώμιο στα εδάφη

Οι ρύποι που μπορεί να βρίσκονται σε μια περιοχή σχετίζονται τόσο με τις σημερινές δραστηριότητες, όσο και με δραστηριότητες και χρήσεις γης κατά το παρελθόν. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στο έδαφος οφείλεται συχνά σε μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, όπου περιλαμβάνουν την επεξεργασία μεταλλευμάτων στα οποία ο συγκεκριμένος ρύπος αποτελεί είτε το κύριο προς ανάκτηση στοιχείο είτε το δευτερεύον στοιχείο που παραμένει στα υπολείμματα επεξεργασίας. Δραστηριότητες εκτός των μεταλλευτικών, που ενδέχεται να προκαλέσουν ρύπανση των εδαφών από το χρώμιο είναι η συντήρηση ξύλου, τα χρώματα, τα επιμεταλλωτήρια, η διάθεση βιολογική λάσπης, καθώς και η εναπόθεση της τέφρας από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Παπασιώπη & Πασπαλιάρης, 2008).

Το χρώμιο βρίσκεται συνήθως στα εδάφη στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, αν και αναφέρονται περιπτώσεις ανίχνευσης και Cr(VI) σε εδάφη στα οποία επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες (IARC, 2012). Η μέση συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο στερεό φλοιό της γης εκτιμάται ότι ανέρχεται σε 90 mg/kg (Πίνακας 1.1). Η μέση και διάμεση τιμή στα εδάφη των ΗΠΑ και της Ευρώπης προσδιορίστηκε σε 37 mg/kg και 60 mg/kg αντίστοιχα (IARC, 2012, Salminen, 2005). Τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα στο πλαίσιο της δημιουργίας του Γεωχημικού Άτλαντα της Ευρώπης (Salminen, 2005), έδειξαν την παρουσία σημαντικά υψηλότερων συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου σε σύγκριση με τις υπόλοιπες Ευρωπαϊκές χώρες. Συγκεκριμένη η διάμεση τιμή των 41 δειγμάτων της Ελλάδας ήταν 222 mg/kg, ενώ η διάμεση τιμή των 848 δειγμάτων από 26 χώρες ήταν 60 mg/kg. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη παρουσία στην Ελλάδα βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου. Η γεωγραφική κατανομή του χρωμίου στα εδάφη της Ευρώπης παρουσιάζεται στο σχήμα 1.8.

1.4.5 Χρόμιο στα τρόφιμα

Το χρώμιο στα τρόφιμα βρίσκεται συνήθως στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα (IARC, 2012). Η περιεκτικότητα στα τρόφιμα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,02 και 0,51 mg/kg, ενώ στα ποτά η συνήθης κλίμακα τιμών αντιστοιχεί σε 0,1-0,4 μg/l (Πίνακας 1.1).



Σχήμα 1.8: Κατανομή ολικού χρωμίου στα εδάφη της Ευρώπης (Salminen, 2005)

Κεφάλαιο 2 :

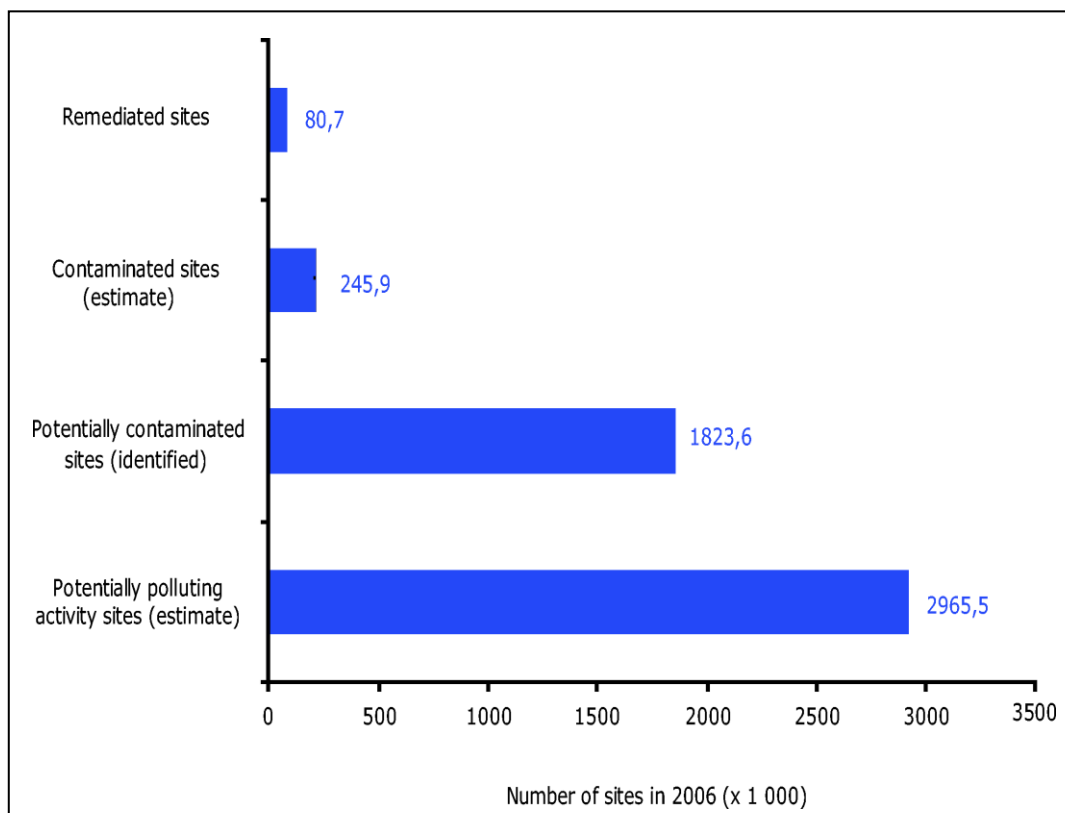
Αποκατάσταση νερών και εδαφών ρυπασμένων με Cr(VI)

Η αποκατάσταση εδαφών και υδάτων αλλά και η προστασία τους από την ρύπανση αποτελούν αντικείμενα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Τα θέματα απορρύπανσης αφορούν την ανάληψη ενεργειών για την περιβαλλοντική αποκατάσταση εδαφών που έχουν ήδη ρυπανθεί, ενώ τα θέματα προστασίας αφορούν τη λήψη μέτρων για να αποφευχθεί η περαιτέρω επέκταση της ρύπανσης από περιοχές που έχουν ρυπανθεί προς άλλες περιοχές. Το κεφάλαιο αυτό επικεντρώνεται στους τρόπους αποκατάστασης των εδαφών που έχουν ήδη ρυπανθεί με εξασθενές χρώμιο.

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών ακολούθησε την ανάπτυξη παραγωγικών και στρατιωτικών δραστηριοτήτων, καθώς και την πρακτική της ανεξέλεγκτης διάθεσης αποβλήτων απευθείας στο έδαφος ή και στα επιφανειακά νερά. Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών άρχισε να αντιμετωπίζεται ως περιβαλλοντική επιβάρυνση με υστέρηση γιατί, αντίθετα με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας και των επιφανειακών νερών, η ρύπανση του υπεδάφους δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή και επιπλέον εξαπλώνεται με βραδύτερους ρυθμούς. Επίσης με υστέρηση, σε σχέση με την ατμόσφαιρα και τα επιφανειακά νερά, θεσπίστηκε, διεθνώς, ειδική νομοθεσία: τα προβλήματα της ρύπανσης του εδάφους είναι συνήθως τοπικά, και άρα σπάνια ανάγονται σε περιβαλλοντικές προτεραιότητες, εκτός από περιπτώσεις ιδιαίτερα σημαντικών διαρροών ή απόθεσης σημαντικών ποσοτήτων αποβλήτων επί δεκαετίες. Διεθνώς, το πρόβλημα της ρύπανσης τράβηξε την προσοχή πρώτα στις χώρες που αφενός μεν είχαν σημαντική βιομηχανική και στρατιωτική δραστηριότητα, αφετέρου δε είχαν ήδη αντιμετωπίσει νομοθετικά και τεχνικά τα πιο επείγοντα προβλήματα της ρύπανσης των επιφανειακών νερών και της ατμόσφαιρας (Γιδαράκος, και Αϊβαλιώτη, 2005).

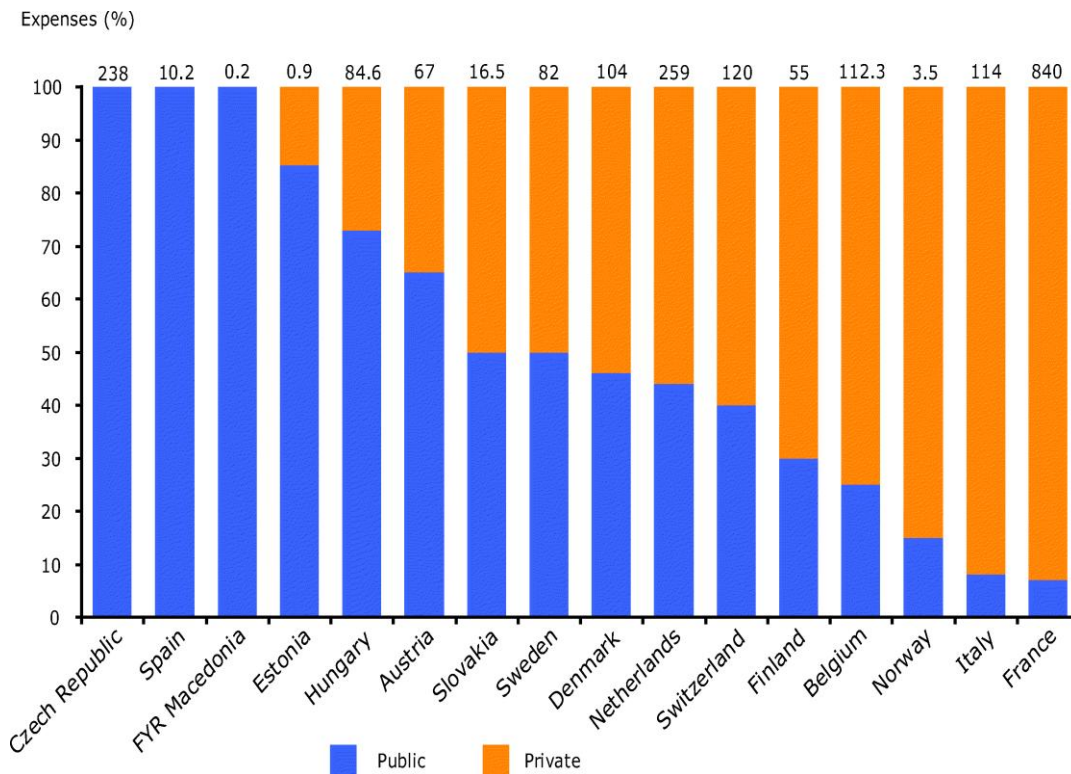
Στην Ευρώπη η συνειδητοποίηση και αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης των εδαφών ξεκίνησε από την Ολλανδία στην αρχή της δεκαετίας του 1980. Σήμερα οι διαδικασίες καταγραφής και χαρακτηρισμού των ρυπασμένων χώρων έχουν ολοκληρωθεί σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες, ενώ έχουν υλοποιηθεί ή βρίσκονται σε εξέλιξη πολυάριθμα έργα αποκατάστασης. Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζονται τα στοιχεία που έχει συγκεντρώσει η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Περιβάλλοντος μέχρι το 2006. Όπως φαίνεται στο σχήμα, ο αριθμός των χώρων στην Ευρώπη που περιέχουν εν δυνάμει ρυπαίνουσες δραστηριότητες ανέρχεται σε περίπου 3 εκατομμύρια. Από αυτούς εκτιμάται ότι είναι πιθανά ρυπασμένοι τα 1,8 εκατομμύρια, και βέβαιη θεωρείται η ρύπανση για την περίπτωση 246 χιλιάδων χώρων. Μέχρι το 2006 είχαν πραγματοποιηθεί έργα αποκατάστασης σε 80,7 χιλιάδες χώρους. Πρέπει να αναφερθεί ότι στην Ελλάδα, η διαδικασία καταγραφής, χαρακτηρισμού και αποκατάστασης των ρυπασμένων χώρων έχει σημαντικά καθυστερήσει. Τον Οκτώβριο του 2011 προκηρύχθηκε από το ΥΠΕΚΑ σχετικός διαγωνισμός για την

καταγραφή και πρώτη αξιολόγηση των ρυπασμένων χώρων σε 10 νομούς της χώρας, διαδικασία η οποία βρίσκεται αυτή τη στιγμή σε εξέλιξη.



Σχήμα 2.1. Αριθμός περιοχών με πιθανή ή βέβαιη ρύπανση στις ευρωπαϊκές χώρες με βάση στοιχεία του 2006 από τον ιστότοπο της Ευρωπαϊκής Επιτροπής Περιβάλλοντος (EU-EPA,2006).

Στο σχήμα 2.2 συνοψίζονται οι δαπάνες που έχουν καταβληθεί μέχρι το 2006 για την υλοποίηση των έργων αποκατάστασης στις διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες, καθώς και η κατανομή μεταξύ δημοσίων και ιδιωτικών κονδυλίων. Είναι φανερό ότι η καταγραφή, ο χαρακτηρισμός και η αποκατάσταση των ρυπασμένων χώρων αποτελεί μια περίπλοκη και πολλή δαπανηρή διαδικασία.



Σχήμα 2.2. Δαπάνες (σε εκατομμύρια €) για έργα αποκατάστασης σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες (EU-EPA,2006).

2.1. Τεχνολογίες αποκατάστασης για νερά

Το πρώτο ερώτημα που δημιουργείται σε ένα περιστατικό ανίχνευσης ρύπου στο έδαφος ή τα υπόγεια νερά είναι το πόσο τοξικός είναι ο ρύπος, αρχικά για την προστασία της ανθρώπινης υγείας αλλά και του περιβάλλοντος. Στη συνέχεια ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του χώρου, με τη βοήθεια επιτόπου δειγματοληψιών, για να εκτιμηθεί εκτός από το είδος και η έκταση της ρύπανσης. Επόμενο βήμα είναι η αξιολόγηση της εξέλιξης της ρύπανσης, όπου και απαιτείται επιπλέον γνώση των υδρογεωλογικών χαρακτηριστικών του χώρου και των ιδιοτήτων του ρύπου. Η τελική επιλογή τεχνολογίας ή συνδυασμού τεχνολογιών αποκατάστασης αποσκοπεί σε έναν από τους επόμενους, σχετιζόμενους αλλά διακριτούς, στόχους:

- (α) τη μείωση συγκέντρωσης του ρύπου σε κάποια νομοθετημένα όρια ή όρια προσδιορισμένα για τη συγκεκριμένη περίπτωση,
- (β) τη μείωση μάζας του ρύπου, ή
- (γ) τη μείωση διακινδύνευσης, με τη διακινδύνευση συνήθως να εκφράζεται ως πιθανότητα εμφάνισης αρνητικής επίπτωσης.

Στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου, ο στόχος της αποκατάστασης των υπόγειων νερών είναι να αναχθεί το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) προς το λιγότερο τοξικό και περισσότερο σταθερό τρισθενές χρώμιο (Cr(III)), το οποίο σχηματίζει

ελάχιστα διαλυτά άλατα, που επικάθονται ως ιζήματα. Η επιτυχής απομάκρυνση του Cr(VI) εξαρτάται από το σχηματισμό και τη σταθερότητα των αλάτων του τρισθενούς χρωμίου Cr(III). Οι σημαντικότερες μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων είναι οι εξής (Coutinho et al. , 2010, Saha & Orvig, 2010) :

- Ρόφηση σε ζεόλιθους (sorptive flotation) : Χρήση φυσικών ή ενεργοποιημένων ζεόλιθων σε διεργασίες δέσμευσης ιόντων βαρέων μετάλλων
- Βιορρόφηση: Ορισμένοι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα πρόσληψης μεταλλικών ιόντων ενώ, ταυτόχρονα, διαθέτουν και μηχανισμούς αδρανοποίησής τους, καθώς, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά. Το φαινόμενο αυτό, που παρουσιάζεται τόσο σε ζωντανά κύτταρα όσο και σε μη-ζώσα βιομάζα, ονομάζεται βιορρόφηση.
- Ρόφηση σε υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας (gettering): Ο ενεργός άνθρακας απομακρύνει αποτελεσματικά τα διαλυμένα οργανικά συστατικά ακόμα και όταν αυτά βρίσκονται στα απόβλητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η απομάκρυνση αυτή γίνεται με το μηχανισμό της προσρόφησης
- Ιονανταλλαγή: Η ιονανταλλαγή είναι μια αρκετά διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και βασίζεται στην ικανότητα κάποιων υλικών - ορυκτών (ζεόλιθοι) ή συνθετικών (ρητίνες) να δεσμεύουν εκλεκτικά διάφορα ιόντα. Η επεξεργασία με τη μέθοδο αυτή, πραγματοποιείται με χρήση καταλλήλων στηλών οι οποίες πληρώνονται με ιονανταλλάκτη.
- Αναγωγική καταβύθιση (με χημικά αντιδραστήρια)
- Φυτορρόφηση και έμμεση αναγωγή από προϊόντα διάσπασης των φυτών

Η αποδοτικότητα της επεξεργασίας που επιτυγχάνεται με κάθε τεχνολογία εξαρτάται τόσο από τη φύση της ίδιας της τεχνολογίας, όσο και από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, όπως επίσης και από την παρουσία άλλων παραγόντων στα ρυπασμένα νερά ή τα υγρά απόβλητα που πιθανά παρεμβαίνουν στη διαδικασία.

Όσον αφορά την απομάκρυνση ιόντων χρωμίου από τα υγρά απόβλητα οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται, με τη μεγαλύτερη αποδοχή σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, είναι η προσρόφηση, κυρίως σε ενεργό άνθρακα, η χημική αναγωγή και η ιονανταλλαγή (Fadali 2004). Οι τεχνολογίες αυτές, παρόλο που εφαρμόζονται σε μεγάλη κλίμακα, έχουν υψηλό κόστος εφαρμογής και δίνουν ένα υπόλειμμα

αποβλήτων το οποίο απαιτεί περαιτέρω διαχείριση. Τέτοιοι τύποι υπολειμμάτων είναι:

- Η ιλύς που παράγεται από τη χημική καθίζηση
- Συγκεντρωμένα διαλύματα αλάτων, που χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά
- Ο χρησιμοποιημένος άνθρακας από τα προσροφητικά ενεργού άνθρακα

Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την ανάκτηση των μετάλλων έχουν επίσης υψηλό κόστος. Ως εναλλακτικές μέθοδοι χαμηλότερου κόστους αναφέρονται συχνά οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας (Bierley C.L. 1990). Μια από τις ενδιαφέρουσες βιολογικές μεθόδους για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυνμένων με έξασθενές χρώμιο είναι η μέθοδος της ενεργούς ιλύος (Stasinakis et al., 2004). Το έξασθενές χρώμιο ανάγεται προς τρισθενές, το οποίο με τη σειρά του προσροφάται στις βιοκροκίδες και συσσωρεύεται στη λυματολάσπη. Με τη διαδικασία αυτή το τοξικό Cr(VI) απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση και προστατεύεται ο τελικός υδάτινος αποδέκτης.

2.2. Τεχνολογίες αποκατάστασης για εδάφη

Οι συνηθέστερες πρακτικές για την αποκατάσταση των ρυπασμένων χώρων περιλαμβάνουν μέχρι σήμερα είτε την απομόνωση της ρυπασμένης περιοχής, είτε την εκσκαφή και ελεγχόμενη απόθεση σε άλλο χώρο του ρυπασμένου εδαφικού υλικού. Η πρακτική της «απομόνωσης» εφαρμόζεται συνήθως σε χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης αποβλήτων ή εντοπισμένης υψηλής εδαφικής ρύπανσης. Στην περίπτωση αυτή υλοποιούνται κατάλληλα γεωτεχνικά έργα (π.χ. αδιαπέρατα καλύμματα, ή και αδιαπέρατα φράγματα στη περιφέρεια και τον πυθμένα του ρυπασμένου χώρου, καθώς και έργα εκτροπής των επιφανειακών απορροών) για να ελαχιστοποιήσουν την επαφή του ρυπασμένου υλικού με τα όμβρια, τα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά και να αποτρέψουν την εξάπλωση της ρύπανσης. Στην περίπτωση της «ελεγχόμενης απόθεσης» το ρυπασμένο έδαφος απομακρύνεται με εκσκαφή και μεταφέρεται σε ειδικούς χώρους υγειονομικής ταφής. Η πρακτική αυτή όμως έχει πολλά μειονεκτήματα συμπεριλαμβανομένων των δευτερογενών περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούνται από τις εργασίες εκσκαφής, καθώς και της ανάγκης πολλαπλών αδειοδοτήσεων από τις αρμόδιες αρχές για τη μεταφορά και απόθεση του υλικού. Χαρακτηρίζεται επίσης από υψηλό κόστος (Marks C.O., 1997).

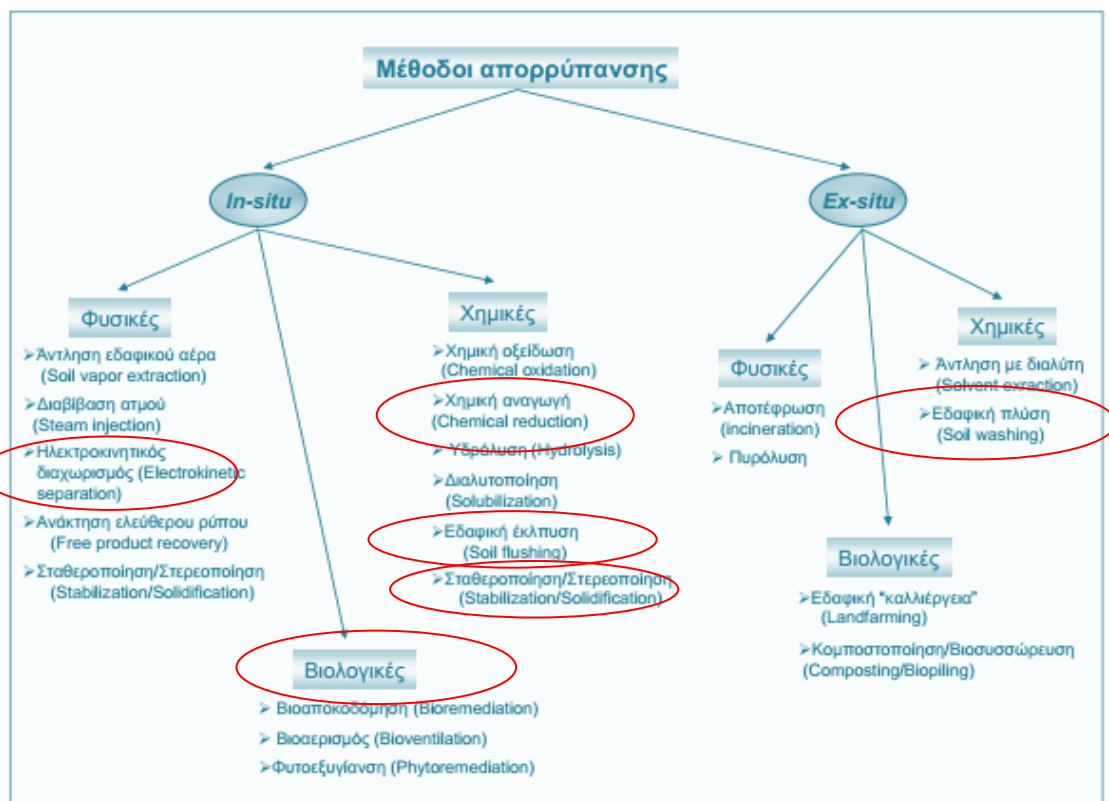
Από τη δεκαετία του 1980 άρχισαν να διερευνώνται εναλλακτικές μέθοδοι διαχείρισης των ρυπασμένων χώρων, οι οποίες αποσκοπούν στην οριστική απομάκρυνση των ρύπων από τα εδάφη ή/και τα υπόγεια νερά, ή στην μετατροπή των ευδιάλυτων και επικίνδυνων ρύπων σε κάποια περιβαλλοντικά σταθερή και ακίνδυνη μορφή. Οι μέθοδοι απορρύπανσης που έχουν αναπτυχθεί είναι αρκετά εξειδικευμένες και είναι δυνατόν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το κριτήριο

που εφαρμόζεται. Κατ' αρχάς διακρίνονται σε απομακρυσμένες (ex-situ) και επιτόπιες (in-situ), ανάλογα με το αν περιλαμβάνουν την απομάκρυνση του ρυπασμένου μέσου και την επεξεργασία του μακριά από το πεδίο σε ειδικές εγκαταστάσεις ή αν εφαρμόζονται απευθείας στο πεδίο, αντίστοιχα. Μια άλλου είδους κατηγοριοποίηση αφορά στους μηχανισμούς τους οποίους χρησιμοποιεί κάθε μέθοδος για την απομάκρυνση του εκάστοτε ρύπου, οι οποίοι αν είναι φυσικοί, κατατάσσουν την αντίστοιχη μέθοδο στις φυσικές μεθόδους επεξεργασίας εδαφών και υπόγειων υδάτων, αν είναι χημικοί, στις χημικές μεθόδους, και αν είναι βιοτικοί, στις βιολογικές μεθόδους. Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την άμεση έγχυση κατάλληλων χημικών στο ρυπασμένο έδαφος ή στο υπόγειο νερό, αλλάζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τη χημεία του προς επεξεργασία μέσου. Οι βιολογικές μέθοδοι περιλαμβάνουν συνήθως τον μετασχηματισμό των ρύπων σε μη τοξικές μορφές χρησιμοποιώντας μικροβιολογικές διεργασίες (Riser-Roberts, 1998). Ένα γενικό διάγραμμα για την ταξινόμηση των μεθόδων απορρύπανσης των εδαφών δίνεται στο σχήμα 2.3.

Στις Ευρωπαϊκές χώρες, κυρίως Ολλανδία και Γερμανία, γνώρισαν ιδιαίτερη εξάπλωση διάφορες ex-situ τεχνικές απορρύπανσης, οι οποίες περιλαμβάνουν την εκσκαφή του εδάφους και την επεξεργασία του σε κατάλληλες εγκαταστάσεις (CLARINET 2006). Οι εγκαταστάσεις αυτές μπορεί να είναι: (α) κινητές μονάδες, που μεταφέρονται και λειτουργούν δίπλα στη ρυπασμένη περιοχή για όσο χρονικό διάστημα απαιτείται (on-site treatment), ή (β) σταθερές βιομηχανικές μονάδες που μπορεί να βρίσκονται μακριά από το ρυπασμένο χώρο (off-site treatment). Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές επεξεργασίας μετά από εκσκαφή είναι η καύση (incineration) στην περίπτωση των οργανικών ρύπων και η έκπλυση (soil washing) στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων. Οι ex-situ τεχνικές, που προϋποθέτουν εκσκαφή του εδάφους, χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος και από τον κίνδυνο εξάπλωσης της ρύπανσης, γι' αυτό και διενεργούνται σημαντικές έρευνες την τελευταία δεκαετία για την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνικών για την «επί τόπου» (in situ) αποκατάσταση του εδάφους.

Οι επιτόπου τεχνικές είναι συνήθως αποτελεσματικότερες σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων και σε πορώδη διαπερατά εδάφη. Σημαντικές κατηγορίες επιτόπου μεθόδων, που έχουν εφαρμοσθεί ή ερευνώνται για εδάφη ρυπασμένα με Cr(VI), είναι οι ακόλουθες:

- ✦ Στερεοποίηση/σταθεροποίηση
- ✦ Βιοαποκατάσταση
- ✦ Εδαφική έκπλυση (soil flushing)
- ✦ Φυτοαποκατάσταση
- ✦ Ηλεκτροαποκατάσταση



Σχήμα 2.3. Ταξινόμηση μεθόδων απορρύπανσης εδάφους (RAAG, 2000). Επισημαίνονται με κόκκινη έλλειψη η μέθοδοι που έχουν εφαρμοσθεί ή διερευνηθεί για την περίπτωση του Cr(VI).

Στη γενική κατηγορία Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση (Solidification/Stabilization) κατατάσσονται πολλές μέθοδοι που έχουν διαφορετικούς στόχους και στηρίζονται σε διαφορετικούς μηχανισμούς αποκατάστασης. Οι τεχνικές Στερεοποίησης (Solidification) έχουν σαν στόχο τη μετατροπή του πορώδους εδαφικού υλικού σε ενιαίο συμπαγές υλικό, ή σε συμπαγή ευμεγέθη τεμάχια. Η στερεοποίηση επιτυγχάνεται με την εισαγωγή ενός στερεοποιητικού παράγοντα που μπορεί να είναι τσιμέντο portland, μπετονίτης, πυριτικό νάτριο ή διάφορα πολυμερή υλικά. Οι μέθοδοι αυτές εφαρμόζονται συνήθως σε στερεά απόβλητα και απαιτούν μακροπρόθεσμη παρακολούθηση και συντήρηση, καθώς το στερεό που προκύπτει δεν είναι εντελώς αδιαπέραστο και μπορεί να υποστεί μηχανική διάβρωση ή θραύση.

Μια παραλλαγή της Στερεοποίησης είναι η Υαλοποίηση του εδάφους, η οποία επιτυγχάνεται με τη θέρμανση του εδάφους στη θερμοκρασία τήξεως του με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Μετά την επακόλουθη ψύξη του εδάφους, δημιουργείται ένα γυαλί στο οποίο έχουν εγκλωβιστεί οι επικίνδυνοι ρύποι. Η υαλοποίηση αποτελεί μια δαπανηρή μέθοδο η οποία χρησιμοποιείται μόνο σε πολύ τοξικούς ρύπους, όπως τα ραδιενεργά απόβλητα.

Οι μέθοδοι Σταθεροποίησης (Stabilization) χρησιμοποιούν συχνά τον ίδιο εξοπλισμό με τις μεθόδους Στερεοποίησης για την έγχυση των σταθεροποιητικών παραγόντων

και την ανάμιξή τους με το ρυπασμένο εδαφικό υλικό, στηρίζονται όμως σε διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης. Αποσκοπούν, όχι στη δημιουργία ενός συμπαγούς υλικού, αλλά στη χημική μετατροπή του ρύπου από μια ευδιάλυτη ή και τοξική μορφή σε άλλη δυσδιάλυτη και ακίνδυνη. Στην τεχνική αυτή πρέπει να λαμβάνονται προφυλάξεις, καθώς είναι πιθανό οι περιβαλλοντικές και χημικές συνθήκες να αλλάξουν με τέτοιο τρόπο ώστε να αντιστραφεί η σταθεροποίηση αποδεσμεύοντας τους ρύπους.

Στην περίπτωση της ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), οι μέθοδοι Σταθεροποίησης ταυτίζονται με τις μεθόδους Χημικής Αναγωγής, δεδομένου ότι η κύρια επιδίωξη είναι η αναγωγή του ευδιάλυτου Cr(VI) σε Cr(III), το οποίο καταβυθίζεται στη μορφή δυσδιάλυτων απλών ή μικτών υδροξειδίων ($\text{Cr}(\text{OH})_3$ ή $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$). Τα αντιδραστήρια που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι συνήθως (α) ενώσεις του θείου, όπως το διθειονώδες νάτριο, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Ignatiadis et al., 2005), και τα πολυσουλφίδια του ασβεστίου, CaS_x (Chrysochoou et al., 2010), και (β) ενώσεις του σιδήρου, όπως ο δισθενής θειικός σίδηρος Fe(II) (Papassiopri et al., 2012) και ο στοιχειακός σίδηρος, Fe(0) (Franco et al., 2009).

Η βιολογική επεξεργασία περιλαμβάνει την ενεργοποίηση των μικροοργανισμών του εδάφους με σκοπό την καταστροφή ή αδρανοποίηση επικίνδυνων χημικών ουσιών. Αυτή η τεχνική έχει ευρεία εφαρμογή στους οργανικούς ρύπους, αλλά μπορεί να εφαρμοσθεί και σε μεταλλικούς ρύπους η κινητικότητα των οποίων επηρεάζεται από την οξειδωτική βαθμίδα. Αντίστοιχες μέθοδοι έχουν εφαρμοσθεί και για την περίπτωση του χρωμίου με σκοπό τη μετατροπή του τοξικού και ευδιάλυτου Cr(VI) στο δυσδιάλυτο Cr(III), με αξιοποίηση κατάλληλων μικροοργανισμών που ανάγουν άμεσα ή έμμεσα το Cr(VI) κατά τον μεταβολισμό τους (Jeyasingh and Philip, 2005, Papassiopri et al, 2008, 2009).

Η Εδαφική Έκπλυση (soil flushing) περιλαμβάνει τη διοχέτευση ενός υδατικού συνήθως διαλύματος στη ρυπασμένη περιοχή με στόχο τη διαλυτοποίηση του ρύπου, δηλαδή τη μεταφορά του από τα στερεά σωματίδια στην υδατική φάση. Η υδατική φάση αντλείται στην επιφάνεια, όπου και υποβάλλεται σε επεξεργασία για την τελική απομάκρυνση του ρύπου στη μορφή ενός στερεού υπολείμματος του μικρότερου δυνατού όγκου. Εναλλακτικά, τα ρυπασμένα νερά οδηγούνται μέσα από κατάλληλο ενεργό διαπερατό φράγμα (permeable reactive barrier), στο οποίο γίνεται η συγκράτηση του ρύπου σε κατάλληλο μέσο προσρόφησης. Η μεγάλη διαλυτότητα του Cr(VI) ευνοεί την εφαρμογή των τεχνικών εδαφικής έκπλυσης, ακόμη και με χρήση καθαρού ή ελαφρώς αλκαλικού νερού (Tang et al., 2011). Εν συνεχεία, για την απομάκρυνση του Cr(VI) από τα νερά μπορεί να εφαρμοσθεί οποιαδήποτε από τις συνήθεις μεθόδους επεξεργασίας των υπόγειων νερών μετά από άντληση στην επιφάνεια (pump and treat) ή με την τεχνική του ενεργού διαπερατού φράγματος (Tang et al., 2011, Pulls et al., 1999).

Οι τεχνικές Φυτοαποκατάστασης στηρίζονται στη χρήση κατάλληλων φυτών για την απομάκρυνση του ρύπου από το έδαφος, μέσω της συσσώρευσης στα υπέργεια τμήματα του φυτού (φυτοεξαγωγή, phytoextraction), ή αντίστροφα για την σταθεροποίησή του στο έδαφος μέσω της έκκρισης κατάλληλων σταθεροποιητικών ουσιών από το ριζικό σύστημα (φυτοσταθεροποίηση, phytostabilization). Μεταξύ των φυτών που έχουν μελετηθεί για τη φυτοεξαγωγή του Cr(VI) περιλαμβάνονται το *Nymphaea spontanea* και το *Spirodela polyrrhiza* (Cho et al, 2006, Bala & Thukral, 2011).

