ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»

<u>ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ</u>

«Απομάκρυνση των μετάλλων χρώμιο (Cr^{+6}) και νικέλιο (Ni^{+2}) από υγρό διάλυμα με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης»

ΒΛΑΧΟΥ ΜΑΡΙΑ

Εξεταστική Επιτροπή

Γιδαράκος Ευάγγελος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Μαντζαβίνος Διονύσιος

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

ΧΑΝΙΑ, ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε το πανεπιστημιακό έτος 2010-2011 στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κύριο Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος, για την καθοδήγησή του κατά την διάρκεια των πειραμάτων και για τις γνώσεις που μου μετέδωσε κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής τους.

Επίσης ευχαριστώ θερμά τη Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κυρία Δέσποινα Πεντάρη, για την πολύτιμη βοήθεια και άψογη συνεργασία στις μετρήσεις των βαρέων μετάλλων με ατομική απορρόφηση φλόγας στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας. Επώνυμες ευχαριστίες οφείλονται και στον υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Ιωάννη Χαχλαδάκη, για την εποικοδομητική συνεργασία, τη βοήθεια και το χρόνο που μου αφιέρωσε στη σχεδίαση και διενέργεια της πειραματικής διαδικασίας και στη συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Μαντζαβίνο Διονύσιο και Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο, μέλη της εξεταστικής επιτροπής, για το χρόνο και την υπομονή τους κατά την αξιολόγηση της παρούσας διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, χρώμιο και νικέλιο, από υδατικά διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων με εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροκροκίδωσης. Η μέθοδος βασίζεται στην ηλεκτροδιάλυση της θυσιαζόμενης ανόδου και στη δημιουργία κατιόντων μετάλλου, τα οποία αντιδρούν με τα φορτισμένα ιόντα των βαρέων μετάλλων προς παραγωγή αντίστοιχων οξειδίων σε κατάλληλο pH καθώς και έκλυση αερίου υδρογόνου. Επίσης, πραγματοποιείται μελέτη της επίδρασης που εμφανίζουν η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε βαρέα μέταλλα, η ένταση του εφαρμοζόμενου ρεύματος, το υλικό του ζεύγους των ηλεκτροδίων, η μεταξύ τους απόσταση και το αρχικό pH του διαλύματος, στην ολική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, το ρυθμό απομάκρυνσής τους, την απώλεια της μάζας του ηλεκτροδίου της ανόδου και την κατανάλωση ρεύματος.

Το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων αυξάνεται με μείωση της αρχικής συγκέντρωσης, αύξηση της έντασης του ρεύματος και διατήρηση του αρχικού pH περίπου 5, ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσης των μετάλλων, με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, μείωση της έντασης και, ομοίως, διατήρηση του αρχικού pH περίπου 5. Η μέγιστη απομάκρυνση χρωμίου που επιτυγχάνεται είναι 70.1%, με χρήση ζεύγους ηλεκτροδίων σιδήρου, αρχική συγκέντρωση 100 mg/L και ένταση 0.8 A, ενώ του νικελίου είναι 89.5% χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου, αρχική συγκέντρωση 100 mg/L και ένταση ρεύματος 1.0 A. Το κόστος για τις δύο περιπτώσεις είναι 2.00 €/m^3 και 4.53 €/m^3, αντίστοιχα. Όταν πρόκειται για διάλυμα που περιέχει και τα δύο μέταλλα με συγκεντρώσεις από 100 mg/L, βέλτιστη λειτουργία της μεθόδου επιτυγχάνεται με ηλεκτρόδια σιδήρου, ένταση 0.8 A και κόστος 2.91 €/m^3, με τελική ποσοστιαία απομάκρυνση 76.1% για το χρώμιο και 82.5% για το νικέλιο.

ABSTRACT

The subject of the present thesis is the removal of the heavy metals, chromium and nickel, from aquatic solutions of high concentrations under electrocoagulation process. This method is based in the electro dialysis of the sacrificial anode and the production of metal cations, which react with the ions of the heavy metals giving metal oxides in appropriate pH, while gas hydrogen is released. A further study in the effect of the solution's initial concentration in heavy metals, the applied current, the material and arrangement of the pair of electrodes and the initial pH of the solution, that have on the total removal of the heavy metals, their removal rate, the mass loss of the anode electrode and the power consumption, is made.

The total removal percentage of the pollutants increases, when the initial concentration decreases, the current increases and when the initial pH remains unchanged, around 5, while the removal rate increases with the opposite changes of initial concentration and current but the same value of the pH, 5. The most effective removal that could be achieved for chromium was 70.1%, by using iron electrodes at 0.8 A and initial concentration 100 mg/L, and for nickel 89.5%, by using aluminum electrodes at 1.0 A and initial concentration 100 mg/L, aswell. Functional cost for both cases was 2.00 €/m^3 and 4.53 €/m^3, respectively. As for the solution that contains both heavy metals at concentrations 100 mg Cr/L and 100 mg Ni/L, the best cleaning result was achieved by iron electrodes and current 0.8 A, while the total cost was 2.91 €/m^3 and total removal 76.1% for chromium and 82.5% for nickel.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στα υγρά και στερεά απόβλητα αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης του περιβάλλοντος, εξαιτίας των ποικίλων εφαρμογών τους. Το χρώμιο και το νικέλιο είναι από τα πιο κινητικά βαρέα μέταλλα στο υδατικό περιβάλλον και η απομάκρυνσή τους από αυτό είναι ζωτικής σημασίας για τον άνθρωπο, γιατί είναι τοξικά, καταστρέφουν το DNA και προκαλούν γενετικές μεταλλάξεις και διάφορες μορφές καρκίνου.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη μιας οικονομικής μεθόδου επεξεργασίας διαλυμάτων χρωμίου και νικελίου με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου. Συγκεκριμένα εξετάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε χρώμιο και νικέλιο, της έντασης του εφαρμοζόμενου ρεύματος, του υλικού του ζεύγους των ηλεκτροδίων, της μεταξύ τους απόστασης και του αρχικού pH του διαλύματος, στην ολική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, το ρυθμό απομάκρυνσής τους την απώλεια της μάζας του ηλεκτροδίου της ανόδου κατά την ηλεκτροκροκίδωση και την κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος.

Για το σκοπό αυτό προετοιμάζονται τα κατάλληλα διαλύματα χρωμίου και νικελίου, λαμβάνονται τα απαραίτητα δείγματα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους και μετρώνται η συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα, το pH, η ηλεκτρική τάση και η μάζα του ηλεκτροδίου της ανόδου. Από αυτά υπολογίζονται το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, ο ρυθμός απομάκρυνσής τους, η απώλεια της μάζας του ηλεκτροδίου της ανόδου κα η ηλεκτρική κατανάλωση. Τέλος, οι βέλτιστες τιμές απομάκρυνσης που επιτυγχάνονται συγκρίνονται με αντίστοιχα αποτελέσματα άλλων μελετών και αξιολογούνται ως προς το λειτουργικό κόστος τους.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

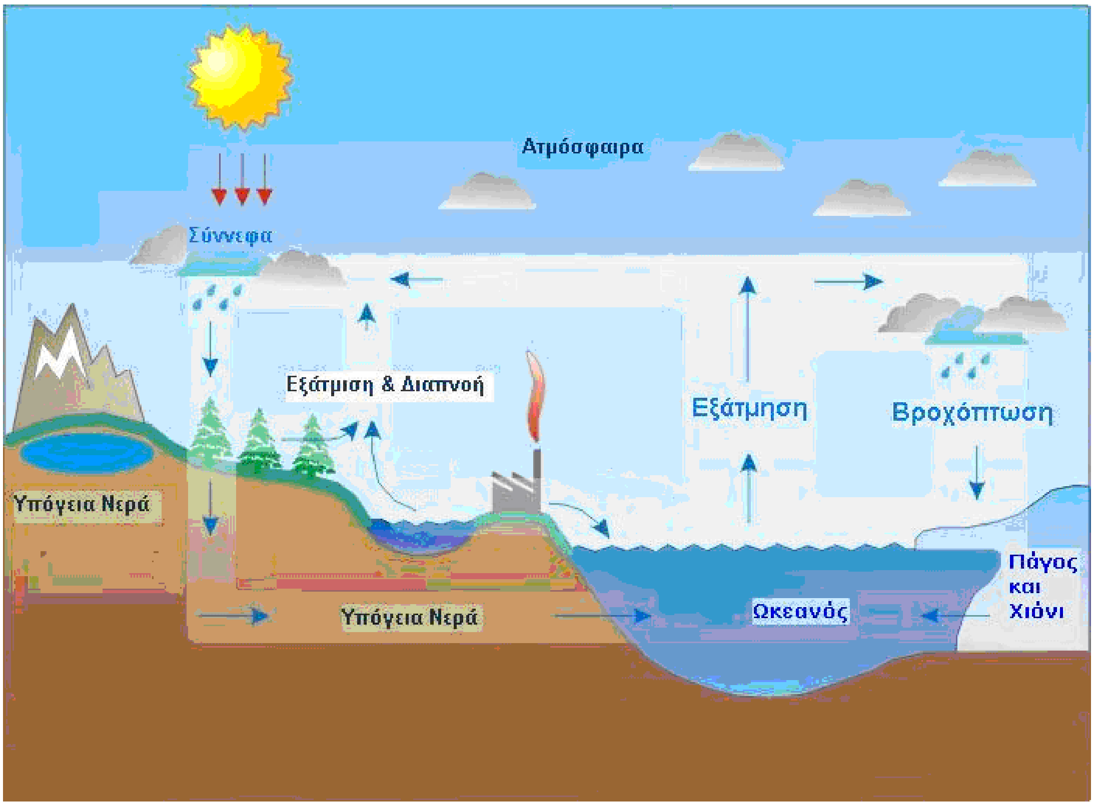
2.1. ΝΕΡΟ

2.1.1. Γενικά

Το νερό και η ποιότητα ζωής των ανθρώπων είναι άρρηκτα συνδεδεμένα. Όλα σχεδόν τα προβλήματα που σχετίζονται με μεταδοτικές ασθένειες, παιδική θνησιμότητα, χαμηλό όριο ζωής, οφείλονται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στην υδροδότηση με χαμηλής ποιότητας νερό ή/και στη πλημμελή εφαρμογή των κανόνων υγιεινής. Η αιτία αυτής της εξάρτησης είναι η πληθώρα εφαρμογών που έχει το καθαρό νερό στην καθημερινότητα της ανθρώπινης ζωής. Το νερό είναι απαραίτητο σε κάθε είδους δημόσια δραστηριότητα (π.χ. επιχειρήσεις), ενώ τεράστιες ποσότητες καταναλώνονται στις βιομηχανικές δραστηριότητες (π.χ. για πλύση, ψύξη, διαλυτοποίηση, κλπ.) και (ιδιαίτερα) στη γεωργία (άρδευση). Συνεπώς, η διαθεσιμότητα καλής ποιότητας νερού με σχετικά μικρό κόστος είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες, που μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη της σύγχρονης κοινωνίας.

Γενικά το νερό υπάρχει σε αφθονία στον πλανήτη μας, καθώς καλύπτει πάνω από τα 2/3 της επιφάνειάς του, ενώ η συνολική ποσότητά του υπολογίζεται περίπου σε $1.4 \cdot 10^{18}$ m^3. Η υδρόσφαιρα, όπως χαρακτηρίζεται το σύνολο του νερού στη γη, περιλαμβάνει τις θάλασσες, το νερό των ηπείρων (υπέργειο, υπόγειο, παγετώνες) και το νερό της ατμόσφαιρας. Μεταξύ των χώρων ύπαρξης-αποθήκευσης νερού υπάρχει μια συνεχής αλληλεπίδραση, η οποία παρίσταται με τον κύκλο του νερού στη φύση, ή αλλιώς τον υδρολογικό κύκλο **(σχήμα 1)**. Η ανάγκη για πρόσβαση σε καθαρό νερό γίνεται ακόμα πιο κατανοητή αν ληφθεί υπόψη ότι παρά τη μεγάλη αφθονία του νερού στον πλανήτη, μόνο το 0.63% είναι διαθέσιμο, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σαν πόσιμο (κυρίως το επιφανειακό και το υπόγειο νερό των ηπείρων). Το μεγαλύτερο ποσοστό του νερού κατανέμεται στους ωκεανούς και τις θάλασσες (97.13%), ενώ στους παγετώνες βρίσκεται παγιδευμένο το 2.24%.

Η καθαρότητα των φυσικών νερών έχει ιδιαίτερη σημασία για το περιβάλλον, μιας και το νερό αποτελεί βασικό παράγοντα για τη διατήρηση της ζωής. Η χρήση του νερού και διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες υποβαθμίζουν ποιοτικά το νερό (Crittenden et al., 2005).



Σχήμα 1. Υδρολογικός κύκλος (Water, 2011).

Η ποιότητα των υδάτων καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, κυριότεροι εκ των οποίων είναι:

- Η αποσάθρωση και διάλυση των πετρωμάτων
- Η απόθεση ορυκτών
- Η οργανική ύλη (έκλυση CO_2, αναγωγή οξειδίων Fe, NO_3, SO_4, μεθανογένεση)
- Η παρουσία βλάστησης (πρόσληψη καλίου, φωσφόρου, αερίων από την ατμόσφαιρα)
- Οι παράμετροι του υδρολογικού κύκλου (μεγάλη εξάτμιση στους αβαθείς υδροφόρους ορίζοντες αυξάνει τη συγκέντρωση αλάτων)
- Αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής
- Ανθρώπινες δραστηριότητες (χρήση φυτοφαρμάκων, εντομοκτόνων και λιπασμάτων στη γεωργία, διάθεση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος, διαρροές από χωματερές, διαφυγές ρυπαντών κ.ά) (Κηρέας, 2011).

Ρύπανση (pollution) θεωρείται οποιαδήποτε υποβάθμιση της φυσικής ποιότητας του νερού. Σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60 της Ε.Ε για την πολιτική των νερών, ρύπανση ορίζεται: η άμεση ή έμμεση εισαγωγή, στον αέρα, το νερό ή το έδαφος, ουσιών ή θερμότητας ως συνέπεια ανθρώπινης δραστηριότητας, που μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία του ανθρώπου ή την ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων ή των χερσαίων που εξαρτώνται άμεσα από υδατικά, συντελούν στη φθορά υλικής ιδιοκτησίας, ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος.

Η ***μόλυνση*** (contamination) περιορίζεται στη ρύπανση εκείνη που αποτελεί κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου. Η μόλυνση έχει μικροβιακό χαρακτήρα και συνδέεται με την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών, ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Ρυπαντής ή ρύπος ή ρυπαντική ουσία είναι κάθε διαλυτή ουσία (υδρόφιλη π.χ. ανόργανα άλατα) ή αδιάλυτη (υδρόφοβη, π.χ. υδρογονάνθρακες, PCBs, διαλύτες κ.λπ.) στο νερό, η οποία όταν εισάγεται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες, προκαλεί δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Τοξικότητα είναι η πρόκληση δυσμενών επιπτώσεων στα οικοσυστήματα, όταν εκτεθούν στους ρύπους. Η έκθεση γίνεται μέσω της αναπνοής, της διατροφής και της επιδερμίδας. Η τοξικότητα εκφράζεται με τη μέση θανατηφόρα δόση (LD50), που είναι η δόση (mg/kg σωματικού βάρους) στην οποία επιβιώνει μόνο το 50% των οργανισμών που εκτίθενται σε αυτή για ορισμένο χρονικό διάστημα. Όταν η έκθεση γίνεται με την αναπνοή, η τοξικότητα εκφράζεται με τη μέση θανατηφόρο συγκέντρωση (LC50), που είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε ορισμένο όγκο αέρα που εισπνέεται, στην οποία επιβιώνει μόνο το 50% των οργανισμών (Γιδαράκος, 2006).

Οι πιο συνηθισμένοι ρυπαντές, που με διάφορους τρόπους καταλήγουν στα νερά είναι:

1) Βαρέα μέταλλα (Cr, Ni, Pd, Cd κ.ά.)
2) Τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN- κ.ά.)
3) Ανόργανες ενώσεις (NO_3^-, PO_4^{3-}, NO_2^- κ.ά.)
4) Οργανικές ενώσεις (φαινόλες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, χρώματα βαφής, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.).
5) Ραδιενεργές ουσίες
6) Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί)

Η ελληνική νομοθεσία για την προστασία και τη διαχείριση του νερού αποτελείται, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80% από την κοινοτική νομοθεσία. Οι κοινοτικές οδηγίες, οι οποίες έχουν ενσωματωθεί στην ελληνική έννομη τάξη με υπουργικές αποφάσεις ρυθμίζουν την ποιότητα των επιφανειακών νερών από τα οποία αντλείται πόσιμο νερό (75/440), την ποιότητα του πόσιμου νερού (80/778), την έκχυση επικίνδυνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον (76/464) και την προστασία των υπόγειων νερών (80/68, 2006/118).

2.1.2. Ρύποι φυσικής προέλευσης

Το νερό θεωρείται «καθαρό» μόνο στην αέρια φάση (υδρατμός). Από τη στιγμή που ξεκινάει η συμπύκνωσή του, διάφορα συστατικά ή ρύποι αρχίζουν να συσσωρεύονται στις σταγόνες που σχηματίζονται. Αρχικά, αέρια το όπως διοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο, αλλά και σωματιδιακά συστατικά (κυρίως σκόνη) διαλυτοποιούνται ή εγκλωβίζονται στις σταγόνες. Μόλις το νερό φτάσει στην επιφάνεια της γης, μπορεί είτε να κατεισδύσει στο υπέδαφος και να φτάσει στους υπόγειους υδροφορείς, είτε να ρεύσει επιφανειακά καταλήγοντας σε ρυάκια, ποτάμια, λίμνες, θάλασσες (επιφανειακό νερό), είτε να επιστρέψει στην ατμόσφαιρα μέσω της εξάτμισης και της διαπνοής. Το είδος και η ποσότητα των ρύπων που καταλήγουν στο νερό και άρα η σύστασή του, καθορίζονται σε μεγάλο ποσοστό από το “είδος” του νερού και την υδρογεωλογία της ευρύτερης περιοχής. Για παράδειγμα, ανόργανη στερεή ύλη διαλυτοποιείται στο νερό κατά τη ροή του, τόσο προς τους υπόγειους υδροφορείς, όσο και προς τους υπέργειους, αλλά γενικά στα υπόγεια νερά παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων καθώς η επαφή με τα συστατικά του εδάφους είναι περισσότερο εκτεταμένη.

2.1.3. Ρύποι ανθρωπογενούς προέλευσης

Κάθε είδους ανθρώπινη δραστηριότητα έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή αποβλήτων, σε υγρή, σε στερεή, ή σε αέρια μορφή. Από τις καθημερινές δραστηριότητες (αστικά λύματα) έως τις βιομηχανικές και τις γεωργικές (π.χ. φυτοφάρμακα, παρασιτοκτόνα), ο ανθρώπινος παράγοντας επιδρά σε πολύ σημαντικό βαθμό στη σύσταση των φυσικών υδάτων. Ρύποι, όπως βαρέα μέταλλα, ανόργανα ιόντα, πλήθος οργανικών ενώσεων, στερεή ύλη (ανόργανη και οργανική), ή ακόμα και βακτήρια και ιοί, καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες, είτε άμεσα (υδάτινη απόθεση), είτε έμμεσα (ατμοσφαιρική απόθεση). Οι επιπτώσεις είναι ποικίλες, από την απλή υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους, όπως είναι η αλλαγή χρώματος, η δυσάρεστη οσμή και γεύση, έως ριζικές αλλαγές στη σύσταση και τη φύση τους, εξαιτίας π.χ. τοξικών επιδράσεων των περιεχόμενων ρύπων στο υδατικό οικοσύστημα, ή λόγω του εμπλουτισμού του νερού σε θρεπτικά συστατικά (ενώσεις αζώτου και φωσφόρου, φαινόμενο ευτροφισμού) (Tchobanoglous and Schroeder, 1987).

2.2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Τα βαρέα μέταλλα είναι μία κατηγορία χημικών στοιχείων με μεγάλα μοριακά βάρη, είναι 23 και έχουν χημική συμπεριφορά μετάλλου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έρχονται σε επαφή με τον άνθρωπο κυρίως μέσω της απελευθέρωσής τους στην ατμόσφαιρα, μέσω του εδάφους ή των υδάτων, όπου έχουν αποτεθεί ως ρύποι και μέσω της τροφικής αλυσίδας. Όσα μέταλλα έχουν δυσμενή επίδραση στους οργανισμούς ακόμη και όταν βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά.

Τα βαρέα μέταλλα δεν αφομοιώνονται, λόγω αδυναμίας των οργανισμών να τα «αναγνωρίσουν», ούτε όμως αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών, κατά συνέπεια συσσωρεύονται και μάλιστα εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά), όπου εμφανίζοντας σε υψηλές συγκεντρώσεις (Glanze, 1996). Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των ενζύμων στα ζώντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Μέταλλα που προκαλούν τοξικές δράσεις επιδρούν σε ένα πολύ ευρύ φάσμα ενεργών ομάδων ενζύμων, ιδιαίτερα σε αμινο-, ιμινο- και σουλφυδρυλο-ομάδες. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων.

Φυσικά υπάρχουν και άλλοι λόγοι για την τοξική δράση των στοιχείων αυτών. Τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μορφή ανιόντων (π.χ. αρσενικά, αντιμονιακά, βορικά ιόντα) μπορούν να δράσουν ως “αντιμεταβολίτες” παίρνοντας τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων. Μπορούν επίσης να σχηματίσουν με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού σταθερά ιζήματα ή σύμπλοκα. Αντιδρούν τέλος με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους (π.χ. τα μέταλλα Cd, Cu, Pb) με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ή να διακόπτεται τελείως η μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης (Schnoor, 2003).

Η κυριότερη πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα οποία με διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, εξαιτίας της απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων, μεταλλευτικών εκμεταλλεύσεων, εμπλουτισμού και παραγωγής μεταλλικών αντικειμένων, χρήσης λιπασμάτων, κλπ. (Carson et al, 1986).

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στα υγρά και στερεά απόβλητα αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η μεταφορά, η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως pH, σκληρότητα, φαινόμενα συνδυασμένης δράσης και παρουσία διάφορων φυσικών οργανικών συστατικών. Σε ένα υδατικό σύστημα η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σχετίζεται κυρίως με τη συγκέντρωση των ελεύθερων διαλυμένων ιόντων τους, καθώς τα ελεύθερα ιόντα θεωρούνται η πιο βιοδιαθέσιμη μορφή των διαλυμένων μετάλλων. Το pH αποτελεί μία σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τη διαλυτότητα και την ιοντική μορφή των μετάλλων, καθώς και τη μεταφορά τους από τη στερεή στην υδατική φάση. Επίσης, η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων μπορεί να μεταβληθεί παρουσία φυσικών οργανικών ουσιών, πρωτεϊνών, υδατανθράκων και άλλων υποκαταστατών (ligands) που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα. Οι ουσίες αυτές έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν βαρέα μέταλλα, σχηματίζοντας σύμπλοκα τα οποία με την εφαρμογή διήθησης κατατκρατώνται και δεν περνάνε στο διήθημα, μεταβάλλοντας έτσι την βιοδιαθεσιμότητα και κατά συνέπεια την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων (Life Extension, 1996).

2.3. ΧΡΩΜΙΟ

2.3.1. Περιγραφή

Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Είναι λαμπερό, σκληρό μέταλλο με αργυρόλευκο χρώμα, μεταλλική λάμψη, άοσμο, άγευστο, ελατό και με μεγάλο σημείο ζέσης. Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση, αλλά εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης με μέση συγκέντρωση 100 mg/L. Οι φυσικές του ιδιότητες παρατίθενται στον **πίνακα 1**.

Πίνακας 1. Φυσικές ιδιότητες χρωμίου (Environmentalchemistry, 2011)

Ιδιότητα	**Τιμή**
Ατομικό βάρος	52 g/mol
Πυκνότητα	7190 kg/m^3 (20 °C, 1 atm)
Σημείο τήξης	1857 °C
Σημείο βρασμού	2672 °C
Αγωγιμότητα	
ηλεκτρική	0.0774 10^6/cm Ω
θερμική	0.937 W/cm K
Μορφή	Στερεό
Χρώμα	Αργυρόλευκο

Το χρώμιο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και βρίσκεται στην 6η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Παρουσιάζει πολλές πιθανές οξειδωτικές μορφές από τις οποίες οι πιο συνηθισμένες είναι οι ακόλουθες: +2, +3 και +6. Η οξειδωτική κατάσταση +3 είναι η πιο σταθερή, ενώ οι +1, +4 και +5 είναι οι πιο σπάνιες. Τέλος, οι ενώσεις εκείνες με κατάσταση +6 είναι ισχυρά οξειδωτικά (Holleman et al., 1985). Η οξειδωτική μορφή του εξαρτάται από την τιμή του pH. Το εξασθενές χρώμιο είναι περισσότερο τοξικό για τους ζωικούς οργανισμούς επειδή το τρισθενές αθροίζεται στην κυτταρική μεμβράνη, ενώ το Cr(VI) την διαπερνά. Μέσω ανιοντικών θειικών διαύλων, διεισδύει στο κυτταρόπλασμα και αντιδρά αναγόμενο σχηματίζοντας ποικίλα ενδιάμεσα μόρια που είναι επιβλαβή για τα κυτταρικά οργανύλια και πυρηνικά οξέα (Καποδιστριακό, 2011).

Οι ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον λόγω της διάβρωσης βράχων που περιέχουν αυτό το μέταλλο και διασκορπίζονται μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων. Οι συγκεντρώσεις του στο έδαφος κυμαίνονται μεταξύ 1 και 3000 mg/kg, στο νερό της θάλασσας από 5 έως 800 μg/L, ενώ στα νερά των ποταμών και των λιμνών από 26 μg/L έως 5.2 mg/L. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται 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/m^3. 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 (Chem, 2007).

Όπως προαναφέρθηκε, το χρώμιο δε βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Έτσι, προκειμένου να παραχθεί καθαρό χρώμιο, θα πρέπει ο σίδηρος να διαχωριστεί από το χρώμιο πρώτα με ψήσιμο και μετά με πλύση. Ο χρωμίτης θερμαίνεται με μίγμα ανθρακικού καλίου και ανθρακικού νατρίου παρουσία αέρα. Έπειτα, το χρώμιο οξειδώνεται σε εξασθενές, ενώ ο σίδηρος σχηματίζει το σταθερό Fe_2O_3. Η επακόλουθη διήθηση σε εξαιρετικά υψηλότερες θερμοκρασίες διαλύει τα χρωμικά άλατα και αφήνει το αδιάλυτο οξείδιο του σιδήρου (Papp et al., 2006).

2.3.2. Εφαρμογές

Μεταλλουργία

Το χρώμιο να αποτελεί ένα αξιόλογο κραματικό υλικό για το χάλυβα αφού σχηματίζει σταθερούς ανθρακικούς κόκκους στα όρια των κόκκων και παρουσιάζει σημαντική αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση. Τα χαλύβδινα εργαλεία υψηλής ταχύτητας περιέχουν 3 και 5% χρώμιο. Ένας σημαντικός τύπος ανθρακοχάλυβα είναι ο 18/10, ο οποίος παρασκευάζεται από σίδηρο με 10% νικέλιο και 18% χρώμιο, και χρησιμοποιείται ευρέως για την κάλυψη σκευών μαγειρικής (Bhadeshia, 2009).

Η σχετικά υψηλή σκληρότητα και αντιδιαβρωτική ικανότητα του μη κεκραμένου χρωμίου, το καθιστούν εξαιρετική επιφάνεια επένδυσης. Ένα λεπτό στρώμα χρωμίου τοποθετείται σε προεπεξεργασμένα μεταλλικά στρώματα με τεχνικές επιμετάλλωσης μέσω ηλεκτρόλυσης (Dennis et al., 1993). Στη διαδικασία μετατροπής της χρωμικής επένδυσης, οι ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες του χρωμίου χρησιμοποιείται ως προστατευτικό οξειδωτικό στρώμα σε μέταλλα όπως το αλουμίνιο, ο ψευδάργυρος και το κάδμιο. Η αδρανοποίηση αυτή καθώς και οι αυτοεπουλωτικές ιδιότητες του αποθηκευμένου χρωμίου της προαναφερθείσας διαδικασίας αποτελούν τα πλεονεκτήματα της μεθόδου επένδυσης (Edwards, 1997).

Μια άλλη ηλεκτροχημική διαδικασία είναι η ανοδική οξείδωση του αλουμινίου όπου χρησιμοποιείται στο διάλυμα χρωμικό οξύ ως ηλεκτρολύτης. Κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης σχηματίζεται ένα οξειδωτικό στρώμα στο αλουμίνιο (Sprague et al., 1994). Η υψηλή τοξικότητα των ενώσεων του Cr(VI), οι οποίες χρησιμοποιούνται στην καθιερωμένη διαδικασία επιμετάλλωσης χρωμίου μέσω ηλεκτρόλυσης, σε συνδυασμό με τους σχετικούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς και κανονισμούς ασφάλειας, απαιτούν έρευνα για υποκατάστατα του χρωμίου ή τουλάχιστον μετατροπή του σε λιγότερο τοξικές ενώσεις τρισθενούς χρωμίου (Dennis et al., 1993).

Βαφές και χρωστικές

Το ορυκτό κροκοΐτης ($PbCrO_4$) χρησιμοποιήθηκε ως κίτρινη χρωστική αμέσως μετά την ανακάλυψή του. Το κίτρινο χρώμιο μαζί με το κίτρινο κάδμιο είναι οι πιο χρησιμοποιημένες χρωστικές, καθώς δεν ξεθωριάζουν στο φως και έχουν έντονο χρώμα. Η χρήση του κίτρινου χρωμίτη παραγκωνίστηκε λόγω περιβαλλοντικών και ασφαλιστικών ανησυχιών και αντικαταστάθηκε από οργανικές χρωστικές. Δύο ακόμη χρωστικές του χρωμίου είναι το κόκκινο και πράσινο χρώμιο (Gettens et al., 1966).

Το γυαλί μπορεί να βαφτεί πράσινο προσθέτοντας οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου. Είναι παρόμοιο με το σμαράγδι, το οποίο επίσης βάφεται με χρώμιο (Carstens, 1973). Το κόκκινο χρώμα πραγματοποιείται προσθέτοντας Cr(III) στους κρυστάλλους από κορούνδιο και αυτοί έπειτα ονομάζονται ρουμπίνια. Επομένως, το χρώμιο συνεισφέρει στην παραγωγή συνθετικών ρουμπινιών (Moss et al., 1964).