Μια από τις πιο αποτελεσματικές νέες μεθόδους, που έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα εδάφη στηρίζεται στην αξιοποίηση Ηλεκτροκινητικών μεθόδων. Οι τεχνικές αυτές εξετάζονται λεπτομερώς στην επόμενη ενότητα.

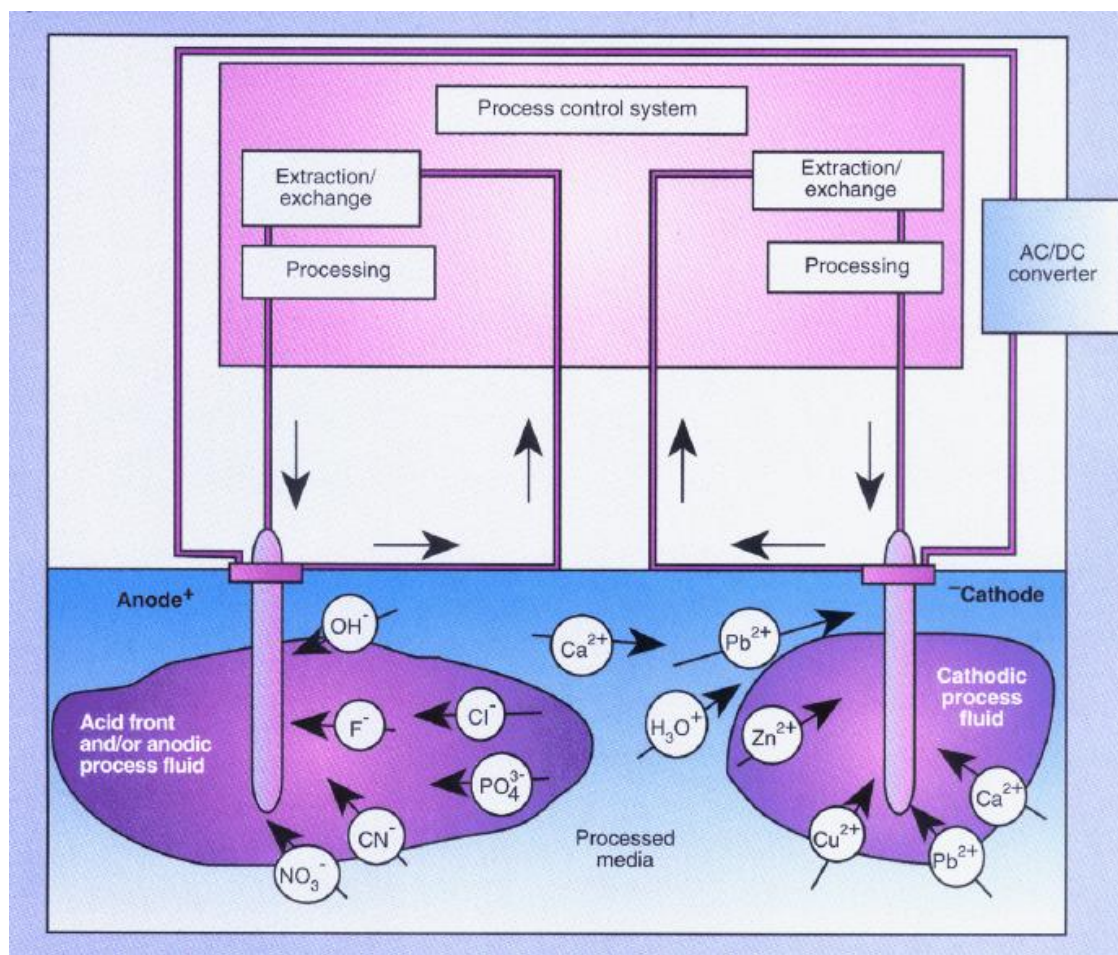
Κεφάλαιο 3 :

Ηλεκτροαποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με Cr(VI)

3.1 Εισαγωγή

Η μέθοδος της ηλεκτροαποκατάστασης βασίζεται στην απομάκρυνση των ρύπων υπό την επίδραση κατάλληλα εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Σχηματική αναπαράσταση μιας διάταξης ηλεκτροαποκατάστασης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1. Είναι μια διαδικασία που διαχωρίζει και εξάγει βαρέα μέταλλα, ραδιονουκλεΐδια και οργανικούς ρύπους από κορεσμένα ή ακόρεστα εδάφη, λάσπες και ιζήματα. Εφαρμόζεται χαμηλή ένταση συνεχούς ρεύματος σε ζεύγη ηλεκτροδίων που έχουν εμφυτευτεί στο έδαφος σε κάθε πλευρά του ρυπασμένου εδάφους. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη κύριως για την απομάκρυνση πολικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων, δηλαδή τα στοιχεία/ενώσεις προς απομάκρυνση πρέπει να έχουν μόνιμο ηλεκτρικό φορτίο ή να πολώνονται. Για την εφαρμογή της χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια, τα οποία βυθίζονται αντιδιαμετρικά στην επιβαρυμένη περιοχή, εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού και τα φορτισμένα στοιχεία/ ενώσεις κινούνται αναλόγως προς την κάθοδο ή την άνοδο, από όπου η απομάκρυνση τους μπορεί να επιτευχθεί ποικιλοτρόπως, για παράδειγμα με χημική καθίζηση, συσσωμάτωση στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, απομάκρυνση και επεξεργασία ή διάθεση εκτός πεδίου, κλπ. (Shenbagavalli & Mahimairaja, 2010).

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται ορισμένα στοιχεία για τα φαινόμενα που υπεισέρχονται στις μεθόδους ηλεκτροαποκατάστασης και το σχετικό θεωρητικό υπόβαθρο. Λεπτομερής ανάλυση περιλαμβάνεται στις δημοσιεύσεις των Acar & Alshawabek (1993), Probstein & Hicks (1993), κ.α.



Σχήμα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση εγκατάστασης ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του εδάφους (Acar & Alshwabkeh, 1993).

3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

Τα φαινόμενα τα οποία υπεισέρχονται κατά την μετακίνηση των υδατοδιαλυτών ρύπων μέσα σε ένα πορώδες μέσο όπως τα εδάφη, κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, είναι η *ηλεκτρομεταφορά* (electromigration), η *ηλεκτροόσμωση* (electroosmosis), καθώς και η *διάχυση* (diffusion) που οφείλεται στις διαφορές συγκεντρώσεων που δημιουργούνται κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν τη ροή των φορτισμένων ιόντων με βάση τα παραπάνω φαινόμενα.

Πίνακας 3. 1 Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη ροή των φορτισμένων ιόντων στα εδάφη υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου (προσαρμογή από Acar & Alshawabkeh, 1993).

| Ροή ιόντος i ανά μονάδα επιφάνειας και σχετιζόμενες παράμετροι | Μονάδες | Εξίσωση | |
|--|--|--|-------|
| Ροή διάχυσης, J_i^d | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ | $J_i^d = D_i^* \nabla(-C_i)$ | (3.1) |
| Ενεργός συντελεστής διάχυσης στους εδαφικούς πόρους, D_i^* | $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ | $D_i^* = D_i \tau n$ | (3.2) |
| Πορώδες του εδάφους, n | -- | | |
| Συντελεστής δαιδαλώδους, τ | -- | | |
| Συντελεστής διάχυσης στο νερό, D_i | $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ | | |
| Συγκέντρωση ιόντος i , C_i | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ | | |
| Ροή ηλεκτρομεταφοράς, J_i^m | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ | $J_i^m = u_i^* C_i \nabla(-E)$ | (3.3) |
| Ενεργή κινητικότητα ιόντος, u_i^* | $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ | $u_i^* = u_i \tau n$ $= \frac{D_i^* z_i F}{RT}$ | (3.4) |
| Σθένος ιόντος, z_i | -- | | |
| Σταθερά Faraday, $F=9,648 \times 10^4$ | $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ | | |
| Σταθερά αερίων, $R=8,314$ | $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ | | |
| Θερμοκρασία, T | K | | |
| Ηλεκτροωσμωτική ροή, J_i^e | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ | $J_i^e = C_i q_e$ | (3.5) |
| Ηλεκτροωσμωτική ταχύτητα του ρευστού στους πόρους, q_e | $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | $q_e = k_e \nabla(-E)$ | (3.6) |
| Ενεργός ηλεκτροωσμωτική διαπερατότητα, k_e | $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ | $k_e = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta} n \tau$ | (3.7) |
| Σχετική διηλεκτρική σταθερά του ρευστού, ϵ_r | -- | $\epsilon_r=80$ (νερό) | |
| Διαπερατότητα κενού, ϵ_0 | $\text{C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ | $\epsilon_0=8.85 \cdot 10^{-12}$ | |
| Δυναμικό ζ | V | | |
| Δυναμικό ιξώδες ρευστού, η | $\text{Pa}\cdot\text{s} = \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ | | |

3.2.1 Διάχυση

Η ροή ενός ιόντος μέσω του μηχανισμού της διάχυσης, λόγω της διαφοράς συγκεντρώσεων σε ένα πεδίο, περιγράφεται από τον πρώτο νόμο του Fick (εξίσωση 3.1 στον Πίνακα 3.1). Ο ενεργός συντελεστής διάχυσης του ιόντος i στο πορώδες μέσο, D_i^* , υπολογίζεται με βάση το συντελεστή διάχυσης του ιόντος σε ελεύθερο καθαρό νερό, D_i , πολλαπλασιάζοντας επί το πορώδες n του υλικού και έναν συντελεστή δαιδαλώδους, τ , ο οποίος αντιστοιχεί στο βαθμό περιπλοκότητας του πεδίου ροής. Συνήθεις τιμές του πορώδους n στα εδάφη κυμαίνονται μεταξύ 0,3 και 0,6, ενώ για τις τιμές δαιδαλώδους προτείνονται τιμές μεταξύ 0,2 και 0,5 (Shackelford & Daniel, 1991, Acar & Alshawavkeh, 1993).

3.2.2 Ηλεκτρομεταφορά

Η ηλεκτρομεταφορά (electromigration) αντιστοιχεί στην κίνηση των ιόντων στο πορώδες διάλυμα υπό την επήρεια του ηλεκτρικού πεδίου. Τα θετικά ιόντα (κατιόντα) μετακινούνται προς την κάθοδο ενώ παράλληλα τα αρνητικά ιόντα (ανιόντα) μετακινούνται προς την άνοδο. Λόγω του φαινομένου της ηλεκτρομεταφοράς τα ιόντα έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στο αντίθετα φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Η κίνηση αυτή των κατιόντων και των ανιόντων προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια είναι ανάλογη της συγκέντρωσης τους στους πόρους του υδατικού διαλύματος, C_i , της βαθμίδας δυναμικού, dE/dx , και της ενεργής ιοντικής κινητικότητας (ionic mobility), u_i^* (εξίσωση 3.3). Η ιοντική κινητικότητα είναι ένα μέγεθος που περιγράφει την ευκολία μετακίνησης του ιόντος προς το αντίθετα φορτισμένο ηλεκτρόδιο, υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Το χαρακτηριστικό αυτό μέγεθος μπορεί να συσχετισθεί με το συντελεστή διάχυσης, D_i^* , και το σθένος του ιόντος z_i , σύμφωνα με την εξίσωση 3.4 του Πίνακα 3.1 (εξίσωση Nernst-Townsend-Einstein).



Σχήμα 3.2: Ηλεκτρομεταφορά φορτισμένων ιόντων σε διάλυμα που υποβάλλεται σε ηλεκτρικό πεδίο.

Μια σύγκριση μεταξύ των τιμών συντελεστή διάχυσης και ιοντικής κινητικότητας για χαρακτηριστικά κατιόντα και ανιόντα δίνεται στον Πίνακα 3.2. Οι τιμές ενεργής διάχυσης, D_i^* , και ενεργής κινητικότητας, u_i^* , στο έδαφος υπολογίστηκαν για πορώδες $n=0.4$ και συντελεστή δαιδαλώδους $\tau=0.35$. Όπως φαίνεται στον Πίνακα, οι

τιμές ιοντικής κινητικότητας είναι υψηλότερες από τις τιμές του συντελεστή διάχυσης κατά περίπου $40 \times z_i$ φορές, όπου z_i το σθένος του ιόντος, ανά Volt ηλεκτρικού πεδίου. Στις περισσότερες εφαρμογές ηλεκτροαποκατάστασης, η ροή μέσω του μηχανισμού διάχυσης, μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα σε σύγκριση με τη ροή μέσω ηλεκτρομεταφοράς. Σημειώνεται επίσης ότι τα H^+ και OH^- έχουν υψηλότερες τιμές συντελεστών διάχυσης και κινητικότητας σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ανιόντα και κατιόντα. Μεταφέρονται δηλαδή ευκολότερα μέσα από τη μάζα του εδάφους που υποβάλλεται σε ηλεκτροκινητική επεξεργασία και επηρεάζουν σημαντικά τη χημεία του συστήματος.

Πίνακας 3.2. Συντελεστές διάχυσης και ιοντικές κινητικότητες χαρακτηριστικών ιόντων σε νερό και σε έδαφος με πορώδες $n=0.4$ και $\tau=0.35$.

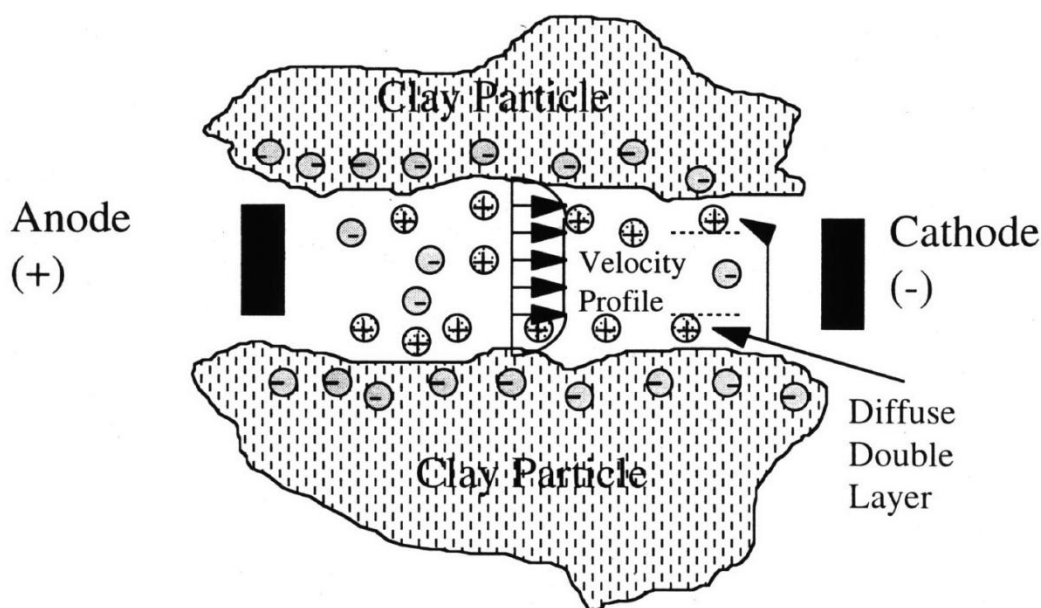
| Ιόντα | $D_i \times 10^{10}$ (a) $m^2 \cdot s^{-1}$ | $u_i \times 10^{10}$ $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ | $D_i^* \times 10^{10}$ (a) $m^2 \cdot s^{-1}$ | $u_i^* \times 10^{10}$ $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ |
|--------------|--|---|--|---|
| H^+ | 93,1 | 3625,8 | 13,03 | 507,6 |
| Na^+ | 13,3 | 518,0 | 1,86 | 72,5 |
| Ca^{+2} | 7,92 | 616,9 | 1,11 | 86,4 |
| Mg^{+2} | 7,05 | 549,1 | 0,99 | 76,9 |
| Cr^{+3} | 5,94 | 694,0 | 0,83 | 97,2 |
| OH^- | 52,8 | 2056,3 | 7,39 | 287,9 |
| NO_3^- | 19 | 740,0 | 2,66 | 103,6 |
| HCO_3^{-1} | 11,8 | 459,6 | 1,65 | 64,3 |
| CO_3^{-2} | 9,22 | 718,2 | 1,29 | 100,5 |
| SO_4^{-2} | 10,6 | 825,6 | 1,48 | 115,6 |
| CrO_4^{-2} | 12,7 | 989,2 | 1,78 | 138,5 |

(a) Τιμές συντελεστών διάχυσης από Shackelford & Daniel, 1991 και Li et al., 2007.

3.2.3 Ηλεκτροώσμωση

Η ηλεκτροώσμωση είναι η μαζική ροή του νερού μέσω του εδάφους ως αποτέλεσμα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η μετακίνηση του υγρού λαμβάνει χώρα κυρίως από την άνοδο προς την κάθοδο λόγω της επικράτησης των αρνητικών

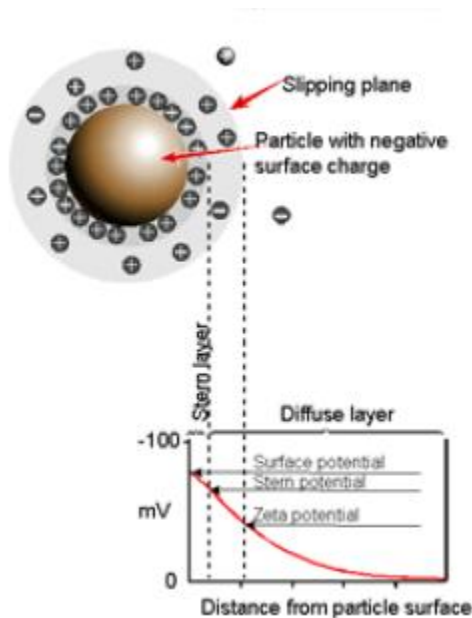
φορτίων στην επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους. Στο νερό των πόρων που βρίσκεται σε επαφή με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, δημιουργείται η διάχυτη στοιβάδα (diffuse layer) στην οποία υπερτερούν τα θετικά ιόντα. Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο τα θετικά ιόντα της διάχυτης στοιβάδας τείνουν να κινηθούν προς την κάθοδο. Κατά την κίνησή τους συμπαρασύρουν τα στρώματα του νερού που βρίσκονται σε επαφή και δημιουργείται τελικά μια συνολική ροή του ρευστού προς την πλευρά της καθόδου (Acar & Alshawavkeh, 1993, Delgado et al., 2005). Όλα τα συστατικά που βρίσκονται διαλυμένα στο νερό των πόρων, ιοντικά και μη ιοντικά, μεταφέρονται προς την κάθοδο λόγω της ροής του διαλύματος και ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός ως «μεταγωγή» (advection) ή «συναγωγή» (convection). Η σχέση που περιγράφει τη μεταφορά των συστατικών μέσω της ηλεκτροωσμωτικής ροής αντιστοιχεί στην εξίσωση 3.5 του Πίνακα 3.1.



Σχήμα 3.3: Αναπαράσταση της ηλεκτροωσμωτικής ροής στο πορώδες αργιλικό έδαφος στο οποίο εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο (Marks, 1997).

Η ηλεκτροωσμωτική ταχύτητα q_e ($m \cdot s^{-1}$) αντιστοιχεί πρακτικά στο λόγο της ογκομετρικής ροής του ρευστού ($m^3 \cdot s^{-1}$) προς τη διατομή (m^2) της περιοχής που υποβάλλεται στο ηλεκτρικό πεδίο. Όπως περιγράφεται από την εξίσωση (3.6) (Πίνακας 3.1), η ηλεκτροωσμωτική ταχύτητα είναι ανάλογη της βαθμίδας δυναμικού $d(-E)/dx$ και ενός συντελεστή k_e που περιγράφει την ηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου. Ο συντελεστής k_e μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά από την εξίσωση (3.7), (εξίσωση Smoluchowski), συναρτήσει της διηλεκτρικής σταθεράς, του ιξώδους του νερού και του δυναμικού ζήτα, ζ (V), της διεπιφάνειας νερού-εδάφους.

Στο σχήμα 3.4 δίνεται σχηματική αναπαράσταση του δυναμικού ζήτα γύρω από στερεό σωματίδιο με αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Στο υδατικό στρώμα γύρω από τη στερεή επιφάνεια διακρίνονται δύο κυρίως στοιβάδες. Η πρώτη (στοιβάδα Stern) περιλαμβάνει τα θετικά ιόντα που συγκρατούνται πολύ ισχυρά από την αντίθετα φορτισμένη επιφάνεια και το πάχος της έχει τυπικά ένα μέγεθος της τάξης των 0.5nm (Mohamedelhassan and Shang, 2003). Στη δεύτερη (διάχυτη στοιβάδα) υπερισχύουν και πάλι τα θετικά ιόντα αλλά αυτά βρίσκονται κατανεμημένα περισσότερο χαλαρά γύρω από το αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο. Μέσα στη διάχυτη στοιβάδα διακρίνεται ένα επίπεδο, το επίπεδο ολίσθησης (slipping plane) με την ακόλουθη ιδιότητα: όταν υπάρχει κίνηση του ρευστού ως προς το στερεό, τα ιόντα που βρίσκονται μεταξύ του στερεού και του επιπέδου ολίσθησης παραμένουν προσκολλημένα στο στερεό, ενώ τα ιόντα που βρίσκονται πέρα από το επίπεδο ολίσθησης μετακινούνται μαζί με την κύρια μάζα του ρευστού. Το δυναμικό ζήτα είναι αυτό που αντιστοιχεί στο επίπεδο ολίσθησης και παίζει σημαντικότερο ρόλο στα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα.



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής των ιόντων και του δυναμικού ζήτα (ζ) γύρω από στερεό σωματίδιο με αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια του.

Σημειώνεται ότι στην εξίσωση 3.7 αρνητικές τιμές του ζ προκαλούν θετική ροή q_e του νερού των πόρων, δηλαδή ροή από την άνοδο προς την κάθοδο. Η τιμή του δυναμικού ζ επηρεάζεται σημαντικά από την ιοντική ισχύ του υδατικού διαλύματος, καθώς και από το pH του διαλύματος, συγκεκριμένα έχει αναφερθεί ότι ελαττώνεται γραμμικά με το λογάριθμο του pH (Acar & Alshawavkeh, 1993).

Για να αξιολογηθεί η σχετική συμβολή της ροής που οφείλεται στη ηλεκτρομεταφορά σε σύγκριση με αυτή που οφείλεται στην ηλεκτροώσμωση, ορίζεται συνήθως ο αδιάστατος αριθμός ηλεκτροκινητικής μεταφοράς λ_e :

$$\lambda_e = \frac{J_i^m}{J_i^e} = \frac{u_i^*}{k_e} \quad (3.8)$$

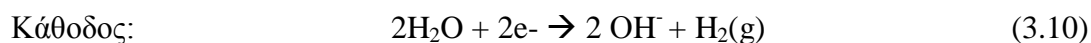
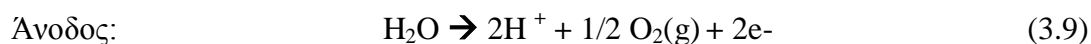
Οι Acar & Alshawavkeh (1993) αναφέρουν ότι όταν το pH του εδάφους είναι χαμηλό και η ιοντική αγωγιμότητα του νερού των πόρων σχετικά υψηλή, η τιμή του λ_e είναι περίπου 300. Σ' αυτές τις συνθήκες η ηλεκτροωσμωτική ροή γίνεται πολύ μικρή και τα ιόντα μεταφέρονται κυρίως με ηλεκτρομεταφορά.

3.2.4 Ηλεκτροφόρηση

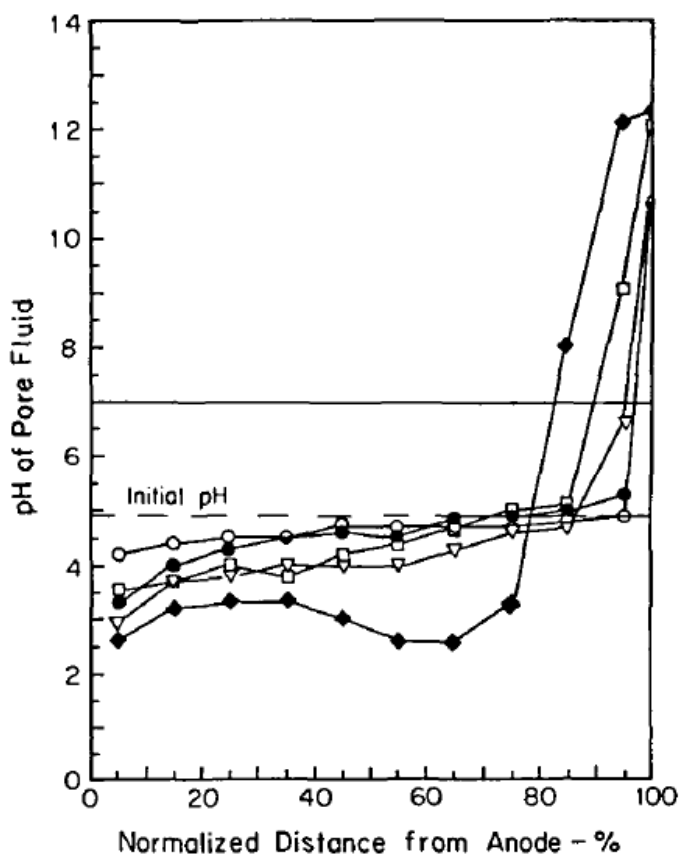
Η ηλεκτροφόρηση συνίσταται στην κίνηση φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο συνεχούς ρεύματος εφαρμόζεται σε ένα κολλοειδές αιώρημα, φορτισμένα κολλοειδή σωματίδια που βρίσκονται σε αιώρηση στο διάλυμα έλκονται ηλεκτροστατικά σε ένα από τα ηλεκτρόδια και απωθούνται από το άλλο. Το φαινόμενο της ηλεκτροφόρησης υπεισέρχεται κυρίως κατά την επεξεργασία ιλύων. Δεν είναι σύνηθες κατά ηλεκτροαποκατάσταση των εδαφών.

3.2.5 Αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης στα ηλεκτρόδια

Το ρεύμα που διαρρέει τα ηλεκτρόδια έχει ως αποτέλεσμα να προκαλεί στην επιφάνεια τους την ηλεκτρόλυση του νερού. Έτσι παράγονται ιόντα υδρογόνου στην άνοδο και ιόντα υδροξυλίου στην κάθοδο με βάση τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις αυτές επηρεάζουν άμεσα το pH. Στη περιοχή της ανόδου δημιουργούνται όξινες τιμές κάτω του 2, ενώ στην κάθοδο επικρατούν αλκαλικές τιμές ακόμα και πάνω του 12. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι ένα όξινο και ένα βασικό μέτωπο μεταφέρονται στο έδαφος από την άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Τα μέτωπα αυτά κάποια στιγμή έρχονται σε επαφή και τότε προκύπτει μια απότομη ασυνέχεια του pH. Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η κατανομή του pH συναρτήσει της απόστασης από την άνοδο σε δείγμα καολινίτη, το οποίο έχει υποβληθεί σε ηλεκτροκινητική επεξεργασία, από δημοσίευση των Acar et al. (1990).



pH distribution through sectioned kaolinite after processing at 1.0 mA for ○ 5 hrs., ● 10 hrs., ▽ 27 hrs., □ 49 hrs., and ◆ 120 hrs.

Σχήμα 3.5: Κατανομή του pH συναρτήσει της απόστασης από την άνοδο σε δείγμα καολινίτη που υποβάλλεται σε ηλεκτροκινητική επεξεργασία (από Acar et al. 1990).

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5, μετά από επεξεργασία 120 ωρών, ο καολινίτης που βρίσκεται προς την πλευρά της ανόδου, σε αποστάσεις από 0 έως 80% της συνολικής απόστασης L μεταξύ ανόδου και καθόδου, έχει pH ~2.5. Στη θέση αυτή, 0.8L, δημιουργείται το μέτωπο της απότομης αλλαγής του pH, το οποίο κοντά στην κάθοδο έχει την τιμή pH=12. Είναι φανερό ότι το όξινο μέτωπο μετατοπίζεται ταχύτερα από το αλκαλικό και αυτό αποτυπώνεται στο γεγονός ότι η απότομη αλλαγή του pH εμφανίζεται στα 8/10 της απόστασης από την άνοδο. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη κινητικότητα των υδρογονοκατιόντων, H^+ , ως προς τα υδροξυλιόντα, OH^- , όπως φαίνεται και από τις τιμές ιοντικής κινητικότητας στον Πίνακα 3.2.

Οι μεταβολές του pH που επιφέρει η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου στο έδαφος είναι καθοριστικές για την επιτυχία της ηλεκτροαποκατάστασης. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα, π.χ. Pb, Cd, κλπ. είναι κατιόντα, και είναι περισσότερο ευδιάλυτα στα όξινα pH. Η μείωση του pH του εδάφους, συμβάλλει στην εκρόφιση των προσροφημένων κατιόντων ή και στη διαλυτοποίηση στερεών φάσεων, όπως π.χ.

διάφορα οξείδια και υδροξείδια των μετάλλων. Καθώς όμως τα διαλυτοποιημένα κατιόντα έλκονται προς την αρνητική κάθοδο συναντούν το αλκαλικό μέτωπο και εκεί συμβαίνει συνήθως επανακαταβύθιση (βλ. αντίδραση 3.11).



Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου έχουν εφαρμοσθεί διάφορες τεχνικές (Hamed et al., 1991, Reddy & Chinthamreddy, 2004), όπως π.χ.:

- (α) διαρκής απομάκρυνση του αλκαλικού διαλύματος από την κάθοδο και αντικατάστασή του με φρέσκο διάλυμα ουδέτερου ή όξινου pH ή
- (β) εξουδετέρωση του αλκαλικού διαλύματος στην κάθοδο με προσθήκη οξέος, κλπ.

Τα αντίστροφα φαινόμενα λαμβάνουν χώρα με ρύπους που εμφανίζονται σε μορφή ανιόντων, όπως π.χ. το εξασθενές χρώμιο το οποίο υφίσταται ως CrO_4^{2-} . Τα ανιόντα συγκρατούνται ισχυρότερα στο έδαφος στα όξινα pH και εκροφώνται στα αλκαλικά pH. Σ' αυτή την περίπτωση καταβάλλεται προσπάθεια να εξουδετερωθεί το όξινο pH της ανόδου με την προσθήκη αλκαλικών αντιδραστηρίων, έτσι ώστε να μην δημιουργηθεί το όξινο μέτωπο και να διατηρείται όλο το έδαφος σε αλκαλικά pH (Marks, 1997).

Επιλογή υλικού των ηλεκτροδίων.

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια, πολλές φορές είναι διαβρωτικές για τα ίδια τα ηλεκτρόδια και επηρεάζουν την αποτελεσματικότητά τους. Η επιλογή του υλικού των ηλεκτροδίων επηρεάζει σημαντικά την διαδικασία αποκατάστασης, αλλά περιορίζεται στην πράξη από τα θέματα κόστους, ευκολίας της κατασκευής και αντοχής. Γενικά, προτιμώνται τα αδρανή ηλεκτρόδια διότι αποφεύγεται η εισαγωγή ρύπανσης από το υλικό της διάλυση του ηλεκτροδίου της ανόδου, όμως, σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται άεργα ηλεκτρόδια ανόδου όπως ο σίδηρος. Τα ηλεκτρόδια πρέπει να έχουν πορώδη περιβλήματα και η πρόσβαση στα διαμερίσματα τους να είναι ανοιχτή έτσι ώστε τα διαλύματα και τα αέρια να τα διαπερνούν και να μπορούν να απομακρυνθούν. Μια κοινή επιλογή υλικού για την άνοδο αλλά και την κάθοδο στα πλαίσια της εργαστηριακής μελέτης είναι ο γραφίτης, ενώ παράλληλα σε εφαρμογές πεδίου, μερικές φορές, χρησιμοποιούνται υλικά όπως ενεργό τιτάνιο με ηλεκτροκαταλυτική επικάλυψη από μικτά οξείδια ή αγώγιμα κεραμικά. Το μέγεθος, το σχήμα, η διάταξη των ηλεκτροδίων καθώς επίσης και η μεταξύ τους απόσταση είναι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απορρύπανσης.

3.3 Ερευνητική δραστηριότητα και εφαρμογές στο πεδίο της ηλεκτροαποκατάστασης

3.3.1 Συνοπτική ιστορική αναδρομή

Για πρώτη φορά τα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα παρατηρήθηκαν από έναν Γερμανό ερευνητή τον Reuss, το 1808 (Morales, 2004). Ο Reuss, παρατήρησε ότι όταν εφαρμόστηκε συνεχές ρεύμα (DC) σε ένα μίγμα αργίλου-νερού, το νερό μετακινήθηκε, μέσω του τριχοειδούς πορώδους, προς την κάθοδο. Όταν δεν υπήρχε πλέον ηλεκτρικό δυναμικό, η ροή του νερού σταμάτησε. Ο Napier το 1846 διέκρινε την ηλεκτρώσμωση από την ηλεκτρόλυση και το 1861 ο Quincke παρατήρησε ότι η συνεχής ροή διαλύματος μέσω ενός σωλήνα προκαλεί τη εμφάνιση διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού στα άκρα του σωλήνα (streaming potential). Ο Helmholtz ήταν ο πρώτος που επεξεργάστηκε αναλυτικά τα φαινόμενα της ηλεκτροώσμωσης, το 1879. Από αυτόν δόθηκε μια μαθηματική περιγραφή στο φαινόμενο αυτό. Ο Pellat, το 1904 και ο Smoluchowski, το 1921, αργότερα την τροποποίησαν ώστε να περιγράφει και την ηλεκτροφορητική ταχύτητα. Οι μελέτες με στόχο την πρακτική αξιοποίηση των ηλεκτροκινητικών φαινομένων ξεκίνησαν στις αρχές της δεκαετίας του 1930 από τον Cassagrande και αφορούσαν την σταθεροποίηση αργίλων με ηλεκτρώσμωση. Οι περισσότερες μελέτες τις πρώιμης αυτής περιόδου στόχευαν κυρίως στην σταθεροποίηση εδαφών μέσω της απομάκρυνσης του νερού από αυτά και γενικά επικεντρώνονταν στην αφυδάτωση εδαφών μέσω της ηλεκτρώσμωσης. Αρκετοί Ρώσοι ερευνητές χρησιμοποίησαν την ηλεκτρομεταφορά προς αναζήτηση των μετάλλων, το 1960. Στις αρχές του 1980 εμφανίστηκε ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση των ηλεκτροκινητικών τεχνολογιών για τον καθαρισμό ρυπασμένων εδαφών. Η έρευνα ξεκίνησε παράλληλα στην Ευρώπη και τις ΗΠΑ, Τα πρώτα όμως διπλώματα ευρεσιτεχνίας και οι πρώτες εφαρμογές μεγάλης κλίμακας προέκυψαν από την Ολλανδική εταιρεία Geokinetics (Lageman et al., 1989, Lageman, 1993). Οι πρώτες επιτυχείς εφαρμογές στις αρχές της δεκαετίας του 1990 έδωσαν το έναυσμα σε νέες εργαστηριακές έρευνες και μελέτες πεδίου, οι οποίες με τη σειρά τους οδήγησαν σε σημαντικές ανακαλύψεις όσον αφορά την κατανόηση των φαινομένων και την βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων της ηλεκτροαποκατάστασης για την επί τόπου αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με αυτή την τεχνολογία.