Τέλος, η συντήρηση του ξύλου εξασφαλίζεται από την ανθεκτικότητα των αλάτων του εξασθενούς χρωμίου. Για παράδειγμα, το άλας του χρωμικού χαλκού (CCA) χρησιμοποιείται στην επεξεργασία ξυλείας για την προστασία του ξύλου από μύκητες και έντομα (όπως ο τερμίτης) (Hingston et al., 2001).

Βυρσοδεψία

Τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου, κυρίως το θειικό χρώμιο (ΙΙΙ), βρίσκουν εφαρμογή στη βυρσοδεψία του πέτσινου δέρματος που είναι δυνατόν να περιέχει 4 και 5% χρώμιο στενά δεσμευμένο από τις πρωτεΐνες. Το Cr(III) σταθεροποιεί το πέτσινο δέρμα συνδέοντας σταυρωτά τις ίνες κολλαγόνου με το δέρμα (National Research Council, 1974).

Πυρίμαχα υλικά

Η υψηλή θερμική ειδική αντίσταση και το υψηλό σημείο ζέσης καθιστούν το χρωμίτη και το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου υλικά κατάλληλα για πυρίμαχες εφαρμογές μεγάλων θερμοκρασιών. Τέτοιες είναι η υψικάμινος, οι τσιμεντοκλίβανοι και τα καλούπια των πυρότουβλων. Αυτή η χρήση, όμως παρουσιάζει πτώση λόγω περιβαλλοντικών κανονισμών εξαιτίας του πιθανού σχηματισμού Cr(VI) (Papp et al., 2006).

Άλλες χρήσεις

Αρκετές ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται και ως καταλύτες. Για παράδειγμα, οι καταλύτες Phillips για την παραγωγή πολυαιθυλενίου είναι μίγματα χρωμίου και διοξειδίου του πυριτίου ή μίγματα χρωμίου και τιτανίου και οξειδίου του αλουμινίου (Weckhuysen et al., 1999). Το οξείδιο του εξασθενούς χρωμίου (CrO_2) είναι μία μαγνητική ένωση με ανισοτροπική μορφή που το καθιστά ανώτερο από το γ-Fe_2O_3. Οι μαγνητικές κασέτες που χρησιμοποιούνται σε μεγάλες παρουσιάσεις ηχογραφημένων ταινιών κατασκευάζονται από οξείδιο Cr(VI) (Mallinson, 1993).

Το Cr(III) μαζί με την ινσουλίνη συμβάλλει στην αντιμετώπιση του διαβήτη. Ενισχύει τον παράγοντα ανοχής στη γλυκόζη, υποστηρίζοντας έτσι τις λειτουργίες της ινσουλίνης και προλαμβάνει την υπογλυκαιμία. Ωστόσο, η χρήση του στα διαιτητικά υποκατάστατα είναι αμφισβητήσιμη. Το εξακαρβονυλικό χρώμιο $Cr(CO)_6$ χρησιμοποιείται ως πρόσθετη ύλη στη βενζίνη (Patnaik, 2003). Το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου είναι ένα γυαλιστικό μετάλλων γνωστό ως “green rouge”. Το χρωμικό οξύ είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας και χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των γυάλινων σκευών του εργαστηρίου από κάθε ίχνος οργανικών ενώσεων.

2.3.3. Τοξικότητα χρωμίου

Η ύπαρξη του Cr(VI) στο περιβάλλον οφείλεται είτε σε ανθρώπινες δραστηριότητες, είτε στην επαφή του νερού με υπερβασικά πετρώματα (Gozalez et al., 2005), τα οποία ευνοούν την οξείδωση του Cr(III) προς Cr(VI) πιθανώς και με τη βοήθεια και άλλων οξειδίων, όπως είναι για παράδειγμα το MnO_2 (Eary et al., 1997). Υπάρχουν επαρκή πειραματικά δεδομένα που αποδεικνύουν ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν γενετικές μεταλλάξεις. Παρόλα αυτά, η Ευρωπαϊκή ένωση έχει θεσπίσει, με την Οδηγία 98/83/EC, ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού Cr στο πόσιμο νερό τα 50 μg/L, όρο που ακολουθεί τον περιορισμό του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO), χωρίς ωστόσο να θέσει ξεχωριστό όριο για τις δύο κυριότερες καταστάσεις σθένους του. Η μέση θανατηφόρα δόση LD50 κυμαίνεται μεταξύ 50 και 150 mg/kg σωματικού βάρους.

Η έντονη τοξικότητα του χρωμίου δια του στόματος κυμαίνεται μεταξύ 50 και 150 μg/L (Katz et al., 1992). Στο σώμα, το Cr(VI) έχει ήδη αναχθεί στο αίμα σε Cr(III) με πολλούς μηχανισμούς πριν ακόμη εισέλθει στα κύτταρα. Το Cr(III) εκκρίνεται από το σώμα, ενώ το χρωμικό ιόν μεταφέρεται στο κύτταρο με μηχανισμούς μεταφοράς. Όταν πλησιάσει το ρεύμα του αίματος καταστρέφει τα νεφρά, το συκώτι και τα κύτταρα του αίματος μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων (Eary et al., 1997). Η χρόνια αναπνευστική έκθεση του ανθρώπου στο εξασθενές χρώμιο προκαλεί σοβαρά προβλήματα στην αναπνευστική οδό με ρινίτιδες, ρινορραγίες, διάτρηση διαφράγματος, βρογχίτιδα, αναπνευστική δυσπραγία, πνευμονία, άσθμα, ρήξη τυμπάνου, οπτικές διαταραχές και καρκίνο της ρινός και του ιγμορείου (Καποδιστριακό, 2011).

Η καρκινογόνος δράση της σκόνης χρωμίου είναι γνωστή εδώ και καιρό και το 1890 η πρώτη δημοσίευση περιέγραφε τον αυξημένο κίνδυνο καρκίνου των εργατών σε μια εταιρεία βαφών με χρώμιο. Έχουν προταθεί τρεις μηχανισμοί για την καρκινογένεση που προκαλείται εξαιτίας της παρουσίας του Cr(VI). Ο πρώτος περιλαμβάνει εξαιρετικά ενεργές ρίζες υδροξυλίου, ενώ ο δεύτερος την άμεση δέσμευση Cr(V) και ενώσεων Cr(VI) στο DNA. Ο τελευταίος μηχανισμός αποδίδει την καρκινογένεση στη δέσμευση του τελικού προϊόντος της αντίδρασης του Cr(III) από το DNA (Cohen et al., 1993).

Τα χρωμικά άλατα προκαλούν επίσης αλλεργικές αντιδράσεις σε ορισμένους ανθρώπους. Η επαφή με προϊόντα που περιέχουν χρώμιο μπορεί να οδηγήσει σε αλλεργική εξ επαφής δερματίτιδα και ερεθιστική δερματίτιδα, προκαλώντας έτσι έλκωση στο δέρμα. Αυτή η πάθηση είναι φανερή κυρίως στους εργάτες που ασχολούνται με τη βυρσοδεψία και την επιμετάλλωση με ηλεκτρόλυση (Basketter et al., 2000).

2.4. ΝΙΚΕΛΙΟ

2.4.1. Περιγραφή

Το νικέλιο είναι ένα χημικό στοιχείο, με χημικό σύμβολο Ni και ατομικό αριθμό 28. Είναι ένα αργυρόχρωμο, στιλπνό μέταλλο με ελαφρές χρυσές αποχρώσεις. Είναι ένα από τα σιδηρομαγνητικά στοιχεία, στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Το νικέλιο έχει ιδιότητες που το κάνουν πολύ επιθυμητό, όσον αφορά το συνδυασμό του με άλλα μέταλλα προκειμένου να σχηματίσει μίγματα και κράματα.

Υπάρχει στο φλοιό της γης αναμεμιγμένο με άλλα στοιχεία. Συναντάται σε όλα τα εδάφη και επίσης εκπέμπεται από τα ηφαίστεια. Το νικέλιο είναι το 24ο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση. Στο περιβάλλον, κατά κύριο λόγο βρίσκεται συνδυασμένο με οξυγόνο ή θείο, ως οξείδια ή σουλφίδια. Επίσης, συναντάται στους μετεωρίτες και στον πυθμένα των ωκεανών. Ο πυρήνας της γης συναποτελείται από 6% νικέλιο (ATSDR, 2005). Οι φυσικές ιδιότητες του νικελίου παρουσιάζονται στον **πίνακα 2**.

Πίνακας 2. Φυσικές ιδιότητες νικελίου (Environmentalchemistry, 2011)

Ιδιότητα	**Τιμή**
Ατομικό βάρος	58.7 g/mol
Πυκνότητα	8900 kg/m^3 (20 °C, 1 atm)
Σημείο τήξης	1453 °C
Σημείο βρασμού	2732 °C
Αγωγιμότητα	
ηλεκτρική	0.143 10^6/cm Ω
θερμική	0.907 W/cm K
Μορφή	Στερεό
Χρώμα	Αργυρόλευκο

Ανήκει στην επονομαζόμενη ομάδα σιδήρου-κοβαλτίου (ομάδα VIII) του περιοδικού πίνακα και είναι σιδηρομαγνητικό μέταλλο. Το Ni είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385 βαθμούς ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό, ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό σε αραιό HNO_3 και λίγο διαλυτό σε HCl και H_2SO_4. Στη φύση υπάρχει στις οξειδωτικές καταστάσεις 0 και II, οι οξειδωτικές καταστάσεις I και III μπορούν να υπάρξουν υπό ειδικές συνθήκες, αλλά δεν είναι σταθερές σε υδατικά διαλύματα. Η πιο συνήθης μορφή του Ni σε υδατοδιαλυτές ενώσεις είναι η Ni^{2+}. Το νικέλιο σχηματίζει αμέσως σύμπλοκα με οργανικούς υποκαταστάτες, αλλά σύμπλοκα με ανόργανους υποκαταστάτες σχηματίζονται μόνο σε μικρό βαθμό, με τη σειρά $OH^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NH_3$.

Στα εδάφη, το νικέλιο υπάρχει με διαφορετικούς χημικούς τύπους. Μπορεί να υπάρξει στην ελεύθερη ιοντική μορφή (π.χ. Ni^{2+}) ή συμπλοκοποιημένο με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες. Το Ni(II) είναι σταθερό σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH και οξειδοαναγωγικών συνθηκών. Προσροφάται αμέσως σε εδάφη, σε χαμηλές (<10 ppm) συγκεντρώσεις και εξαρτάται πολύ από το pH (Bradl, 2005).

Το μέσο περιεχόμενο του φλοιού της γης είναι περίπου 0.008%. Τα αγροτικά εδάφη περιέχουν μεταξύ 3 και 1000 mg νικελίου/kg. Τα επίπεδα, στα φυσικά νερά έχουν βρεθεί να κυμαίνονται από 2 έως 10 μg/l (γλυκά νερά) και από 0.2 έως 0.7 μg/l (θάλασσα). Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του νικελίου σε απομακρυσμένες περιοχές είναι σχεδόν μηδενικές.

Το νικέλιο εξάγεται από τα μεταλλεύματα με πυρο- και υδρο-μεταλλουργικές διεργασίες εξευγενισμού. Οι ανθρωπογενείς πηγές του στο περιβάλλον είναι, ουσιαστικά, οι διεργασίες που οδηγούν στα προϊόντα του νικελίου που ζητεί η αγορά. Οι κύριες πηγές των εκπομπών νικελίου στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου για θέρμανση ή για παραγωγή θερμότητας, η αποτέφρωση των αποβλήτων και της λάσπης των αστικών λυμάτων και άλλες διεργασίες. Στον ρυπασμένο αέρα οι κυρίαρχες ενώσεις του εμφανίζονται να είναι το θειικό νικέλιο, οξείδια, σουλφίδια και σε μικρότερη έκταση, το μεταλλικό νικέλιο. Το νικέλιο από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες και άλλες πηγές τελικά καταλήγει στο νερό. Υπολείμματα από επεξεργασία αποβλήτων απορρίπτονται σε πηγάδια βαθιά στη γη, σε ωκεανούς και στο έδαφος. Υγρά απόβλητα από εργοστάσια επεξεργασίας αποβλήτων έχει αναφερθεί, να περιέχουν έως και 0.2 mg νικελίου/λίτρο (IPCS, 1991).

2.4.2. Εφαρμογές

Το νικέλιο χρησιμοποιείται σε πολλά βιομηχανικά και καταναλωτικά αγαθά, όπως το ανοξείδωτο ατσάλι, μαγνήτες, στην κατασκευή κερμάτων, επαναχρησιμοποιούμενων μπαταριών, χορδές ηλεκτρικών κιθάρων και σε ειδικά κράματα. Εκτός της χρήσης του ως καταλύτης σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα (νικελιοχάλυβας) για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας του. Από αυτό το κράμα παρασκευάζονται σωλήνες πυροβόλων όπλων και θωρακίσεις αρμάτων μάχης.

Χαρακτηριστική είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών, κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από την διάβρωση.

Άλλες χρήσεις είναι στην κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτημάτων ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, κοσμημάτων, σε μελάνια τυπογραφείου, αλλά και για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο) ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο. Επίσης, χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα τουρμπίνων αεροπλάνων και πλοίων. Ορισμένα άλατα του νικελίου, όπως το χλωριώδες και το βρωμιώδες, μέχρι και τα τέλη του 19ου αιώνα, χρησιμοποιούνταν για την ίαση πονοκεφάλων και επιληψίας, αλλά μελέτες έδειξαν χρόνια τοξικότητα, και για αυτό εγκαταλήφθηκαν (Nickel INSTITUTE, 2010).

2.4.3. Τοξικότητα νικελίου

Το νικέλιο εισάγεται στην υδρόσφαιρα με την απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα, με επιφανειακή αποστράγγιση, με βιομηχανική εκροή και δημοτικά απόβλητα και ακόμη, με φυσική διάβρωση και αποσάθρωση εδαφών και πετρωμάτων. Στα ποτάμια το νικέλιο μεταφέρεται κυρίως στη μορφή ενός κατακρημνισμένου λεπτού στρώματος επικάλυψης σε σωματίδια και σε συνάφεια με την οργανική ύλη. Στις λίμνες μεταφέρεται στην ιοντική μορφή, επίσης κυρίως σε συνάφεια με την οργανική ύλη. Μπορεί, ακόμα, να προσροφηθεί στη λάσπη και μέσω αναρρόφησης να μεταφερθεί στην πανίδα και τη χλωρίδα. Είναι ένα από τα πιο κινητικά βαρέα μέταλλα στο υδατικό περιβάλλον και η κινητικότητά του ελέγχεται σημαντικά από την ικανότητα διάφορων ροφητικών ουσιών να το δεσμεύουν από το διάλυμα.

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του νικελίου στο πόσιμο νερό είναι 20 μg/l. Όσον αφορά την περιεκτικότητα του νικελίου στο ανακτημένο νερό προς άρδευση, σύμφωνα με τον οργανισμό Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), η συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση είναι 0.2 mg/l. Ο οργανισμός επίσης σημειώνει ότι το νικέλιο είναι τοξικό για πολλές σοδιές σε συγκεντρώσεις από 0.5 mg/l έως 1.0 mg/l, ενώ έχει μειωμένη τοξικότητα σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) η οριακή τιμή συγκέντρωσης του νικελίου στο πόσιμο νερό είναι 0.02 mg/l (LENNTECH, 2011).

Η πιο συνήθης επιζήμια επίπτωση του νικελίου στους ανθρώπους είναι η αλλεργική αντίδραση. Κατά προσέγγιση το 10-20% του πληθυσμού είναι ευαίσθητο στο νικέλιο. Ένα πρόσωπο μπορεί να γίνει ευαίσθητο στο νικέλιο όταν κοσμήματα ή άλλα αντικείμενα που περιέχουν νικέλιο είναι σε άμεση επαφή και για μακρά περίοδο με το δέρμα. Όταν το άτομο ευαισθητοποιηθεί στο νικέλιο, η περεταίρω επαφή με το μέταλλο θα προκαλέσει αντίδραση, με τη πιο συνηθισμένη να είναι ο κνησμός (OSUMEX, 2011).

Οι πιο σοβαρές επιβλαβείς επιπτώσεις από την έκθεση στο νικέλιο, όπως η χρόνια βρογχίτιδα, μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων και καρκίνος του πνεύμονα, έχουν συμβεί σε ανθρώπους που έχουν αναπνεύσει σκόνη που περιείχε συγκεκριμένες ενώσεις του νικελίου ενώ εργαζόντουσαν σε σχετικές βιομηχανίες. Σε εργάτες έχει σημειωθεί και καρκίνος της ρινικής κοιλότητας. Έκθεση σε υψηλά επίπεδα ενώσεων του νικελίου που διαλύονται εύκολα στο νερό μπορεί επίσης να επιφέρει καρκίνο όταν ενώσεις του νικελίου που είναι δύσκολο να διαλυθούν είναι παρούσες (Scorecard. 2005).

Στοματική έκθεση ανθρώπων σε υψηλά επίπεδα διαλυτών ενώσεων του νικελίου μέσω του περιβάλλοντος είναι εξαιρετικά απίθανη. Επειδή οι άνθρωποι έχουν μόνο σπάνια εκτεθεί σε υψηλά επίπεδα νικελίου στο νερό ή στο φαγητό, αρκετή από τη γνώση στις επιβλαβείς συνέπειες του νικελίου είναι βασισμένες σε μελέτες σε ζώα. Επίπεδα βρώσης και πόσης σε νικέλιο πολύ μεγαλύτερα από τα επίπεδα που συνήθως βρίσκονται στο φαγητό και το νερό προκαλούν καταστροφή των πνευμόνων σε σκυλιά και αρουραίους και επηρεάζουν το στομάχι, το αίμα, το συκώτι, τα νεφρά και το ανοσοποιητικό σύστημα σε αρουραίους και ποντικούς.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας κατατάσσει το νικέλιο και οι ενώσεις του στην Ομάδα 1 (καρκινογόνο στον άνθρωπο) (ATSDR, 2005).

2.5. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ο Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος έχει ρυθμίσει τις διαθέσεις των βιομηχανικών αποβλήτων. Ωστόσο, όταν οι εκκενώσεις των απορριμάτων ξεπερνούν τα καθορισμένα όρια, πολλές βιομηχανίες απαντούν με διάλυση των βλαβερών υλικών, τα οποία όταν ελευθερώνονται στο περιβάλλον συγκεντρώνονται φυσικά σε υγρότοπους και εδάφη. Η ολοένα και μεγαλύτερη ανησυχία σχετικά με τη ρύπανση του περιβάλλοντος από τα βαρέα μέταλλα έχει αυξήσει το ενδιαφέρον απομάκρυνσής τους από τα μολυσμένα εδάφη και ποτάμια (El-Aziz et al., 1991). Κατά παράδοση έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές μέθοδοι για την αποκατάσταση των νερών οι οποίες περιλαμβάνουν την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με διήθηση, κροκίδωση, ενεργό άνθρακα και ρητίνες ανταλλαγής ιόντων. Επίσης συχνά προτιμώνται και οι μη συμβατικές μέθοδοι (βιολογικές), όπως είναι η φυτοαποκατάσταση, η βιορόφηση και η βιοαναγωγή από μικροοργανισμούς. Επιπλέον, για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων εφαρμόζεται τάση μέσω ηλεκτροδίων και τα ιόντα των μετάλλων οδεύουν και συλλέγονται στην κάθοδο.

2.5.1. Συμβατικές

Διήθηση είναι η διαδικασία απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών από νερό το οποίο διέρχεται μέσω διαπερατού υλικού ή πορώδους κλίνης υλικών. Τα υπόγεια ύδατα διηθούνται φυσικά, καθώς ρέουν μέσω πορωδών στρωμάτων του εδάφους. Τα νερά της επιφάνειας, όμως μολύνονται από αρκετές πηγές, αποτελώντας έτσι απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Ομοσπονδιακές και κρατικές νομοθεσίες απαιτούν από τα διάφορα συστήματα ύδατος να φιλτράρουν το νερό τους. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι διήθησης όπως: αργή και ταχεία αμμοδιήθηση, άμεση διήθηση, με μεμβράνες και διήθηση γης διατόμων (Filtration, 1996).

Η ***κροκίδωση*** είναι ευρέως διαδεδομένη για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού, καθώς επίσης και για την επεξεργασία λυμάτων, ομβρίων και βιομηχανικών αποβλήτων. Είναι μια διαδικασία επαφής και προσκόλλησης, κατά την οποία τα διεσπαρμένα σωματίδια συγκεντρώνονται και σχηματίζουν συσσωματώματα μεγαλύτερου μεγέθους (Wikipedia, 2011b). Αρκετά κροκιδωτικά είναι κατιονικά, όπως το αλουμίνιο, ο σίδηρος, το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Τα θετικά αυτά φορτισμένα μόρια αλληλεπιδρούν με τα αρνητικά και εξισορροπούν έτσι τα εμπόδια της πρόσμιξης. Επιπλέον, πολλές απ’ αυτές τις χημικές ουσίες υπό κατάλληλες συνθήκες και τιμές pH, αντιδρούν με το νερό σχηματίζοντας αδιάλυτα υδροξείδια, τα οποία με κατακρήμνιση ενώνονται μεταξύ τους και δημιουργούν αλυσίδες που παγιδεύουν φυσικά μικρά σωματίδια (Flocculation, 2008).

Η ***ηλεκτροκροκίδωση*** είναι μια αποτελεσματική προσέγγιση επεγεργασίας υδατικών διαλυμάτων και περιλαμβάνει την παραγωγή κροκιδωτικού από ηλεκτροξείδωση της θυσιαζόμενης ανόδου. Χαρακτηρίζεται από απλή και εύκολη λειτουργία εξοπλισμού, σύντομο χρονικό διάστημα λειτουργίας, αμελητέα ή καθόλου ποσότητα χημικών και χαμηλή παραγωγή ιλύος. Η ηλεκτροκροκίδωση των υγρών αποβλήτων έχει ως συνέπεια την ηλεκτροεπίπλευση συσσωματωμάτων λόγω του υδρογόνου που απελευθερώνεται στην κάθοδο, ενώ ένα άλλο μέρος καθιζάνει στον πυθμένα εξαιτίας της βαρύτητας (Chen, 2004).

Ο ***ενεργός άνθρακας*** είναι μια μορφή άνθρακα που έχει υποβληθεί σε επεξεργασία για να καταστεί εξαιρετικά πορώδης και έτσι να έχει μεγάλη περιοχή επιφάνειας διαθέσιμη για προσρόφηση ή χημικές αντιδράσεις (Wikipedia, 2011a). Οι ενεργοί άνθρακες βρίσκονται στα φίλτρα νερών σε ολόκληρο τον κόσμο. Δεδομένου ότι είναι πολύ απορροφητικοί έχουν τη δυνατότητα να φιλτράρουν και να απορροφούν χημικές ενώσεις, όπως το χλώριο από το πόσιμο νερό. Στην πραγματικότητα χρησιμοποιούνται ευρέως σε προϊόντα που διηθούν και καθαρίζουν το νερό της βρύσης σε πιο υγιεινό πόσιμο νερό. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χώρες όπου δε διαθέτουν αξιόπιστα συστήματα διήθησης για τις υδάτινες πηγές τους (Activated Charcoal Information, 2006).

Οι ***ιονανταλλακτικές ρητίνες*** είναι πολυμερή ικανά να ανταλλάσσουν συγκεκριμένα ιόντα ενός πολυμερούς με ιόντα ενός διαλύματος το οποίο διέρχεται μέσα από αυτές. Οι συνθετικές ρητίνες χρησιμοποιούνται κυρίως για τον καθαρισμό υδάτων με στόχο συνήθως είτε την αποσκλήρυνση του νερού είτε την απομάκρυνση του μεταλλικού περιεχομένου του συνολικά. Η αποσκλήρυνση του νερού γίνεται με ρητίνη που περιέχει κατιόντα Na^+, αλλά δεσμεύει Ca^{2+} και Mg^{2+} πιο ισχυρά απ’ ότι το Na^+. Καθώς το νερό διέρχεται μέσω της ρητίνης, η τελευταία λαμβάνει Ca^{2+} και Mg^{2+} και απελευθερώνει Na^+ δημιουργώντας μαλακό νερό (Ion Exchange Resins, 2009).

2.5.2. Βιολογικές μέθοδοι

Έχει δοθεί αρκετά μεγάλη έμφαση στη χρήση βιολογικών συστημάτων για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από μολυσμένες περιοχές (Baker et al., 1994). Η ***φυτοαποκατάσταση*** (γνωστή επίσης και ως πράσινη αποκατάσταση, βοτανο-αποκατάσταση, αγροαποκατάσταση και φυτική αποκατάσταση) είναι η ονομασία που έχει δοθεί σε μία ομάδα από τεχνολογίες που χρησιμοποιούν φυτά και τους σχετιζόμενους με αυτά μικροοργανισμούς για την επί τόπου μερική ή πλήρη αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, ιλύων, ιζημάτων και υπόγειων νερών. Οι τεχνολογίες φυτοαποκατάστασης εφαρμόζονται για την αντιμετώπιση τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ρύπων. Στους ρύπους αυτούς συμπεριλαμβάνονται υδρογονάνθρακες, χλωριωμένες ενώσεις, φυτοφάρμακα, εκρηκτικά, βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή και ραδιενεργά υλικά (Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, 2009). Είναι σχετικά νέα τεχνική, χαμηλού κόστους, στηριζόμενη στην χρήση ειδικά επιλεγμένων φυτικών ειδών για την επιτόπου (in situ) μείωση της συγκέντρωσης διαφόρων ρύπων, συσσωρευμένων στο έδαφος ή στο υπόγειο νερό. Κατά την τεχνική της φυτοαποκατάστασης φυτεύονται και αναπτύσσονται ειδικά επιλεγμένα φυτικά είδη σε τοποθεσίες όπου διαπιστώθηκε αυξημένη συγκέντρωση ρύπων. Στη συνέχεια συλλέγεται το φυτικό υλικό και με κατάλληλη επεξεργασία ανακυκλώνονται οι ρύποι (Alentine, 2009). Βιολογικά συστήματα όπως, φύκια και μύκητες, μακρόφυτα γλυκών νερών και διάφορα φυτικά υλικά έχουν μελετηθεί για τις ικανότητές τους στη δέσμευση βαρέων μετάλλων (Gardea-Torresdey et al., 2000).

Με τις μεθόδους ***βιολογικής απορρύπανσης*** γίνεται αποδόμηση των βαρέων μετάλλων με τη δράση βακτηρίων και μυκήτων. Συγκεκριμένα, οι μικροοργανισμοί είτε βιοροφούν στην κυτταρική τους μεμβράνη, είτε μεταβολίζουν τα βαρέα μέταλλα με χρήση ενζύμων.

2.6. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

2.6. 1. Γενικά

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και αντίστροφα. Κατά τη φόρτιση μιας μπαταρίας ή κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό ενός μετάλλου, η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική, ενώ κατά την λειτουργία μιας μπαταρίας η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Αποτελούνται, γενικά από τα ηλεκτρόδια, τον ηλεκτρολύτη, τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη και το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα.

Ως ***ηλεκτροχημικό στοιχείο*** ορίζεται ένα ετερογενές σύστημα αγώγιμων φάσεων, σε επαφή η μία με την άλλη, από τις οποίες η μία τουλάχιστον είναι ηλεκτρολύτης. Ένα στοιχείο, συνεπώς, αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια βυθισμένα σε ένα ηλεκτρολύτη και μια ***μπαταρία*** από δύο ή περισσότερα στοιχεία συνδεδεμένα παράλληλα ή σε σειρά. Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με επιτέλεση αυθόρμητων χημικών αντιδράσεων σε ηλεκτροδιακές επιφάνειες ονομάζονται ***γαλβανικά στοιχεία***, ενώ όταν χρησιμοποιούνται για επιτέλεση των αντιδράσεων αυτών και παραγωγή χημικών ουσιών με καταβολή ηλεκτρικής ενέργειας αναφέρονται ως ***ηλακτρολυτικά στοιχεία*** (ή ηλεκτρολυτικά κελιά) (Καραϊσκάκης, 1998). Το σύστημα μετάλλου-ιοντικού διαλύματος ονομάζεται ***ημιστοιχείο ή ηλεκτρόδιο***.

Η εμβάπτιση ενός μεταλλικού αγωγού (ηλεκροδίου) στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό φορτίου στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια, ο οποίος οδηγεί στην εμφάνιση διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η αντίστοιχη διαφορά δυναμικού είναι το ***δυναμικό*** του ηλεκτροδίου, το οποίο δεν μετριέται απόλυτα, αλλά μόνο σε σύγκριση με κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση των ιόντων που βρίσκονται σε ισορροπία με αυτό. Έτσι, οι ηλεκτρικές μετρήσεις των στοιχείων δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την ιοντική ισορροπία των διαλυμάτων (π.χ. μέτρηση pH). Από ηλεκτρικές μετρήσεις είναι δυνατόν επίσης να υπολογιστούν με μεγάλη ακρίβεια ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα στοιχείο (Καραντώνης, 2010).

Στη διάρκεια της λειτουργίας των ηλεκτροχημικών στοιχείων, στις διφασικές περιοχές μετάλλου / ηλεκτρολύτη λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, κατά τις οποίες ηλεκτρόνια ή ιόντα μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη στο μέταλλο και αντίστροφα. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα τη δίοδο στοιχειώδους ηλεκτρικού ρεύματος. Το ρεύμα αυτό λέγεται ανοδικό όταν τα ηλεκτρόνια κινούνται από τον ηλεκτρολύτη στο μέταλλο (οξείδωση) και καθοδικό όταν τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο στον ηλεκτρολύτη (αναγωγή). Το ανοδικό ρεύμα και η ανοδική πυκνότητα ρεύματος θεωρούνται κατά συμφωνία θετικά και το καθοδικό ρεύμα με την καθοδική πυκνότητα ρεύματος κατά συμφωνία αρνητικά. Στη διεπιφάνεια και των δύο ηλεκτροδίων με τον ηλεκτρολύτη λαμβάνουν χώρα δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις, μία ανοδική (οξείδωση) και μίκα καθοδική (αναγωγή) (About, 2011).