3.3.2 Μελέτες ηλεκτροαποκατάστασης σε εδάφη ρυπασμένα με εξασθενές χρώμιο

Πολλοί είναι οι ερευνητές που έχουν ασχοληθεί με τη μελέτη της ηλεκτροαποκατάστασης σε εδάφη ρυπασμένα με εξασθενές χρώμιο. Οι Lindgren et al. (1994) ήταν από τους πρώτους που παρατήρησαν ότι οι ανιονικοί ρύποι και συγκεκριμένα το Cr(VI) μετακινούνταν προς την άνοδο. Κατά την ολοκλήρωση του πειράματος παρατήρησαν επίσης πως κάποια ποσότητα Cr(VI) προσροφήθηκε στο

ηλεκτρόδιο γραφίτη καθώς και πως ένα μέρος του Cr(VI) μετατράπηκε σε Cr(III). Οι Reddy et al. (1997) έκαναν δοκιμές ηλεκτροαποκατάστασης σε καολίνη και σε ιζηματογενείς παγετώδεις αποθέσεις, εφαρμόζοντας τεχνητή ρύπανση με 0,5 mg/g Cr(VI). Στον παγετώδη σχηματισμό επιτεύχθηκε απομάκρυνση του Cr(VI) σε ποσοστό περίπου 90 % ενώ στον καολίνη μόνο 50 %. Σύμφωνα με τους ερευνητές, ο λόγος που στον παγετώδη σχηματισμό επιτεύχθηκε μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης είναι ότι έχει μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα σε αντίθεση με τον καολίνη όπου λόγω χαμηλής ρυθμιστικής ικανότητας προσροφώνται τα ιόντα του Cr(VI) στις ζώνες υψηλού pH στο έδαφος.

Οι Hansen et al. (1997) τροποποίησαν τη μέθοδο της ηλεκτροαποκατάστασης με τη χρήση εκλεκτικών μεμβρανών ανιόντων και κατιόντων για την αποφυγή της μετακίνησης προς το έδαφος των ιόντων H^+ και OH^- που παράγονται στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τις τεχνικές της ηλεκτροδιάλυσης και της ηλεκτρομεταφοράς. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από εργοστάσιο ξυλείας με μέγεθος ρύπανσης της τάξης των 0,33 mg/g σε Cr(VI). Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης παρατηρήθηκε στα τμήματα του εδάφους που βρίσκονται πιο κοντά στην άνοδο με μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης 80 % του αρχικού Cr(VI).

Οι Le Hecho et al. (1998) χρησιμοποίησαν για τα πειράματά τους τεχνητά ρυπασμένο καολινίτη και έδαφος με 375 μg/g και 3413 μg/g Cr(III) αντίστοιχα. Στο τμήμα της καθόδου χρησιμοποίησαν NaClO και στα δύο πειράματα ενώ στο τμήμα της καθόδου NaClO για τον καολινίτη και NaHCO₃ για το έδαφος. Τα ιόντα ClO⁻ μετακινήθηκαν προς την άνοδο οξειδώνοντας το Cr(III) σε Cr(VI) το οποίο μετακινήθηκε και αυτό προς την άνοδο. Στο έδαφος επιτεύχθηκε απομάκρυνση της τάξης του 74 % ενώ τον καολινίτη 99%.

Οι Sawada et al. (2004) χρησιμοποίησαν τεχνητά ρυπασμένο καολίνη με 53 μg/g Cr(VI). Πραγματοποίησαν δύο πειράματα χρησιμοποιώντας στο ένα από τα δύο στήλη με ταννίνες στο τμήμα της ανόδου για να προσροφήσει το Cr(VI). Στο πείραμα χωρίς την παρουσία της στήλης επιτεύχθηκε απομάκρυνση 44 % του Cr(VI) ενώ σε αυτό με τη στήλη 80 %. Αυτό αποτελεί μια ένδειξη για το ότι όταν το χρώμιο δεν απομακρύνεται από την άνοδο ένα μέρος του να επιστρέφει στο έδαφος λόγω διάχυσης.

Ο Cang et al (2007) πραγματοποίησαν τέσσερα πειράματα σε τεχνητά ρυπασμένο έδαφος με 1 mg/g Cr(VI). Στο πρώτο πείραμα τα τμήματα της ανόδου και της καθόδου περιείχαν απιονισμένο νερό. Στο υπόλοιπα τρία το τμήμα της ανόδου περιείχε φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα για να ρυθμίσει το pH στην τιμή 10. Το τμήμα της καθόδου είχε στο δεύτερο πείραμα απιονισμένο νερό, στο τρίτο πείραμα φωσφορικό ρυθμιστικό και στο τέταρτο φωσφορικό ρυθμιστικό και 0,1 % NaClO. Στα δύο πρώτα πειράματα παρατηρήθηκαν πολύ χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης του Cr(VI) της τάξης του 7,4 % και 3,7 % αντίστοιχα και στα πειράματα όπου τα τμήματα

της ανόδου και της καθόδου περιείχαν φωσφορικό ρυθμιστικό επιτεύχθηκε απομάκρυνση σε ποσοστό 72%.

Ο Weng et al. (2007) έκαναν δοκιμές σε τεχνητά ρυπασμένη άργιλο με περίπου 2,5 mg/g Cr(VI). Πραγματοποίησαν τα πειράματά τους, τοποθετώντας στο μέσο της στήλης που περιείχε την προς αποκατάσταση άργιλο ένα τείχος νανοσιδήρου (ZVI wall). Ο νανοσίδηρος ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III) συμβάλλοντας στην ακινητοποίησή του μέσα στο στρώμα νανοσιδήρου. Στο πείραμα χωρίς το τείχος νανοσιδήρου πέτυχαν απομάκρυνση του Cr(VI) κατά 68,1 % ενώ η παρουσία του νανοσιδήρου διαπιστώθηκε ότι αυξάνει το ποσοστό της απομάκρυνσης στο 85,8 %.

Ο Sivapullaiiah και Prakashb (2007) χρησιμοποίησαν τεχνητά ρυπασμένο έδαφος με 1 mg/g Cr(VI). Στο τμήμα της καθόδου χρησιμοποίησαν διάλυμα CH₃COOH για να εξισορροπήσουν την παρουσία των OH⁻ που δημιουργούνται λόγω της υδρόλυσης του νερού. Πραγματοποίησαν επίσης και πειράματα με παρουσία EDTA για να ενισχύσει την εκρόφιση του Cr(VI) από το έδαφος. Στο πείραμα με το CH₃COOH καθώς και σε αυτό με το EDTA το ποσοστό της απομάκρυνσης έφτασε μόνο στο 30 %.

Ο Zhang et al. (2010) έκαναν δοκιμές σε έδαφος από εργοστάσιο χημικών με συγκέντρωση Cr(VI) 0,838 mg/g. Πραγματοποίησαν τρία πειράματα όπου στο πρώτο εφάρμοσαν ηλεκτρικό ρεύμα οριζόντιας κατεύθυνσης, στο δεύτερο κάθετης και στο τρίτο οριζόντιας και κάθετης ταυτόχρονα. Στο πρώτο πείραμα επιτεύχθηκε απομάκρυνση του ολικού χρωμίου από 20 % έως και 60 % στα διάφορα τμήματα του εδάφους με τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης να παρατηρούνται κοντά στα σημεία της καθόδου. Στο δεύτερο πείραμα παρατηρήθηκε κίνηση του χρωμίου από κάτω προς τα πάνω ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης παρατηρήθηκε στα μεσαία τμήματα του εδάφους και κυμάνθηκε από 53 % έως 62%. Στο τρίτο πείραμα το ποσοστό της απομάκρυνσης κυμάνθηκε από 7 % έως 30% στα επάνω τμήματα του εδάφους και από 43 % έως 70 % στα μεσαία τμήματα.

Οι Cappai et al. (2011) συνδύασαν τις τεχνικές του διαπερατού φράγματος αντίδρασης (Permeable Reactive Barrier, PRB) με την ηλεκτροαποκατάσταση. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε ρυπάνθηκε τεχνητά με 1mg/g Cr(VI). Στο παρακείμενο της ανόδου τμήμα του εδάφους τοποθετήθηκε διαπερατό φράγμα από ερυθρά ιλύ και πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων έξι και δώδεκα ημερών. Στο πείραμα των έξι ημερών το 19,4 % του ολικού χρωμίου απομακρύνθηκε από το διάλυμα της ανόδου και το 20,6 % συγκρατήθηκε στο τμήμα της ερυθράς ιλύος σε αντίθεση με το αντίστοιχο πείραμα αναφοράς όπου το ποσοστό του ολικού χρωμίου στο διάλυμα της ανόδου ήταν 6,6 % και στο παρακείμενο της ανόδου τμήμα του εδάφους ήταν 8,8 %. Στο πείραμα των δώδεκα ημερών το 60,8 % του ολικού χρωμίου απομακρύνθηκε από το διάλυμα της ανόδου και το 25,5 % από το τμήμα της ερυθράς ιλύος ενώ στο αντίστοιχο πείραμα αναφοράς στο διάλυμα της ανόδου το ποσοστό του ολικού χρωμίου ήταν 9,1% και στο παρακείμενο της ανόδου τμήμα του εδάφους 5,3 %.

Κεφάλαιο 4:

4.1. Δειγματοληψία και χαρακτηρισμός του εδάφους

4.1.1. Δειγματοληψία και προεπεξεργασία εδάφους

Το έδαφος στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές προέρχεται από την περιοχή του Ασωπού. Η θέση δειγματοληψίας, που αντιστοιχεί στις συντεταγμένες 38.296329B, 23.722548A, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Θέση δειγματοληψίας εδαφικού δείγματος στην περιοχή του Ασωπού. Γεωγραφικές συντεταγμένες: 38.296329B, 23.722548A.

Για την προετοιμασία του εδαφικού δείγματος στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές έγιναν οι ακόλουθες εργασίες:

Αεροξήρανση

Παραλαβή αντιπροσωπευτικού υποδείγματος περίπου 5 kg με τη μέθοδο του σταυρού
Θρυμματισμός των συσσωματωμάτων, απομάκρυνση των τεμαχιδίων μεγέθους >2mm με ξηρή κοσκίνιση και παραλαβή του κλάσματος <2mm, που αντιστοιχεί στο υλικό που χαρακτηρίζεται «έδαφος»

Ο θρυμματισμός των συσσωματωμάτων πραγματοποιείται με προσοχή, έτσι ώστε να αποφευχθεί η θραύση των χαλικιών, που συνυπάρχουν στο αρχικό δείγμα.

Από το δείγμα εργασίας των 5 kg έγινε στη συνέχεια διαχωρισμός αντιπροσωπευτικού δείγματος, περίπου 100 g, για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων και τον προσδιορισμό των άλλων χαρακτηριστικών παραμέτρων του εδάφους. Σε ανάλογο δείγμα αντίστοιχου μεγέθους πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση. Σ' αυτή τη φάση οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν αρχικά με τη μέθοδο του σταυρού και στη συνέχεια με μέθοδο Jones. Στη μέθοδο του σταυρού, χρησιμοποιείται ένας λεπτός μεταλλικός σταυρός, ο οποίος τοποθετείται στο κέντρο του σωρού του εδαφικού δείγματος (Σχήμα 4.2α). Κατά αυτόν τον τρόπο διαχωρίζονται τέσσερις ισομεγέθεις ποσότητες και ακολούθως ενοποιούνται οι διαγώνιες ποσότητες μεταξύ τους, επιλέγοντας κάθε φορά την ίδια διαγώνιο.

Στο τελευταίο στάδιο δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Jones (Σχήμα 4.β). Στη δειγματοληψία ο διαχωρισμός γίνεται με την εισαγωγή του εδάφους σε συσκευή με θυρίδες η οποία κατευθύνει τα τεμάχια με τυχαίο τρόπο ώστε να καταλήξουν στο αριστερό και δεξιό δοχείο. Το περιεχόμενο του αριστερού δοχείου ανατροφοδοτείται στο μηχάνημα προκειμένου τα χωριστεί πάλι σε δυο ίσα μέρη. Το περιεχόμενο του δεξιού φυλάσσεται ως αντίδειγμα.



Σχήμα 4.2. Διατάξεις δειγματοληψίας (α) με τη μέθοδο του σταυρού και (β) με τη μέθοδο Jones

Στο δείγμα στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι χημικές αναλύσεις, έγινε υπερλειοτριβήση στον εργαστηριακό σφαιρόμυλο λειοτριβήσης (pulveriser), έτσι ώστε το σύνολο του υλικού να έχει μέγεθος κόκκων $<63 \mu\text{m}$ (Σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3. Υπερλειοτριβήση του δείγματος για χημικές αναλύσεις στον εργαστηριακό σφαιρόμυλο.

4.1.2. Κοκκομετρική ανάλυση

Τα κύρια κοκκομετρικά κλάσματα του εδάφους, με βάση τα οποία γίνεται ο χαρακτηρισμός ως προς την υφή του (texture), είναι η άμμος ($2\text{mm}-63\mu\text{m}$), η ιλύς ($63\mu\text{m}-2\mu\text{m}$) και η άργιλος ($<2\mu\text{m}$). Ο προσδιορισμός αυτών των κλασμάτων έγινε με συνδυασμό υγρής κοσκίνισης και μέτρησης σε συσκευή Laser. Με υγρή κοσκίνιση έγινε διαχωρισμός του εδάφους στα κλάσματα ($-2\text{mm}+200\mu\text{m}$), ($-200\mu\text{m}+63\mu\text{m}$) και ($-63\mu\text{m}$). Στο λεπτομερές κλάσμα ($-63\mu\text{m}$) έγινε διήθηση, ξήρανση και στη συνέχεια μέτρηση της κατανομής μεγέθους σωματιδίων στη συσκευή Laser.

Πίνακας 4.1 : Κλάσματα εδάφους.

| | |
|---------|--------------------------------|
| Άμμος | $2\text{mm} - 63\mu\text{m}$ |
| Ιλύς | $63\mu\text{m} - 2\mu\text{m}$ |
| Άργιλος | $< 2\mu\text{m}$ |

4.1.3. pH και δυναμικό εξουδετέρωσης.

Το pH και το δυναμικό εξουδετέρωσης επηρεάζει σημαντικά τη γεωχημική σταθερότητα του εδάφους, αφού η εκχυλισιμότητα των μετάλλων συνδέεται άμεσα με το pH και την περιεχόμενη στο έδαφος αλκαλικότητα.

Μέτρηση pH.

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο USEPA SW-846 9045C. Στη μέθοδο αυτή το pH μη ασβεστολιθικών εδαφών προσδιορίζεται αναμιγνύοντας 20g εδάφους με 20 ml απιονισμένου νερού. Για ασβεστολιθικά εδάφη, 10 g εδάφους αναμιγνύονται με 20 ml διαλύματος 0.01 M CaCl₂.

Προσδιορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης.

Το δυναμικό εξουδετέρωσης των εδαφών είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε αλκαλικά ορυκτά, τα οποία παρουσία οξέος διαλυτοποιούνται για την εξουδετέρωση της οξύτητας. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές προσδιορισμού του δυναμικού εξουδετέρωσης τα τελευταία χρόνια. Αυτές περιλαμβάνουν κατεργασία του δείγματος με οξύ, HCl ή HNO₃ και στη συνέχεια την εύρεση της ποσότητας του οξέος που καταναλώθηκε για τη μείωση του pH στην όξινη περιοχή. Ο προσδιορισμός αυτός περιλαμβάνει προσβολή του δείγματος με διάλυμα HCl και τιτλοδότηση είτε με διάλυμα NaOH όταν το pH φτάσει σε τιμή μικρότερη από 2.5, είτε με HCl όταν το pH φτάσει σε τιμή μεγαλύτερη από 2.5.

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε 4 δείγματα έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα μείωσης του σφάλματος. Αφού πρώτα προσδιορίστηκε ο παράγοντας βρασμού ως μέτριος προσδιορίστηκε και το δυναμικό εξουδετέρωσης ως εξής:

Διαδικασία

Σε 4 κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν 2 γραμμάρια δείγματος εδάφους, 90ml απιονισμένου νερού και 2ml HCl 1N. Οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε αναδευτήρα για 2 ώρες και στη συνέχεια προστέθηκαν ακόμα 2ml HCl 1N και η ανάδευση συνεχίστηκε για 20 ώρες. Έπειτα από 22 ώρες, έγινε και πάλι έλεγχος του pH και προσθήκη HCl ώστε να ρυθμιστεί το pH μεταξύ 2.0 και 2.5. Μετά τη ρύθμιση αυτή ακολούθησαν ακόμα 2 ώρες στον αναδευτήρα. Αφού αφαιρέθηκαν τα δείγματα από τον αναδευτήρα μετρήθηκε και πάλι το pH, για να επιβεβαιωθεί ότι παραμένει σε τιμή μικρότερη από 2 και πραγματοποιήθηκε αντίστροφη τιτλοδότηση με 0.1N (M) NaOH με δείκτη κυανό της βρωμοθυμόλης (bromothymol blue). Το δυναμικό εξουδετέρωσης, ΔE, εκφράζεται ως ισοδύναμο CaCO₃, σε g CaCO₃/kg εδάφους, και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta E = \frac{[N_1V_1 - N_2V_2] \times 50}{W} \quad (4.1)$$

όπου

N_1 και N_2 είναι η μοριακότητα των διαλυμάτων HCl και NaOH (σε mol/l),
 V_1 και V_2 οι όγκοι HCl και NaOH που χρησιμοποιήθηκαν (σε ml) και
W το βάρος του εδάφους (σε g).

4.1.4. Ολικός και οργανικός άνθρακας και απώλεια πύρωσης

Ο ολικός άνθρακας, που αντιστοιχεί στο άθροισμα των ανθρακικών ενώσεων και το οργανικού άνθρακα, μετρήθηκε σε συσκευή LECO CS-200. Ο οργανικός άνθρακας προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Walkley-Black (Nelson and Sommers, 1996). Στη μέθοδο αυτή ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται με $K_2Cr_2O_7$, με προσθήκη πυκνού H_2SO_4 , και η περίσσεια χρωμικών προσδιορίζεται μέσω τιτλοδότησης με δισθενή θειικό σίδηρο.

Η απώλεια πύρωσης (Loss of Ignition, LOI) πραγματοποιήθηκε με θέρμανση 1 g εδάφους στους $1000^\circ C$ επί 30 min και προσδιορισμό της διαφοράς βάρους πριν και μετά την πύρωση. Αντιστοιχεί στο σύνολο του χημικά δεσμευμένου νερού, καθώς και σύνολο του ανόργανου και οργανικού άνθρακα που απομακρύνονται ως CO_2 .

4.1.5. Υδροχημική ανάλυση με βασιλικό νερό

Ο προσδιορισμός των κύριων συστατικών του εδάφους. Έγινε μετά από διαλυτοποίηση του στερεού με βασιλικό νερό και προσδιορισμό των στοιχείων στην ατομική απορρόφηση.

Διαδικασία διαλυτοποίησης: Ζυγίζονται 0,5 – 5 g (ανάλογα με την % περιεκτικότητα σε μέταλλα) ξερού δείγματος εδάφους σε ποτήρι ζέσεως. Προστίθενται 5ml νιτρικού οξέως (65%) και το δείγμα αφήνεται σε χώνευση μέχρι να σταματήσει η έντονη δράση. Επαναλαμβάνεται η προσθήκη μέχρις ότου σταματήσουν να εκλύονται νιτρώδεις ατμοί (περίπου τέσσερις φορές). Το δείγμα φέρεται σε θερμαντική πλάκα με ήπια θέρμανση, ψύχεται και προστίθενται 30 ml υδροχλωρίου, HCl, (37%), 10ml HNO_3 (65%) και 20 ml απιονισμένο νερό. Επαναλαμβάνεται η θέρμανση φέροντας το δείγμα σε ήπιο βρασμό και μέχρι να συμπυκνωθεί στο 1/3 του όγκου του. Αφήνεται να ψυχθεί, προστίθενται 40ml HCl (37%) , νερό μέχρι τα 100ml και φέρεται σε βρασμό για 10 λεπτά. Το δείγμα ψύχεται και διηθείται από ηθμό «μεσαίας ταχύτητας» σε ογκομετρική φιάλη 200 – 500 ml. Γίνονται εκπλύσεις με ζεστό απιονισμένο νερό και αραιό διάλυμα HCl και συμπληρώνεται η ογκομετρική με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Ο ηθμός μεταφέρεται σε πυρωμένο και προζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης, αν απαιτείται προσδιορισμός του αδιάλυτου υπολείμματος της διαλυτοποίησης.

Ανάλυση στην Ατομική Απορρόφηση: Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στο διάλυμα προσδιορίζονται με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης σε λειτουργία Εκπομπής Φλόγας, σε συσκευή PERKIN ELMER, AAS 2100.

4.1.6. Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Η περιεκτικότητα του εδάφους ιχνοστοιχεία, προσδιορίστηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF, X-Ray Fluorescence). Για τη φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται υπερλειοτριβημένο δείγμα. Ζυγίζεται ποσότητα 4g η οποία αναμιγνύεται με 1g λευκού κεριού σε σκόνη και το μίγμα ομογενοποιείται. Στη συνέχεια τοποθετείται σε συσκευή συμπίεσης όπου παράγεται ταμπλέτα διαμέτρου 3cm. Η μέτρηση πραγματοποιείται σε φασματοφωτόμετρο SPECTRO XEPOS χρησιμοποιώντας τη μαθηματική μέθοδο TurboQuant.



Σχήμα 4.4. Φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων X SPECTRO XEPOS και συσκευή συμπίεσης ταμπλετών

4.1.7. Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου.

Η ανάλυση του εξασθενούς χρωμίου στο εδαφικό δείγμα, πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή των μεθόδων SW-846 Method 3060A και SW-846 Method 7196 της Υπηρεσίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA). Η μέθοδος 3060A αναφέρεται στη εκχύλιση του εξασθενούς χρωμίου από το στερεό δείγμα και η μέθοδος 7196 στη μέτρηση του Cr(VI) στο διάλυμα με τη χρωματομετρική μέθοδο του διφαινυλοκαρβαζιδίου (diphenyl-carbazide).

Συγκεκριμένα, η μέθοδος SW-846-3060A περιλαμβάνει την διαλυτοποίηση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από στερεά δείγματα (εδάφη, λάσπες, ιζήματα και παρόμοια υλικά) με τη βοήθεια ενός αλκαλικού διαλύματος χώνευσης. Για να προσδιοριστεί η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από ένα στερεό δείγμα πρέπει να ικανοποιούνται τρία κριτήρια: 1) Το διάλυμα χώνευσης πρέπει να διαλυτοποιεί όλες τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), 2) Οι συνθήκες της εκχύλισης δεν πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) και τέλος 3) η μέθοδος δεν πρέπει να οξειδώνει το τρισθενές χρώμιο Cr(III) σε εξασθενές Cr(VI). Η παρακάτω μέθοδος ικανοποιεί αυτές τις

συνθήκες για ένα ευρύ φάσμα στερεών: οι αλκαλικές συνθήκες της εκχύλισης ελαχιστοποιούν τις πιθανότητες οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου και της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Επίσης, έχει αποδειχτεί ότι ή προσθήκη του Mg^{2+} και του φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος στο αλκαλικό διάλυμα χώνευσης ελαττώνει ακόμη περισσότερο τις πιθανότητες οξείδωσης του τρισθενούς Cr(III). Η ακρίβεια της διαδικασίας της εκχύλισης ελέγχεται με τη χρήση δύο δειγμάτων ελέγχου Α και Β, τα οποία παρασκευάζονται με γνωστή ποσότητα διαλυτού και δυσδιάλυτου εξασθενούς χρωμίου (δηλαδή με $K_2Cr_2O_7$ και με $PbCrO_4$).

Η μέθοδος SW-846-7196 αναφέρεται στον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου σε διαλύματα. Συγκεκριμένα, το διαλυμένο εξασθενές χρώμιο, σε διαλύματα όπου απουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις από παρεμβάλλουσες ουσίες, όπως το μολυβδαίνιο, το βανάδιο και ο υδράργυρος, μπορεί να προσδιοριστεί χρωματομετρικά όταν αντιδράσει με Diphenylcarbazide σε όξινο περιβάλλον. Η προσθήκη περίσσειας Diphenylcarbazide δεσμεύει το Cr(VI) και προσδίδει στο διάλυμα το κόκκινο-βιολετί χρώμα το οποίο μετράμε φωτομετρικά στα 540nm. Η αντίδραση είναι πολύ ευαίσθητη και ο δείκτης απορρόφησης είναι περίπου 40,000 ανά γραμμομόριο χρωμίου στα 540nm.

Αντιδραστήρια αλκαλικής χώνευσης

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την αλκαλική χώνευση είναι τα εξής: Νιτρικό οξύ HNO_3 5,0M, διάλυμα χώνευσης ($20 \pm 0,05g NaOH$ & $30 \pm 0,05 Na_2CO_3$ και διάλυση σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου με απιονισμένο νερό), στερεό χλωριούχο μαγνήσιο $MgCl_2$ σε στερεή μορφή, φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα ($8,709g K_2HPO_4$ & $6,804g KH_2PO_4$ και διάλυση σε ογκομετρική φιάλη των 100ml), διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ ($0,283g$ ξηρού $K_2Cr_2O_7$ σε 100ml απιονισμένο νερό, 1000 mgCr(VI)/l) και στερεό $PbCrO_4$.

Διαδικασία

Προετοιμάζεται και προθερμαίνεται η θερμαντική μηχανή (υδατόλουτρο) στους $90 - 95^\circ C$. Ζυγίζονται $2,5 \pm 0,10g$ στερεού δείγματος εδάφους σε καθαρά και σημειωμένα ποτήρια ζέσεως των 250ml. Κάθε δείγμα αναλύεται εις διπλούν ή εις τριπλούν. Υπάρχει πάντα ένα άδειο ποτήρι ζέσεως, στο οποίο εφαρμόζεται όλη η διαδικασία της χώνευσης και χρησιμεύει ως «τυφλό» δείγμα. Παράλληλα, για λόγους ποιοτικού ελέγχου, συνήθως σε κάθε παρτίδα των 20 δειγμάτων, γίνεται διαδικασία πρόσθετης τεχνητής ρύπανσης με διαλυτό και δυσδιάλυτο Cr(VI), για να ελεγχθεί το ποσοστό ανάκτησης από τις δύο αυτές μορφές. Δηλαδή σε δύο ποτήρια ζέσεως τοποθετείται δείγμα εδάφους 2,5g και στη συνέχεια γίνεται προσθήκη ευδιάλυτου ($K_2Cr_2O_7$) ή δυσδιάλυτου ($PbCrO_4$) χρωμίου, σε ποσότητες που αντιστοιχούν σε 0,1 και 10 mg Cr(VI) αντίστοιχα. Έπειτα, προστίθενται σε κάθε ποτήρι ζέσεως 50ml ± 1ml διάλυμα χώνευσης με ογκομετρικό κύλινδρο, το στερεό $MgCl_2$ ($100mg Mg^{2+}$

δηλαδή 400mg $MgCl_2$), και 0,5ml από το ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα. Καλύπτονται τα ποτήρια ζέσεως με ύαλους και τοποθετούνται για 5 λεπτά σε μηχανική ανάδευση. Έπειτα, μπαίνουν στο υδατόλουτρο για μια ώρα υπό συνεχή ανάδευση.

Μετά το πέρας της μιας ώρας, συνεχίζεται η ανάδευση ενώ αφήνονται να επανέλθουν σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, διηθούνται υπό κενό οι πολφοί με φίλτρο κυτταρίνης 0.45 μ m. Το διαυγές διάλυμα τοποθετείται σε νέο, καθαρό ποτήρι ζέσεως το οποίο τοποθετείται στον μηχανικό αναδευτήρα κάτω από τον απαγωγό και προστίθενται σταγόνες από το νιτρικό οξύ μέχρις ότου το pH να φτάσει στο $7,5 \pm 0,5$. Το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 μαζί με τα νερά έκπλυσης του ποτηριού ζέσεως και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό ως τα 100ml. Αναμιγνύεται καλά. Τοποθετείται σε μπουκαλάκια και, αν δεν πραγματοποιηθεί αυθημερόν το επόμενο βήμα, αποθηκεύεται στους 4-2 $^{\circ}$ C, για 24 ώρες το πολύ, μέχρι την πραγματοποίηση της μέτρησης του φωτομετρικού προσδιορισμού του Cr(VI).



Σχήμα 4.5. Αντιδραστήρια και Δείγματα Χώνευσης

4.1.8. Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιείται προκειμένου να γίνει ανίχνευση και ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων στο εξεταζόμενο στερεό δείγμα. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε υπερλειοτριβημένο δείγμα ($d < 63\mu$ m). Ποσότητα δείγματος, περίπου 0,5g, πακτώνεται σε κατάλληλο δειγματοφορέα και η επιφάνεια του επιπεδοποιείται με ύαλο για τη σάρωση. Στη συνέχεια τοποθετείται στο περιθλασίμετρο. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε περιθλασίμετρο Bruker D8 Focus με λογισμικό EVA 100. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) και η σάρωση έγινε σε γωνίες 2θ από 5° μέχρι 80° .

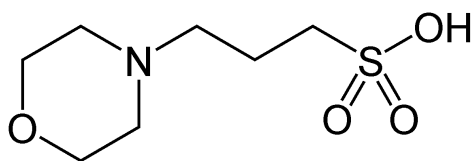
4.2. Δοκιμές προσρόφησης

Οι δοκιμές προσρόφησης Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν με στόχο να αξιολογηθεί ο κίνδυνος επιρρύπανσης των επιφανειακών εδαφών της περιοχής του Ασωπού από τη χρήση ρυπασμένων υπόγειων νερών για λόγους άρδευσης. Στις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις Cr(VI) που να προσομοιάζουν την ποιότητα των υπόγειων νερών της περιοχής. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στη μελέτη του ΙΓΜΕ (Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη 2008) που περιελάμβανε την ανάλυση νερών από 122 γεωτρήσεις της περιοχής, η μέγιστη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που μετρήθηκε ήταν της τάξης των 200 µg/l. Για το λόγο αυτό οι δοκιμές προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν με συγκεντρώσεις υδατικού χρωμίου (VI) στην κλίμακα των 100-600 µg/l.

Σε όλες τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε αναλογία στερεού-διαλύματος S/L= 10 g/l. Εξετάστηκαν οι ακόλουθες παράμετροι:

- A. *Επίδραση του pH.* Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν με στόχο να προσδιοριστεί η καμπύλη του «οριακού pH» προσρόφησης (sorption pH edge). Η αρχική συγκέντρωση του υδατικού Cr(VI) διατηρήθηκε σταθερή στα 100 µg/l και διερευνήθηκαν 5 τιμές pH μεταξύ 5.5 και 9.
- B. *Αρχική συγκέντρωση Cr(VI).* Οι δοκιμές αυτές έγιναν σε σταθερό pH 6.5 και 7.5 και εξετάστηκαν 5 τιμές συγκεντρώσεων Cr(VI) 200, 300, 400, 500 και 600 µg/l.

Σε όλες τις δοκιμές η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με χρήση του αντιδραστηρίου MOPS (3-N-morpholino)propanesulfonic acid). Ο μοριακός τύπος



Σχήμα 4.6. Συντακτικός τύπος του αντιδραστηρίου ρύθμισης του pH, MOPS

της συγκεκριμένης ένωσης είναι $C_8H_{18}N_2O_4S$ (MW=209.26 g/mol) και ο συντακτικός τύπος δίνεται στο σχήμα 4.6. Η σταθερά διάστασης οξέος έχει τιμή $pK_a=7.2$ και η συγκεκριμένη ένωση θεωρείται ένα πολύ αποτελεσματικό ρυθμιστικό αντιδραστήριο σε τιμές κοντά στα ουδέτερα pH. Το MOPS προτιμήθηκε έναντι άλλων συνηθέστερων ρυθμιστικών

διαλυμάτων (π.χ. μίγματα φωσφορικών αλάτων) διότι είναι αδρανές και δεν παρουσιάζει τάση προσρόφησης σε οξυυδροξείδια, γεγονός το οποίο θα δημιουργούσε σημαντικές παρεμβολές ως προς το μελετώμενο φαινόμενο.

Ο υπολογισμός της απαιτούμενης συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου έγινε λαμβάνοντας υπόψη ότι το έδαφος με το οποίο πραγματοποιούνται οι δοκιμές έχει σημαντική αλκαλικότητα. Όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5, το έδαφος έχει δυναμικό εξουδετέρωσης (ΔΕ) περίπου 2×10^{-3} mol $CaCO_3$ /g. Εάν συμβολιστεί με HZ η όξινη μορφή του MOPS η αντίδραση του με τα ανθρακικά

συστατικά του εδάφους, για την περίπτωση της πλήρους εξουδετέρωσης, περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Με αναλογία S/L=10g/l, τα αιωρήματα που προκύπτουν περιέχουν αλκαλικότητα ισοδύναμη με 2×10^{-2} mol CaCO_3 /l. Συνεπώς με βάση την αντίδραση (4.2) υπολογίζεται ότι χρειάζονται τουλάχιστον 4×10^{-2} mol HZ/l για να αντισταθμίσουν το δυναμικό εξουδετέρωσης του εδάφους. Με βάση τον παραπάνω συλλογισμό αποφασίστηκε οι δοκιμές να πραγματοποιηθούν με συγκέντρωση MOPS 0.1 mol/l.