2.6.2. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Η φύση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα στοιχείο εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο τα ηλεκτρόδια συνδέονται με το πρότυπο στοιχείο έτσι ώστε το ποτενσιόμετρο να βρίσκεται σε ισορροπία. Το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με την αρνητική πλευρά του πρότυπου στοιχείου είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο ενώ αυτό που συνδέεται με τη θετική πλευρά είναι το θετικό ηλεκτρόδιο. Έτσι, ηλεκτρόνια «ρέουν» από το αρνητικό στο θετικό ηλεκτρόδιο στο εξωτερικό κύκλωμα. Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, που υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων, λαμβάνει χώρα οξείδωση ενώ στο θετικό ηλεκτρόδιο αναγωγή. Η συνολοκή αντίδραση στο χημικό στοιχείο προκύπτει από την πρόσθεση των δύο αυτών επιμέρους αντιδράσεων (Καραντώνης, 2010).

Σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, στην κάθοδο (δηλαδή στο ηλεκτρόδιο που λαμβάνουν χώρα οι αναγωγές), συμβαίνει η παρακάτω αντίδραση (Denaro, 1967):

$$s_{A_1}A_1 + s_{A_2}A_2 + \ldots + ze \leftrightarrow s_{B_1}B_1 + s_{B_2}B_2 + \ldots$$

ενώ στην άνοδο (δηλαδή στο ηλεκτρόδιο που λαμβάνουν χώρα οι οξειδώσεις):

$$s_{C_1}C_1 + s_{C_2}C_2 + \ldots \leftrightarrow s_{D_1}D_1 + s_{D_2}D_2 + \ldots + ze$$

Έτσι, η συνολική αντίδραση στο ηλεκτροχημικό σύστημα θα είναι:

$$s_{A_1}A_1 + s_{C_1}C_1 + \ldots \leftrightarrow s_{B_1}B_1 + s_{D_1}D_1 + \ldots$$

κατά την διάρκεια της οποίας λαμβάνει χώρα ανταλλαγή z moles ηλεκτρονίων, δηλαδή ανταλλαγή φορτίου ίσο με

$$ze_0 \cdot N_A = z \cdot F$$

όπου e_0: το στοιχειώδες φορτίο (=$1.6022 \cdot 10^{-19}$ C)

N_A: ο αριθμός Avogadro (=$6.023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})

F: η σταθερά Faraday (=$9.6485 \cdot 10^4$ $C \cdot mol^{-1}$) (Bockris, 1998).

Εφόσον το ρεύμα περνά μέσα από το στοιχείο υπό αντιστρεπτές συνθήκες, τότε και το ηλεκτρικό έργο που εμφανίζεται είναι αντιστρεπτό. Εάν μεταφέρεται μέσω του στοιχείου φορτίο ίσο με zFE Coulombs, θα ισχύει ότι (Barral et al., 1992):

$$zFE_e = W_{el}$$

Η έννοια της αντιστρεπτότητας προϋποθέτει ότι κάθε χημική αντίδραση η οποία καθορίζει τη λςιτουργία του γαλβανικού στοιχείου, μπορεί να γίνει και κατά τις δύο κατευθύνσεις, ανάλογα προς τη φορά του διερχόμενου ρεύματος.

Το ηλεκτρικό αυτό έργο ισούται με την ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας η οποία αφορά την χημική αντίδραση του στοιχείου και πρόκειται περί του μεγίστου έργου που μπορεί να αποδόσει το σύστημα.

$$\Delta G = -W_{el}$$

Υπό συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι ίση με το ηλεκτρικό έργο, και δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\Delta G = -zFE$$

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{r} v_i \mu_i$$

όπου E: η διαφορά δυναμικού μεταξύ της καθόδου και της ανόδου, η οποία μπορεί να μετρηθεί εύκολα με τη χρήση ενός βολτόμετρου

μ: το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού που συμμετέχει στην χημική αντίδραση ($\mu_i = \mu_i^* + RT\ln a_i$)

Έτσι, προκύπτει η εξίσωση Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

Ως Q ορίζεται ο λόγος του γινομένου των ενεργοτήτων των προϊόντων προς των αντιδρώντων συστατικών, η τιμή του οποίου ταυτίζεται με την σταθερά ισορροπίας στην θέση ισορροπίας. Στις αυθόρμητες διεργασίες ισχύει $\Delta G<0$, οπότε για κάθε αυτόματη ηλεκτροχημική διεργασία θα πρέπει $E>0$ (Μαρκόπουλος, 1990).

Στον **πίνακα 3**, που ακολουθεί, παρατίθενται οξειδοαναγωγικά ζεύγη με βάση την οξειδωτική τους ισχύ

Πίνακας 3. Οξειδωαναγωγικά ζεύγη με βάση την οξειδωτική ισχύ (Bockris, 1998)

αναγωγή $\longrightarrow$

$\longleftarrow$ οξείδωση

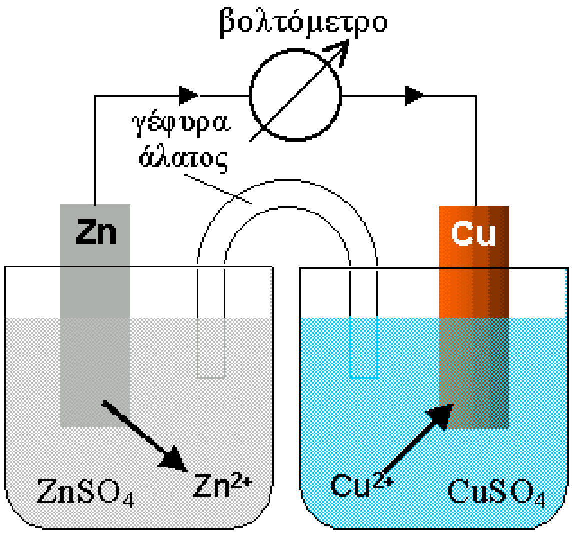
Ισχυρά	$F_2 + 2e^-$	$\leftrightarrows$	$2F$	Ασθενή
οξειδωτικά	$S_2O_8^{2-} + 2e^-$	$\leftrightarrows$	$2SO_4^{2-}$	αναγωγικά
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\leftrightarrows$	$2H_2O$	
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\leftrightarrows$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	
	$Au^{3+} + 3e^-$	$\leftrightarrows$	Au	
	$Cl_2 + 2e^-$	$\leftrightarrows$	$2Cl^-$	
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\leftrightarrows$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	Αύξηση
	$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$\leftrightarrows$	$2H_2O$	αναγωγικής
	$Br_2 + 2e^-$	$\leftrightarrows$	$2Br^-$	ισχύος
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\leftrightarrows$	$NO + 2H_2O$	
	$NO_3^- + 2H^+ + e^-$	$\leftrightarrows$	$NO_2 + H_2O$	
	$Ag^+ + e^-$	$\leftrightarrows$	Ag	
	$Fe^{3+} + e^-$	$\leftrightarrows$	Fe^{2+}	
	$O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\leftrightarrows$	H_2O_2	
	$I_2 + 2e^-$	$\leftrightarrows$	$2I^-$	
	$Cu^{2+} + 2e^-$	$\leftrightarrows$	Cu	
	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$	$\leftrightarrows$	$SO_3^{2-} + H_2O$	
	$2H^+ + 2e^-$	$\leftrightarrows$	H_2	
Αύξηση	$Pb^{2+} + 2e^-$	$\leftrightarrows$	Pb	
οξειδωτικής	$Sn^{2+} + 2e^-$	$\leftrightarrows$	Sn	
ισχύος	$Fe^{2+} + 2e^-$	$\leftrightarrows$	Fe	
	$2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\leftrightarrows$	$(COOH)_2$	
	$Zn^{2+} + 2e^-$	$\leftrightarrows$	Zn	
	$2H_2O + 2e^-$	$\leftrightarrows$	$H_2 + 2OH^-$	
	$Mn^{2+} + 2e^-$	$\leftrightarrows$	Mg	
	$Na^+ + e^-$	$\leftrightarrows$	Na	
	$Ca^{2+} + 2e^-$	$\leftrightarrows$	Ca	
Ασθενή	$K^+ + e^-$	$\leftrightarrows$	K	Ισχυρά
οξειδωτικά	$Li^+ + e^-$	$\leftrightarrows$	Li	αναγωγικά

2.6.3. Ηλεκτροχημικά στοιχεία

➢ Το ηλεκτροχημικό στοιχείο Daniell, που φαίνεται στο **σχήμα 2**, είναι ένα κλασσικό παράδειγμα γαλβανικού στοιχείου και συμβολίζεται ως εξής:

$$(-)\ Zn\ (s)\ |\ ZnSO_4\ (aq)\ ||\ CuSO_4\ (aq)\ |\ Cu\ (s)\ (+)$$

Οι κάθετες γραμμές δείχνουν διαχωριστική επιφάνεια μετάλλου – ηλεκτρολύτη, ενώ η διπλή κάθετη γραμμή, επαφή δύο διαλυμάτων. Στον συμβολισμό των στοιχείων η άνοδος γράφεται αριστερά και η κάθοδος δεξιά.



Σχήμα 2. Ηλεκτροχημικό στοιχείο Daniell.

Αρνητικό ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο ανόδου):

$$Zn_{(s)} \leftrightarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad \text{(οξείδωση)}$$

Θετικό ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο καθόδου):

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrows Cu_{(s)} \qquad \text{(αναγωγή)}$$

Συνολική αντίδραση:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \leftrightarrows Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

Η συνολική αντίδραση του στοιχείου γίνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά, δηλαδή από τον ψευδάργυρο σχηματίζονται ιόντα ψευδαργύρου και από ιόντα χαλκού σχηματίζεται χαλκός. Η φορά του ρεύματος μέσα στο στοιχείο είναι η ίδια με την κατεύθυνση της χημικής αντίδρασης (Barral et al., 1992).

➢ Στα ηλεκτρόδια μετάλλου – μεταλλοϊόντος λαμβάνει χώρα η γενική αντίδραση που ακολουθεί, όπου M είναι το μέταλλο και z το σθένος του.

$$M^{z+} + ze^{-} \leftrightarrow M$$

Εφαρμογή της εξίσωσης Nernst δίνει:

$$E_M = E_M^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

όπου E_M^0 είναι το πρότυπο ή κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου (ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου). Αυτό ισούται με το δυναμικό του M, όταν βρίσκεται σε διάλυμα ιόντων M^{z+} με ενεργότητα α_{Mz+}= 1. Αρνητικό E^0 σημαίνει ότι η αυθόρμητη αντίδραση είναι η αναγωγή των ιόντων προς μέταλλο και η οξείδωση του H_2 προς H^+. Αν το E^0 είναι θετικό, τα πράγματα αντιστρέφονται και η αυθόρμητη αντίδραση οδηγεί στη διάλυση του μετάλλου με έκλυση H_2 (Καραϊσκάκης, 1998).

2.6.4. Συστήματα ηλεκτροχημικής διεργασίας

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα αναφορικά με το ότι έχουν περιβαλλοντικά φιλικό χαρακτήρα και ικανότητα ανάκτησης πολύτιμων ή επαναχρησιμοποιούμενων συστατικών.

Ένα σύστημα ηλεκτροχημικής επεξεργασίας υγρών διαλυμάτων αποτελείται από:

- το ηλεκτρολυτικό κελί, κυψέλη ή αντιδραστήρα
- την άνοδο και την κάθοδο στο κέντρο του κελιού
- το σύστημα τροφοδοσίας και ψύξης του προς επεξεργασία διαλύματος
- το σύστημα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας
- ηλεκτρολύτης (π.χ. NaCl, Na_2SO_4, NaOH κ.α.)

Τα βασικά στάδια μιας ηλεκτροδιακής δράσης που λαμβάνει χώρα σε ένα ημιστοιχείο της κυψέλης είναι:

- Μεταφορά μάζας του αντιδρώντος ηλεκτροενεργού συστατικού από το ομογενές διάλυμα προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, όπως επίσης και των προϊόντων δράσης μακριά από το ηλεκτρόδιο.
- Μεταφορά φορτίου. Δηλαδή ετερογενής ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροενεργού συστατικού και του ηλεκτροδίου πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.
- Επιφανειακές δράσεις, όπως προσρόφηση, φασικές μεταβολές, απόθεση κ.α.
- Ομογενείς χημικές δράσεις, δηλαδή αντιδράσεις των αρχικών αντιδρώντων ή προϊόντων δράσης με συστατικά του διαλύματος.

Από τα παραπάνω, τα δύο θεμελιώδη στάδια κάθε ηλεκτροδιακής δράσης είναι αυτά της μεταφοράς μάζας και της ετερογενούς μεταφοράς φορτίου (Καραϊσκάκης, 1998).

Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτροχημικής τεχνικής βασίζεται στην αξιοποίηση οξειδωαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είτε άμεσα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, είτε έμμεσα στην κύρια μάζα του διαλύματος. Συγκεκριμένα, στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις στην άνοδο και αναγωγές στην κάθοδο. Σε αυτές τις αντιδράσεις συμμετέχουν τα μόρια του υγρού διαλύματος, τα οποία μπορεί να είναι ενεργά και ο εκάστοτε ηλεκτρολύτης, αν χρησιμοποιείται, για την αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος.

Στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, συμμετέχουν κυρίως τα μόρια του διαλύματος που επεξεργάζεται, τα οποία δεν αντέδρασαν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, καθώς και οι οξειδωτικές και αναγωγικές ενώσεις που προέρχονται από τις άμεσες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια της ανόδου και της καθόδου. Ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες, τα οργανικά μεγαλομόρια ή τα τοξικά μέταλλα, μπορούν να διασπαστούν, να οξειδωθούν ή να αναχθούν στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων ή στην κύρια μάζα του διαλύματος και να προκύψει ένα διάλυμα με μη βλαβερές ενώσεις.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι:

- Η πυκνότητα του ρεύματος
- Το pH
- Η γεωμετρία και η μορφή των ηλεκτροδίων
- Το είδος, ο αριθμός και η απόσταση των ηλεκτροδίων
- Η θερμοκρασία
- Το είδος του ηλεκτρολύτη
- Η επιφάνεια τάσης
- Οι ιδιότητες του εκάστοτε διαλύματος (π.χ. αγωγιμότητα)

Οι προϋποθέσεις που απαιτούνται για την εφαρμογή μιας ηλεκτροχημικής κατεργασίας είναι:

- Η υψηλή ηλεκτρεγερτικότητα των μορίων του προς επεξεργασία διαλύματος
- Η ύπαρξη αγωγιμότητας
- Η ύπαρξη κατάλληλου ηλεκτρολύτη
- Η σταθερότητα των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων (Καρατησόγλου, 2009).

2.6.5. Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια χωρίζονται, ανάλογα με την χρήση τους σε ηλεκτρόδια αναφοράς και ηλεκτρόδια μετρήσεως.

Προκειμένου να μετρηθεί το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου είναι απαραίτητος ο συνδυασμός του ηλεκτροδίου αυτού με ένα άλλο αναφοράς. Το δυναμικό του οποίου δεν επηρεάζεται από το ιόν στο οποίο είναι αντιστρεπτό το ηλεκτρόδιο. Η χρήση του ηλεκτροδίου υδρογόνου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν ενδείκνυται, δεδομένων των τεχνικών δυσκολιών που συνοδεύουν την κατασκευή του (Denaro, 1967).

Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε, στην πράξη όμως ενδιαφέρει η αναπαραγωγιμότητα των τιμών της ΗΕΔ. Έτσι η δυνατότητα επιλογής περιορίζεται. Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι (Barrow, 1988):
α) το ηλεκτρόδιο καλομέλανος

$$Hg \mid Hg_2Cl_2(s), KCl(sol.)$$

β) το ηλεκτρόδιο αργύρου – χλωριούχου αργύρου

$$Ag \mid AgCl(s), KCl(sol.)$$

γ) το ηλεκτρόδιο υδραργύρου – θειϊκού υδραργύρου

$$Hg \mid Hg_2SO_4(s), K_2SO_4\ (sol.)$$

Ανάλογα με την κατασκευή τους και με το είδος των αγώγιμων φάσεων που εμφανίζονται σε (Potter, 1957):

- Ηλεκτρόδια μετάλλου σε επαφή με διάλυμα ιόντων τους, όπως π.χ. το:

$$Zn \mid Zn^{2+}, Cu \mid Cu^{2+}, Ag \mid Ag^{+}$$

- Ηλεκτρόδια αντιστρεπτά σε ανιόντα, τα οποία αποτελούνται από ευγενές μέταλλο που βρίσκεται σε ατμόσφαιρα αερίου και έχει εμβαπτιστεί σε διάλυμα ιόντων του αερίο αυτού, όπως είναι το ηλεκτρόδιο χλωρίου και το ηλεκτρόδιο υδρογόνου:

$$Pt \mid Cl_2 \mid Cl^{-} \quad , \quad Pt \mid H_2 \mid H^{+}$$

- Ηλεκτρόδια που αποτελούνται από μέταλλο με το δυσδιάλυτο άλας του και ευδιάλυτο άλας κοινού ιόντος, όπως είναι π.χ. το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και το Ag | AgCl, Cl^{-}. Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι από τα πλέον σημαντικά γιατί είναι αντιστρεπτά ως προς το ανιόν, παρασκευάζονται εύκολα και είναι πολύ εύχρηστα.

- Ηλεκτρόδια μετάλλου σε επαφή με δυσδιάλυτο άλλας και με άλλο άλας κοινού ανιόντος, στα οποία ανήκει το ηλεκτρόδιο μολύβδου οξαλικού μολύβδου με δυσδιάλυτα άλατα:

$$Pb \mid PbC_2O_4(s) \mid CaC_2O_4(s), CaCl_2(aq)$$

Η αντίδραση του ηλεκτροδίου αυτού συνίσταται στη διάλυση του μετάλλου, στον σχηματισμό δυσδιάλυτου άλατος και στη διάλυση του CaC_2O_4, ώστε να ικανοποιηθεί η τιμή του γινομένου διαλυτότητας, η οποία είχε μεταβληθεί με τη δέσμευση των $C_2O_4^{2-}$ από τον Pb^{2+}.

- Ηλεκτρόδια από ευγενές μέταλλο σε διάλυμα ιόντος με δύο καταστάσεις σθένους, όπου ανήκουν ηλεκτρόδια της μορφής:

$$Pt \mid Fe^{3+}, Fe^{2+} \quad , \quad Pt \mid Sn^{4+}, Sn^{2+} \quad , \quad Pt \mid MnO_4^-, Mn^{2+}$$

Τα ηλεκτρόδια αυτά αναφέρονται συχνά και ως ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής.

Ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων αλλά και νερού, και όσον αφορά την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων αυτά που προτιμώνται είναι το αργίλιο και ο σίδηρος. Είναι αξιόπιστα και κυριώς οικονομικά μέταλλα και η χρήση τους ως ηλεκτρόδια έχει σαν συνέπεια οι μέθοδοι που αναπτύσσονται να αποτελούν ουσιαστικά ένα συνδυασμό ηλεκτροχημικής οξειδοαναγωγής του μετάλλου, που στη συνέχεια δρουν ως κροκιδωτικά (ηλεκτροκρικίδωση). Στην περίπτωση που τα συσσωματώματα είναι ελαφρύτερα επιπλέουν με τη βοήθεια του αερίου της καθόδου. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως ηλεκτροεπίπλευση.

Αργίλιο

Το αργίλιο είναι ένα μαλακό, ελατό και όλκιμο, αργυρόλευκο μέταλλο, σταθερό ως προς το οξυγόνο και το νερό επικαλυπτόμενο με προστατευτικό στρώμα οξειδίου. Καθίσταται αρκετά σκληρό με προσθήκη σε μικρή αναλογία μετάλλων όπως το Mg και o Cu. Είναι το μέταλλο με τη μεγαλύτερη αφθονία στο στερεό φλοιό της γης. Η συγκέντρωσή του ξεπερνά το 8% και αποτελεί το τρίτο στοιχείο συνολικά σε αφθονίαστη γη, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Αντιθέτως, τα επίπεδά του στα φυσικά νερά είναι σχετικά μικρά λογω της περιορισμένης διαλυτότητάς του στο εύρος του pH των φυσικών νερών.

Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του θεωρείται μικρή. 'Εχει διαπιστωθεί η συσσώρευσή του στον οργανισμό και πρόσφατες μελέτες δείχνουν κάποια σχέση της συσσωρευμένης ποσότητας Al και της νόσου Altzheimer. Μερικές από τις εφαρμογές του είναι: ελαφρά κράματα ευρύτατα χρησιμοποιούμενα στην κατασκευή αυτοκινήτων, αεροπλάνων, οικοδομές, είδη καθημερινής χρήσης (π.χ. μαγειρικά σκεύη, αλουμινόχαρτο, κονσέρβες αναψυκτικών). Στον **πίνακα 4** παρατίθενται οι φυσικές ιδιότητες του αργιλίου.

Πίνακας 4. Φυσικές ιδιότητες αργιλίου (Environmentalchemistry, 2011)

Ιδιότητα	**Τιμή**
Ατομικό βάρος	26.98 g/mol
Πυκνότητα	2702 kg/m^3 (20 °C, 1 atm)
Σημείο τήξης	660.25 °C
Σημείο βρασμού	2467 °C
Αγωγιμότητα	
ηλεκτρική	0.377 10^6/cm Ω
θερμική	2.37 W/cm K
Μορφή	Στερεό
Χρώμα	Αργυρό

Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Al είναι η Al(III), και διαλύεται εύκολα σε HCl, με έκλυση H_2

$$2Al + 6H^+ \longrightarrow 2Al^{3+} + H_2\uparrow$$

Επίσης, προσβάλλεται αργά από το αραιό H_2SO_4, ενώ διαλύεται ταχέως σε πυκνό-θερμό H_2SO_4:

$$2Al + 9H_2SO_4 \longrightarrow 2Al^{3+} + 6HSO_4^- + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

Δεν προσβάλλεται από το HNO_3, διότι σχηματίζεται επιφανειακό στρώμα Al_2O_3, που το προστατεύει από περαιτέρω επίδραση του οξέος, αλλά διαλύεται εύκολα σε διαλύματα ισχυρών βάσεων με έκλυση H_2:

$$2Al + 2\,OH^- + 6H_2O \longrightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow$$

Τα ιόντα Al^{3+} είναι σταθερά, αλλά είναι απαραίτητη η ελαφριά οξίνιση των διαλυμάτων του για να περιοριστεί η έστω και σε μικρό βαθμό υδρόλυσή τους. Σε ελαφρώς αλκαλικά (π.χ. αμμωνιακά) διαλύματα σχηματίζεται λευκό, ζελατινώδες (σχεδόν διαφανές) ίζημα $Al(OH)_3$, το οποίο, ως επαμφοτερίζον υδροξείδιο, διαλύεται εύκολα σε περίσσεια ισχυρής βάσης σχηματίζοντας το υδροξυσύμπλοκο $[Al(OH)_4]^-$, που βρίσκεται σε ισορροπία με το ανιόν, AlO_2^- (αργιλικά ανιόντα):

$$Al^{3+} + 3\,OH^- \leftrightarrows Al(OH)_3$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \leftrightarrows [Al(OH)_4]^-$$

$$[Al(OH)_4]^- \leftrightarrows AlO_2^- + 2H_2O$$

Τα ιόντα Al^{3+} σε υδατικά διαλύματα υφίστανται ως άχρωμα εφυδατωμένα σύμπλοκα του τύπου $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Το Al(III) δεν σχηματίζει σύμπλοκα με την NH_3 και τα ιόντα CN^-

(χαρακτηριστική διαφορά από τα ιόντα Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}). Σχηματίζει σειρά συμπλόκων με αλογονοϊόντα $[AlX_n]^{(3-n)+}$, από τα οποία τα σταθερότερα είναι εκείνα με ιόντα F^-. Επίσης σχηματίζει σύμπλοκα με ιόντα οργανικών οξέων, όπως με τα οξαλικά ιόντα, $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$. Σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με ιόντα OH^-, με αποτέλεσμα όλες οι δυσδιάλυτες ενώσεις του να διαλύονται εύκολα σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα.

Δεν σχηματίζει θειούχο άλας με άμεση αντίδραση ιόντων Al^{3+} και S^{2-} σε υδατικά διαλύματα. Το Al_2S_3 μπορεί να παρασκευαστεί με θέρμανση Al και S στην προβλεπόμενη στοιχειομετρική αναλογία, υδρολύεται αμέσως μόλις έρθει σε επαφή με το νερό με έκλυση H_2S:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \leftrightarrows 2Al(OH)_3 + 3H_2S\uparrow$$

Έτσι, με επίδραση περίσσειας ιόντων S^{2-} κατά τον διαχωρισμό των κατιόντων της IIIης ομάδας από τα κατιόντα των άλλων ομάδων, τα ιόντα Al^{3+} καθιζάνουν ως $Al(OH)_3$ και όχι ως θειούχο άλας (ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα ιόντα Cr^{3+}):

$$Al^{3+} + 3S^{2-} + 3H_2O \leftrightarrows Al(OH)_3 + 3HS^-$$

Τα ιόντα Al^{3+} αντιδρούν με 8-υδροξυκινολίνη (QOH) παρέχοντας κίτρινο δυσδιάλυτο ίζημα (η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται και για τον σταθμικό προσδιορισμό Al):

$$Al^{3+} + 3QOH \leftrightarrows (QO)_3Al + 3H^+$$

Η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία CH_3COONH_4 ή ρυθμιστικού διαλύματος NH_4Cl-NH_3, ώστε να δεσμεύονται τα παραγόμενα ιόντα H^+ και να επιτευχθεί ποσοτική καθίζηση των ιόντων Al^{3+}.

Εάν η καθίζηση του $Al(OH)_3$ πραγματοποιηθεί παρουσία διαφόρων οργανικών χρωμάτων, είναι δυνατή η προσρόφηση των μορίων των χρωμάτων στην επιφάνεια του ιζήματος, συνήθως μέσω ηλεκτροστατικών έλξεων. Αποτέλεσμα αυτής της προσρόφησης είναι ο χαρακτηριστικός χρωματισμός του λευκού ή σχεδόν διαφανούς $Al(OH)_3$. Το χρώμα του ιζήματος μπορεί να είναι παραπλήσιο εκείνου του οργανικού χρώματος, όχι όμως κατ'ανάγκη ίδιο. Τα κατά το τρόπο αυτό χρωματισμένα ιζήματα ονομάζονται ***λάκκες***. Χαρακτηριστική ερυθρά λάκκα παρέχει το $Al(OH)_3$ με το οργανικό μόριο αουρινοτρικαρβοξυλικό αμμώνιο, γνωστότερο ως ***Aluminon*** **(**Ποιοτική Ανάλυση, 2011):

$$Al^{3+} + 3OH^- + Aluminon \leftrightarrows Al(OH)_3\cdot Aluminon$$

Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι αργυρόχρωμο μέταλλο, σχετικά μαλακό όταν είναι απολύτως καθαρό. Είναι το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της γης μετά το οξυγόνο, το πυρίτιο και το αργίλιο.

Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι περιορισμένη και ο ίδιος αποτελεί ένα από τα βασικά στοιχεία κάθε οργανισμού. Οι ενώσεις του είναι τοξικές εάν ληφθούν σε μεγάλες σχετικά ποσότητες και οι ενώσεις του Fe(II) θεωρούνται ως τοξικότερες των ενώσεων του Fe(III). Αποτελεί το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μέταλλο με πλήθος εφαρμογών στις κατασκευές πλοίων, αυτοκινήτων, μηχανών, σιδηροτροχιές, δομικές ράβδους. Με 0,15-1,5% C παρέχει τον χάλυβα και με επιπλέον προσθήκη άλλων μετάλλων λαμβάνονται χάλυβες (μαγγανιοχάλυβες, νικελιοχάλυβες, χρωμιοχάλυβες, βαναδιοχάλυβες) με ποικιλία ιδιοτήτων (π.χ. σκληρότητα, ελαστικότητα, αντοχή στη φθορά, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, αντοχή στη χημική διάβρωση). Στον **πίνακα 5** παρατίθενται οι φυσικές ιδιότητες του σιδήρου.

Πίνακας 5. Φυσικές ιδιότητες σιδήρου (Environmentalchemistry, 2011)

Ιδιότητα	**Τιμή**
Ατομικό βάρος	55.847 g/mol
Πυκνότητα	7874 kg/m^3 (20 °C, 1 atm)
Σημείο τήξης	1535 °C
Σημείο βρασμού	2750 °C
Αγωγιμότητα	
ηλεκτρική	0.0993 10^6/cm Ω
θερμική	0.802 W/cm K
Μορφή	Στερεό
Χρώμα	Αργυρό

Οι σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του Fe σε υδατικά διαλύματα είναι η Fe(II) και η Fe(III). Τα άλατα του Fe(II) και Fe(III) συμπεριφέρονται ως ήπια αναγωγικά και οξειδωτικά μέσα, αντιστοίχως. Σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα ισχυρά οξειδωτικά, οξειδώνουν τις ενώσεις του Fe προς τα ασταθή σιδηρικά ανιόντα, FeO_4^{2-}. Διαλύματα των αλάτων του Fe(II) οξειδώνονται σταδιακά από το O_2 της ατμόσφαιρας προς τα αντίστοιχα άλατα του Fe(III). Το ίδιο ισχύει και για τα στερεά άλατα του Fe(II), τα οποία οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα άλατα του Fe(III), αλλά με σχετικά βραδύ ρυθμό.

Ο Fe διαλύεται σε HCl ή αραιό H_2SO_4, με παραγωγή ιόντων Fe^{2+}:

$$Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow$$

Το πυκνό H_2SO_4 προσβάλλει τον Fe μόνο σε υψηλή θερμοκρασία:

$$2Fe + 9H_2SO_4 \longrightarrow 2Fe^{3+} + 6HSO_4^- + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

Ο Fe δεν προσβάλλεται από π.HNO_3 περιερχόμενος σε παθητική κατάσταση (σχηματισμός επιφανειακού οξειδίου που αποτρέπει την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου), ενώ προσβάλλεται εύκολα από αραιό HNO_3 παρέχοντας, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του HNO_3, Fe^{2+}, Fe^{3+} ή μίγμα και των δύο και σειρά προϊόντων αναγωγής του HNO_3 (όσο αραιότερο είναι το HNO_3, τόσο χαμηλότερη είναι η οξειδωτική κατάσταση των προϊόντων αναγωγής του). Επίσης, δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων.