Πειραματική διαδικασία

A. ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH

- Προετοιμασία των διαλυμάτων. Προετοιμάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα.

- ✚ 100 ml διαλύματος MOPS(HZ) 1 M (20.9 g στα 100 ml)
- ✚ Cr(VI) 5 mg/l
- ✚ HCl 2 M
- ✚ NaOH 2 M

- Περιγραφή διαδικασίας

Σε (14) ποτήρια ζέσεως των 200 ml έγινε προσθήκη 1 g εδάφους, 80 ml νερού, 10 ml διαλύματος MOPS 1M και 2 ml διαλύματος Cr(VI) 5 mg/l (συνολικός αρχικός όγκος $V_0=92$ ml). Τα ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν σε πλάκα ανάδευσης και μετά την πάροδο 10' μετρήθηκε το pH. Δύο ποτήρια ζέσεως διατηρήθηκαν στη τιμή pH που προέκυψε (χωρίς προσθήκη οξέος ή βάσεως). Έγινε απλώς προσθήκη νερού 8 ml, έτσι ώστε να προκύψει τελικός όγκος $V=100$ ml.

Στα υπόλοιπα 12 αιωρήματα έγινε προσπάθεια ρύθμισης του pH (ανά δύο) σε συγκεκριμένες τιμές pH μεταξύ π.χ. ~5.5 και 8.5, προσθέτοντας διάλυμα HCl 2M ή NaOH 2M. Μετρήθηκε η ποσότητα (ml) του διαλύματος που προστέθηκε, π.χ. 3 ml, και έγινε συμπλήρωση με νερό ώστε ο όγκος του διαλύματος να είναι $V=100$ ml.

Τα αιωρήματα αφού μεταφέρθηκαν σε πλαστικά μπουκαλάκια των 200 ml τοποθετήθηκαν για ανάδευση στο υδατόλουτρο για 2 ημέρες. Στη συνέχεια ελέγχθηκε το pH, έγινε διήθηση και μετρήθηκε το Cr(VI) στο φασματοφωτόμετρο UV-VIS.

B. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cr(VI)

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε S/L =10 g/l, pH=6.5 και pH =7.5 (ρύθμιση με MOPS), και 5 τιμές συγκεντρώσεων Cr(VI), δηλ. 200, 300, 400, 500 και 600 µg/l.

- Προετοιμασία των διαλυμάτων. Προετοιμάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα.

- ✚ 200 ml διαλύματος MOPS (HZ) 1 M (20.9 g στα 100 ml)
- ✚ Cr(VI) 5 mg/l
- ✚ NaOH 2 M

Σε (10) ποτήρια ζέσεως των 200 ml έγινε προσθήκη 1 g εδάφους, 70 ml νερού, 10 ml διαλύματος MOPS 1M και x ml διαλύματος Cr(VI) 5 mg/l (συνολικός αρχικός όγκος $V_0= 80+x$ ml). Οι τιμές του x δίνονται στο παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 4.2 Αριθμός ml διαλύματος Cr(VI) 5 mg/l (συνολικός αρχικός όγκος $V_0= 80+x$ ml)

| Cr(VI), µg/l | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| ml στα 100 ml, από δ. Cr(VI), 5 mg/l | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |

Τα ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν σε πλάκα ανάδευσης και μετά την πάροδο 10' μετρήθηκε το pH και ρυθμίστηκε στην επιθυμητή τιμή 6.5 ή 7.5 με προσθήκη δ. NaOH 2M. Έγινε συμπλήρωση με νερό μέχρι τελικού όγκου 100 ml και μεταφέρθηκαν τα αιωρήματα σε πλαστικά μπουκαλάκια των 200 ml.

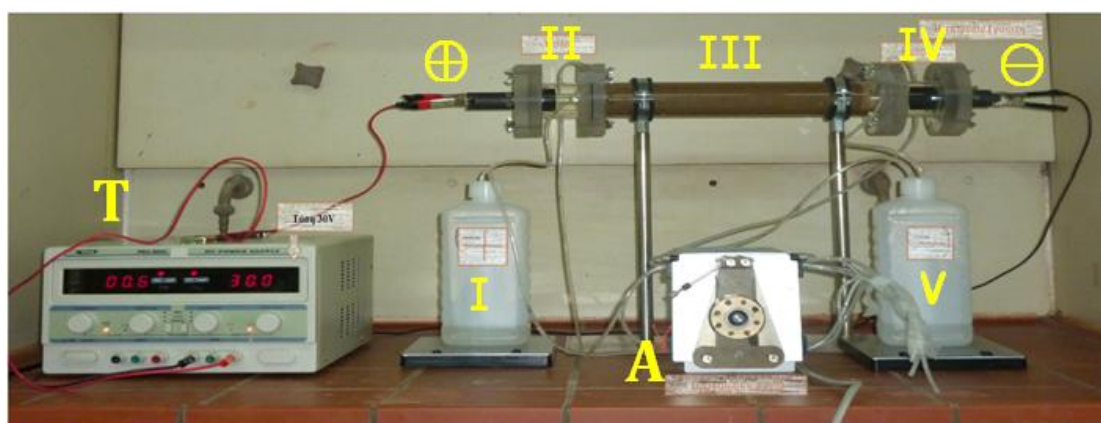
Τα αιωρήματα τοποθετήθηκαν για ανάδευση στο υδατόλουτρο για 2 ημέρες. Στη συνέχεια ελέγχθηκε το pH, έγινε διήθηση και μετρήθηκε το Cr(VI) στο φασματοφωτόμετρο UV-VIS.

4.3 Δοκιμές ηλεκτροαποκατάστασης

Οι δοκιμές ηλεκτροαποκατάστασης πραγματοποιήθηκαν στο έδαφος από την περιοχή του Ασωπού (-2 mm), στο οποίο εφαρμόστηκε τεχνητή ρύπανση, αναμιγνύοντας το έδαφος με διάλυμα Cr(VI) ~300 µg/l, με στόχο να προσομοιωθεί η περίπτωση της ρύπανσης λόγω άρδευσης με ρυπασμένο υπόγειο νερό. Με την ηλεκτροκινητική επεξεργασία επιδιώκεται η απομάκρυνση των χρωμικών που είτε βρίσκονται διαλυμένα στο νερό των πόρων είτε συκρατούνται με προσρόφηση στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων.

Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές ηλεκτροαποκατάστασης παρουσιάζεται στο σχήμα 4.7. Το κελί της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας κατασκευάστηκε από κυλινδρικό σωλήνα plexiglass με εσωτερική διάμετρο $D=4$ cm. Περιλαμβάνει 3 τμήματα. Στο κεντρικό τμήμα μήκους $L=30$ cm τοποθετείται το έδαφος (τμήμα III στο σχ. 4.7). Τα δύο τμήματα II και IV, που βρίσκονται δεξιά και αριστερά από το κεντρικό, αποτελούν τα διαμερίσματα των διαλυμάτων της ανόδου (II) και της καθόδου (IV) αντίστοιχα. Στα τμήματα αυτά γίνεται συνεχής ανακυκλοφορία διαλύματος από τα δοχεία I και V, με τη βοήθεια της πολυκάναλης περισταλτικής αντλίας A. Η πρώτη δοκιμή ($\Delta 1$) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας κυλινδρικά ηλεκτρόδια από γραφίτη ($\varnothing 2$ cm) και στους δύο πόλους. Παρατηρήθηκε όμως διάβρωση του γραφίτη στην άνοδο, για το λόγο αυτό στις επόμενες δοκιμές χρησιμοποιήθηκε στην άνοδο ηλεκτρόδιο τιτανίου.



Σχήμα 4.7. Πειραματική διάταξη δοκιμών ηλεκτροαποκατάστασης. T: τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος, A: πολυκάναλη περισταλτική αντλία, I, V: δοχεία ανακυκλοφορίας διαλυμάτων ανόδου (I) και καθόδου (V), II, IV: διαμερίσματα διαλυμάτων ανόδου (II) και καθόδου (IV), III: κύριο σώμα κελιού ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του εδάφους

Τεχνητή ρύπανση του εδάφους

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας 640-686 g εδάφους ανά δοκιμή. Δύο ημέρες πριν από την έναρξη της δοκιμής εφαρμόζεται τεχνητή ρύπανση στο έδαφος αναμιγνύοντας 700 g (ξ.β.) εδάφους με 165 ml διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 300 $\mu\text{g/l}$. Η αναλογία αυτή επιλέχθηκε θεωρώντας πορώδες $n=0.4$ και φαινόμενη ξηρή πυκνότητα του εδάφους $\rho_d=1,7$ g/cm^3 . Μετά την ανάμιξη το υγρό έδαφος διατηρείται καλυμμένο για να αποφευχθεί η εξάτμιση επί δύο περίπου ημέρες για να αποκατασταθούν τυχόν ισορροπίες προσρόφησης.

Το διάλυμα της τεχνητής ρύπανσης περιέχει εκτός από το Cr(VI) (300 $\mu\text{g/l}$) και Na_2SO_4 σε συγκέντρωση 0,01 M. Η συγκέντρωση αυτή αντιστοιχεί σε ιοντική ισχύ

I~0,025 M, αντίστοιχη της ιοντικής των υπόγειων νερών της περιοχής του Ασωπού. Χρησιμοποιήθηκε Na_2SO_4 , και όχι μια ακριβής προσομοίωση της σύστασης των υπόγειων νερών που περιέχουν κυρίως HCO_3^- , για να αποφευχθεί η έντονη παραγωγή αερίου CO_2 στην άνοδο, όπου επικρατούν όξινες συνθήκες.

Προετοιμασία των δοκιμών

Τοποθετείται προσεκτικά το έδαφος στο κεντρικό τμήμα (III στο σχήμα 4.7). Για να συγκρατούνται τα σωματίδια του εδάφους, στα δύο άκρα του τμήματος τοποθετείται διαπερατό χάρτινο φίλτρο και ένα μικρό στρώμα υαλοβάμβακα (~0.5cm). Συλλέγεται και προσδιορίζεται η ποσότητα διαλύματος ή και εδάφους που περισσεύει, έτσι ώστε να υπολογισθούν οι ποσότητες που έχουν τοποθετηθεί στην πειραματική συσκευή (βλ. Πίνακα 4.2).

Συναρμολογούνται τα δύο ακριανά τμήματα, II και IV, που αντιστοιχούν στα ηλεκτρόδια. Χρησιμοποιώντας την πολυκάναλη περισταλτική αντλία διοχετεύεται σε κάθε τμήμα το κατάλληλο διάλυμα. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με συνεχή ανακυκλοφορία διαλύματος έτσι ώστε:

- (α) να διευκολύνεται η διαφυγή των αερίων που ενδέχεται να δημιουργούνται στην άνοδο και στην κάθοδο
- (β) να ελέγχεται ο όγκος και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του διαλύματος στην άνοδο και στην κάθοδο.

Τα δοχεία που περιέχουν τα διαλύματα ανακυκλοφορίας (I και V στο σχ. 4.7) έχουν χωρητικότητα ~500 ml. Για κάθε δοχείο γίνεται μέτρηση του απόβαρου. Στη συνέχεια προστίθενται 250 ml διαλύματος. Αφού γεμίσει ο χώρος των ηλεκτροδίων και πριν αρχίσει η εφαρμογή του ηλεκτρικού δυναμικού ζυγίζεται το δοχείο με το υπόλοιπο διάλυμα για υπολογισθεί η ποσότητα του διαλύματος που έμεινε στο κάθε δοχείο.

Εκτέλεση των δοκιμών

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εφαρμόζοντας τάση συνεχούς ρεύματος 30V, δηλαδή 1V ανά cm εδάφους. Η συνολική διάρκεια κάθε δοκιμής ήταν περίπου 5 ημέρες, με 3 δειγματοληψίες ανά ημέρα (στις 10:00, 14:00 και 18:00). Πριν από κάθε δειγματοληψία γίνεται προσεκτική μέτρηση του βάρους στα δοχεία των διαλυμάτων ανόδου και καθόδου, έτσι ώστε να υπολογιστεί η ηλεκτροοσμωτική ροή. Σημειώνονται επίσης συστηματικά οι όγκοι διαλύματος που αφαιρούνται κατά τις δειγματοληψίες ή που προστίθενται κατά περίπτωση ανάλογα με τις ανάγκες της κάθε δοκιμής.

Στα διαλύματα προσδιορίζονται οι ακόλουθες παράμετροι:

- pH, αγωγιμότητα, εξασθενές Cr(VI) και ολικό χρώμιο Cr

Μετά το τέλος των δοκιμών γίνονται οι ακόλουθες ενέργειες:

- (α) Συλλέγεται με προσοχή όλη η ποσότητα του διαλύματος στην άνοδο μαζί με τυχόν καταβυθίσεις. Ογκομετρείται και γίνεται κατάλληλη προσθήκη οξέων, έτσι ώστε να διαλυτοποιηθούν όλες οι καταβυθίσεις εάν και εφόσον παρατηρηθούν και φυλάσσεται για να γίνουν οι κατάλληλες αναλύσεις.
- (β) Το ίδιο γίνεται με τα διαλύματα και τις πιθανές καταβυθίσεις της καθόδου.
- (γ) Με τη βοήθεια εμβόλου θα γίνει σταδιακή απομάκρυνση του εδάφους μέσα από το κεντρικό τμήμα της συσκευής, σε 6 φέτες των 5cm περίπου (Σχ. 4.8). Σε κάθε φέτα (χωρίς έκπλυση) γίνεται ξήρανση (70°C) και προσδιορίζονται το pH, και το Cr(VI) μετά από αλκαλική έκπλυση.



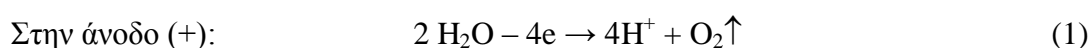
Σχήμα 4.8. Αποσυναρμολόγηση της συσκευής και λήψη δείγματος εδάφους

Σύνοψη πειραματικών συνθηκών

Πραγματοποιήθηκαν τρεις συνολικά δοκιμές. Οι συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Οι δοκιμές διαφοροποιήθηκαν ως προς τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου:

- Δοκιμή Δ1: διάλυμα ανόδου και καθόδου 0,01 M Na₂SO₄
- Δοκιμή Δ2: διάλυμα ανόδου 0,1 M Na₂CO₃ διάλυμα καθόδου 0,01M Na₂SO₄
- Δοκιμή Δ3: διάλυμα ανόδου και καθόδου 0,02 M NaOH,

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην άνοδο, λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού παράγονται πρωτόνια και δημιουργείται ισχυρώς όξινο pH:



Τα πρωτόνια έλκονται προς την κάθοδο με συνέπεια να οξινίζεται το έδαφος προς την πλευρά της ανόδου. Το εξασθενές χρώμιο ως ανιόν προσροφάται ισχυρότερα στις όξινες τιμές pH με αποτέλεσμα να είναι δυσκολότερη η απομάκρυνσή του από το έδαφος.

Για να αποφευχθεί η οξίνιση του εδάφους, οι δοκιμές Δ2 και Δ3 πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα στο διαμέρισμα της ανόδου.

Πίνακας 4.2 : Πειραματικές συνθήκες στις δοκιμές ηλεκτροαποκατάστασης

| Συνθήκες | Δ1 | Δ2 | Δ3 |
|--|--|---|--------------------|
| Ποσότητα εδάφους (ξ.β.), g | 640 | 686 | 675 |
| Όγκος διαλύματος τεχνητής ρύπανσης, ml | 150 | 161 | 158 |
| Διάλυμα τεχνητής ρύπανσης | 0,01 M Na ₂ SO ₄ , Cr(VI) 300 μg/l | | |
| Διάλυμα καθόδου | 0,01 M Na ₂ SO ₄ | | 0,02M NaO H |
| Διάλυμα ανόδου | 0,01 M Na ₂ SO ₄ | 0,1 M Na ₂ CO ₃ | 0,02 M NaO H |
| Εφαρμοζόμενο Δυναμικό | 30 V | | |

Κεφάλαιο 5:

Χαρακτηρισμός του εδάφους

5.1. Κοκκομετρική ανάλυση

Τα αποτελέσματα της υγρής κοσκίνησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Όπως φαίνεται στον Πίνακα, το συνολικό ποσοστό άμμου στο έδαφος ανέρχεται σε 58,89%, ενώ το άθροισμα ιλύος και αργίλου αντιστοιχεί σε 41,11%.

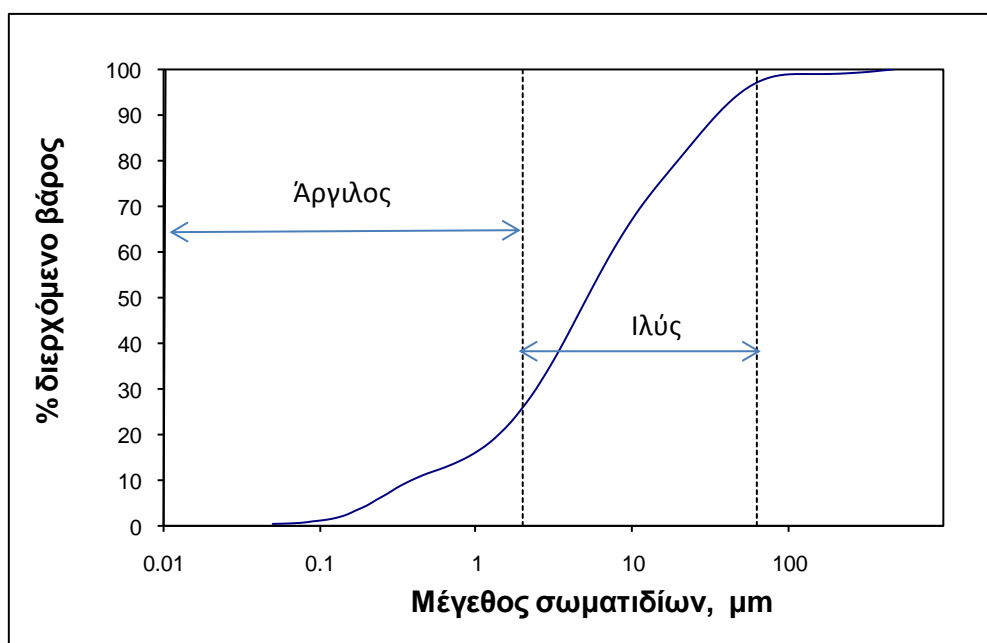
Πίνακας 5.1.: Αποτελέσματα κοσκίνησης

| | Βάρη | % Ποσοστό |
|-----------------------|---------|-----------|
| -2000μm +200μm | 126,01g | 28,64% |
| -200 μm + 63μm | 133,11g | 30,25% |
| -63 μm | 180,88g | 41,11% |
| Σύνολο | 440,00 | 100,00% |

Το λεπτομερές κλάσμα $-63\mu\text{m}$ υποβλήθηκε σε ανάλυση Laser. Το διάγραμμα αθροιστικής κατανομής των σωματιδίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Τα αναλυτικά αποτελέσματα δίνονται στο Παράρτημα. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων υπολογίστηκε ότι στα μεγέθη $-63\mu\text{m} + 2\mu\text{m}$ αντιστοιχεί το 72,11% του βάρους, ενώ το 27,89% έχει μέγεθος κόκκων μικρότερο των $2\mu\text{m}$. Η τελική κατανομή σωματιδίων από τον συνδυασμό των δύο μεθόδων παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2.

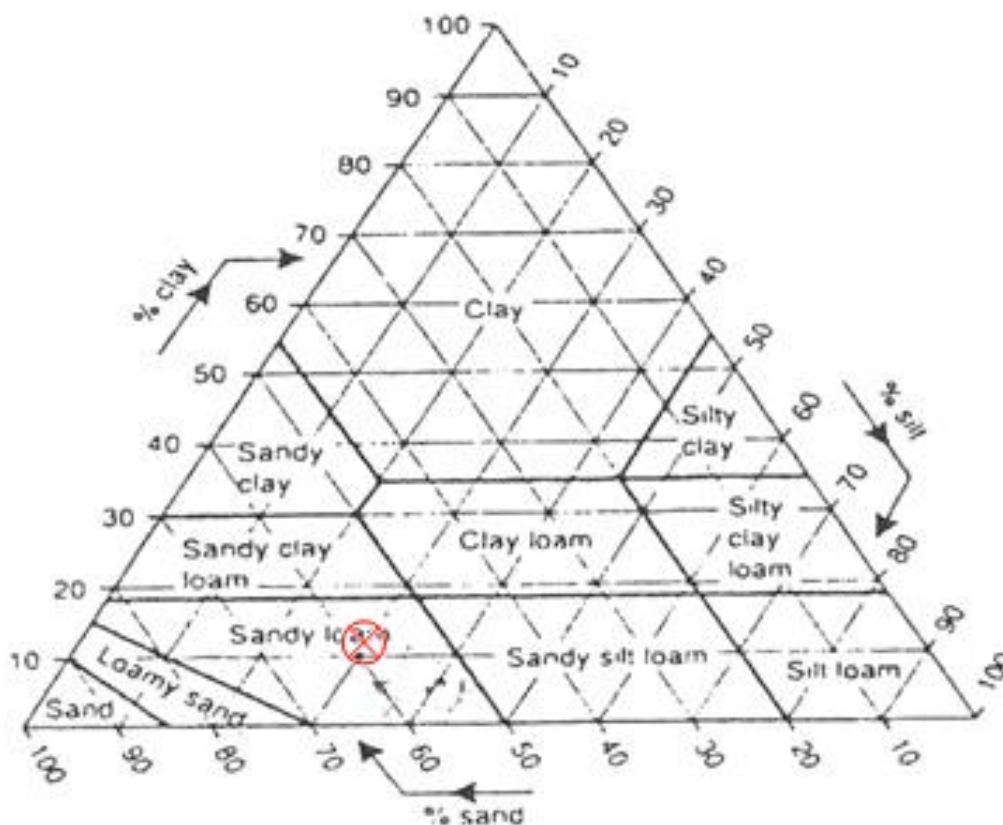
Πίνακας 5.2.: Κύρια κοκκομετρικά κλάσματα του εδάφους από το συνδυασμό κοσκίνισης και ανάλυσης Laser

| | | % Ποσοστό |
|--|---------|------------------|
| $-2000\mu\text{m} + 63\mu\text{m}$ | Άμμος | 58,89% |
| $-63\mu\text{m} + 2\mu\text{m}$ | Ιλύς | 29,64% |
| $- 2\mu\text{m}$ | Άργιλος | 11,47 |
| Σύνολο | | 100,00% |



Σχήμα 5.1. Αθροιστική κατανομή μεγέθους σωματιδίων του λεπτομερούς κλάσματος $-63\mu\text{m}$, με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης Laser.

Με βάση το τριγωνικό διάγραμμα χαρακτηρισμού των εδαφών (Σχήμα 5.2), το έδαφος χαρακτηρίζεται ως αμμοπηλώδες (sandy loam).



Σχήμα 5.2. Τρίγωνο μηχανικής σύστασης εδάφους κατά το Ευρωπαϊκό-Βρετανικό σύστημα .

5.2. pH και Δυναμικό Εξουδετέρωσης

Οι μετρήσεις pH και Δυναμικού Εξουδετέρωσης πραγματοποιήθηκαν σε 4 υποδείγματα. Τα αποτελέσματα των 4 επαναληπτικών μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα, το έδαφος έχει σχετικά αλκαλικό pH $8,03 \pm 0,08$ και αρκετά υψηλό δυναμικό εξουδετέρωσης (ΔE), το οποίο αντιστοιχεί σε $205,7 \pm 2,0$ g CaCO_3/kg . Αυτό το ΔE αντιστοιχεί σε $2,06 \pm 0,02$ mol CaCO_3/kg και σημαίνει πρακτικά ότι ένα κιλό του συγκεκριμένου εδάφους μπορεί να εξουδετερώσει 4,12 γραμμοϊσοδύναμα οξέος.

Πίνακας 5.3.: Αποτελέσματα μετρήσεων pH και Δυναμικού Εξουδετέρωσης

| α/α | pH | Μετρήσεις Δυναμικού Εξουδετέρωσης | | | |
|------|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------|
| | | HCl 1N V ₁ (ml) | NaOH (0.1N) V ₂ (ml) | ΔΕ | |
| | | | | gCaCO ₃ /kg | mol/kg |
| 1 | 8.15 | 8.7 | 5.5 | 203.7 | 2.037 |
| 2 | 8.06 | 8.7 | 5.2 | 204.5 | 2.045 |
| 3 | 7.89 | 8.8 | 5.2 | 206.7 | 2.067 |
| 4 | 8.03 | 8.7 | 3.8 | 207.9 | 2.079 |
| MO | 8.03 | | | 205.7 | 2.057 |
| τ.α. | 0.11 | | | 2.0 | 0.020 |

5.3. Χημική σύσταση

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων του εδάφους παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5.4. Το έδαφος περιέχει ~60% αδιάλυτες αργιλοπυριτικές ενώσεις. Έχει επίσης αρκετά υψηλή περιεκτικότητα σε CaO (10,7%) και MgO (3,8%). Τα δύο αυτά στοιχεία αντιστοιχούν συνήθως στην παρουσία ανθρακικών ενώσεων. Η περιεκτικότητα αυτή βρίσκεται σε συμφωνία και με το Δυναμικό Εξουδετέρωσης που προσδιορίστηκε στο δείγμα και παρουσιάστηκε στην ενότητα 5.2. Σε συμφωνία με αυτές τις μετρήσεις βρίσκεται επίσης και η περιεκτικότητα του εδάφους σε ανόργανο άνθρακα, C_{av}=2,44%, όπως αυτός υπολογίζεται από τις αναλύσεις ολικού και οργανικού άνθρακα. Παρατηρείται επίσης ότι το έδαφος έχει σχετικά χαμηλή συγκέντρωση σε οργανικό άνθρακα, C_{op}=0,67%, όπως παρατηρείται συχνά σε εδάφη ασβεστολιθικής σύστασης.

Στον Πίνακα 5.4 δίνεται επίσης η περιεκτικότητα του εδάφους σε στοιχεία, τα οποία θεωρούνται ρύποι σύμφωνα με διάφορες διεθνείς προδιαγραφές. Παρουσιάζονται για σύγκριση τα Καναδικά όρια ποιότητας, που ισχύουν για αγροτική χρήση της γης. Όπως φαίνεται στο Πίνακα, υπάρχει υπέρβαση των ορίων ποιότητας για την ολική συγκέντρωση Cr και Ni. Οι συγκεντρώσεις στο έδαφος Ασωπού είναι 1280 και 370 mg/kg για το Cr και το Ni αντίστοιχα, ενώ τα ανάλογα Καναδικά όρια είναι 64 και 50 mg/kg. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάλυση του ολικού Cr μετά από διαλυτοποίηση του δείγματος με βασιλικό νερό, έδωσε πολύ χαμηλότερη τιμή, δηλαδή 249 mg/kg αντί για 1284 mg/kg. Είναι φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου βρίσκεται συνδεδεμένο με τα δυσδιάλυτα αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία δεν διαλυτοποιούνται κατά την προσβολή του δείγματος με τα οξέα του βασιλικού νερού. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι η ανάλυση του εξασθενούς χρωμίου μετά από αλκαλική χώνευση δεν έδωσε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις Cr(VI), γεγονός που υποδεικνύει ότι στο συγκεκριμένο δείγμα δεν υφίστανται συνθήκες που να ευνοούν την οξειδωση του χρωμίου.

Πίνακας 5.4: Χημική Σύσταση εδάφους

| Κύρια συστατικά, % | | | Ιχνοστοιχεία, mg/kg (γ) | | Όρια ποιότητας (ε), mg/kg |
|--------------------------------|-----|-------|----------------------------|-------------|------------------------------|
| CaO | (α) | 10,67 | As | 7,7 | 12 |
| MgO | (α) | 3,82 | Ba | 222 | 750 |
| Al ₂ O ₃ | (α) | 3,84 | Cd | 3,1 | 1,4 |
| Fe ₂ O ₃ | (α) | 4,19 | Cr | 1284 | 64 |
| MnO ₂ | (α) | 0,10 | Cu | 25,1 | 63 |
| Αδιάλυτα | (β) | 59,89 | Hg | 0,7 | 6,6 |
| Απώλεια πύρωσης | | 14,46 | Ni | 370 | 50 |
| Άθροισμα | | 96,96 | Pb | 17,1 | 70 |
| | | | Se | 0,4 | 1 |
| Ολικός C | | 3,11 | Είδη Cr | | |
| Οργανικός C | | 0,67 | Cr ολ. (γ) | 1281 | 64 |
| Ανόργανος C | | 2,44 | Cr ολ. (α) | 249 | 64 |
| | | | Cr(VI) (δ) | <0,4 | 0,4 |

(α) Διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό και ανάλυση με AAS

(β) Υπόλειμμα διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό

(γ) Ανάλυση με XRF

(δ) Αλκαλική χώνευση και φωτομετρικός προσδιορισμός του Cr(VI) στο διάλυμα

(ε) Καναδικά όρια για αγροτική χρήση γης (CSQG, 2007)

Οι υψηλές τιμές ολικού χρωμίου, αλλά και νικελίου βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή (Salminen 2005, Moraitis et al, 2012). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα στο πλαίσιο της δημιουργίας του Γεωχημικού Άτλαντα της Ευρώπης (Salminen, 2005), έδειξαν την παρουσία σημαντικά υψηλότερων συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου σε σύγκριση με τις υπόλοιπες Ευρωπαϊκές χώρες, η οποία αποδίδεται στην αυξημένη παρουσία βασικών και υπεβασικών πετρωμάτων στην Ελλάδα. Η διάμεση τιμή των 41 δειγμάτων της Ελλάδας ήταν 222 mg/kg, ενώ η διάμεση τιμή των 848 δειγμάτων από 26 χώρες ήταν 60 mg/kg. Επίσης, σε εδαφικό δείγμα από την περιοχή του Ασωπού προσδιορίστηκε με XRF συγκέντρωση Cr 1490 mg/kg, ενώ η ανάλυση του ίδιου δείγματος μετά από διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό έδωσε συγκέντρωση Cr 300 mg/kg, όπως παρατηρήθηκε και στις δικές μας αναλύσεις.

5.4. Ορυκτολογική σύσταση με XRD

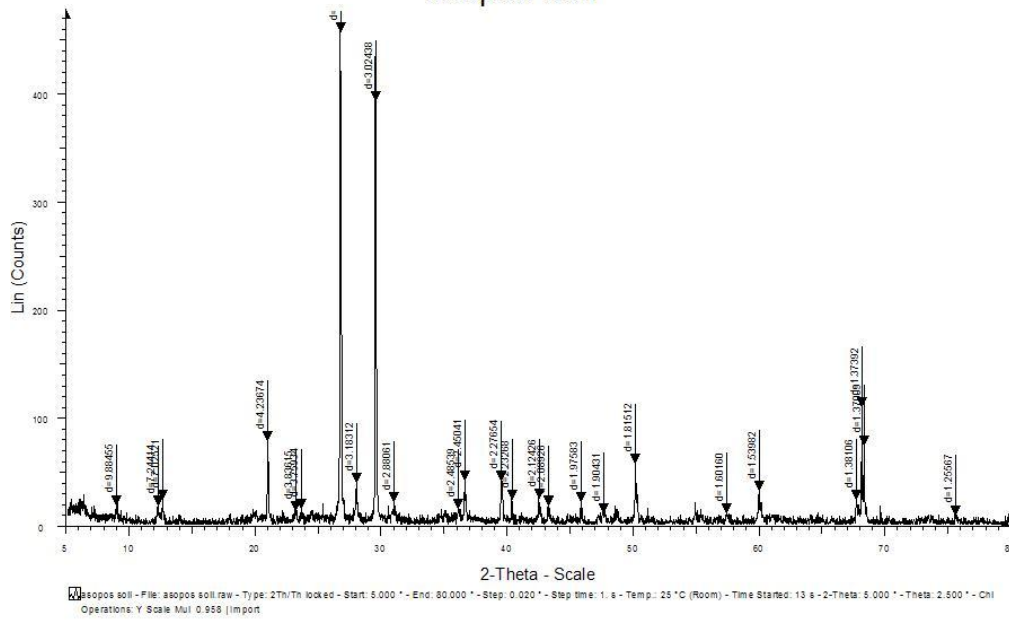
Το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την εξέταση του δείγματος με περιθλασιμετρία ακτίνων X δίνεται στο σχήμα 5.3α, ενώ στο 5.3β δίνεται και η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων που πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του ενσωματωμένου λογισμικού. Οι φάσεις που ανιχνεύονται στο έδαφος είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 5.6. Ορυκτά Χημικής Ανάλυσης και Χημικός τύπος

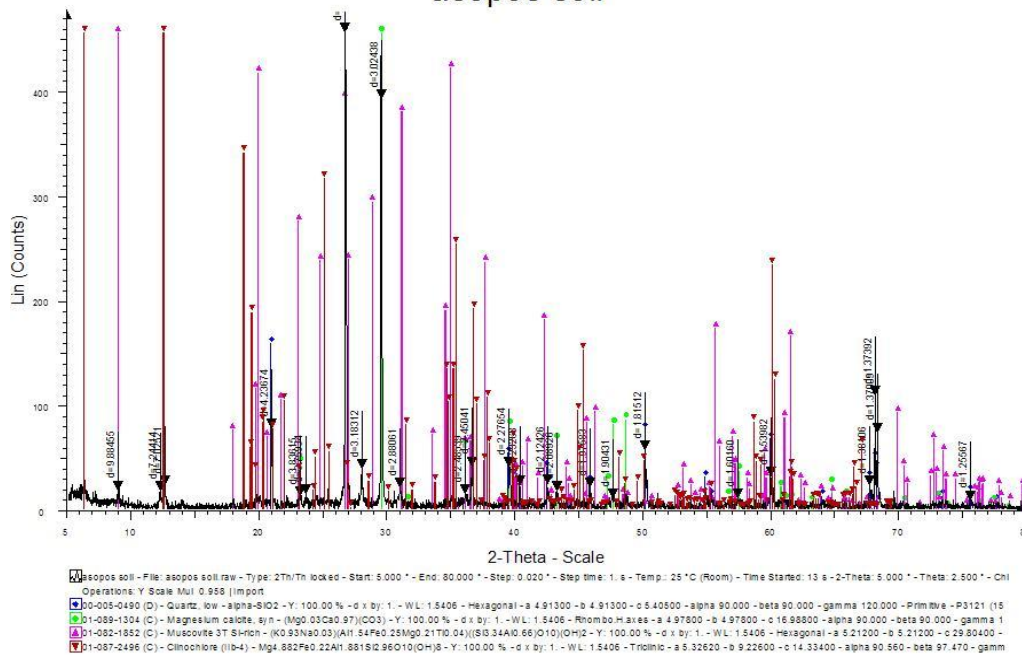
| Ορυκτά | Χημικός Τύπος |
|--|---|
| Χαλαζίας | SiO ₂ |
| Ασβεστίτης με υποκαταστάσεις μαγνησίου | Ca _{0,97} Mg _{0,03} CO ₃ |
| Μοσχοβίτης | KAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂ |
| Κλινογλωρίτης | (Mg,Fe ⁺⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ |

Δεν ήταν δυνατή η ανίχνευση φάσεων Cr(III), διότι η περιεκτικότητά του χρωμίου στο δείγμα είναι χαμηλότερη του 0.2%. Σημειώνεται ότι στη μελέτη των Moraetis et al. (2012) ανιχνεύθηκε σε εδάφη της περιοχής χρωμίτης, μετά από εμπλουτισμό του δείγματος με τεχνική βαρέων διάμεσων.

asopos soil



asopos soil



Σχήμα # 5.3 (α) ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (β) ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων.