Τα διαλύματα των αλάτων του Fe(II) και ιδιαίτερα του Fe(III), απαιτούν παρουσία περίσσειας οξέος για να αποφευχθεί η υδρόλυσή τους. Τα διαλύματα ιόντων Fe^{2+} είναι πρακτικώς άχρωμα, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις εμφανίζουν ένα ανοικτό κυανοπράσινο χρώμα. Το ίδιο χρώμα έχουν και τα στερεά άλατα του Fe^{2+}. Τα διαλύματα του Fe^{2+} απορροφούν με βραδύ ρυθμό ατμοσφαιρικό οξυγόνο και οξειδώνονται προς Fe^{3+}:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

και επομένως είναι σχεδόν αδύνατον να παρασκευαστούν διαλύματα αλάτων Fe(II), που να μην περιέχουν, έστω και σε πολύ μικρή αναλογία, Fe(III). Για να αποφευχθεί ο η συσσώρευση ιόντων Fe^{3+} (και εφόσον δεν ενδιαφέρει τόσο η σταθερότητα του διαλύματος σε συγκέντρωση ιόντων Fe^{2+}) συνήθως προστίθεται στις φιάλες μεταλλικός Fe, που βοηθά σε κάποιο βαθμό την εκ νέου αναγωγή των ιόντων Fe^{3+} προς ιόντα Fe^{2+}:

$$Fe^{3+} + Fe \leftrightarrows Fe^{2+}$$

Τα διαλύματα των αλάτων του Fe^{3+}, που στα διαλύματα είναι πλήρως εφυδατωμένα ως $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, απαιτούν ισχυρώς όξινα διαλύματα για να περιοριστεί η υδρόλυσή τους. Αν και τα ιόντα $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ φαίνεται ότι δεν έχουν κάποιο χαρακτηριστικό χρώμα ή είναι ελαφρώς ιώδη, ωστόσο τα διαλύματά τους εμφανίζουν ένα κίτρινο έως καστανό χρώμα, που οφείλεται σε μερικώς υδρολυμένα ιόντα, όπως π.χ. το $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$, ή σε ανιοντικά σύμπλοκα, ως π.χ. το $[FeCl_4]^-$.

Τα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με NH_3 ή υδροξυσύμπλοκα με διαλύματα ισχυρών βάσεων (χαρακτηριστική διαφορά από τα ιόντα Al^{3+} και Cr^{3+}). Τόσο τα ιόντα Fe^{2+} όσο και τα ιόντα Fe^{3+} σχηματίζουν σταθερότατα εξακυανοσύμπλοκα με ιόντα CN^-, γνωστά ως σιδηρ**ο**κυανιούχα, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ και σιδηρικυανιούχα ιόντα, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, αντιστοίχως. Τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν σταθερά άχρωμα σύμπλοκα με ιόντα F^- του τύπου $[FeF_n]^{3-n}$ (n=1-6). Έτσι, η παρουσία περίσσειας ιόντων F^- μπορεί να "καλύψει" (δηλ. να κρύψει) πολλές από τις χαρακτηριστικές αντιδράσεις των ιόντων Fe^{3+}. Τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν μετρίως σταθερά κίτρινα σύμπλοκα με ιόντα Cl^-, του τύπου $[FeCl_n]^{3-n}$ (n=1-4). Έτσι, παρουσία περίσσειας HCl σχηματίζεται η ένωση $H[FeCl_4]$ κίτρινου χρώματος που εκχυλίζεται εύκολα με διαιθυλαιθέρα. Τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν χαρακτηριστικά έγχρωμα σύμπλοκα με βαθύ ερυθρό (αιματέρυθρο) χρώμα με ιόντα SCN^- (θειοκυανικά ιόντα):

$$Fe^{3+} + nSCN^- \leftrightarrows [Fe(SCN)_n]^{3-n} \text{ (n=1-6)}$$

Η παραπάνω αντίδραση είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική αντίδραση για τα ιόντα Fe^{3+} και επιτρέπει την ανίχνευσή τους σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η ίδια αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντίστροφα και για την ανίχνευση θειοκυανικών ιόντων. Τέλος, δεν παρέχουν αντίδραση με θειοκυανικά ιόντα τα ιόντα Fe^{2+} και αυτό αποτελεί χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+}. Ωστόσο, επειδή λόγω οξείδωσης από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο τα διαλύματα Fe^{2+} πάντοτε περιέχουν, έστω και σε μικρή αναλογία, Fe^{3+}, αυτά αναμένεται να δώσουν μια ελαφριά ερυθρά χρώση με τα ιόντα SCN^-.

Τα ιόντα Fe^{2+} με NH_3 ή διαλύματα ισχυρών βάσεων, εφόσον είναι απαλλαγμένα από μικροποσότητες ιόντων Fe^{3+}, παρέχουν δυσδιάλυτο ελαφρώς πράσινο ίζημα από $Fe(OH)_2$, το οποίο όμως απορροφά ταχύτατα O_2 και μετατρέπεται σε καστανέρυθρο (χρώμα σκουριάς) $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_2 + 2NH_4^+$$

$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \leftrightarrows Fe(OH)_2$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \leftrightarrows 4Fe(OH)_3$$

Τα ιόντα Fe^{3+} με NH_3 ή διαλύματα ισχυρών βάσεων παρέχουν καστανέρυθρο $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{3+} + 3\,OH^- \leftrightarrows Fe(OH)_3$$

Τα ιόντα Fe^{2+} αντιδρούν με ιόντα S^{2-} παρέχοντας μαύρο ίζημα FeS, αδιάλυτο σε περίσσεια θειούχων, διαλυτό σε αραιά ισχυρά οξέα, ακόμη και σε διάλυμα CH_3COOH:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \leftrightarrows FeS$$

$$FeS + 2H^+ \leftrightarrows Fe^{2+} + H_2S\uparrow$$

ενώ τα ιόντα Fe^{3+} αντιδρούν με ιόντα S^{2-} παρέχοντας μαύρο ίζημα Fe_2S_3, αδιάλυτο σε περίσσεια θειούχων, διαλυτό σε αραιά ισχυρά οξέα, ακόμη και σε διάλυμα CH_3COOH, διασπώμενο όμως προς Fe^{2+} και S:

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \leftrightarrows Fe_2S_3$$

$$Fe_2S_3 + 4H^+ \leftrightarrows 2Fe^{2+} + 2H_2S\uparrow + S$$

Τα ιόντα Fe^{2+} με σιδηρικυανιούχα ιόντα παρέχουν ίζημα με βαθύ κυανό χρώμα, γνωστό ως "κυανούν του Turnbull". Τα ιόντα Fe^{3+} με το ίδιο αντιδραστήριο παρέχουν μόνο μία καστανή χροιά (χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των Fe^{2+} και Fe^{3+}):

$$Fe^{2+} + K^{+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrows KFe[Fe(CN)_6]$$

Ανάλογα, τα ιόντα Fe^{3+} με σιδηροκυανιούχα ιόντα παρέχουν ίζημα με βαθύ κυανό χρώμα, γνωστό ως "***κυανούν του Βερολίνου***". Τα ιόντα Fe^{2+} με το ίδιο αντιδραστήριο παρέχουν μόνο λευκό ίζημα ή ελαφρώς γαλάζιο, λόγω της αναπόφευκτης παρουσίας μικρών ποσοτήτων ιόντων Fe^{3+} στο διάλυμα των ιόντων Fe^{2+} (χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+}):

$$Fe^{3+} + K^{+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \leftrightarrows KFe[Fe(CN)_6]$$

Μελέτες έδειξαν ότι τα αναφερόμενα στην παλαιά χημική βιβλιογραφία σύμπλοκα ως "κυανούν του Turnbull", $KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$ και ως "κυανούν του Βερολίνου", $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$, είναι στην ουσία η ίδια ένωση με τύπο $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$, η οποία ως σύμπλοκο τύπου "ανταλλαγής φορτίου" εμφανίζει εντονότατο χρώμα.

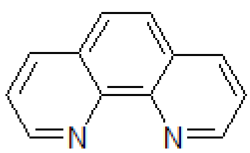
Τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν χαρακτηριστικά έγχρωμα σύμπλοκα με βαθύ ερυθρό (αιματέρυθρο) χρώμα με ιόντα SCN^{-} (θειοκυανικά ιόντα):

$$Fe^{3+} + nSCN^{-} \leftrightarrows [Fe(SCN)_n]^{3-n} \ (n=1\text{-}6)$$

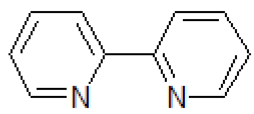
Τα ιόντα Fe^{2+} παρέχουν σύμπλοκα χαρακτηριστικού βαθέος ερυθρού χρώματος με οργανικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια όπως είναι η 1,10-φαινανθρολίνη (phen) και το α,α'-διπυριδύλιο (dipy). Αντίθετα, τα ιόντα Fe^{3+} δεν παρέχουν σύμπλοκα χαρακτηριστικού χρώματος (παρέχουν ένα μόλις διακρινόμενο κυανό χρώμα) (Ποιοτική Ανάλυση, 2011):

$$Fe^{2+} + 3phen \leftrightarrows [Fe(phen)_3]^{2+}$$

$$Fe^{2+} + 3dipy \leftrightarrows [Fe(dipy)_3]^{2+}$$



1,10-φαινανθρολίνη



α,α'-διπυριδύλιο

2.7. ΗΛΕΚΤΡΟΚΡΟΚΙΔΩΣΗ (ELECTROCOAGULATION)

2.7.1. Περιγραφή

Η ηλεκτροκροκίδωση χαρακτηρίζεται ως «πράσινη» και είναι μια φτηνή μέθοδος που βρίσκει εφαρμογή στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα, όπως μεταλλουργίας, ηλεκτρόλυσης, βαψίματος δέρματος, χημικούς καταλύτες, χρωστικές ουσίες, αντιδιαβρωτικές ουσίες και τυπογραφικοού μελανιού (Mouedhen και Feki, 2009). Εχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων από ηλεκτρόλυση (Adhoum et al., 2004), χημική ή μηχανική στίλβωση μετάλλων (Lai και Lin, 2004, Drouiche et al., 2007), κλωστοϋφαντουργία (Kobya et al., 2003), ελαιοτριβεία (Adhoum et al., 2004), απορρυπαντικα (Ge et al., 2004), βυρσοδεψεία (Şengil et al., 2006, Feng et al., 2007), βιομηχανία χαρτιού και χαρτοπολτού (Ugurlu et al., 2008, Khansorthong και Hunsom, 2009), μαγιά αρτοποιίας (Kobya και Delipinar, 2008) και σφαγεία (Kobya et al., 2006).

Είναι ηλεκτροχημική μέθοδος και αναπτύχθηκε για να καλύψει τα μειονεκτήματα των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων (Kim et al., 2002). Η ηλεκτροκροκίδωση παρέχει μια απλή, έμπιστη και χαμηλού κόστους μέθοδο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ενώ δεν είναι απαραίτητη η προσθήκη χημικών για την εφαρμογή της. Επίσης, η έξοδος μιας τέτοιας μονάδας δεν αποτελεί δευτεροβάθμια ρύπανση, ενώ συγχρόνως μειώνει την ποσότητα της λάσπης που αποτίθεται. Η τεχνική της ηλεκτροκροκίδωσης γίνεται απλά, εφαρμόζοντας άμεσα ηλεκτρικό ρεύμα μέσω μεταλλικών ηλεκτροδίων στο υγρό διάλυμα ή απόβλητο (Mollah et al., 2004). Η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος προκαλεί διάβρωση των ηλεκτροδίων μετάλλου μέσα στο υγρό και σχηματισμό διαφόρων κροκιδωτικών ουσιών και οξειδίων μετάλλων σε κατάλληλο pH. Αυτό οδηγεί σε αποσταθεροποίηση και συσσωμάτωση των ανεσταλμένων σωματιδίων που δημιουργούνται, αλλά και κατακρήμνιση και απομάκρυνση των διαλυμένων στο απόβλητο ουσιών, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα (Chen, 2004).

Η ηλεκτροκροκίδωση είναι μια διεργασία που βασίζεται στην ηλεκτροδιάλυση της ανόδου και στην δημιουργία κατιόντων μετάλλου από αυτή, εξαιτίας της ηλεκτροχημικής οξείδωσης που υφίσταται. Παράλληλα, υπάρχει παραγωγή αέριου υδρογόνου στην κάθοδο (Arroyo et al., 2009). Περιλαμβάμει πολλά φυσικά και χημικά φαινόμενα, όπως η αποφόρτιση, η ανοδική οξείδωση, η καθοδική αναγωγή, η κροκίδωση, η ηλεκτροφορητική μετανάστευση και η προσρόφηση (Chen, 2006). Κατά την ηλεκτροκροκίδωση σχηματίζεται επι τόπου (in situ) το απαραίτητο κροκιδωτικό, μέσω ηλεκτρολυτικής οξείδωσης του υλικού της ανόδου και τα φορτισμένα σωματίδια του κολλοειδούς διάλυματος αλληλοεξουδετερώνονται, εξαιτίας της αμοιβαίας σύγκρουσης με αντίθετα φορτισμένα ιόντα, και καθιζάνουν ως συσσωματώματα. Έτσι, τα φορτισμένα ιότνα των βαρέων μετάλλων απομακρύνονται από υγρά απόβλητα, καθώς αντιδρούν με ιόντα αντίθετου σθένους ή με τα αιωρούμενα υδροξείδια των μετάλλων που υπάρχουν στο απόβλητο (Beagles, 2004). Το υγρό που επεξεργάζεται δεν εμπλουτίζεται με ανιόντα, ούτε αυξάνεται η περιεκτικότητά του σε άλατα, όπως συμβαίνει με την χημική καθίζηση μετάλλων. Και αυτό συνεισφέρει στην παραγωγή μειωμένης ποσότητας ιζήματος μεταλλικών ενώσεων (Meunier et al., 2006).

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά ως ηλεκτρόδια στην μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης είναι το αργίλο (Al) και ο σίδηρος (Fe) (Chen, 2004), ενώ τα πλεονεκτήματά της είναι τα ακόλουθα:

1. Έχει μικρό χρόνο επεξεργασίας του διαλύματος και είναι εύκολο να εφαρμοστεί, χαρακτηριστικά που συμβάλλουν στο μειωμένο κόστος της διεργασίας για βιομηχανική εφαρμογή (Meunier et al., 2006).
2. Απαιτεί απλό εξοπλισμό και είναι εύκολη μέθοδος στη λειτουργία της και στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που μπορεί να προκύψουν.
3. Τα επεξεργασμένα με ηλεκτροκροκίδωση λύματα δίνουν ως έξοδο καθαρό, διαυγές και άοσμο νερό (Beagles, 2004).
4. Η ιλύς που σχηματίζεται είναι άμεσα αποθηκεύσιμη και αποστραγγίζεται εύκολα, επειδή αποτελείται κυρίως από μεταλλικά οξείδια/υδροξείδια. Γενικά, είναι μια τεχνική με χαμηλή παραγωγή λάσπης (Mollah et al., 2004, Vik et al., 1984).
5. Τα συσσωματώματα που προκύπτουν από την ηλεκτροκροκίδωση είναι παρόμοια με αυτά της χημικής κροκίδωσης, αλλά είναι πολύ μεγαλύτερα, περιέχουν λιγότερο δεσμευμένο νερό, είναι ανθεκτικά στα οξέα και πιο σταθερά, και ως εκ τούτου μπορούν να διαχωριστούν πιο γρήγορα με διήθηση.
6. Τα λύματα που παράγονται περιέχουν λιγότερα διαλυμένα ολικά στερεά (TDS) σε σύγκριση με χημικές επεξεργασίες. Αν το επεξεργασμένο νερό επαναχρησιμοποιείται, το χαμηλό επίπεδο σε TDS συμβάλλει στο χαμηλότερο κόστος αποκατάστασής του.
7. Η διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης έχει ως πλεονέκτημα την απομάκρυνση των μικρότερων κολλοειδών σωματιδίων, επειδή το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο τα θέτει σε γρηγορότερη κίνηση, διευκολύνοντας έτσι την κροκίδωση.
8. Αποφεύγεται η χρήση χημικών ουσιών και έτσι δεν υπάρχει το πρόβλημα της εξουδετέρωσης περίσσειάς τους, ενώ δεν υπάρχει ούτε η πιθανότητα δευτερογενούς ρύπανσης, η οποία προκαλείται όταν χημικές ουσίες προστίθενται

σε υψηλή συγκέντρωση κατά την χημική επεξεργασία για την κροκίδωση των λυμάτων.