Κεφάλαιο 6:

Δοκιμές Προσρόφησης

6.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

6.1.1 Επίδραση του pH

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Εξετάστηκαν 7 διαφορετικές τιμές pH με δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν. Στον Πίνακα δίνεται η μέση τιμή του pH και της συγκέντρωσης του Cr(VI) που παραμένει στο υδατικό διάλυμα μετά από 48 ώρες. Δίνεται επίσης η σχετική διαφορά rd(±) μεταξύ των δύο επαναληπτικών μετρήσεων.

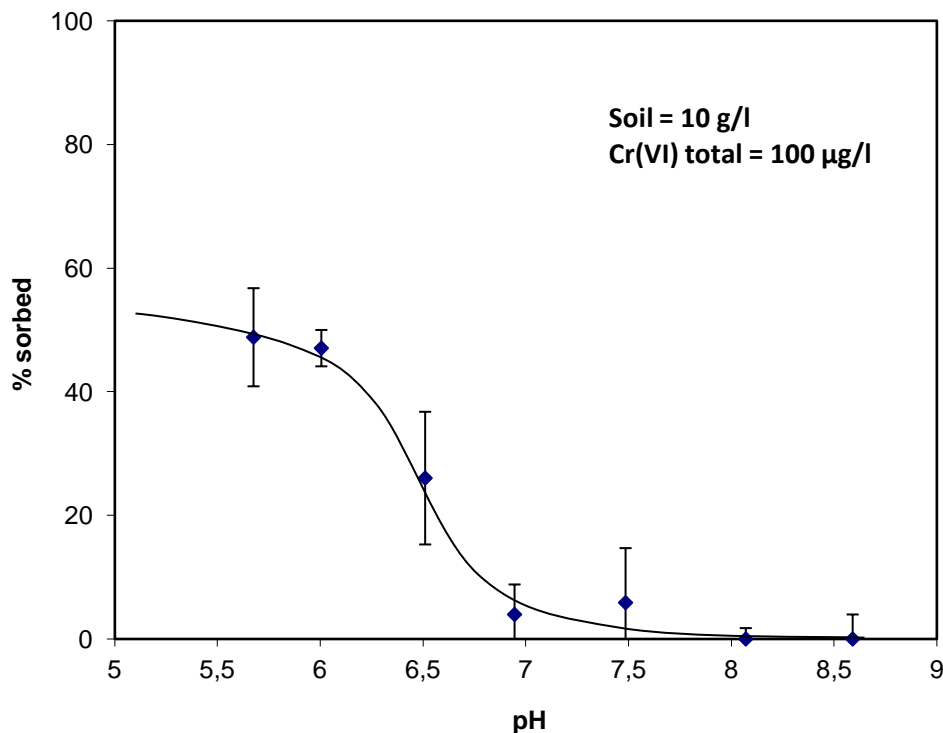
Όπως φαίνεται στο Πίνακα, η παραμένουσα συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα δεν έπεσε σε καμία περίπτωση κάτω από το 50 µg/l. Η χαμηλότερη τιμή παρατηρήθηκε σε pH 5,7, ενώ από pH 7,5 και πάνω το σύνολο της αρχικής ποσότητας του χρωμίου παραμένει στο διάλυμα.

Πίνακας 6. 1 Μετρήσεις pH και Cr(VI) στο διάλυμα μετά από 48 ώρες στις δοκιμές προσρόφησης σε διαφορετικά pH (S/L=10 g/l, αρχικό Cr(VI)=100µg/l).

| pH | rd(±) | Cr(VI) µg/l | rd(±) |
|------|-------|----------------|-------|
| 5.68 | 0.22 | 51.2 | 7.9 |
| 6.01 | 0.005 | 52.9 | 2.9 |
| 6.51 | 0.01 | 74.0 | 10.7 |
| 6.95 | 0.005 | 96.0 | 4.9 |
| 7.49 | 0.005 | 94.1 | 8.8 |
| 8.07 | 0.01 | 104.1 | 1.8 |
| 8.59 | 0.01 | 104.0 | 4.0 |

rd(±): αντιστοιχεί στην σχετική διαφορά των δύο επαναληπτικών μετρήσεων

Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζεται το ποσοστό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH. Τα σημεία αντιστοιχούν στην τυπική μορφή της καμπύλης «οριακού pH» προσρόφησης (pH edge) ανιόντων. Δηλαδή η υψηλότερη προσρόφηση λαμβάνει χώρα στα όξινα pH και παρατηρείται μείωση της προσρόφησης καθώς αυξάνει η τιμή του pH. Η μεταβολή αυτή συμβαίνει στην περιοχή pH μεταξύ 6 και 7,5.



Σχήμα 6. 1 Ποσοστό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος συναρτήσει του pH

6.1.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου (VI)

Η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) πραγματοποιήθηκε σε δύο τιμές pH 6,5 και 7,5. Εξετάστηκαν συγκεντρώσεις αρχικού Cr(VI) από 100 μέχρι 600 µg/l. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.2α και 6.2β. Από τη συγκέντρωση C του χρωμίου στο διάλυμα υπολογίστηκε και η συγκέντρωση S του προσροφημένου Cr(VI) ανά μονάδα βάρους του στερεού, με βάση την εξίσωση 6.1:

$$S = \frac{(C_0 - C) \times V}{M_s} \quad (6.1)$$

όπου: S: συγκέντρωση χρωμίου στο έδαφος σε µg/g

C₀: αρχική συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα (µg/l)

C: συγκέντρωση χρωμίου στο διάλυμα μετά το τέλος της δοκιμής προσρόφησης διάρκειας 48 ωρών (µg/l)

M_s: μάζα εδάφους (g)

V: όγκος του διαλύματος (l)

Πίνακας 6.2 Μετρήσεις Cr(VI) στο διάλυμα C και υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις στο στερεό S, στις δοκιμές προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν σε pH 6,5 και 7,5 (S/L=10 g/l).

pH=6,5

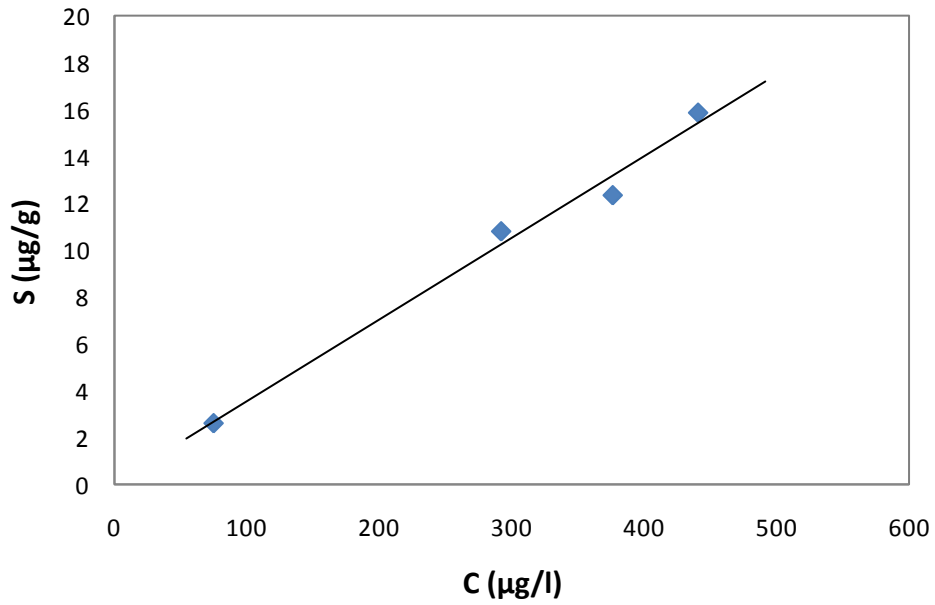
| C ₀ μg/l | C μg/l | rd(+/-) | S μg/g | rd(+/-) |
|------------------------|-----------|---------|-----------|---------|
| 100 | 74.0 | 10.7 | 2.60 | 1.07 |
| 400 | 291.9 | 18.4 | 10.81 | 1.84 |
| 500 | 376.5 | 1.5 | 12.35 | 0.15 |
| 600 | 441.2 | 10.3 | 15.88 | 1.03 |

(β) pH=7,5

| C ₀ μg/l | C μg/l | rd(+/-) | S μg/g | rd(+/-) |
|------------------------|-----------|---------|-----------|---------|
| 100 | 94.1 | 8.8 | 0.59 | 0.88 |
| 200 | 163.2 | 16.2 | 3.68 | 1.62 |
| 300 | 242.6 | 16.2 | 5.74 | 1.62 |
| 400 | 308.8 | 0.00 | 9.12 | 0.00 |
| 500 | 346.3 | 11.8 | 15.37 | 1.18 |
| 600 | 465.4 | 19.9 | 13.46 | 1.99 |

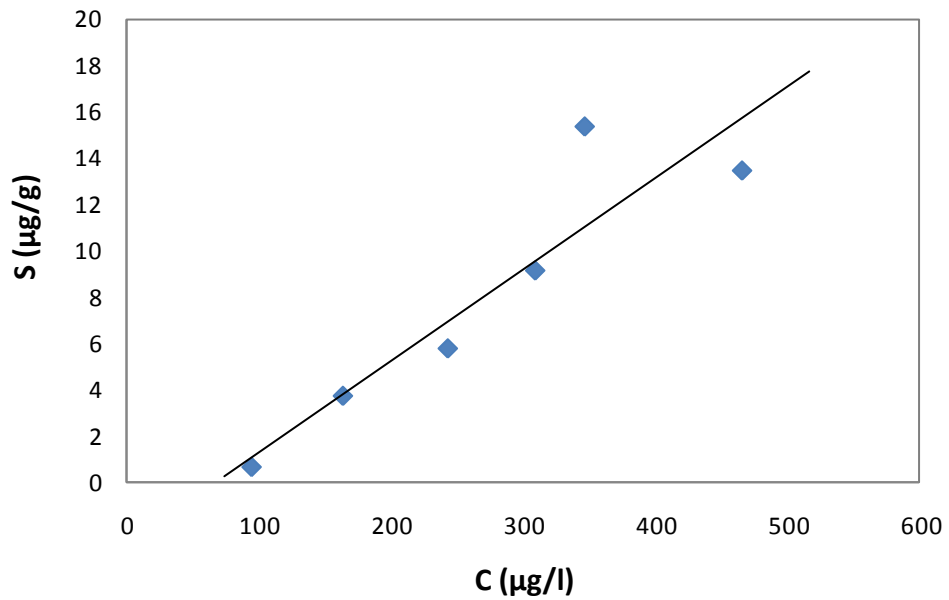
Στην κλίμακα των συγκεντρώσεων Cr(VI) που εξετάστηκαν, δηλαδή 100-600 μg/l, δεν παρατηρήθηκε εξάντληση της προσροφητικής ικανότητας του εδάφους. Η προσροφημένη ποσότητα αυξάνεται σχεδόν γραμμικά σε σχέση με την ποσότητα που παραμένει στο διάλυμα. Σημειώνεται ότι αντίστοιχη γραμμική σχέση παρατηρήθηκε από τους Moraetis et al. (2012), σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε έδαφος από την περιοχή του Ωρωπού, και μάλιστα για υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) στο διάλυμα (0-40 mg/l).

pH = 6,5



(α)

pH = 7,5



(β)

Σχήμα 6.2 Συγκέντρωση προσροφημένου χρωμίου στο έδαφος, S ($\mu\text{g/g}$), συναρτήσει της παραμένουσας συγκέντρωσης στο διάλυμα, C ($\mu\text{g/l}$), (α) σε $\text{pH}=6,5$ και (β) σε $\text{pH} 7,5$.

6.2 Περιγραφή της προσρόφησης του Cr(VI) με χρήση μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης

Για την καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που υφίστανται κατά την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων στα σωματίδια του εδάφους επιχειρήθηκε η περιγραφή της προσρόφησης με χρήση του λογισμικού γεωχημικών υπολογισμών Visual Minteq (Gustafsson, 2003). Στο λογισμικό αυτό παρέχεται δυνατότητα επιλογής 7 διαφορετικών μοντέλων προσρόφησης. Μεταξύ αυτών επιλέχθηκε ένα μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης (surface complexation model, SCM), και συγκεκριμένα το μοντέλο διάχυτης στοιβάδας (diffuse layer model, DLM) που αναπτύχθηκε από τους Dzobmak και Morel (1990). Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε αρχικά για να περιγραφεί η προσρόφηση σε άμορφα υδροξείδια του σιδήρου τα οποία αναφέρονται συνήθως ως φερρυδρίτες ή ένυδρα οξείδια σιδήρου (ferrihydrites, ή hydrous ferric oxides (HFO)), έχει όμως χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης και σε πολλά άλλα υλικά, με την κατάλληλη προσαρμογή των αναγκαίων παραμέτρων και σταθερών. Στα εδάφη, η προσρόφηση γίνεται κυρίως στην επιφάνεια των σιδηροξειδίων, τα οποία έχουν συνήθως τη δομή του γκαιτίτη, FeOOH. Τα χαρακτηριστικά του γκαιτίτη, ως προς την προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων, έχουν μελετηθεί από πολλούς ερευνητές και σε διάφορες μελέτες έχει χρησιμοποιηθεί το μοντέλο διάχυτης στοιβάδας (DLM). Στους υπολογισμούς της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία από τις εργασίες των Mesuere & Fish (1992), Lumsdon και Evans (1994) και van Geen et al. (1994). Στον Πίνακα 6.3 συνοψίζονται τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση.

Πίνακας 6.3 Ιδιότητες γκαιτίτη και σταθερές ισορροπίας που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της προσρόφησης των χρωμικών και ανθρακικών ανιόντων με το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης διάχυτης στοιβάδας (DLM) στο Visual Minteq.

| Ιδιότητες γκαιτίτη | Εύρος τιμών στη βιβλιογραφία | Τιμές που χρησιμοποιήθηκαν |
|---|------------------------------|----------------------------|
| Ειδική επιφάνεια, A (m ² /g) | 40-90 | 45 |
| Πυκνότητα θέσεων προσρόφησης, Ns (sites/nm ²) | 1-10 | 2,5 |

| Κύριες ισορροπίες υδρόλυσης και σχηματισμού συμπλόκων στην επιφάνεια του γκαιτίτη | log(K) | Πηγή |
|--|--------|-------------------------|
| $[\equiv\text{FeOH}_2^+] = K_1 [\equiv\text{FeOH}^0] [\text{H}^+] P \gamma_1$) | 7,91 | Van Green et al. (1994) |
| $[\equiv\text{FeO}^-] = K_2 [\equiv\text{FeOH}^0] [\text{H}^+]^{-1} P^{-1} \gamma_1^{-1}$) | -10,02 | >> |
| $[\equiv\text{FeCrO}_4^-] = K_3 [\equiv\text{FeOH}^0] [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+] P^{-1} \gamma_1 \gamma_2$) | 11,6 | Mesuere & Fish (1992) |
| $[\equiv\text{FeOHCrO}_4^{2-}] = K_4 [\equiv\text{FeOH}^0] [\text{CrO}_4^{2-}] P^{-2}$) | 3,4 | >> |

$$[\equiv\text{FeHCO}_3^0] = K_5 [\equiv\text{FeOH}^0] [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]^2 (\gamma_1)^2 \gamma_2 \quad) \quad 20,78 \quad \text{Van Green et al. (1994)}$$

$$[\equiv\text{FeCO}_3^-] = K_6 [\equiv\text{FeOH}^0] [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] P^{-1} \gamma_1 \gamma_2 \quad) \quad 12,71 \quad >>$$

γ_1, γ_2 : συντελεστές ενεργότητας μονοσθενών και δισθενών ιόντων στο διάλυμα· $P = \exp(F\psi_0/RT)$ ηλεκτροστατικός συντελεστής διόρθωσης (είδος συντελεστή ενεργότητας των φορτισμένων ομάδων στην επιφάνεια του στερεού), F σταθερά Faraday, ψ_0 δυναμικό στην επιφάνεια.

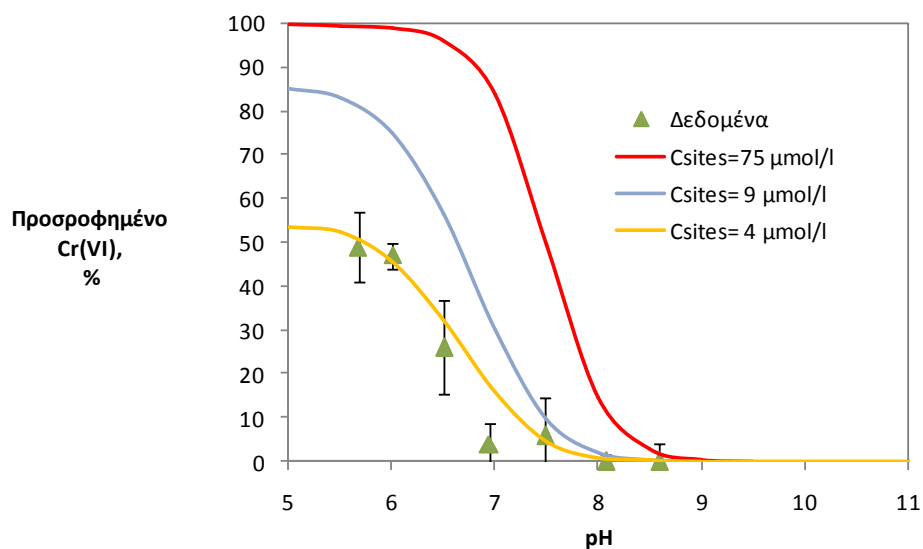
Στο σχήμα 6.3 παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό παράθυρο εισαγωγής των δεδομένων προσρόφησης στο Visual Minteq. Όπως φαίνεται στο σχήμα μεταξύ των δεδομένων περιλαμβάνονται (1) η συγκέντρωση του στερεού στο οποίο γίνεται η προσρόφηση, Ms/V (g/l), (2) η ειδική επιφάνεια του στερεού A (m²/g) και (3) η πυκνότητα των θέσεων προσρόφησης ανά μονάδα επιφάνειας Ns (site density), η οποία εκφράζεται σε site/nm². Από τα δεδομένα αυτά υπολογίζεται η συγκέντρωση των θέσεων προσρόφησης C_{sites} σε mmol/l.

Σχήμα 6. 3. Παράθυρο εισαγωγής δεδομένων προσρόφησης στο λογισμικό Visual Minteq

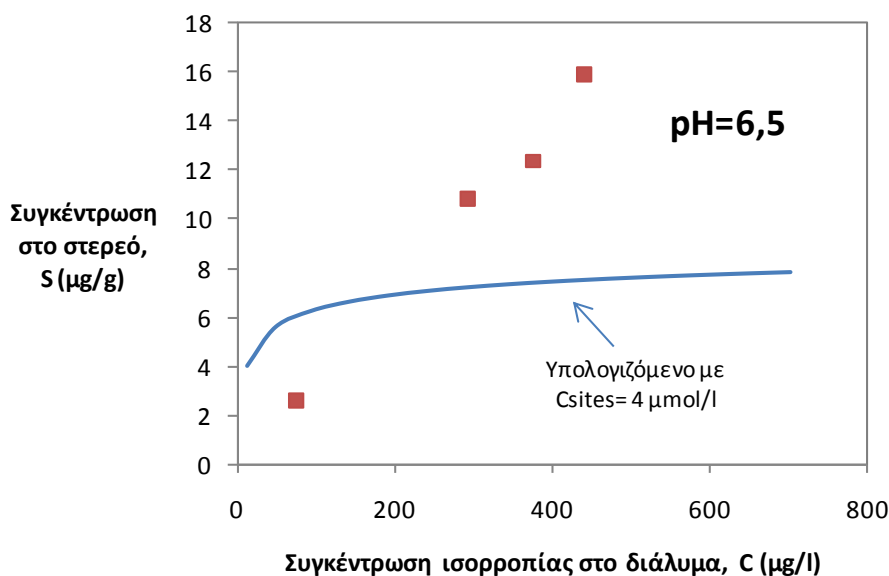
Στις δοκιμές προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές $A=45 \text{ m}^2/\text{g}$ και $Ns=2,5 \text{ sites}/\text{nm}^2$. Σε ότι αφορά τις σταθερές σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων, χρησιμοποιήθηκε σαν αφετηρία η βάση δεδομένων «feo-dlmSP» που είναι ενσωματωμένη στο VMinTEq, και τροποποιήθηκαν οι τιμές των σταθερών, ειδικά για τις αντιδράσεις που υπεισέρχονται στο συγκεκριμένο σύστημα, με βάση τη σχετική διεθνή βιβλιογραφία (βλ. Πίνακα 6.3).

(α) Αρχικές δοκιμές προσομοίωσης

Οι αρχικές δοκιμές προσομοίωσης πραγματοποιήθηκαν χωρίς να ληφθεί υπόψη η ασβεστολιθική σύσταση του εδάφους. Χρησιμοποιήθηκε ως παράμετρος προσαρμογής η ποσότητα του στερεού που είναι διαθέσιμη για προσρόφηση, M_s/V . Υπενθυμίζεται ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με αναλογία εδάφους/διαλύματος 10 g/l, και ότι το έδαφος περιέχει 4,19% Fe_2O_3 . Με αυτές τις αναλογίες η παρουσία του εδαφικού Fe_2O_3 στο αιώρημα αντιστοιχεί σε 0,42 g/l. Η προσομοίωση έγινε αρχικά με τιμή $M_s/V=0,4$ g/l, η οποία αντιστοιχεί σε συγκέντρωση θέσεων προσρόφησης $C_{sites} = 75 \mu\text{mol/l}$. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.4 (α) με την τιμή αυτή το μοντέλο υπερεκτιμά την προσρόφηση σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα. Χρειάστηκε να μειωθεί η παράμετρος σε $M_s/V = 0,02$ g/l, και κατά συνέπεια η συγκέντρωση των θέσεων προσρόφησης σε $C_{sites} = 4 \mu\text{mol/l}$, για να επιτευχθεί ικανοποιητική περιγραφή της παρατηρούμενης προσρόφησης.



(α)



(β)

Σχήμα 6.4. Αποτελέσματα δοκιμών προσομοίωσης της προσρόφησης Cr(VI) με το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης διάχυτης στοιβάδας, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η παρουσία CaCO_3 στο έδαφος: (α) επίδραση pH, (β) επίδραση συγκέντρωσης Cr(VI)

Χρησιμοποιώντας αυτή την τιμή της παραμέτρου $M_s/V=0,02 \text{ g/l}$, ($C_{\text{sites}}=4 \mu\text{mol/l}$) έγιναν υπολογισμοί για να περιγραφεί η ποσότητα του προσροφημένου Cr(VI) συναρτήσει της ποσότητας Cr(VI) στο διάλυμα σε pH 6,5. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 6.4 (β). Είναι φανερό ότι το μοντέλο δεν μπορεί να περιγράψει την παρατηρούμενη αύξηση της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η ποσότητα των χρωμικών στο διάλυμα. Εμφανίζεται ένα είδος «κορεσμού» του στερεού σε συγκέντρωση περίπου $S \sim 8 \mu\text{g/g}$, ενώ τα πειράματα δείχνουν ότι μπορεί να προσροφηθεί ποσότητα μεγαλύτερη των $16 \mu\text{g/g}$. Μία πιθανή ερμηνεία αυτής της απόκλισης είναι ότι οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης στο αιώρημα είναι περισσότερες από αυτές που αντιστοιχούν στην τιμή $M_s/V=0,02 \text{ g/l}$, δηλ. $0 C_{\text{sites}}=4 \mu\text{mol/l}$, αλλά καταλαμβάνονται από ανταγωνιστικά ιόντα, με πιθανότερα τα ανθρακικά ανιόντα που οφείλονται στην ασβεστολιθική σύσταση του εδάφους.

(β) Δοκιμές προσομοίωσης, λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία ασβεστολίθου.

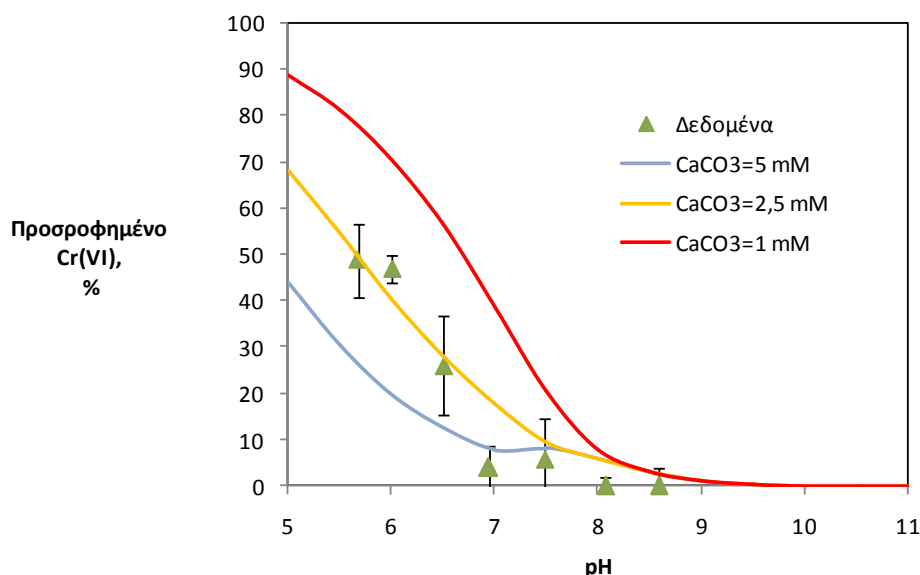
Οι επόμενες δοκιμές προσομοίωσης πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας σταθερή την παράμετρο M_s/V στην τιμή $M_s/V=0,4 \text{ g/l}$ που αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα Fe_2O_3 του εδάφους. Σ' αυτή την περίπτωση η υπολογιζόμενη συγκέντρωση των θέσεων προσρόφησης ανέρχεται σε $C_{\text{sites}}=75 \mu\text{mol/l}$. Ως παράμετρος προσαρμογής χρησιμοποιήθηκε η ποσότητα ασβεστολίθου, η οποία διαλυτοποιείται στη διάρκεια των δοκιμών προσρόφησης λόγω της ρύθμισης του pH σε σχετικά όξινες τιμές 5,5-7,5. Η ποσότητα της ασβεστολίθου εισάγεται στο Visual Minteq ως "Finite Solid".

Υπολογίζονται έτσι οι ισορροπίες που αποκαθίστανται στο σύστημα όταν το διάλυμα έρχεται σε επαφή με συγκεκριμένη (όχι άπειρη) ποσότητα στερεού.

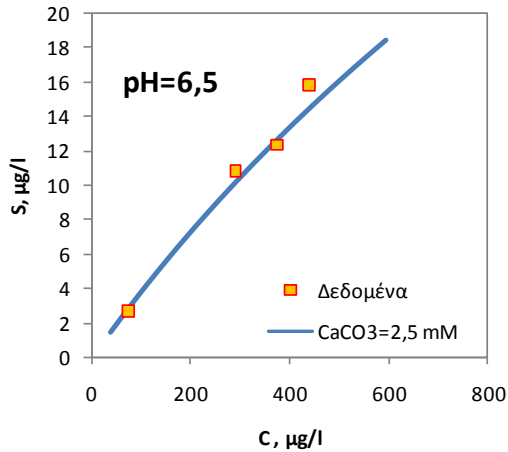
Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε ότι αφορά τις μεταβολές της προσρόφησης συναρτήσει του pH παρουσιάζονται στο σχήμα 6.5 (α). Ικανοποιητική περιγραφή των δεδομένων επιτυγχάνεται θεωρώντας ότι διαλύεται ποσότητα CaCO_3 ίση 2,5 mM. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό 12,5% του δυναμικού εξουδετέρωσης του στερεού. Η σχετικά περιορισμένη διαλυτοποίηση του CaCO_3 είναι πιθανή, δεδομένου ότι οι δοκιμές προσρόφησης πραγματοποιούνται σε ήπιες συνθήκες, ενώ κατά τον προσδιορισμό του Δυναμικού Εξουδετέρωσης γίνεται επανειλημμένη προσβολή του στερεού με HCl μέχρι pH=2,0-2,5.

Στο σχήμα 6.5 (β) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για την περίπτωση της αυξανόμενης συγκέντρωσης Cr(VI) σε pH =6,5. Είναι φανερό ότι το «βαθμονομημένο» μοντέλο (με κύριες παραμέτρους τη συγκέντρωση των θέσεων προσρόφησης $C_{\text{sites}}=75 \mu\text{mol/l}$ και το ποσό του διαλυτοποιούμενου $\text{CaCO}_3 = 2,5 \text{ mM}$) περιγράφει πολύ ικανοποιητικά την προσρόφηση σε αυτό το pH.

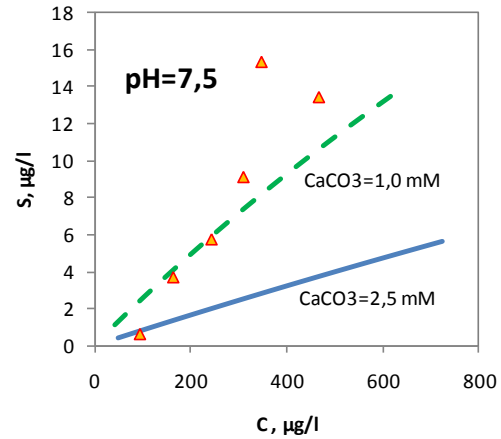
Στο pH=7,5 οι υπολογισμοί με $\text{CaCO}_3 = 2,5 \text{ mM}$ καταλήγουν σε χαμηλότερη προσρόφηση από αυτή που παρατηρήθηκε πειραματικά. Μειώνοντας το ποσό του CaCO_3 που διαλυτοποιείται σε 1,0 mM, επιτεύχθηκε καλύτερη προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων.



(α)



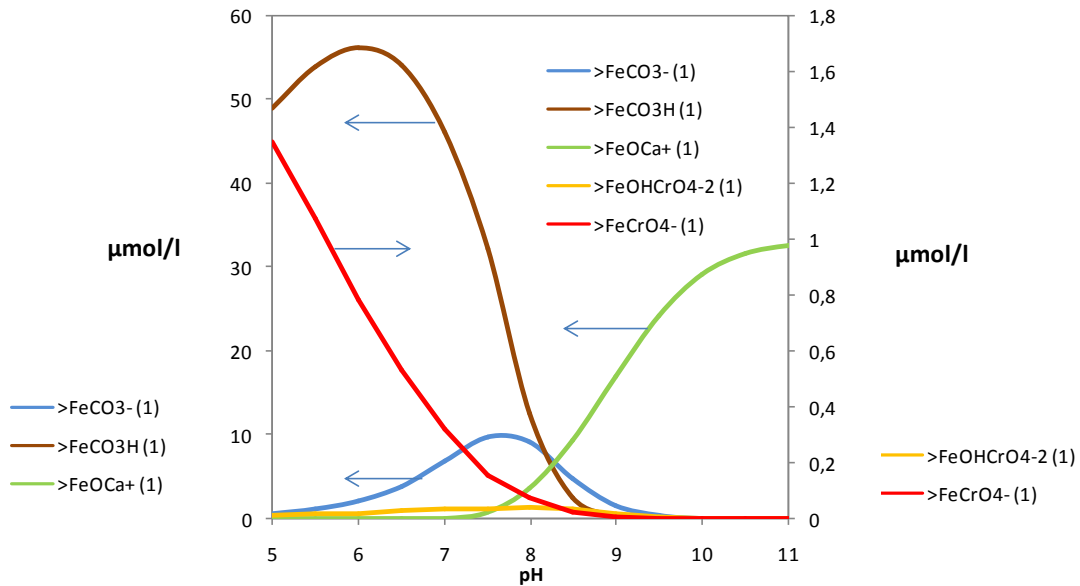
(β)



(γ)

Σχήμα 6.5. Αποτελέσματα δοκιμών προσομοίωσης της προσρόφησης Cr(VI) με το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης διάχυτης στοιβάδας, λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία CaCO₃ στο έδαφος: (α) επίδραση pH, (β) επίδραση συγκέντρωσης Cr(VI) σε pH 6,5 και (γ) σε pH 6,5. (Csites=75 μmol/l).

Για αποτελεσματικότερο έλεγχο της ακρίβειας του μοντέλου προσρόφησης θα χρειαζόταν συστηματικές αναλύσεις Ca και CO₃ στο διάλυμα έτσι ώστε να ελεγχθούν οι βασικές παραδοχές. Είναι πάντως βέβαιο ότι η προσρόφηση των χρωμικών επηρεάζεται σημαντικά από τον ανταγωνισμό των ανθρακικών ανιόντων. Στο σχήμα 6.6. παρουσιάζεται η μεταβολή των συγκεντρώσεων των επιφανειακών συμπλόκων Cr(VI) και CO₃, όπως υπολογίζονται από το Visual Minteq. Όπως φαίνεται στο σχήμα οι συγκεντρώσεις του >FeCO₃H⁰ κυμαίνονται από 10 μέχρι 55 μmol/l σε pH μεταξύ 6 και 8, ενώ οι συγκεντρώσεις του >FeCrO₄⁻ είναι χαμηλότερες κατά μία τάξη μεγέθους 0,2 - 1,4 μmol/l. Σε pH μεγαλύτερα του 8 αρχίζει και η προσρόφηση του Ca²⁺.



Σχήμα 6.6. Μεταβολή των συγκεντρώσεων των επιφανειακών συμπλόκων συναρτήσει του pH, όπως υπολογίζονται από το Visual Minteq, με το μοντέλο DLM. Συνολικά διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης 75 μmol/l.

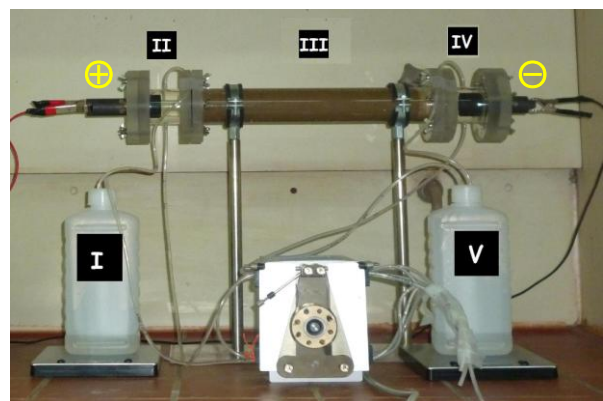
Κεφάλαιο 7:

Δοκιμές Ηλεκτροαποκατάστασης

7.1 Αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δοκιμής αναφοράς

Ηλεκτροωσμωτική ροή

Η δοκιμή αναφοράς Δ1 πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ως διάλυμα αναλυκτοφωρίας στην άνοδο και στην κάθοδο δ. 0,01 M Na₂SO₄. Από τη συστηματική καταγραφή των όγκων του διαλύματος στο δοχείο I της ανόδου (βλ. σχήμα 7.1), υπολογίστηκε η ποσότητα του διαλύματος V_e που μεταφέρεται μέσω ηλεκτροωσμωτικής ροής από την άνοδο προς την κάθοδο. Ο υπολογισμός του όγκου έγινε με τη βοήθεια των



Σχήμα 7.1. Τα κύρια στοιχεία της πειραματικής διάταξης

εξισώσεων 7.1 έως 7.3:

$$V_e(t) = V_{I(t=0)} + V_{\pi}(t) - V_{\delta}(t) - V_I(t) \quad (7.1)$$

$$V_{\pi}(t) = \sum_{j=1}^{n_{\pi}(t)} V_{\pi j} \quad (7.2)$$

$$V_{\delta}(t) = \sum_{j=1}^{n_{\delta}(t)} V_{\delta j} \quad (7.3)$$

όπου: $V_e(t)$: ο όγκος του διαλύματος που έχει μεταφερθεί από την άνοδο προς την κάθοδο σε χρόνο t

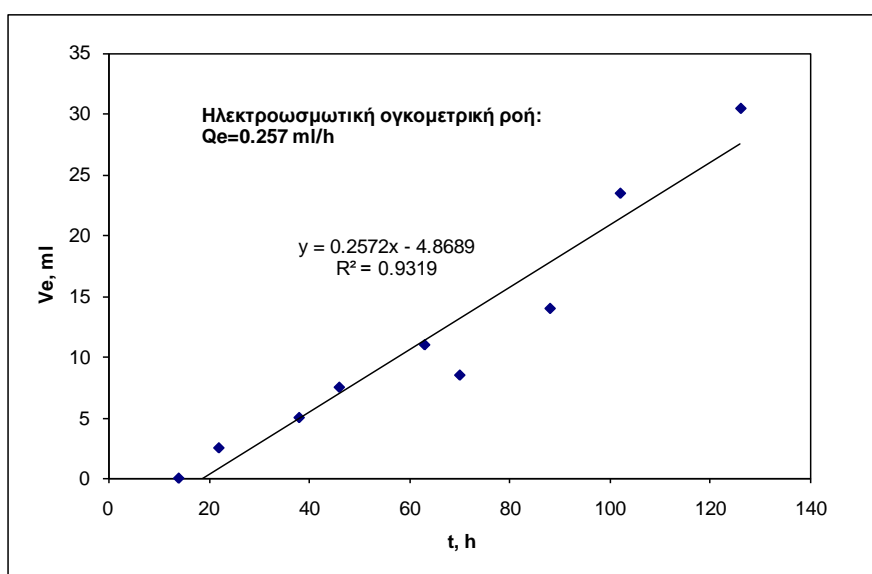
$V_{I(t=0)}$: ο όγκος του διαλύματος στο δοχείο I στην έναρξη του πειράματος

$V_I(t)$: ο όγκος του διαλύματος στο δοχείο I σε χρόνο t

$V_{\pi}(t)$: ο συνολικός όγκος διαλυμάτων που έχουν προστεθεί στο δοχείο I μέχρι το χρόνο t . Στην δοκιμή Δ1 δεν έγινε προσθήκη διαλύματος στη διάρκεια του πειράματος

$V_{\delta}(t)$: ο συνολικός όγκος δειγμάτων που έχουν αφαιρεθεί από το δοχείο I μέχρι το χρόνο t

Στο σχήμα 7.2 παρουσιάζεται η μεταβολή του όγκου V_e συναρτήσει του χρόνου. Με εξαίρεση μια μικρή διακύμανση κοντά στις 60 ώρες δοκιμής, παρατηρείται συστηματική μεταφορά διαλύματος από την άνοδο προς την κάθοδο, γεγονός που υποδεικνύει ότι η επιφάνεια του εδάφους είναι θετικά φορτισμένη καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Τα δεδομένα προσαρμόζονται ικανοποιητικά με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, με μια ευθεία γραμμή, με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0.932$.



Σχήμα 7.2. Ποσότητα του διαλύματος Ve που μεταφέρεται μέσω ηλεκτροωσμωτικής ροής από την άνοδο προς την κάθοδο συναρτήσει του χρόνου στη δοκιμή Δ1.

Η κλίση της ευθείας αντιστοιχεί στην ηλεκτροωσμωτική ογκομετρική ροή $Q_e = 0,257$ ml/h. Λαμβάνοντας υπόψη την εσωτερική διατομή της διάταξης $A = \pi d^2/4 = 12,57$ cm², η ηλεκτροωσμωτική ροή ανά μονάδα επιφάνειας υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε:

$$q_e = 5,68 \times 10^{-8} \text{ m/s}$$

Από τις εξισώσεις 7.4 και 7.5 υπολογίζεται η ενεργός ηλεκτροωσμωτική διαπερατότητα, k_e , και το δυναμικό ζ της επιφάνειας του εδάφους, όπως αυτό προκύπτει από τα αποτελέσματα της ηλεκτροκινητικής δοκιμής.

$$q_e = -k_e \frac{dE}{dx} \quad (7.4)$$

$$k_e = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} n \tau \quad (7.5)$$

Χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τιμές για τις διάφορες παραμέτρους των εξισώσεων:

Βαθμίδα δυναμικού ηλεκτρικού πεδίου: $-dE/dx = 100$ V/m,

Σχετική διηλεκτρική σταθερά του νερού: $\varepsilon_r = 80$,

Διαπερατότητα κενού: $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ C·V⁻¹·m⁻¹,

Δυναμικό ιξώδες νερού (20°C): $\eta = 10^{-3}$ kg·m⁻¹·s⁻¹

Πορώδες εδάφους $n = 0,4$

Δαιδαλώδες εδάφους $\tau = 0,35$

Με τις τιμές αυτές προέκυψε:

$$k_e = 0,568 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

και

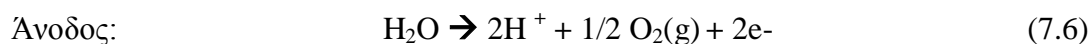
$$\zeta = -5,73 \times 10^{-3} \text{ V}$$

Οι παραπάνω τιμές ηλεκτροωσμωτικής διαπερατότητας και ζήτα δυναμικού βρίσκονται σε συμφωνία με ανάλογα δεδομένα δημοσιευμένων εργασιών. Για παράδειγμα οι Mohamedelmassan & Shang (2003), σε δοκιμές που πραγματοποίησαν σε ασβεστολιθικής σύστασης έδαφος, προσδιόρισαν τιμές ηλεκτροωσμωτικής διαπερατότητας μεταξύ $1,7 \times 10^{-9}$ και $7,1 \times 10^{-9}$ m²·V⁻¹·s⁻¹ και ζήτα δυναμικού μεταξύ -30 και -3 mV.

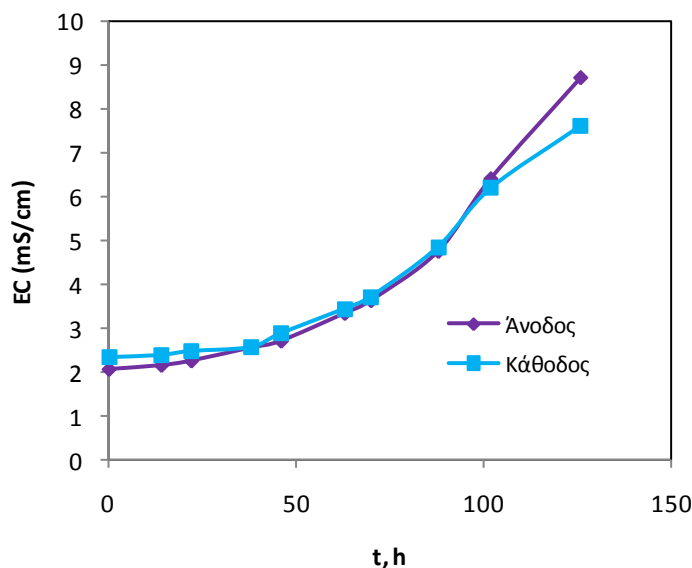
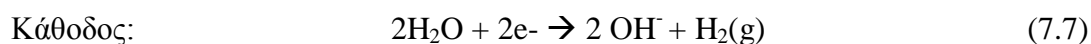
Σημειώνεται ότι μεταβολές όγκου που καταγράφηκαν στο δοχείο V στην πλευρά της καθόδου δεν ήταν αντιπροσωπευτικές της ηλεκτροωσμωτικής ροής, διότι μέρος του διαλύματος παρακρατήθηκε στο έδαφος (Τμήμα III της διάταξης) στο οποίο δεν επικρατούσαν συνθήκες πλήρους κορεσμού.

Μεταβολές αγωγιμότητας και pH στα ηλεκτρόδια, κατανομή pH στο έδαφος

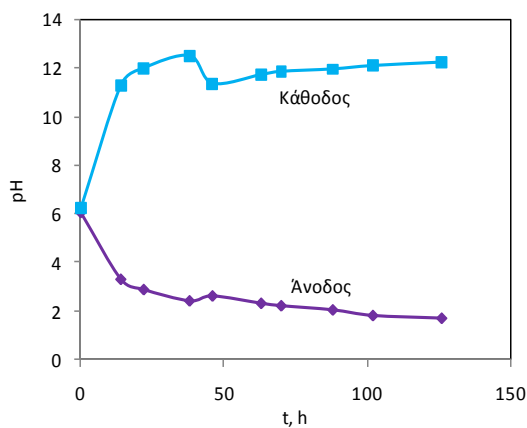
Στο σχήμα 7.3 παρουσιάζεται η μεταβολή της αγωγιμότητας στα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου της διάταξης. Η αγωγιμότητα και στα δύο διαμερίσματα μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο. Στο αρχικό διάλυμα Na₂SO₄ 0,01 M είναι ίση με 2,2 mS/cm περίπου και αυξάνεται σταδιακά μέχρι την τιμή 8,7 στην άνοδο και 7,6 mS/cm στην κάθοδο. Η αύξηση της αγωγιμότητας αντανακλά την συνολική αύξηση ανιόντων και κατιόντων κοντά στα δύο ηλεκτρόδια. Στην πλευρά της ανόδου η αύξηση των ανιόντων προέρχεται από ηλεκτρομεταφορά (έλξη προς τον θετικό πόλο του πεδίου) και η αύξηση των κατιόντων οφείλεται κυρίως στα πρωτόνια που παράγονται από την ηλεκτρόλυση του νερού:



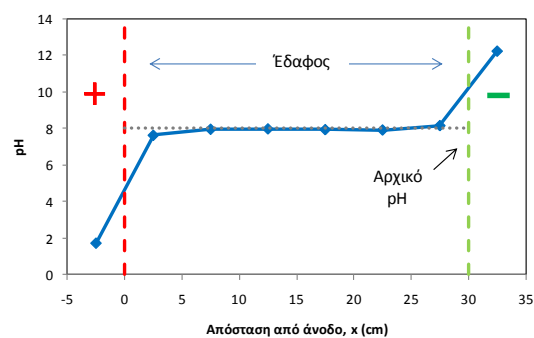
Αντίστοιχα στην κάθοδο η αύξηση κατιόντων και ανιόντων οφείλεται στην ηλεκτροφορά κατιόντων και στην παραγωγή υδροξυλίωντων μέσω ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 7.3. Μεταβολή της αγωγιμότητας στα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου της διάταξης



(α)



(β)

Σχήμα 7.4. (α) Μεταβολή του pH στα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου της διάταξης στη δοκιμή Δ1. (β) Κατανομή του pH στο έδαφος μετά την επεξεργασία των 126 ωρών .

Στο σχήμα 7.4α παρουσιάζεται η μεταβολή του pH στα διαλύματα ανόδου και καθόδου. Στην άνοδο παρατηρείται συστηματική μείωση του pH από την αρχική τιμή 6,1 μέχρι την τιμή 1,7 στις 126 ώρες, ενώ στην κάθοδο παρατηρείται αύξηση μέχρι την τιμή 12,2. Οι μεταβολές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με την παραγωγή πρωτονίων και υδροξυλίων στα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου αντίστοιχα όπως φαίνεται στις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης 7.6 και 7.7.

Στο σχήμα 7.4β δίνεται η τελική κατανομή του pH στο έδαφος μετά την επεξεργασία που διήρκησε 126 ώρες. Το pH μετρήθηκε σε 6 ισομεγέθη τμήματα του εδάφους πάχους ~5cm. Στο τμήμα δίπλα στην άνοδο μετρήθηκε pH 7,6, στα επόμενα 4 τμήματα το pH ήταν περίπου 8,0, ενώ δίπλα στην κάθοδο η τιμή του pH ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη, δηλ. pH=8,2. Υπενθυμίζεται ότι η αρχική τιμή pH του εδάφους είναι 8,03. Δηλαδή η επεξεργασία είχε πολύ μικρή επίπτωση στη διαμόρφωση του εδαφικού pH, σε αντίθεση με ότι αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία (Acar et al, 1990). Αυτό οφείλεται στην ασβεστολιθική σύσταση του εδάφους που συνοδεύεται από υψηλό δυναμικό εξουδετέρωσης του υλικού, το οποίο ανέρχεται σε 2 mmol/kg. Όπως φαίνεται η οξύτητα που παράγεται στην άνοδο είναι μικρότερη από αυτή που θα απαιτούνταν για την πλήρη εξουδετέρωση της περιεχόμενης στο έδαφος αλκαλικότητας.

Απομάκρυνση χρωμίου από το έδαφος

Στο σχήμα 7.5α παρουσιάζεται η συσσώρευση του χρωμίου στην άνοδο, όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση 7.8.

$$M_{Cr}(t) = C_{Cr}(t) \cdot (V_I + V_{II}) + \sum_{j=1}^{n_{\delta}(t)-1} C_{Cr,\delta j} V_{\delta j} \quad (7.8)$$

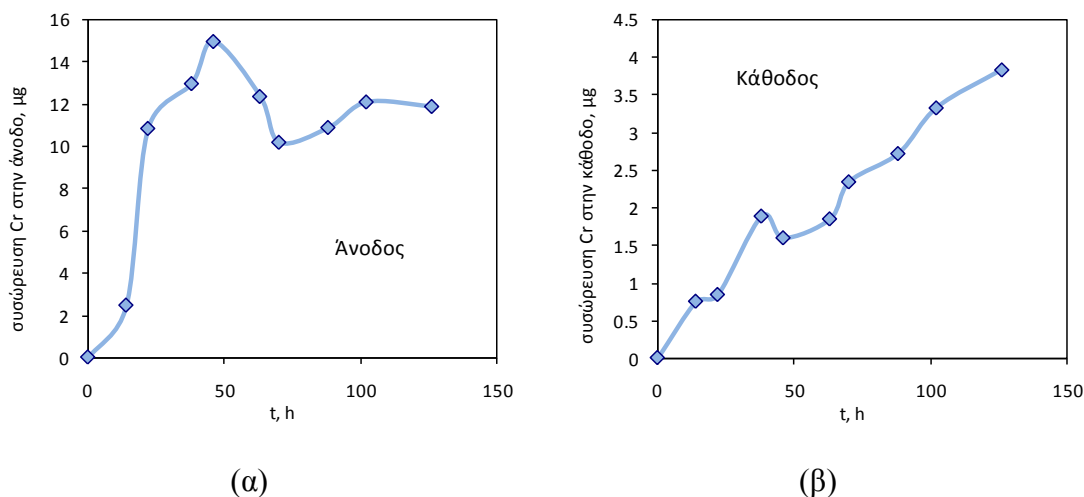
όπου: $M_{Cr}(t)$: η μάζα του χρωμίου που συγκεντρώνεται αθροιστικά στην άνοδο μέχρι τον χρόνο t

$C_{Cr}(t)$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα της ανόδου σε χρόνο t . Θεωρείται ότι το διάλυμα που κυκλοφορεί στα τμήματα I και II της διάταξης είναι ομοιογενές.

$C_{Cr,\delta j}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στα δείγματα που έχουν ληφθεί κατά τις προηγούμενες δειματοληψίες.

$n_{\delta}(t)$: ο αριθμός των δειγμάτων που αφαιρούνται από το διάλυμα της ανόδου μέχρι τον χρόνο t .

Με αντίστοιχη εξίσωση υπολογίστηκε η συσσώρευση του χρωμίου στην κάθοδο. Στο σημείο αυτό αναφέρεται ότι λόγω των σχετικά χαμηλών συγκεντρώσεων του χρωμίου και του μικρού όγκου των δειγμάτων, δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου (όριο ανίχνευσης $\sim 10 \mu\text{g/l}$ για ελάχιστο όγκο 10 ml). Για το λόγο αυτό η επεξεργασία των αποτελεσμάτων στηρίχθηκε στις αναλύσεις ολικού χρωμίου με ICP, όπου το όριο ανίχνευσης είναι χαμηλότερο ($5 \mu\text{g/l}$). Έγινε υπόθεση ότι στην πλευρά της ανόδου όλο το χρώμιο είναι εξασθενές και στην πλευρά της καθόδου τρισθενές.



Σχήμα 7.5. Συσσώρευση χρωμίου (α) στην πλευρά της ανόδου και (β) στην πλευρά της καθόδου στη δοκιμή Δ1.

Στο σχήμα 7.5α, παρατηρείται ότι η συσσώρευση του χρωμίου στην άνοδο λαμβάνει χώρα αρχικά με σχετικά ταχύ ρυθμό. Συγκεκριμένα συγκεντρώνονται 15 μg χρωμίου σε 46 ώρες λειτουργίας της διάταξης. Σημειώνεται ότι η συνολική ποσότητα Cr(VI)

που προστέθηκε στο έδαφος στη δοκιμή αναφοράς ήταν 45 μg, δηλαδή στις 46 ώρες απομακρύνθηκε ποσοστό περίπου 33% του χρωμίου. Στη συνέχεια παρατηρήθηκε μικρή μείωση και σταθεροποίηση της ποσότητας του χρωμίου στα 12 περίπου μg. Δηλαδή η απομάκρυνση του Cr(VI) από το έδαφος δεν υπερέβη το 30-33% της ποσότητας που προστέθηκε στο έδαφος στη διάρκεια των 126 ωρών ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. Μετά το τέλος της δοκιμής πραγματοποιήθηκε αλκαλική χώνευση στα επιμέρους τεμάχια του εδάφους. Σε όλες τις μετρήσεις το παραμένον εξασθενές χρώμιο ήταν χαμηλότερο από το όριο ανίχνευσης των 0,4 mg/kg. Πρέπει πάντως να αναφερθεί ότι και η αρχικά προστιθέμενη ποσότητα των 45 μg Cr(VI), ανηγμένη στην ποσότητα των 640 g του εδάφους, αντιστοιχεί σε 0,07 mg/kg, είναι δηλαδή χαμηλότερη του ορίου ανίχνευσης.

Κατά τη συσσώρευση των χρωμικών ανιόντων στην άνοδο λαμβάνουν χώρα δύο αντίθετα φαινόμενα:

(α) Η ηλεκτροωσμωτική ροή συμπαρασύρει τα ανιόντα προς την κάθοδο (συναγωγή ή μεταγωγή των ιόντων) και

(β) Το ηλεκτρικό πεδίο έλκει τα ανιόντα προς το θετικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρομεταφορά)

Για να αξιολογηθεί η σχετική συμβολή της ροής που οφείλεται στη ηλεκτρομεταφορά σε σύγκριση με αυτή που οφείλεται στην ηλεκτροώσμωση, οι Acar & Alshawankheh (1993) προτείνουν τη χρήση του αδιάστατου αριθμού ηλεκτροκινητικής μεταφοράς λ_e :

$$\lambda_e = \frac{J_i^m}{J_i^e} = \frac{u_i^*}{k_e} \quad (7.9)$$

όπου k_e είναι η ηλεκτροωσμωτική διαπερατότητα και u_i^* η ιοντική κινητικότητα του συγκεκριμένου ιόντος, η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση (7.10):

$$u_i^* = \frac{D_i \tau n \cdot z_i F}{RT} \quad (7.10)$$

(τα σύμβολα περιγράφονται στον Πίνακα 3.1).

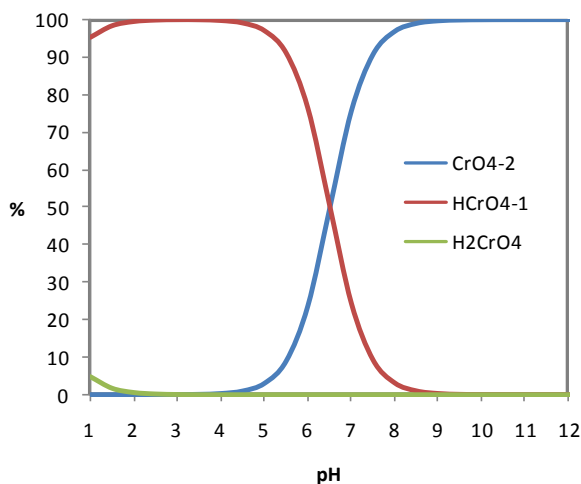
Όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.2 η ιοντική κινητικότητα των ιόντων CrO_4^{2-} σε έδαφος με πορώδες $n=0,4$ και δαιδαλώδες $\tau=0,35$ είναι:

$$u_i^* = 13,85 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Δεδομένου ότι $k_e = 0,568 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ υπολογίζεται ότι:

$$\lambda_e = 24,38$$

Δηλαδή η ηλεκτρομεταφορά των ανιόντων CrO_4^{2-} προς την άνοδο είναι 24 φορές ισχυρότερη σε σύγκριση με την μεταγωγή λόγω ηλεκτροωσμωτικής ροής.



Σχήμα 7.6. Κατανομή ειδών χρωμικών ανιόντων στο διάλυμα. Υπολογισμοί στο VMinteq για ολική συγκέντρωση Cr(VI) 1 μM.

Πρέπει πάντως να τονισθεί ότι τα χρωμικά ανιόντα βρίσκονται σε αυτή τη μορφή σε $\text{pH} > 6$. Στα όξινα pH που δημιουργούνται στην άνοδο μετά τις πρώτες 10 ώρες του πειράματος επικρατεί η πρωτονιωμένη μορφή, HCrO_4^- , όπως φαίνεται στο σχήμα 7.6. Η μορφή αυτή προβλέπεται ότι θα έχει χαμηλότερη ιοντική κινητικότητα, κυρίως λόγω του μικρότερου σθένους όπως φαίνεται από την εξίσωση 7.10. Αυτό μπορεί να είναι ένας από τους λόγους της επιβράδυνσης της συσσώρευσης, η οποία παρατηρείται με την πάροδο του

χρόνου και καθώς οξινίζεται το διάλυμα της ανόδου.

Ένας δεύτερος πιθανός λόγος της παρατηρούμενης επιβράδυνσης είναι η οξίνιση του εδάφους που βρίσκεται σε επαφή με την άνοδο από την αρχική τιμή pH 8,03 σε 7,6. Όπως έχει αναλυτικά συζητηθεί στο κεφάλαιο 6, ακόμη και μικρές μεταβολές του pH σ' αυτή την περιοχή τιμών προκαλούν μεγάλη μεταβολή στο ποσοστό προσρόφησης του Cr(VI) με τις περισσότερες όξινες τιμές να ευνοούν την προσρόφηση του ανιόντος στο στερεό.

Στην πλευρά της καθόδου οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονταν από $< 5 \mu\text{g/l}$ μέχρι $10 \mu\text{g/l}$. Η συνολική συσσώρευση, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 7.5β, ήταν της τάξης των $4 \mu\text{g}$.

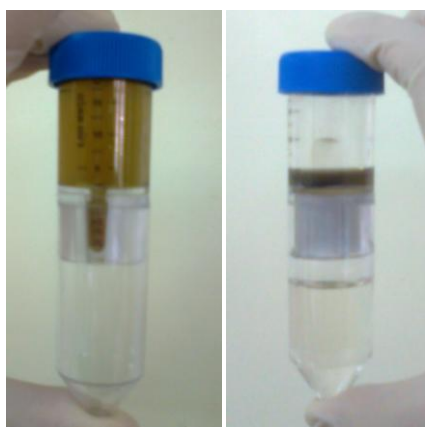
Επίδραση της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας στα συστατικά του εδάφους

Η επίδραση της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας στα κύρια συστατικά του εδάφους ήταν πολύ περιορισμένη, όπως φαίνεται από τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα διαλύματα της ανόδου και της καθόδου μετά το τέλος της επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 7.1. Στην άνοδο μετρήθηκαν ανιχνεύσιμες ποσότητες Fe, Ca και Mg, ενώ οι συγκεντρώσεις Mn και Al ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Η παρουσία των Fe, Ca και Mg οφείλεται στο όξινο pH του διαλύματος της ανόδου. Ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς τους από το έδαφος προς την άνοδο είναι η διάχυση, δεδομένου ότι τόσο η ηλεκτροωσμωτική ροή όσο και η ηλεκτρομεταφορά προκαλούν την αντίθετη κίνηση των κατιόντων προς την κάθοδο.

Πίνακας 7. 1. Σύσταση διαλυμάτων ανόδου και καθόδου στη δοκιμή αναφοράς

| | pH | EC | Cr _{ολ} | Fe | Mn | Al | Ca | Mg |
|---------|-------|-------|------------------|------|------|------|------|-----|
| | | mS/cm | μg/l | mg/l | | | | |
| Άνοδος | 1,73 | 8,7 | 62 | 0,69 | <0,1 | <1,3 | 12,2 | 0,8 |
| Κάθοδος | 12,25 | 7,6 | 10 | <0,2 | <0,1 | <1,3 | <0,1 | 0,7 |

Στην κάθοδο δεν ανιχνεύεται παρά μόνον λίγο Mg 0,7 mg/l. Η μικρή ποσότητα των κατιόντων που διαλυτοποιείται προς την όξινη πλευρά της ανόδου, δεν φθάνει μέχρι την κάθοδο, αλλά πιθανόν καταβυθίζεται μέσα στο έδαφος, το pH του οποίου κυμαίνεται όπως προαναφέρθηκε από 7,6 μέχρι 8,2.



Σχήμα 7.7. Το τελικό διάλυμα της ανόδου στη δοκιμή αναφοράς πριν και μετά την φυγοκεντρική υπερδιήθηση

Ένα πρόβλημα που παρουσιάστηκε κατά την εκτέλεση της δοκιμής αναφοράς είναι ότι μετά την πάροδο των πρώτων 70 ωρών άρχισε έντονος χρωματισμός του διαλύματος της ανόδου. Ο χρωματισμός του διαλύματος παρέμεινε μετά από τη συμβατική διήθηση σε φίλτρο κυτταρίνης με μέγεθος πόρων 0,45 μm. Όταν εφαρμόστηκε φυγοκεντρική υπερδιήθηση, όπου είναι δυνατός ο διαχωρισμός σωματιδίων σε μεγέθη μέχρι 10 nm, το διάλυμα έγινε διαυγές άχρωμο (σχήμα 7.7). Καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι τα νανοσωματίδια προέρχονται από το ηλεκτρόδιο γραφίτη. Για το λόγο αυτό οι επόμενες δοκιμές

πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρόδιο τιτανίου στην άνοδο.

7.2 Συγκριτική παρουσίαση των δοκιμών

Ηλεκτροοσμωτική ροή και αγωγιμότητα

Στις δοκιμές Δ2 και Δ3 έγινε προσπάθεια διατήρησης του pH της ανόδου σε αλκαλικές τιμές για να αποφευχθεί η οξίνιση, η οποία έχει γενικώς αρνητική επίπτωση στην μεταφοράς του Cr(VI) προς την άνοδο.

Στη δοκιμή Δ2 χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα ανακυκλοφορίας στην πλευρά της ανόδου διάλυμα Na₂CO₃ 0,1 M. Επιλέχθηκε αρχικά η χρήση του ανθρακικού άλατος Na₂CO₃ αντί της βάσης NaOH, για να αποφευχθεί η δημιουργία έντονα αλκαλικού pH που μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητη συνδιάλυση συστατικών του εδάφους.

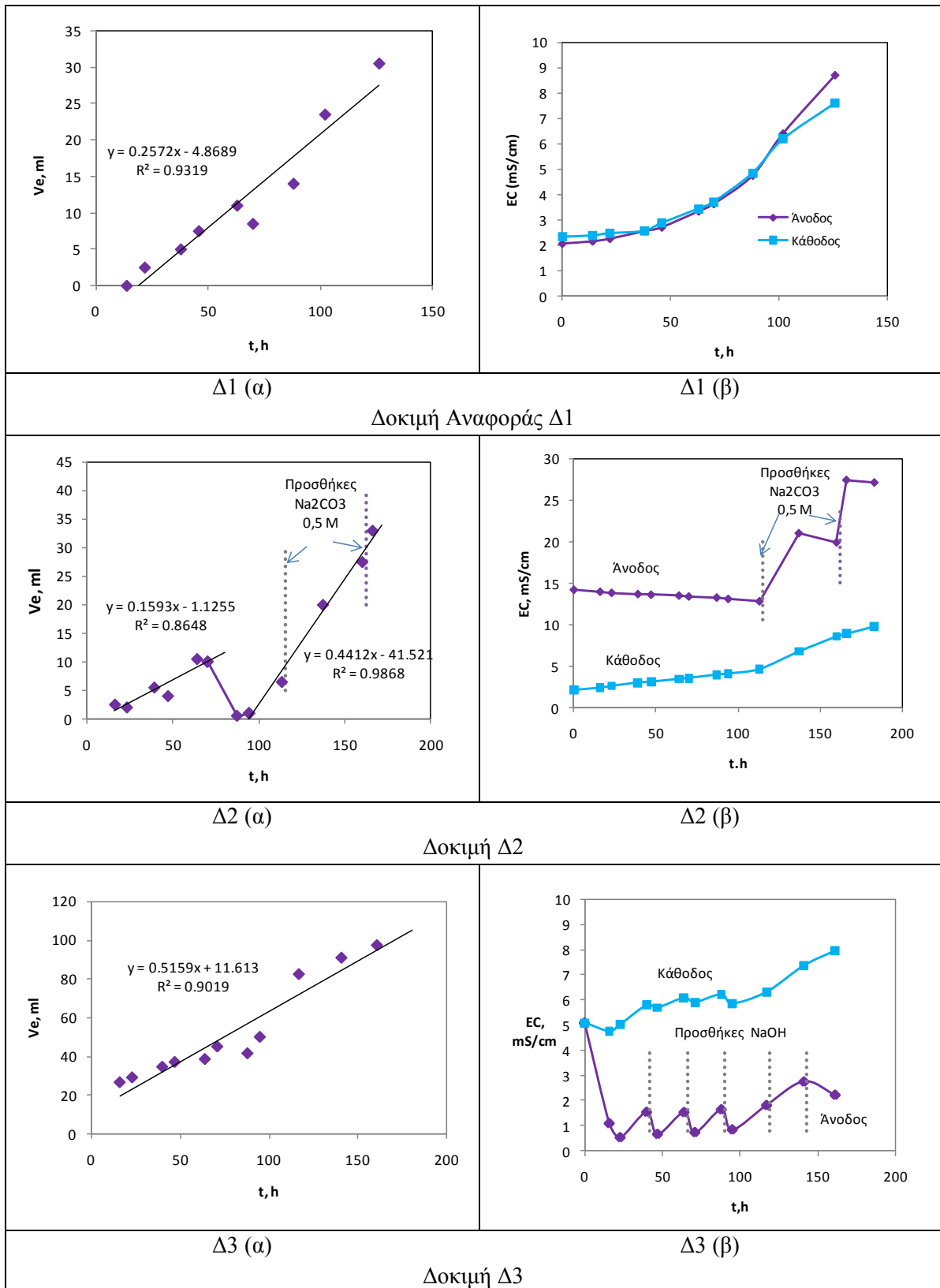
Εξάλλου στην μελέτη του Marks (1997), η χρήση διαλύματος ανθρακικού νατρίου είχε αξιολογηθεί ως ιδιαίτερα αποτελεσματική από ενεργειακή άποψη. Το αρχικό pH του διαλύματος Na_2CO_3 0,1 M είναι 11. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής παρατηρήθηκε συστηματική μείωση του pH, για το λόγο αυτό έγινε συμπληρωματική προσθήκη διαλύματος Na_2CO_3 0,5 M (30 ml) στις 113 και 160 ώρες, όταν παρατηρήθηκε μείωση του pH κάτω από την τιμή 10.

Στο σχήμα 7.5 Δ2(α) παρουσιάζεται η επίπτωση της χρήσης του Na_2CO_3 0,1 M στην ηλεκτροωσμωτική ροή. Στις πρώτες 70 ώρες της δοκιμής παρατηρήθηκε θετική ροή από την άνοδο προς την κάθοδο ίση με $Q_e=0,159$ ml/h ($k_e=0,352 \times 10^{-9}$ $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Στη συνέχεια έλαβε αναστροφή της ηλεκτροωσμωτικής ροής, με μείωση του συνολικού όγκου στην πλευρά της ανόδου. Το φαινόμενο αυτό διήρκησε μέχρι τις 94 ώρες δοκιμής. Η θετική ηλεκτροωσμωτική ροή αποκαταστάθηκε και πάλι μέχρι το τέλος της δοκιμής με μέση τιμή $Q_e=0,441$ ml/h ($k_e=0,975 \times 10^{-9}$ $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Φαινόμενο αντιστροφής της ηλεκτροωσμωτικής ροής έχει παρατηρηθεί σε διάφορες ερευνητικές εργασίες, ιδίως όταν χρησιμοποιούνται διαλύματα με υψηλές συγκεντρώσεις ανιόντων (Weng et al., 2007). Στο συγκεκριμένο πείραμα, η προσθήκη του Na_2CO_3 σε συγκέντρωση 0,1 M μπορεί να θεωρηθεί αρκετά υψηλή σε σύγκριση με τη συγκέντρωση 0,01 M Na_2SO_4 που είχε χρησιμοποιηθεί στη δοκιμή αναφοράς Δ1. Η υψηλότερη συγκέντρωση του διαλύματος της ανόδου σε αυτή τη δοκιμή αντανακλάται και στις μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7.8-Δ2(β). Η μετρούμενη αγωγιμότητα στο διάλυμα ανόδου είναι της τάξης 13-14 mS/cm και αυξάνεται σε 21 και 27,5 mS/cm μετά τις δύο προσθήκες του πυκνότερου διαλύματος Na_2CO_3 0,5 M.

Στη δοκιμή Δ3 χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH, μικρότερης όμως συγκέντρωσης, δηλαδή 0,02 M. Στην δοκιμή αυτή η ηλεκτροωσμωτική ροή ήταν συστηματικά θετική και μάλιστα διπλάσια περίπου σε σύγκριση με αυτή της δοκιμής αναφοράς: $Q_e=0,515$ ml/h ($k_e=1,14 \times 10^{-9}$ $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), όπως φαίνεται στο σχήμα 7.8-Δ3(α). Στη διάρκεια της δοκιμής Δ3 χρειάστηκε να γίνουν πολλαπλές προσθήκες δ. NaOH 0,02 M για να αντιμετωπισθεί η μείωση του όγκου του διαλύματος στην πλευρά της ανόδου. Στο διάγραμμα 7.8-Δ3(β) παρουσιάζονται τα σημεία της προσθήκης του διαλύματος NaOH, μαζί με τις μετρήσεις αγωγιμότητας στα διαλύματα ανόδου και καθόδου. Στο διάλυμα της ανόδου παρατηρείται απότομη μείωση της αγωγιμότητας από την αρχική τιμή 5,1 mS/cm σε 0,6 mS/cm. Αυτό οφείλεται στην εξουδετέρωση των υδροξυλίων της βάσης NaOH από τα παραγόμενα H^+ :



Οι προσθήκες NaOH δημιουργούν τις διαδοχικές αυξομειώσεις της αγωγιμότητας που παρατηρούνται στο διάγραμμα.



Σχήμα 7.8. (α) Ποσότητα του διαλύματος V_e που μεταφέρεται μέσω ηλεκτροωσμωτικής ροής από την άνοδο προς την κάθοδο στις τρεις δοκιμές ηλεκτροαποκατάστασης (β) Μεταβολές αγωγιμότητας στα διαλύματα ανόδου και καθόδου στις τρεις δοκιμές.

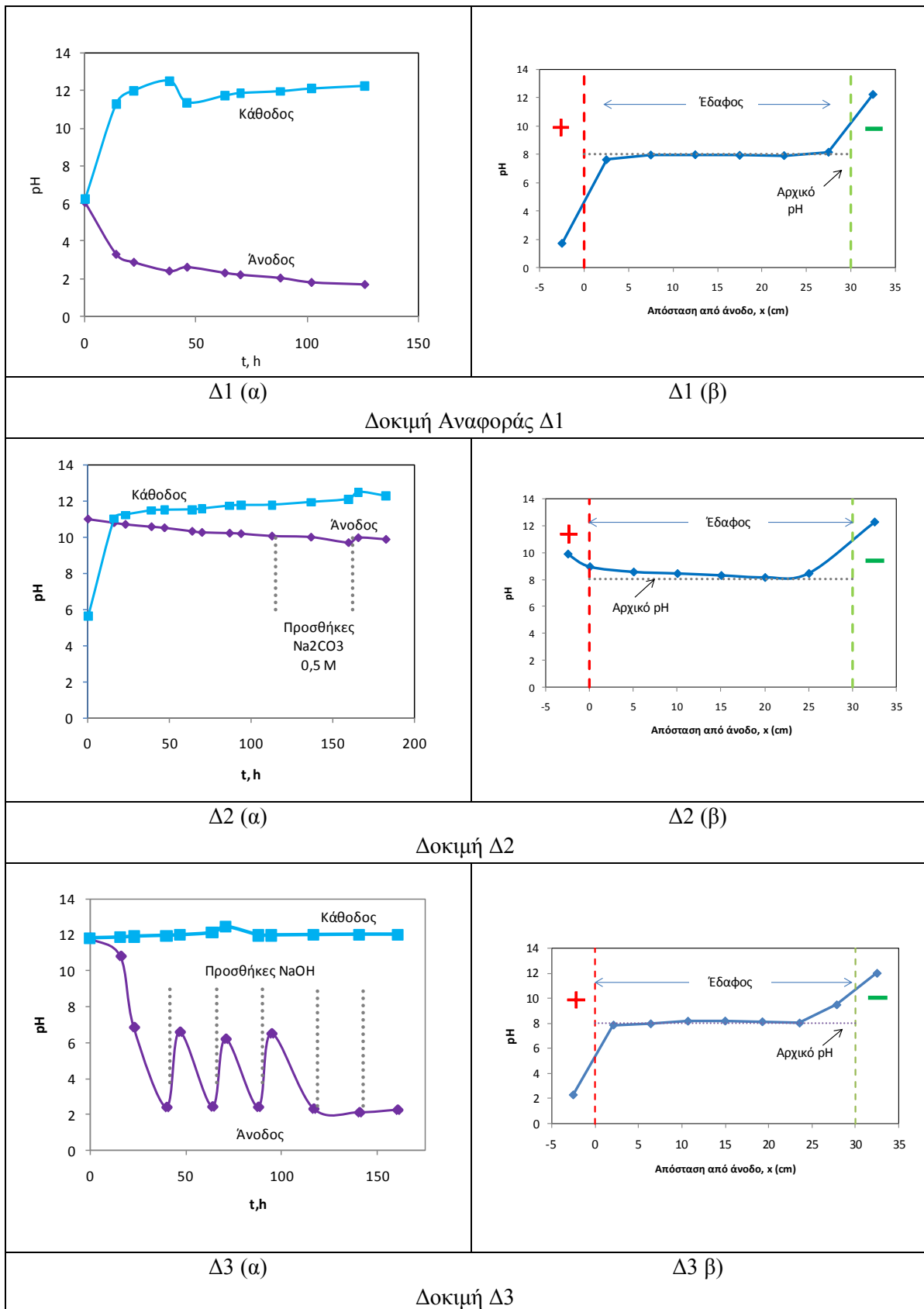
pH στα διαλύματα καθόδου και ανόδου και κατανομή pH στο έδαφος

Στα διαγράμματα του σχήματος 7.9 παρουσιάζονται οι μεταβολές του pH στα διαλύματα ανόδου και καθόδου, καθώς και η τελική κατανομή του pH στο έδαφος.

Στη δοκιμή Δ2 η χρήση του διαλύματος Na_2CO_3 0,1 M στην άνοδο, καθώς και οι δύο προσθήκες Na_2CO_3 0,5 M, συνέβαλαν στο να διατηρηθεί το pH πάνω από την τιμή 10 καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος (Σχήμα 7.8-Δ2(α)). Αυτό είχε σαν συνέπεια την ανύψωση του pH του εδάφους από την αρχική τιμή 8,0 μέχρι την τιμή 9,0 στο τμήμα που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα της ανόδου.

Στη δοκιμή Δ3 χρησιμοποιήθηκε στην άνοδο το αραιότερο διάλυμα NaOH 0,02 M. Όπως είναι φανερό στο διάγραμμα 7.8-Δ3(α) η αλκαλικότητα του διαλύματος δεν επαρκούσε για να αντισταθμίσει την παραγόμενη οξύτητα. Το pH από την αρχική τιμή 11,8 έπεσε στην τιμή 2,4 στις πρώτες 40 ώρες της δοκιμής. Οι 5 διαδοχικές προσθήκες 30 ml διαλύματος NaOH 0,02 M, αύξαναν παροδικά την τιμή pH, η οποία σε λιγότερο από 24 ώρες μειωνόταν και πάλι σε τιμές μεταξύ 2,4 και 2,0.

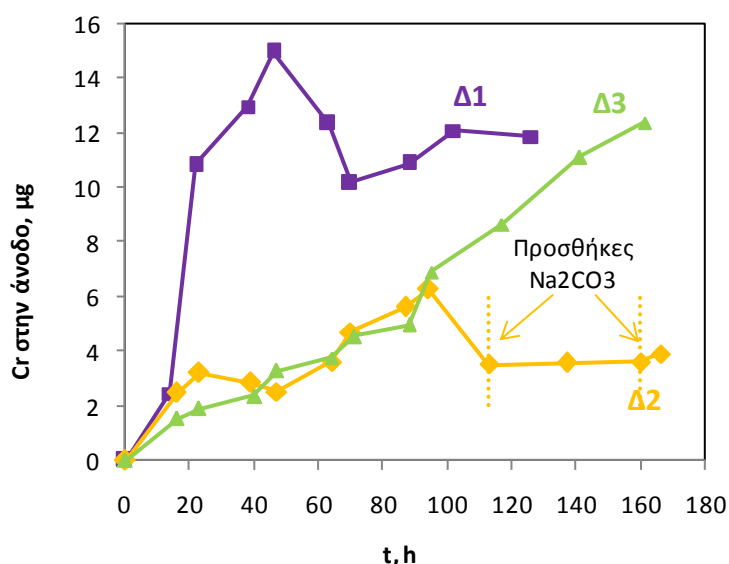
Η δοκιμή Δ3 πραγματοποιήθηκε με το ίδιο αλκαλικό διάλυμα NaOH 0,02 M και στην κάθοδο. Στη διάρκεια του πειράματος η τιμή του pH αυξήθηκε από 11,8 μέχρι 12,0. Στο έδαφος μετρήθηκαν σχεδόν σταθερές τιμές pH από 7,9 μέχρι 8,0 στα 6 από τα 7 τμήματα του εδάφους, ενώ στο έβδομο τμήμα που βρίσκεται σε επαφή με την κάθοδο μετρήθηκε $\text{pH}=9,5$.



Σχήμα 7.9. (α) Μεταβολή του pH στα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου στις τρεις δοκιμές ηλεκτροαποκατάστασης (β) Κατανομή του pH στο έδαφος μετά την επεξεργασία στις τρεις δοκιμές.

Συσσώρευση χρωμίου στην άνοδο

Στο σχήμα 7.10 παρουσιάζεται η συσσώρευση του χρωμίου στην άνοδο για τις τρεις δοκιμές. Στη δοκιμή αναφοράς Δ1 ο αρχικός ρυθμός συσσώρευσης του χρωμίου είναι πολύ ταχύτερος απ' ό τι στις δύο δοκιμές Δ2 και Δ3. Συγκεκριμένα στις πρώτες 46 ώρες έχουν συσσωρευτεί 15 μg χρωμίου, δηλαδή ο ρυθμός συσσώρευσης στη Δ1 αντιστοιχεί σε 0,33 μg/h, ενώ στις δοκιμές Δ2 και Δ3 ο αρχικός ρυθμός συσσώρευσης αντιστοιχεί σε 0,07 μg/h. Η συσσώρευση του χρωμίου στην άνοδο σταματάει πλήρως μετά τις 46 ώρες στη δοκιμή Δ1 και μετά τις 94 ώρες στη δοκιμή Δ2. Στη δοκιμή Δ1 η διακοπή της συσσώρευσης οφείλεται μάλλον, όπως προαναφέρθηκε, στην έντονη οξίνιση του διαλύματος. Στην περίπτωση της δοκιμής Δ2 φαίνεται να συσχετίζεται τόσο με το φαινόμενο της αντιστροφής της ηλεκτροοσμωτικής ροής, όσο και με τις προσθήκες πυκνού διαλύματος Na_2CO_3 .

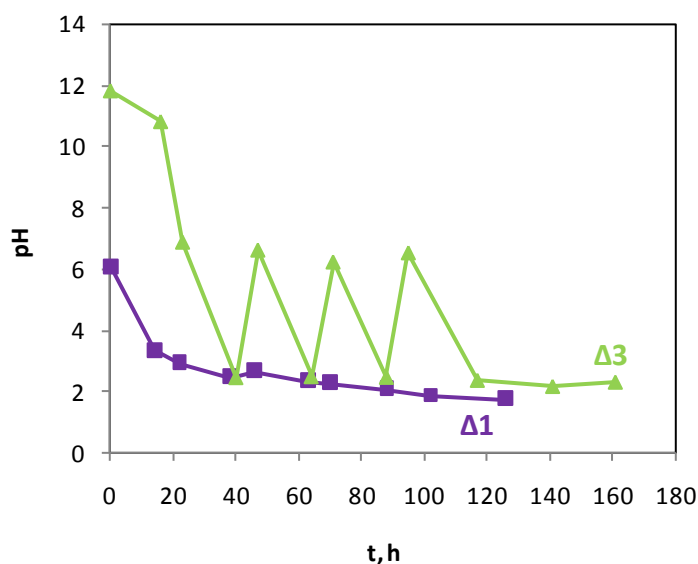


Σχήμα 7.10. Συσσώρευση του χρωμίου στην άνοδο στις τρεις δοκιμές

Σταθερότερη συμπεριφορά παρατηρείται στη δοκιμή Δ3 όπου διατηρείται σταθερός ρυθμός συσσώρευσης του χρωμίου 0,07 μg/h καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Στις 170 ώρες επιτεύχθηκε απομάκρυνση 12,3 μg χρωμίου που αντιστοιχούν στο 26% της ποσότητας των 47,4 μg που προστέθηκαν στο έδαφος. Δεν είναι βέβαια εφικτό να γίνει πρόβλεψη για τον χρόνο που θα απαιτούνταν για την πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, δεδομένου ότι τα φαινόμενα δεν εξελίσσονται συνήθως με γραμμικό τρόπο, ιδίως στα τελευταία στάδια της δράσης.

Η ομαλότερη εξέλιξη της ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης στη δοκιμή Δ3 σε σύγκριση με τη δοκιμή Δ1 οφείλεται μάλλον στο γεγονός ότι γίνονται συνεχείς διορθώσεις του pH της ανόδου έτσι ώστε να αποτρέπεται η οξίνιση του εδάφους που δεν ευνοεί την εκρόφιση και αποδέσμευση του εξασθενούς χρωμίου. Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.11 με τις προσθήκες διαλύματος NaOH ανά 24 ώρες, δεν επιτυγχάνεται αποτελεσματική διατήρηση του pH προς τις αλκαλικές τιμές. Είναι πιθανόν να είχε

επιτευχθεί υψηλότερος σταθερός ρυθμός απομάκρυνσης του χρωμίου με τη χρήση αυτόματου συστήματος ρύθμισης του pH σε τιμή περίπου 8, η οποία αντιστοιχεί στο φυσικό pH του εδάφους ενώ παράλληλα δεν ευνοείται η προσρόφηση των χρωμικών.



Σχήμα 7.11. Σύγκριση της εξέλιξης του pH στην άνοδο στις δοκιμές Δ1 και Δ3.

Κεφάλαιο 8:

Συμπεράσματα

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιολόγηση των ηλεκτροκινητικών μεθόδων για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη. Η μέθοδος αυτή εξετάστηκε σε έδαφος από την περιοχή του Ασωπού, όπου η επιβάρυνση των υπόγειων νερών σε εξασθενές χρώμιο αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Η εργασία περιελάμβανε τρεις βασικές ενότητες: (α) δειγματοληψία και χαρακτηρισμό του εδάφους, (β) μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος και (γ) μελέτη της ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης του χρωμίου. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από κάθε ενότητα συνοψίζονται στη συνέχεια.

(α) Δειγματοληψία και χαρακτηρισμός του εδάφους

Η δειγματοληψία του εδάφους πραγματοποιήθηκε σε θέση που βρισκόταν δίπλα στις όχθες του ποταμού Ασωπού και δίπλα σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Πρόκειται για

έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης, με pH περίπου 8 και δυναμικό εξουδετέρωσης που αντιστοιχεί σε 205,7 CaCO₃/kg ή 2,06 mol CaCO₃/kg. Οι συγκεντρώσεις σε διάφορα ιχνοστοιχεία που θεωρούνται ρύποι είναι χαμηλές και ικανοποιούν γενικά τα όρια ποιότητας των εδαφών, με εξαίρεση κυρίως το Cr και το Ni, των οποίων οι περιεκτικότητες είναι 1280 και 370 mg/kg αντίστοιχα, ενώ τα όρια για αγροτική χρήση γης είναι 64 και 50 mg/kg. Οι υψηλές αυτές τιμές είναι γεωγενούς προέλευσης και οφείλονται στην παρουσία βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων στην περιοχή. Διαπιστώθηκε ότι στο συγκεκριμένο δείγμα το χρώμιο βρίσκεται εξ ολοκλήρου στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, δεδομένου ότι το Cr(VI) ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, Cr(VI) < 0,4 mg/kg, σε όλες τις επαναληπτικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

(β) Μελέτη προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος

Η μελέτη της προσρόφησης Cr(VI) πραγματοποιήθηκε με στόχο να αξιολογηθεί ο κίνδυνος επιρρύπανσης των επιφανειακών εδαφών της περιοχής του Ασωπού από τη χρήση ρυπασμένων υπόγειων νερών για λόγους άρδευσης. Για τη μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές και στη συνέχεια έγινε χρήση του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης, με τη βοήθεια του λογισμικού Visual Minteq, για την περιγραφή και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Στις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις Cr(VI) που να προσομοιάζουν την ποιότητα των υπόγειων νερών της περιοχής. Μελετήθηκαν η επίδραση του pH σε τιμές μεταξύ 5,5 και 9,0 και η επίδραση της ολικής συγκέντρωσης του Cr(VI) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 100 και 600 μg/l. Η υψηλότερη προσρόφηση παρατηρήθηκε στα όξινα pH 5,5 και 6,0, χωρίς εντούτοις να ξεπεράσει το 50% της συνολικής ποσότητας των 100 μg/l χρωμίου (VI). Η απότομη μείωση του ποσοστού προσρόφησης παρατηρήθηκε στα pH μεταξύ 6,5 και 7,5 ενώ στις υψηλότερες τιμές pH το σύνολο του Cr(VI) παρέμεινε στο διάλυμα. Σε σχέση με την επίδραση της ολικής ποσότητας του Cr(VI), διαπιστώθηκε ότι η προσροφημένη ποσότητα αυξάνεται σχεδόν γραμμικά σε σχέση με την ποσότητα που παραμένει στο διάλυμα. Δηλαδή, στην κλίμακα των συγκεντρώσεων Cr(VI) που εξετάστηκαν, 100-600 μg/l, δεν παρατηρήθηκε εξάντληση της προσροφητικής ικανότητας του εδάφους.

Για την περιγραφή της προσρόφησης με τη βοήθεια του λογισμικού VMinteq, έγιναν δύο σειρές δοκιμών προσομοίωσης. Στην πρώτη σειρά αγνοήθηκε η ασβεστολιθική σύσταση του εδάφους. Περιγράφηκε αποτελεσματικά η επίδραση του pH θεωρώντας ότι το έδαφος διαθέτει 0,4 μmol θέσεων προσρόφησης ανά γραμμάριο. Με αυτή όμως τη διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης δεν ήταν δυνατή η περιγραφή της προσρόφησης σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χρωμίου.

Η δεύτερη σειρά δοκιμών προσομοίωσης πραγματοποιήθηκαν λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία ασβεστολίθου. Στην περίπτωση αυτή ήταν δυνατή η περιγραφή της προσρόφησης, ταυτόχρονα σε διαφορετικά pH και σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις Cr(VI), θεωρώντας ότι το έδαφος έχει 7,5 μmol/g θέσεις προσρόφησης. Τα

αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι ένα σημαντικό ποσοστό των θέσεων προσρόφησης καταλαμβάνονται από τα ανθρακικά ανιόντα, τα οποία λειτουργούν ανταγωνιστικά ως προς τα χρωμικά.

(γ) Μελέτη της ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου

Οι δοκιμές ηλεκτροαποκατάστασης πραγματοποιήθηκαν στο έδαφος από την περιοχή του Ασωπού, στο οποίο εφαρμόστηκε τεχνητή ρύπανση, αναμιγνύοντας με διάλυμα Cr(VI) ~300 µg/l, σε αναλογία 23 ml διαλύματος ανά 100 g ξηρού βάρους εδάφους. Ο στόχος ήταν να προσομοιωθεί η περίπτωση της ρύπανσης λόγω άρδευσης με ρυπασμένο υπόγειο νερό. Με την ηλεκτροκινητική επεξεργασία επιδιώκεται η απομάκρυνση των χρωμικών που είτε βρίσκονται διαλυμένα στο νερό των πόρων είτε συγκρατούνται με προσρόφηση στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις συνολικά δοκιμές, εφαρμόζοντας σταθερή τάση 30 Volt σε κυλινδρικό δοκίμιο εδάφους, μήκους 30cm και διαμέτρου 4cm. Εφαρμόστηκε ανακυκλοφορία διαλύματος στα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα διαλύματα:

- Δοκιμή Δ1: διάλυμα ανόδου και καθόδου 0,01 M Na₂SO₄
- Δοκιμή Δ2: διάλυμα ανόδου 0,1 M Na₂CO₃ και καθόδου 0,01 M Na₂SO₄
- Δοκιμή Δ3: διάλυμα ανόδου και καθόδου 0,02 M NaOH

Σε όλες τις δοκιμές παρατηρήθηκε θετική ηλεκτροωσμωτική ροή από την άνοδο προς την κάθοδο, η οποία κυμάνθηκε από 0,16 έως 0,52 ml/h. Η ροή αυτή αντιστοιχεί σε ηλεκτροωσμωτική διαπερατότητα k_e από $0,35 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ έως $1,14 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Στην περίπτωση των ανιόντων, όπως τα χρωμικά, η θετική ηλεκτροωσμωτική ροή λειτουργεί ανταγωνιστικά και δυσκολεύει την ηλεκτρομεταφορά τους (electromigration), δηλαδή την κίνηση τους προς άνοδο κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Εντούτοις σε όλες τις δοκιμές παρατηρήθηκε μετακίνηση των χρωμικών προς την άνοδο, ένδειξη ότι η ιοντική κινητικότητα που σχετίζεται με την ηλεκτρική έλξη ήταν ισχυρότερη από την μεταγωγή που προκαλεί η ηλεκτροωσμωτική ροή.

Στην δοκιμή Δ1 παρατηρήθηκε έντονη οξίνιση του διαλύματος της ανόδου από αρχικό pH 6 μέχρι 1,7, λόγω παραγωγής πρωτονίων από την ηλεκτρόλυση του νερού. Η μείωση του pH στο έδαφος δεν ήταν σημαντική λόγω του υψηλού δυναμικού εξουδετέρωσης του συγκεκριμένου εδάφους. Εντούτοις η οξίνιση του διαλύματος της ανόδου φαίνεται ότι συνέβαλε στην διακοπή της μεταφοράς των χρωμικών προς την άνοδο μετά τις πρώτες 50 ώρες.

Στη δοκιμή Δ2 διατηρήθηκε το pH της ανόδου πάνω από την τιμή 10 λόγω της χρήσης του διαλύματος Na₂CO₃ 0,1M, αλλά και της διαδοχικής προσθήκης διαλύματος Na₂CO₃ 0,5M σε δύο δόσεις. Η χρήση των σχετικά πυκνών διαλυμάτων ανθρακικού νατρίου είχε αρνητικές συνέπειες στην εξέλιξη της δοκιμής με διακοπή της ηλεκτρομεταφοράς του χρωμίου μετά τις 94 ώρες λειτουργίας.

Στη δοκιμή Δ3, όπου χρησιμοποιήθηκε βάση NaOH 0,02 M, το pH από την αρχική τιμή 11,8 έπεσε στην τιμή 2,4 στις πρώτες 40 ώρες της δοκιμής. Οι 5 διαδοχικές προσθήκες 30 ml διαλύματος NaOH, αύξαναν παροδικά την τιμή pH, η οποία σε λιγότερο από 24 ώρες μειωνόταν και πάλι σε τιμές μεταξύ 2,4 και 2,0. Στη συγκεκριμένη δοκιμή παρατηρήθηκε βραδύς αλλά σταθερός ρυθμός απομάκρυνσης του χρωμίου από το έδαφος προς την άνοδο, περίπου 0,07 μg/h. Στις 170 ώρες της δοκιμής επιτεύχθηκε απομάκρυνση 12,3 μg χρωμίου που αντιστοιχούν στο 26% της ποσότητας των 47,4 μg που προστέθηκαν στο έδαφος.

Πιθανές κατευθύνσεις για συνέχιση της έρευνας στο συγκεκριμένο πεδίο είναι οι ακόλουθες:

(α) Εκτέλεση δοκιμών με χρήση συστήματος αυτόματης ρύθμισης του pH στην άνοδο σε τιμή περίπου 8, η οποία αντιστοιχεί στο φυσικό pH του εδάφους, ενώ παράλληλα αποφεύγεται η προσρόφιση των χρωμικών που μπορεί να προκληθεί σε χαμηλότερα pH στην επαφή του εδάφους με την άνοδο. Με τη διάταξη αυτή θα αποφευχθούν οι μεγάλες αυξομειώσεις του pH που παρατηρήθηκαν στη δοκιμή Δ3.

(β) Πραγματοποίηση δοκιμών μεγαλύτερης διάρκειας, έτσι ώστε να παρατηρηθεί η πλήρης εξέλιξη του φαινομένου.

(γ) Μελέτη τόσο της προσρόφισης όσο και της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμικών.

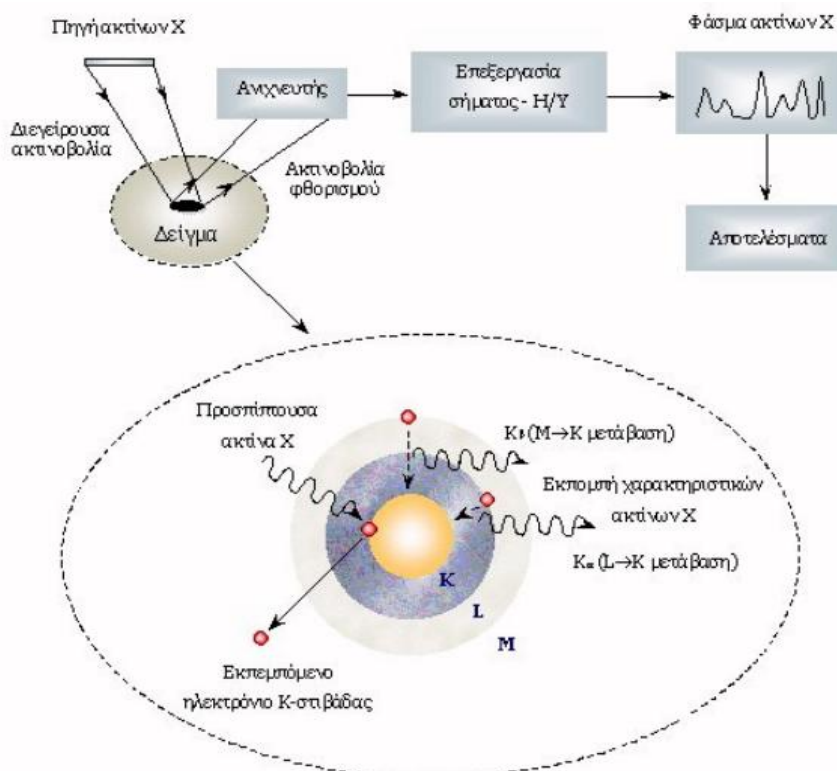
Μέθοδοι

Φασματοσκοπία XRF

Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και Επαγωγικός Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι είναι μη καταστροφική, πολύ-στοιχειακή, ταχεία και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλό λειτουργικό κόστος, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων και η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο. (Τζαμτζής Ν., Πιλάλης, 2005)

Βασική Αρχή

Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Στο φάσμα ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). Μια δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε ένα υλικό. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας (πχ K ή L) απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία η οποία έχει κατάλληλη ενέργεια και εγκαταλείπει το άτομο αφήνοντας πίσω του μία κενή θέση (ιονισμός).



Σχήμα # 1 : Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF.

Για κάθε στοιχείο του δείγματος εμφανίζονται στο φάσμα κορυφές με διαφορετικές εντάσεις που μπορεί να οφείλονται σε μεταβάσεις από L,M στιβάδες. Τα στοιχεία ταυτοποιούνται από τις χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονίων που μπορούν να εκπέμψουν. Η ποσοτικοποίηση σχετίζεται με την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

AAS (Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης)

Με τον όρο απορρόφηση εννοούμε την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης που έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά ενέργειας απ' τη δέσμη της ακτινοβολίας στην ύλη.

Με τον όρο εκπομπή εννοούμε τη διαδικασία κατά την οποία μέρος της εσωτερικής ενέργειας της ύλης μετατρέπεται σε ακτινοβολία.

Σε ποσοτικές μελέτες απορρόφησης, μια δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται σε δείγμα και συγκρίνεται η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας απ' ενός, όταν το δείγμα περιέχει χημικά είδη που απορροφούν και αφετέρου, όταν δεν περιέχει. Η επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος απορρόφησης γίνεται αφού ληφθέν το φάσμα της προς προσδιορισμό ένωσης και όπου αυτό παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση

και ταυτόχρονα η μοριακή απορροφητικότητα είναι σχεδόν σταθερή. (Τζαμτζής Ν., Πιλάλης, 2005)

Ο ποσοτικός νόμος που ισχύει στις περιπτώσεις αυτές είναι «Ο Νόμος του Lambert - Beer»:

$$-\frac{\log I}{T} = A = \varepsilon * b * c$$

Όπου

- $-\frac{\log I}{T} = A$: απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα
- T: διαπερατότητα επί τοις εκατό
- b: μήκος κυψελίδας
- ε: μοριακή απορροφητικότητα
- c: η συγκέντρωση

Ο «Νόμος του Lambert - Beer» ισχύει υπό προϋποθέσεις και ανταποκρίνεται ικανοποιητικά για αραιά διαλύματα (πρακτικά για συγκεντρώσεις μικρότερες από 10⁻² M), ενώ παρουσιάζει αποκλίσεις σε πολλές περιπτώσεις.

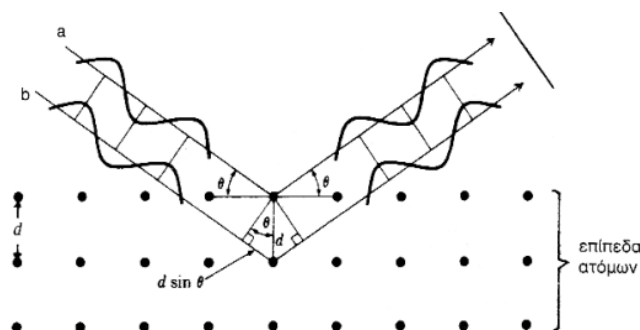
Η προετοιμασία των δειγμάτων εξαρτάται από τη φύση τους αλλά και από τη μέθοδο ατμοποίησης όπου το δείγμα πρέπει πρώτα να διαλυθεί στον κατάλληλο διαλύτη. Η ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς. Με την AAS μπορούμε να προσδιορίσουμε 70 περίπου στοιχεία με όριο ανίχνευσης 0,01 ppm. σε περίπτωση μικρότερης συγκέντρωσης ενδείκνυται η συμπύκνωση του δείγματος η ακόμη η εκχύλιση κ η παραλαβή των στοιχείων προς μέτρηση με οργανικό διαλύτη. Η μέθοδος της προσθήκης επιτρέπει την ανάλυση δειγμάτων τα οποία παρουσιάζουν παρεμβολές μητρών επηρεάζοντας την κλίση στην καμπύλη αναφοράς. Προστίθεται λοιπόν γνωστή ποσότητα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθεί τόσο στα πρότυπα διαλύματα όσο κ στο άγνωστο δείγμα. Πρέπει να τονίσουμε πως πρέπει να ισχύουν οι ακόλουθες προϋποθέσεις.

- Θα πρέπει να ισχύει η γραμμική περιοχή για τη συνολική συγκέντρωση του στοιχείου και μετά την προσθήκη.
- Δε θα πρέπει να υπάρχει αντίδραση.

Μονοχρωματική Ακτινοβολία XRD

Η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X και χρησιμοποιείται προκειμένου να βρεθεί η δομή χημικών ενώσεων. Η λειτουργία της στηρίζεται στο περιθλασίμετρο. Τα πειραματικά αποτελέσματα καταγράφονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή σε ακτινοδιαγράμματα. είναι η ποιοτική και η

ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών χημικών ενώσεων σε ανόργανα υλικά. Είναι φυσική μέθοδος ανάλυσης και βασίζεται στην περιθλάση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg ο οποίος είναι :



$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \eta \mu \theta$$

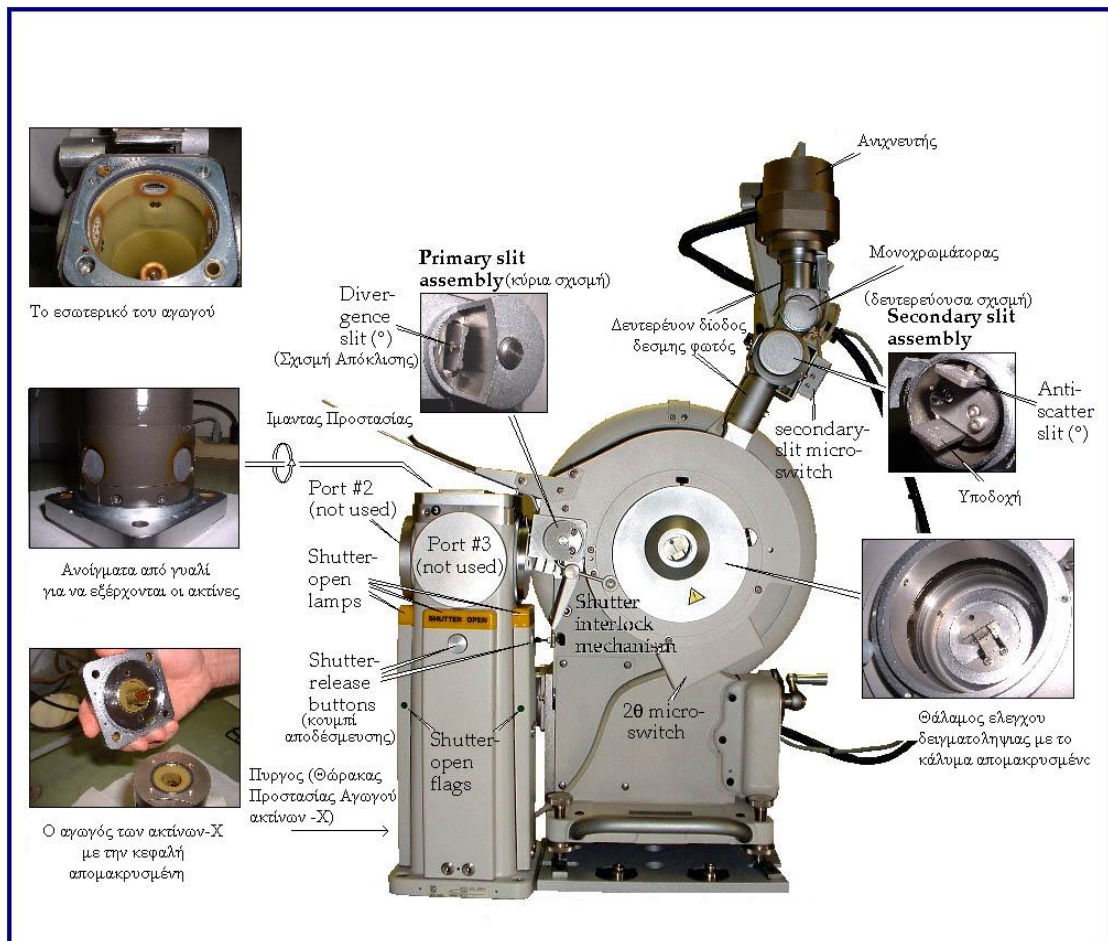
Σχήμα # 2 Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και προσπίπτουσες ακτινοβολίες.

Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται η αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση).

Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ .

Αναλυτικότερα , πρέπει να σημειώσουμε πως μέσω αυτής της μεθόδου λαμβάνεται δομική ανάλυση και όχι χημική. Η δομική ανάλυση καθορίζεται με την κμετάλλευση κάποιον γεωμετρικών θέσεων των ατόμων στο χώρο (περιοδικότητα). Ένα άμορφο υλικό έχει κάποια τυχαία γεωμετρία αλλά δεν έχει περιοδικότητα. Έτσι μπορούμε να ξεχωρίσουμε τα κρυσταλλικά από τα άμορφα, διότι στα πρώτα βλέπουμε κρυσταλλικές φάσεις ενώ στα δεύτερα δε βλέπουμε τίποτα στο διάγραμμα. Όταν λοιπόν προσδιορίσουμε τη δομική ανάλυση του υλικού μπορούμε να προσδιορίσουμε και τη χημεία του.

- Σαν πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου κάθοδος είναι από Χαλκό.
- Ανιχνευτής είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας



Σχήμα # 3 Αναλυτική λειτουργία οργάνου

Προκειμένου να γίνει σωστή η εφαρμογή της μεθόδου πρέπει να τονισθούν διάφοροι παράγοντες όπως:

1. Επιλογή λυχνίας
2. Σωστή επιλογή μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έτσι ώστε να δοθεί προσοχή στην περιοχή των εσωτερικών διαστημάτων δ της συγκεκριμένης εφαρμογής
3. Το φίλτρο ώστε να υπάρχει αυστηρά καθορισμένη ποιότητα και ποσότητα μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Τα απλά φίλτρα απορροφούν την ανεπιθύμητη ακτινοβολία της πηγής.

Οι παράγοντες που πρέπει να λάβουμε υπ'οψιν όσον αφορά το δείγμα :

- ✚ Η κοκκομετρία του υλικού
- ✚ Το πάχος του δείγματος
- ✚ Ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων
- ✚ Η ομαλότητα της επιφάνειας

Η διαχωριστικότητα της μέτρησης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και την ομοιομορφία των κόκκων. Το δείγμα πρέπει να έχει πάχος $t \geq (3,2/\mu) \cdot (\rho/\rho') \cdot \eta\mu\theta$, όπου μ είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης

ρ είναι η πραγματική πυκνότητα του δείγματος

ρ' είναι η φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος

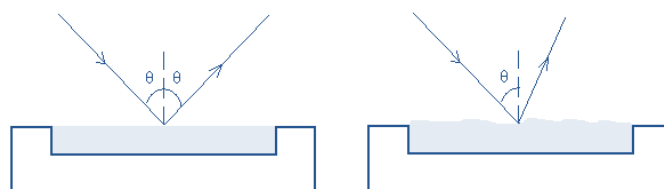
1. Η ευθυγράμμιση του οργάνου

Τα τμήματα από τα οποία αποτελείται το περιθλασίμετρο θα πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή ένταση και διαχωριστότητα.

2. Συνθήκες λειτουργίας οργάνου:

- ⓐ η ακτινοβολία της πηγής
- ⓐ το φίλτρο
- ⓐ η τάση και η ένταση της λυχνίας
- ⓐ οι σχισμές παροχής και υποδοχής
- ⓐ η σταθερά χρόνου του γωνιομέτρου
- ⓐ η ταχύτητα του γωνιομέτρου
- ⓐ η ταχύτητα του καταγραφικού χαρτιού
- ⓐ η τάση του μετρητή
- ⓐ το παράθυρο και το κατώτερο επίπεδο παλμών

Τέλος μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί θέση που τοποθετείται το δείγμα έτσι ώστε να μην υπάρξει σφάλμα. Η σκόνη του δείγματος πρέπει να βρίσκεται σε απόλυτη ευθεία με τον υποδοχέα.



Σχήμα # 4 Προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Φασματοσκοπεία Υπέρουθρης Ακτινοβολίας (UV – VIS)

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου-ορατού φωτός στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Σε ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS το μετρούμενο μέγεθος είναι η διαπερατότητα T η οποία ορίζεται από την σχέση: $T=I/I_0$

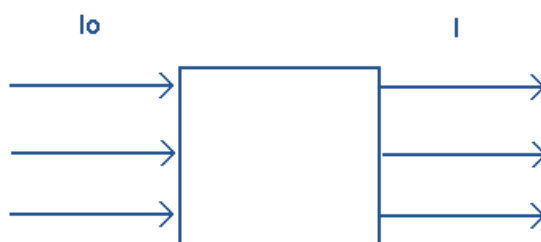
όπου I_0 η αρχική ένταση τις ακτινοβολίας και I η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα. Η συσχέτιση μεταξύ απορροφητικότητας A και διαπερατότητας T δίνεται από την σχέση $A = -\log T$.

Η συγκέντρωση ενός στοιχείου σε διάλυμα του μπορεί να προσδιοριστεί με την μέτρηση της απορροφητικότητας του σε συγκεκριμένο μήκος κύματος και με την εφαρμογή του νομού Lambert-Beer. Στο εργαστήριο μετράται με την χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή η απορρόφηση προτύπων διαλυμάτων και ακολούθως συσχετίζεται με μαθηματική επεξεργασία η συγκέντρωση με την απορρόφηση και σχεδιάζεται η καμπύλη αναφοράς. Και από την καμπύλη αναφοράς με την μέτρηση της απορρόφησης του αγνώστου διαλύματος προκύπτει η αντίστοιχη συγκέντρωση.



Σχήμα # 5. Κλίμακα Υπεριώδους και Ορατού Φότος

Όταν ακτινοβολισουμε ένα σώμα με ακτινοβολία : $\Delta E = h \cdot \nu$



Σχήμα # 6. Ένταση ακτινοβολίας

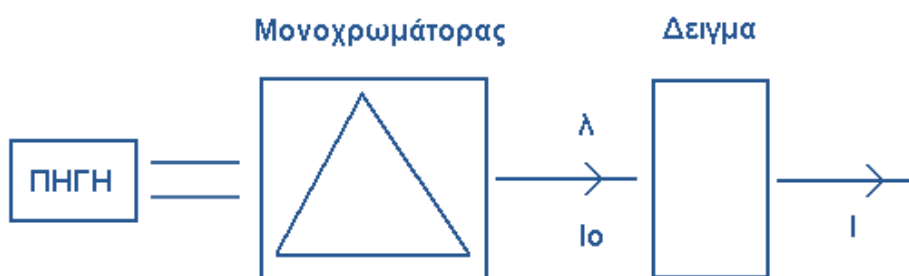
Απορρόφηση καλείτε $A = -\log T = -\log I_0/I$ (όπου I_0 η αρχική ένταση τις ακτινοβολίας και I η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα.) Παρατηρείτε ότι όταν οι ακτίνες εξέρχονται υπάρχει έλλειψη φωτονίων.

Τύπος Lambert-Beer $A=\epsilon*b*c$

c: συγκέντρωση

ϵ : Σταθερά που εξαρτάται από τις συνθήκες, την φύση της ουσίας και την διαδρομή του φωτός στο δείγμα

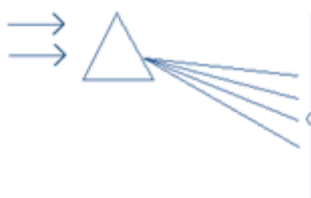
b: μήκος κυψελίδας



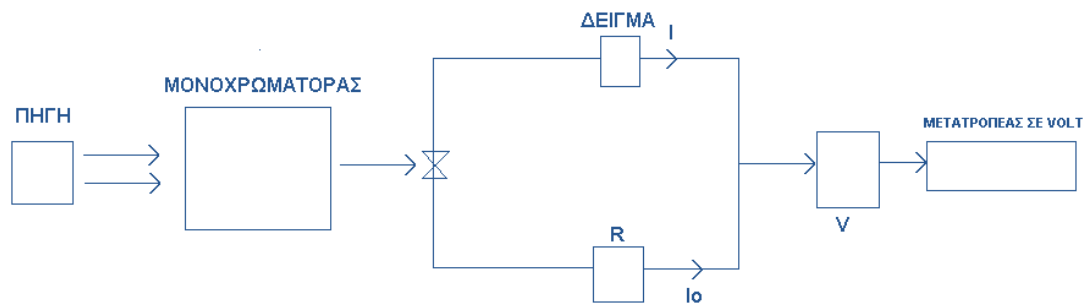
Σχήμα #7 Προσομοίωση μονοχρωμάτορα

Ο μονοχρωματορας αφήνει μόνο ένα μήκος κύματος. Έχουν αντικατασταθεί από τα φράγματα τα οποία βασίζονται στο φαινόμενο περίθλασης.

Το πρίσμα που βρίσκεται μέσα στο μονοχρωμάτορα περιστρέφεται με αποτέλεσμα η δέσμη λευκού φωτός να αναλύεται και κάθε φορά να περνάει μόνο ένα μήκος κύματος.



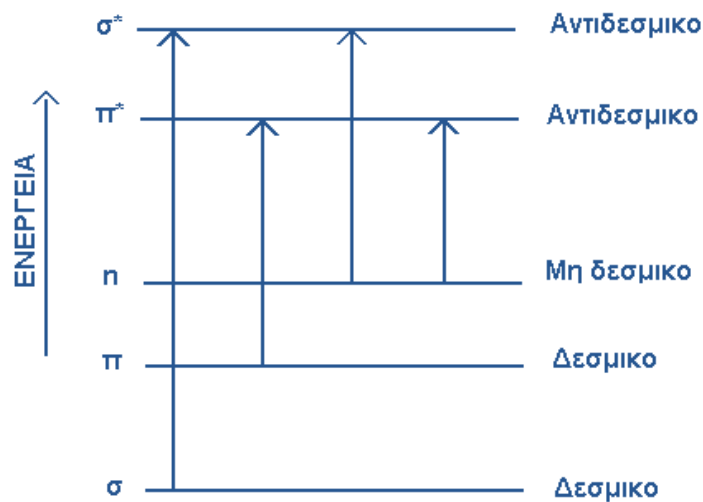
Σχήμα # 8. Μονοχρωματική Ακτινοβολία



Σχήμα # 9 Περιγραφή λειτουργίας

Από την πηγή παράγεται μια δέσμη φωτός η οποία εισέρχεται μέσα στο μονοχρωμάτορα, αναλύεται, εξέρχεται ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος το οποίο διαχωρίζεται σε I_0 και I και μέσω ενός λαμπτήρα, που είναι ο μετατροπέας σε Volt, λαμβάνεται το σήμα.

Τα ηλεκτρόνια κινούνται σε συγκεκριμένα τροχιακά έτσι ώστε να έχουν τη λιγότερη δυνατή ενέργεια. Με την επίδραση της ακτινοβολίας τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδούν σε τροχιακά μεγαλύτερης ενέργειας. Οι επιτρεπτές αυτές μεταπηδήσεις παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα # 10. Κίνηση ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένα τροχιακά

Αναλυτικά αποτελέσματα κατανομής μεγέθους στη συσκευή Laser



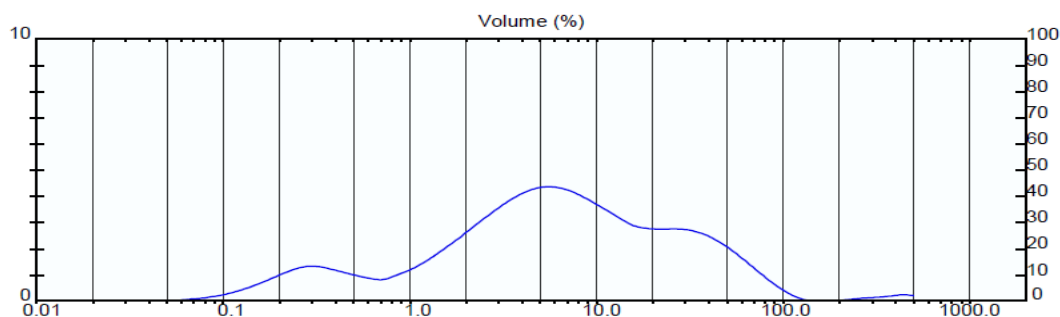
Result: Analysis Report

| Sample Details | | |
|-------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| Sample ID: asopos-lefkh | Run Number: 6 | Measured: Tue 14 Feb 2012 2:42ii |
| Sample File: ILIANA | Record Number: 215 | Analysed: Tue 14 Feb 2012 2:42ii |
| Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\ | | Result Source: Analysed |
| Sample Notes: | | |

| System Details | | |
|------------------------------|---|-----------------------------------|
| Sampler: Internal | | Measured Beam Obscuration: 19.4 % |
| Presentation: 5OHD | [Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300] | |
| Analysis Model: Polydisperse | | Residual: 0.619 % |
| Modifications: None | | |

| Result Statistics | | | |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Distribution Type: Volume | Concentration = 0.0114 %Vol | Density = 2.500 g / cub. cm | Specific S.A. = 1.6694 sq. m / g |
| Mean Diameters: | D (v, 0.1) = 0.48 um | D (v, 0.5) = 6.07 um | D (v, 0.9) = 40.83 um |
| D [4, 3] = 17.31 um | D [3, 2] = 1.44 um | Span = 6.646E+00 | Uniformity = 2.448E+00 |

| Size Low (um) | In % | Size High (um) | Under% | Size Low (um) | In % | Size High (um) | Under% |
|---------------|------|----------------|--------|---------------|------|----------------|--------|
| 0.05 | 0.02 | 0.06 | 0.02 | 5.69 | 4.34 | 6.63 | 52.49 |
| 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 6.63 | 4.21 | 7.72 | 56.70 |
| 0.07 | 0.10 | 0.08 | 0.18 | 7.72 | 4.00 | 9.00 | 60.70 |
| 0.08 | 0.15 | 0.09 | 0.33 | 9.00 | 3.74 | 10.48 | 64.44 |
| 0.09 | 0.24 | 0.11 | 0.57 | 10.48 | 3.46 | 12.21 | 67.91 |
| 0.11 | 0.35 | 0.13 | 0.92 | 12.21 | 3.19 | 14.22 | 71.09 |
| 0.13 | 0.50 | 0.15 | 1.42 | 14.22 | 2.92 | 16.57 | 74.01 |
| 0.15 | 0.67 | 0.17 | 2.09 | 16.57 | 2.79 | 19.31 | 76.80 |
| 0.17 | 0.87 | 0.20 | 2.96 | 19.31 | 2.75 | 22.49 | 79.55 |
| 0.20 | 1.07 | 0.23 | 4.03 | 22.49 | 2.75 | 26.20 | 82.29 |
| 0.23 | 1.24 | 0.27 | 5.28 | 26.20 | 2.74 | 30.53 | 85.03 |
| 0.27 | 1.33 | 0.31 | 6.60 | 30.53 | 2.68 | 35.56 | 87.71 |
| 0.31 | 1.30 | 0.36 | 7.90 | 35.56 | 2.52 | 41.43 | 90.23 |
| 0.36 | 1.19 | 0.42 | 9.09 | 41.43 | 2.29 | 48.27 | 92.52 |
| 0.42 | 1.07 | 0.49 | 10.16 | 48.27 | 1.98 | 56.23 | 94.51 |
| 0.49 | 0.95 | 0.58 | 11.11 | 56.23 | 1.62 | 65.51 | 96.13 |
| 0.58 | 0.85 | 0.67 | 11.97 | 65.51 | 1.23 | 76.32 | 97.36 |
| 0.67 | 0.83 | 0.78 | 12.79 | 76.32 | 0.85 | 88.91 | 98.21 |
| 0.78 | 0.98 | 0.91 | 13.77 | 88.91 | 0.50 | 103.58 | 98.71 |
| 0.91 | 1.16 | 1.06 | 14.93 | 103.58 | 0.23 | 120.67 | 98.94 |
| 1.06 | 1.40 | 1.24 | 16.32 | 120.67 | 0.05 | 140.58 | 98.99 |
| 1.24 | 1.70 | 1.44 | 18.02 | 140.58 | 0.00 | 163.77 | 98.99 |
| 1.44 | 2.02 | 1.68 | 20.05 | 163.77 | 0.00 | 190.80 | 98.99 |
| 1.68 | 2.37 | 1.95 | 22.41 | 190.80 | 0.03 | 222.28 | 99.02 |
| 1.95 | 2.74 | 2.28 | 25.15 | 222.28 | 0.08 | 258.95 | 99.10 |
| 2.28 | 3.10 | 2.65 | 28.25 | 258.95 | 0.12 | 301.68 | 99.22 |
| 2.65 | 3.45 | 3.09 | 31.70 | 301.68 | 0.15 | 351.46 | 99.37 |
| 3.09 | 3.78 | 3.60 | 35.48 | 351.46 | 0.20 | 409.45 | 99.56 |
| 3.60 | 4.06 | 4.19 | 39.54 | 409.45 | 0.24 | 477.01 | 99.80 |
| 4.19 | 4.26 | 4.88 | 43.80 | 477.01 | 0.20 | 555.71 | 100.00 |
| 4.88 | 4.36 | 5.69 | 48.15 | | | | |



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Ξενόγλωσσες

- “Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka”. Abida Begum, HariKrishna S, Irfanulla Khan, Department of chemistry, P.E.S School of Engineering, Hosur Road, Near Electronic city, Bangalore-100, India. Shirdi Sai Engg. College, Anekal, Bangalore, India. Mohamed Ishaq College, Bangalore, India. 2009.
- Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., 1993. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology* 27(2), 638–2647.
- Acar, Y.B., Gale, R.J. , Putnam, G.A., Hamed, J., Wong, R.L., 1990. Electrochemical processing of soils: Theory of pH gradient development by diffusion, migration, and linear convection. *J. Environ Sci Health . Part A: Environmental Science and Engineering*, 25(6):687-714.
- Ashby MF, Jones DRH (1998): "An introduction to microstructures, processing, and design", Oxford, Pergamon Press.
- Attewell P.W. (1993) “Ground Pollution”, E.F.N. Spon, London
- Bala R, Thukral AK. 2011. Phytoremediation of Cr(VI) by *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleiden employing reducing and chelating agents. *International Journal of phytoremediation* 13(5):465-91.
- Bierley C.L., 1990. “Bioremediation of metal - contaminated surface and groundwater” *J. Geomicrobiol.*
- Bruce, R. James (1995) “Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of five methods”, *Environmental Science & Technology*, Vol.29, No.9, 2377-2381, American Chemical Society
- Cang, L., D. M. Zhou, A. N. Alshawabkeh, and H. F. Chen. 2007. Effects of sodium hypochlorite and high pH buffer solution in electrokinetic soil treatment on soil chromium removal and the functional diversity of soil microbial community." *Journal of Hazardous Materials* 142(1-2):111-117.
- Cappai, G., De Gioannis, G., Muntoni, A., Spiga, D., Zijlstra, J., 2012. Combined use of a transformed red mud reactive barrier and electrokinetics for remediation of Cr/As contaminated soil. *Chemosphere* 86: 400-408.
- Chapman D., 1996. *Water Quality Assessments: A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring.* University Press, Cambridge, Great Britain.

- Choo TP, Lee CK, Low KS, Hishamuddin O. 2006. Accumulation of chromium(VI) from aqueous solution using water lilies (*Nymphaea spontanea*). *Chemosphere*. 62: 961–967.
- Christian O. Marks, 'Removal of Hexavalent Chromium from a Contaminated Soil by Electroremediation', By B.Sc.E., University of New Brunswick.
- Chrysochoou, M, Ferreira, DR, Johnston, CP., 2010. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil. *Journal of Hazardous materials*, 179(1-3):650-7.
- CLARINET, 2002. Remediation of Contaminated Land. Technology Implementation in Europe. A report from Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies (CLARINET). pp
- Coutinho Brum, M., Leixas Capitaneo, J. and Farias Oliveira, J. (2010) Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite, *Minerals Engineering* 23(3), 270-272.
- CSQG (2007). "Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. Summary Tables", Update 7.0, September 2007
- Development and Optimization of a Sampling and Analytical Method to Measure Hexavalent Chromium in Ambient Air, USEPA.
- Donahue S. Dr. Auburn, Soil Quality Institute "Heavy Metal Soil Contamination", Urban Technical Note No. 3 September, 2000.
- Dzombak, D.A. and F.M.M. Morel, (1990). "Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide", John Wiley and Sons, New York.
- Ellis AS, Johnson TM, Bullen TD (2002). Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. *Science*, 295: 2060–2062.
- Environmental Protection Agency (EPA). "Methods for chemical analysis of water and wastes", 1982 (A)
- Environmental Protection Agency (EPA). 1985. Health Assessment Document for Chromium, Final Report. Washington, D.C
- EPA, Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons, U.S. , 1999.
- EPA, Remedial Technology Fact Sheet, EPA/600/F-98/021, May 1999
- Fadali O.A., Magdy Y.H., Daifullah A.A.M., Ebrahiem E.E., Nassar M.M., 2004 "Removal of chromium from tannery effluents by adsorption" *J. Environ. Sci. Health*.
- Franco, D., Da Silva, L., Jardim, W., 2009. Reduction of hexavalent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-batch conditions. *Water Air Soil Pollut.*, 197:49-60.

- Gustafsson, JP, (2003). "Visual MINTEQ, A geochemical Assessment Model for Environmental Systems." Available at [www.lwr.kth.se /English/OurSoftware/vminteq](http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq).
- Hamed, J., Acar, Y., and Gale, R., 1991. Pb(II) Removal from Kaolinite by Electrokinetics. *J. Geotech. Engrg.*, 117(2), 241–271.
- Hansen, H. K., Ottosen, L. M., Kliem, B. K., and Villumsen, A., 1997. Electrodialytic remediation of soils polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 67–73.
- IARC, 2012. Chromium(VI) compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 100C. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, Vol 100C, pp. 148-167.
- IARC. 1990. Chromium and chromium compounds. In Chromium, Nickel and Welding. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 49. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. pp. 49-256.
- Ignatiadis, I., Morin, D. Ragot, C., Oudin, J.C., and Dueso, N., 2005. Development and in situ implementation of a chemical process for immobilisation of the chromate contained in an industrial ground. Proc. 9th Int. Conference on Contaminated Soil (ConSoil 2005), Bordeaux , pp. 2555-2564.
- International Journal of ChemTech Research, April-June 2009 Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka.
- Jeyasingh J., Ligy Philip, Bioremediation of chromium contaminated soil: optimization of operating parameters under laboratory conditions, India 2004
- Kotas J. Â, Z. Stasicka "Chromium occurrence in the environment and methods
- Krystek P & Ritsema R, 2007. Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment. *Int J Mass Spectrom*, 265:23–29.
- Lageman, R., 1993. Electreoreclamation. Applications in the Netherlands. *Environ. Sci. Techn.* 27(13): 2648-2650.
- Lageman, R., Pool, W. and Seffinga, G., 1989. Contaminated Soil, Electreoreclamation: Theory and Practice. *Chemistry and Industry* 8 585-590.
- LeHecho, I., Tellier, S., and Astruc, M., 1998. Industrial site soils contaminated with arsenic or chromium: Evaluation of the electrokinetic method. *Environ. Technol.*, 19, 1095–1102.
- Li, H, CaO, H., Li, Y. and Zhang, Y. 2007. Mass transport model of Cr(VI) through contaminated soil under the effect of external electric field. Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2007, ISETS07, 919-925.

- Lindgren, E. R., Mattson, E. D., and Kozak, M. W., 1994. Electrokinetic remediation of unsaturated soils. ACS Symp. Ser., 554, 33–50.
- Lumsdon, D. and Evans, L. (1994). Surface Complexation Model Parameters for Goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(1):119-125
- Marks, C.O., 1997. Removal of hexavalent chromium from a contaminated soil by electroremediation. Thesis for the Degree of Master of Science. Massachusetts Institute of Technology. pp75.
- Mesuere, K and Fish, K. (1992). Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of Surface Complexation Models. *Environmental Science and Technology* 26(12): 2358-2364.
- Michel C., Brugna M., Aubert C., Bernadac A. and Bruschi M. (2001) “Enzymatic reduction of chromate: comparative studies using sulfate-reducing bacteria.” *Appl Microbiol. Biotechnol.*, 55: 95–100.
- Mitchell, J. K. ~1993. *Fundamentals of Soil Behavior*, 2nd Ed., Wiley, New York
- Mohamedelhassan, E., Shang, J.Q. (2003). Elektokinetics-dgenerated pore fluid and ionic transport in an offshore calcareous soil. *Can. Geotech. J.*, 40: 1185-1199.
- Mohan D., Rittman J.C.U., 2006. “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water” *Journal of Hazardous Materials*.
- Moraetis D., Nikolaidis N.P., Karatzas G.P., Dokou Z., Kalogerakis N. Winkel L., Palaiogianni-Bellou A. (2012) Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece, *J Appl. Geochem.* 27(6) 1170–1178.
- Morales E., 2004. A review of the electrokinetic process for soil remediation. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα <http://www.pgatech.com.ph/documents/>
- Nelson, D.W. and Sommers, L.E. (1996). Total carbon, organic carbon and organic matter. p. 961-1010. *In* D.L. Sparks, A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnson, and M.E. Sumner (ed.) *Methods of soil analysis. Part 3 – Chemical methods*. Soil Sci. Soc. Am. Book Ser. 5. (1996) SSSA, Madison, WI.
- Nriagu, 1988, “Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron” Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, California, USA
- of its speciation”, Department of Inorganic Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena, KrakoÁw, Poland, 1999
- Papassiopi, N., Gaitanarou, Z., Xenidis, A., 2012. Stabilization of chromium in the form of mixed Fe(III)-Cr(III) hydroxides. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21, - 2399-2405.

- Papassiopi, N., Kontoyianni, A., Vaxevanidou, K., and Xenidis, A., 2008. Evaluation of Fe(III) reducing microorganisms for the biostabilisation of chromium in contaminated soils, Proceedings of International Conference GeoCongress 2008, New Orleans, Louisiana, USA, March 9-12, 2008, pp 535-542
- Papassiopi, N., Kontoyianni, A., Vaxevanidou, K., Xenidis, A. 2009. Assessment of chromium biostabilization in contaminated soils using standard leaching and sequential extraction techniques”, Science of The Total Environment, Vol. 407 (2), 925-936, 2009.
- Probstein, R.F., Hicks, R.E., 1993. Removal of contaminants from soils by electric fields. Science 260, 498–503.
- Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M., 1999. The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. Applied Geochemistry 14, 989–1000.
- RAAG 2000. Evaluation of Risk Based Corrective Action Model, Remediation Alternative Assessment Group, Memorial University of Newfoundland, St John’s, NF, Canada.
- Rai, D., Eary, E. L., Zachara, M.J., 1989. Environmental Chemistry of Chromium. The Science of the Total Environment, 86, 15-23.
- Raymond A. Wuana^{1,*} and Felix E. Okieimen. “Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation”
- Reddy, K. and Chinthamreddy, S., 2004. Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals in Glacial Till Soils Using Different Electrolyte Solutions. J. Environ. Eng., 130(4), 442–455
- Reddy, K. R., Parupudi, U. S., Devulapalli, S. N., and Xu, C. Y., 1997. Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics.” J. Haz. Mat., 55, 135–158.
- Riser-Roberts, E., 1998. Remediation of Petroleum Contaminated Soil: Biological, Physical, and Chemical Processes. CRC Press LLC, Boca Raton, FL
- Rowbotham AL, Levy LS, Shuker LK, 2000. Chromium in the environment: an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects. J Toxicol Environ Health B Crit Rev, 3: 145–178.
- Saha, B. and Orvig, C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. Coordination Chemistry Reviews 254(23-24), 2959-2972.
- Salminen, R. (Ed.), 2005. Geochemical Atlas of Europe. Forum of European Geological Surveys (FOREGS), ISBN 951-690-913-2.

- Sawada, A., Mori, K., Tanaka, S., Fukushima, M., Tatsumi, K., 2004. Removal of Cr(VI) from contaminated soil by electrokinetic remediation, *Waste Manage.* 24 (5): 483–490.
- Shackelford, C, Daniel, D. 1991. Diffusion in saturated soils. I. Background. *ASCE J. Geotech. Eng.* 117(3): 467-485.
- Shenbagavalli S. and S. Mahimairaja, Electro kinetic remediation of contaminated habitats, Department of Environmental Science, Tamil Nadu Agricultural University Coimbatore-641003, TamilNadu, India, December, 2010.
- Sivapullaiah, P. V. and B. S. N. Prakashb. 2007. Electroosmotic flow behaviour of metal contaminated expansive soil. *Journal of Hazardous Materials* 143(3):682-689.
- Stasinakis AS, Thomaidis NS, Mamais D, Lekkas TD., 2004. Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere*, 57(9): 1069-1077.
- Summersgill, M., 2006. Remediation Technology Costs in the UK & Europe; Drivers and Changes from 2001 to 2005. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: [http://www.eugris.info/newsdownloads/cardiff_paper_190_jan06_edit\[1\]\[1\].pdf](http://www.eugris.info/newsdownloads/cardiff_paper_190_jan06_edit[1][1].pdf)
- Tang S., Yin K., Lo, I. 2011. Column study of Cr(VI) removal by cationic hydrogel for in-situ remediation of contaminated groundwater and soil. *J Contam. Hydrol.* 125(1-4):39-46.
- Taylor, O.C. (1997), “In-situ Reduction of Hexavalent Chromium by Electroremediation with Ferrous Iron”, Master of Science Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Mechanical Engineering Department.
- U.S. Department of health and human services public health service - agency for toxic substances and disease registry.
- Van Geen, A., Robertson, A., Leckie, J. (1994). Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters. *Geochimica Cosmochimica Acta* 58(9):2073-2086.
- Vasilatos, C., Megremi, I., Economou-Eliopoulos, M., Mitsis, I. 2008. Hexavalent chromium and toxic elements in natural waters in the Thiva - Tanagra - Malakasa Basin, Greece. *Hellenic Journal of Geosciences*, 43, 57-66, 2008.
- Vic, E.A., P. Bardos, J. Borgan, F. Gondi, T. Henrysson, B.K. Jensen, C. Jorge, C. Mariotti, P. Nathanail and N. Papassiopi, 2001. “Towards a Framework for Selecting Remediation Technologies for Contaminated Sites”, *Land Contamination & Reclamation*, 9 (1), 119-127, 2001.
- Weng, C. H., Y. T. Lin, T. Y. Lin, and C. M. Kao. 2007. Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 149(2):292-302.

Zhang, P., Jin, C. Zhao, Z. and Tian, G. 2010. 2D crossed electric field for electrokinetic remediation of chromium contaminated soil. J. Haz. Mat., 177(1-3):1126-1133.

Ελληνόγλωσσες

Γιαννουλόπουλος, Π., Γκιντώνη, Ε., 2008. Αναγνωριστική Υδρογεωλογική – Υδροχημική Έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας. ΙΓΜΕ, Αθήνα, Φεβρουάριος 2008.

Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Νυμοδόρα Παπασιώπη επικ. καθηγήτρια, Ιωάννης Πασπαλιάρης καθηγητής , Αθήνα Μάιος 2008 ,Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών.

Νυμοδόρα Παπασιώπη επικ. καθηγήτρια, Εργαστηριακές Ασκήσεις του Μαθήματος «Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών», Αθήνα 2008.

Τζαμτζής Ν. , Πιλάλης, Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π. , Αθήνα 2005 , Αναλυτική Χημεία, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης.

Τσέζος Μάριος καθηγητής ΕΜΠ, Αρτίν Χατζηκιοσεγιαν Χημικός μηχανικός ΕΜΠ, M.Sc, Ph.D, “Τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων”, Αθήνα 2009

Ιστοσελίδες :

<http://www.geo.auth.gr/106/index.htm> («Χρωμίτης», Ορυκτολογία, Τμήμα

Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης)

<http://el.wikipedia.org/wiki/Χρώμιο> («Χρώμιο», Βικιπαιδεία)

www.xromio.gr («Μέταλλο Χρώμιο», Ιστοσελίδα Κοινότητας Χρωμίου, Ν.

Κοζάνης)

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm (Θωμαΐδης, Ν. - Βαλαβανίδης, Θ. -

Ευσταθίου, Κ. «Η χημική ένωση του μήνα: Εξασθενές Χρώμιο», Τμήμα Χημείας,

Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 11/2007)

<http://www.prosodol.gr> Τεχνολογίες Αποκατάστασης και Προστασίας Εδάφους/ Μέθοδοι Αποκατάστασης Εδαφών, Αθήνα 2011

<http://www.state.nj.us/dep/dsr/chromium/index.htm#petitions> Department of Environmental Protection, Office of Science. Chromium Work Group.

www.eea.europa.eu EU-EPA, 2006.

Summersgill, M., 2006. Remediation Technology Costs in the UK & Europe; Drivers and Changes from 2001 to 2005. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: [http://www.eugris.info/newsdownloads/cardiff_paper_190_jan06_edit\[1\]\[1\].pdf](http://www.eugris.info/newsdownloads/cardiff_paper_190_jan06_edit[1][1].pdf)