9. Οι φυσαλίδες του αερίου που παράγεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης μεταφέρουν τα συσσωματώματα στην κορυφή του διαλύματος, έτσι ώστε να συγκεντρώνονται, να συλλέγονται και να απομακρύνονται ευκολότερα.
10. Οι ηλεκτρολυτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στο κελί ελέγχονται ηλεκτρικά, χωρίς κινούμενα μέρη, με αποτέλεσμα να χρειάζονται λιγότερη συντήρηση.
11. Η τεχνική της ηλεκτροκροκίδωσης μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί σε αγροτικές περιοχές, όπου η ηλεκτρική ενέργεια δεν είναι διαθέσιμη, καθώς μπορεί να τροφοδοτηθεί από ένα ηλιακό πάνελ.

Κάποια μειονεκτήματα της ηλεκτροκροκίδωσης που θα μπορούσαν να αναφερθούν, τα οποία όμως δεν είναι σημαντικά ώστε να υποβαθμίζουν ή να καθιστούν μη συμφέρουσα τη μέθοδο, είναι:

1. Τα θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια διαλύονται στο υγρό απόβλητο εξαιτίας της οξείδωσης, που λαμβάνει χώρα, και απαιτούν συχνή αντικατάσταση.
2. Η χρήση ηλεκτρικού ρεύματος μπορεί να θεωρηθεί ως ακριβή κάποιες φορές (σε κάποια μέρη).
3. Υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού αδιαπέραστου φιλμ οξειδίων στην άνοδο, με αποτέλεσμα την μείωση της αποδοτικότητας της μεθόδου.
4. Είναι απαραίτητη η υψηλή αγωγιμότητα του επεξεργαζόμενου διαλύματος, οπότε και να κριθεί απαραίτητη η προσθήκη κάποιου ηλεκτρολύτη ($NaCl$, KCl, $NaNO_3$, PAC) (Beagles, 2004).

2.7.2. Αντιδράσεις

Μελέτες πάνω στην μέθοδο αυτή παρέχουν μικρή επεξήγηση των θεμελιωδών χημικών και φυσικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα (Mollah et al., 2001, Mollah et al., 2004). Η ηλεκτρόλυση που λαμβάνει χώρα προκαλεί διάλυση του αργίλιου ή του σιδήρου με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ένα πλήθος κροκιδωτικών και υδροξειδίων μετάλλων. Αυτά αποσταθεροποιούν τα αιωρούμενα σωματίδια, προκαλούν την κροκίδωση και την ιζηματοποίησή τους και προσροφούν τις διαλυμένες βλαβερές προσμίξεις που περιέχει το απόβλητο (Jiang et al., 2002).

Οι κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν στην άνοδο είναι η διάλυση του μετάλλου (οξείδωση) και η ηλεκτρόλυση του νερού:

$Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ (1)

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$ (2)

ενώ στην κάθοδο, ταυτόχρονα με την ηλεκτρόλυση του νερού, η άμεση ηλεκτροχημική αναγωγή του μετάλλου:

$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$ (3)

- Όταν ως άνοδος χρησιμοποιείται το ***αργίλιο*** (Hanay και Hasar, 2011):

$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^-$ (άνοδος) (4)

$3H_2O + 3e^- \leftrightarrow \frac{3}{2} H_2 + 3OH^-$ (κάθοδος) (5)

Αν το δυναμικό της ανόδου είναι αρκετά υψηλό, είναι δυνατό να υπάρξουν και δευτερεύουσες αντιδράσεις, και συγκεκριμένα έκλυση οξυγόνου (Mouedhen et al., 2008):

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (6)

Τα ιόντα Al^{3+} και OH^- που δημιουργούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (αντιδράσεις 4 και 5) αντιδρούν στην κύρια μάζα του υγρού διαλύματος σχηματίζοντας υδροξείδιο του αργιλίου. Αυτό γίνεται με μια σειρά από αυθόρμητες αντιδράσεις υδρόλυσης ως εξής:

$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$ (7)

$Al(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$ (8)

$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + H^+$ (9)

Το παραπάνω είναι ένα απλουστευμένο σχήμα των αντιδράσεων που συμβαίνουν, αφού τα δι-, τρι- και πολυ-μοριακά προϊόντα υδρόλυσης του Al μπορούν να σχηματίσουν $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ (Richens, 1997).

Τα προϊόντα της κατιονικής υδρόλυσης του αργιλίου μπορεί να αντιδράσουν με τα υδροξυλιόντα προς σχηματισμό άμορφου στερεού $Al(OH)_3$ ακολουθώντας σύνθετη κινητική κατακρήμνισης. Ο τρόπος δράσης των παραγόμενων ενώσεων Al στη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης γενικά εξηγείται με βάση δύο διαφορετικούς μηχανισμούς: εξουδετέρωση των αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων με τα κατιονικά προϊόντα υδρόλυσης και ενσωμάτωση των προσμείξεων στο άμορφο ίζημα υδροξειδίου του αργιλίου («κροκίδωση σκούπα»). Η σχετική σημασία των δύο μηχανισμών εξαρτάται από το pH (Mouedhen et al., 2008).

$Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Al(OH)_3$ (10)

Η ηλεκτρολυτική διάλυση της ανόδου του Al σε χαμηλό pH παράγει Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, and $Al(OH)^{2+}$. Έπειτα σχηματίζονται στερεά πηκτώδη συσσωματώματα $Al(OH)_3$, τα οποία τελικά πολυμερίζονται σε $Al_n(OH)_{3n}$ (Reddithota και Yerramilli, 2007):

$nAl(OH)_3 \rightarrow Al_n(OH)_{3n}$ (11)

Τα συσσωματώματα υδροξειδίου του αργιλίου συμπεριφέρονται ως προσροφητικά και/ή παγιδεύουν μεταλλικά ιόντα (βαρέων μετάλλων) και άρα τα απομακρύνουν από το διάλυμα. Ταυτόχρονα παράγονται υδροξυλιόντα στην κάθοδο αυξάνοντας το pH του διαλύματος, παρακινώντας έτσι την συγκατακρήμνιση των μετάλλων με τη μορφή των υδροξειδίων τους (Emamjomeh et al., 2009). Επίσης, σημαντική επιρροή παρουσιάζει η τιμή του αρχικού pH στην χημική διάλυση του αργιλίου (Merzouk et al., 2009).

- Στην περίπτωση που ως άνοδος χρησιμοποιείται ο ***σίδηρος*** είναι (Heidmann και Calamano, 2008):

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (άνοδος) (12)

$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$ (άνοδος) (13)

$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ (κάθοδος) (14)

Δεν είναι ακόμα σαφές αν κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης ο σίδηρος απελευθερώνεται ως Fe^{3+} ή ως Fe^{2+} από τα ηλεκτρόδια. Πολλοί ερευνητές υποθέτουν διάλυση του σιδήρου στη μορφή Fe^{2+} (Holt, 2004, Gao et al., 2005, Golder et al., 2007), αλλά δεν υπάρχει ακόμη άμεση απόδειξη. Η θυσιαζόμενη άνοδος Fe οξειδώνεται προς παραγωγή $Fe(OH)_n$ (n= 2 ή 3), με βάση τον ακόλουθο μηχανισμό (Moreno-Casillas et al., 2007).

$2Fe_{(s)} + 12H_2O_{(l)} \rightarrow 2Fe(H_2O)_3(OH)_{3(aq)} + 6H^+ + 6e^-$ (15)

$2Fe(H_2O)_3(OH)_{3(aq)} \rightarrow 2Fe(H_2O)_3(OH)_{3(s)}$ (16)

$2Fe(H_2O)_3(OH)_{3(s)} \rightarrow Fe_2O_3(H_2O)_{6(s)} + 3H_2O_{(l)}$ (17)

$6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_{2(g)}$ (18)

Οι αντιδράσεις 15 και 18 συμβαίνουν στην άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα, ενώ οι 16 και 17 στην κύρια μάζα του υγρού. Η συνολική αντίδραση που προκύπτει είναι:

$2Fe(s) + 9H_2O(l) \rightarrow Fe_2O_3(H_2O)_6(s) + 3H_2(g)$ (19)

Τα ιόντα μετάλλων στην άνοδο και τα υδροξείδια που δημιουργούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων αντιδρούν με τις ουσίες που περιέχονται στο υγρό διάλυμα που επεξεργάζεται με ηλεκτροκροκίδωση και σχηματίζουν διάφορα υδροξείδια, ιζήματα, συσσωματώματα και πολυμερή ($Al(OH)_3$, $Al_n(OH)_{3n}$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$). Ανάλογα με την τιμή του pH του διαλύματος, σχηματίζονται διαφορετικά ιόντα, όπως $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$,

$Al(OH)^{4-}$, $Fe_{(aq)}{}^{3+}$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{4-}$ και υδατικά σύμπλοκα. Τα αιωρούμενα στερεά υδροξείδια του αργιλίου και του σιδήρου απομακρύνουν τα βαρέα μέταλλα από το διάλυμα με μηχανισμούς ρόφησης, κατακρήμνισης, προσρόφησης, συμπαρασυρμού ή ηλεκτροστατικής έλξης, εξαιτίας της προκαλούμενης κροκίδωσης (Heidmann και Calamano, 2010). Έχει αναφερθεί σε μελέτες ότι το αρχικό pH εμφανίζει σημαντική επιρροή στην απόδοση της διεργασίας της ηλεκτροκροκίδωσης (Heidmann και Calamano, 2008, Adhoum et al., 2004).

Κάτω από αλκαλικές συνθήκες τα δημιουργούμενα ιόντα Fe^{2+} ή Al^{3+} μπορούν να ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) με ταυτόχρονη οξείδωσή τους, ενώ το ιόν Cr^{3+} κατακρημνίζεται ως $Cr(OH)_3$, αυξάνοντας το pH του διαλύματος:

$CrO_4{}^{2-} + 3Fe^{2+} + 4H_2O + 4OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_3\downarrow + Cr(OH)_3\downarrow$ (20)

$CrO_4{}^{2-} + 3Al^{3+} + 4H_2O + 4OH^- \rightarrow 3Al(OH)_3\downarrow + Cr(OH)_3\downarrow$ (21)

Κάτω από όξινες συνθήκες ο Fe^{2+} μπορεί να ανάγει το $Cr_2O_7{}^{2-}$:

$Cr_2O_7{}^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$ (22)

$4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^-$ (23)

$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_2(g) \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+$ (24)

$8H^+ + 8e^- \rightarrow 4H_2(g)$ (25)

$4Fe(s) + 10H_2O + O_2(g) \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$ (26)

Το Ni(II), ως πιο αδρανές σε υδατικά συστήματα, μπορεί μόνο να αντιδράσει με τα υδροξυλιόντα, κάτω από αλκαλικές συνθήκες (Heidmann και Calamano, 2008):

$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow NiOH_2\ (s)$ (27)

Η μέγιστη πιθανή μάζα αργιλίου ή σιδήρου, που διαλύεται από την θυσιαζόμενη άνοδο για συγκεκριμένη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί υπολογίζεται θεωρητικά από το νόμο του Faraday (Mollah et al., 2004):

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M_r}{z \cdot F}$$

όπου m: η μάζα του υλικού της ανόδου που διαλύεται (g)

I: το ρεύμα (A)

t: ο χρόνος (s)

M_r: το ειδικό μοριακό βάρος (g/mol)

z: ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην αντίδραση

F: η σταθερά Faraday (96485 A·s/mol)

Η ποσότητα του κροκιδωτικού που παράγεται και παρέχεται ουσιαστικά στο διάλυμα για την επιτέλεση της ηλεκτροκροκίδωσης μπορεί να αυξηθεί, αυξάνονατς το ρεύμα και τον χρόνο αντίδρασης. Αυξάνοντας όμως το ρεύμα οδηγεί σε μείωση της αποδοτικότητας. Έτσι. οι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροκροκίδωση είναι η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος, το υλικό των ηλεκτροδίων, η αγωγιμότητα και το pH του διαλύματος (Mollah et al., 2004, Chen, 2004).

2.7.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με χρήση της ηλεκτροκροκίδωσης

Έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές η δυνατότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα με ηλεκτροκροκίδωση, με χρήση διαφόρων ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα έχουν βρεθεί τα ακόλουθα:

Οι Keshmirizadeh et al., 2011 ασχολήθηκαν με την μελέτη απομάκρυνσης Cr(VI) μέσω εφαρμογής εναλλασσόμενου ρεύματος ελέγχοντας την επίδραση που έχει σε αυτό η αρχική τιμή του pH, το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό φορτίο, ο χρόνος αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση Cr(VI), η αγωγιμότητα του διαλύματος (με προσθήκη ηλεκτρολυτών NaCl, KCl, $NaNO_3$ και PAC) και η κατανάλωση ρεύματος. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ηλεκτρόδια, ένα σιδήρου (άνοδος) και ένα αργιλίου (κάθοδος), με ενεργό επιφάνεια 36 cm^2 το καθένα και απόσταση μεταξύ τους 1.5 cm. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι όσο αυξάνεται η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος, αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI), και φτάνει στο μέγιστο (99%) για τιμές από 150 A/m^2 και πάνω. Η βέλτιστη τιμή του pH είναι 5, ενώ ο χρόνος αντίδρασης βρέθηκε ότι αύξάνεται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση. Από τους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν για αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος, καλύτερο αποτέλεσμα έδωσαν το NaCl και το KCl.

Οι Akabal και Camci, 2011 μελέτησαν την απομάκρυνση των μετάλλων Cu, Cr και Ni εφαρμόζοντας ηλεκτρική τάση συνεχούς ρεύματος με ηλεκτρόδια σιδήρου και αργιλίου και πώς αυτή επηρεάζεται από το υλικό του ηλεκτροδίου, το ηλεκτρικό φορτίο, το αρχικό pH και την αρχική αγωγιμότητα του υγρού αποβλήτου. Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από 6 ηλεκτρόδια κάθε φορά με ενεργό επιφάνεια 33.75 cm^2 και απόσταση μεταξύ τους 10 mm. Πετυχαν 100% απομάκρυνση όλων των μετάλλων χρησιμοποιώντας συνδυασμό των δύο ηλεκτροδίων με Fe-άνοδο και Al-κάθοδο, χρόνο αντίδρασης 20 min, πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm^2 και pH 3. Η κατανάλωση ενέργειας υπολογίστηκε 10.07 kWh/m^3, ενώ η κατανάλωση του μετάλλου της ανόδου 1.08 kg/m^3.

Οι Hanay και Hasar, 2011 ερεύνησαν την απομάκρυνση των μετάλλων Cu, Mn και Zn χρησιμοποιώντας 4 ηλεκτρόδια αργιλίου συνολικής ενεργού επιφάνειας 128 cm^2 τοποθετημένα με απόσταση 5 mm το ένα από το άλλο. Η παροχή συνεχούς ρεύματος έδινε πυκνότητα 15mA/cm^2. Το καλύτερο επότέλεσμα (σχεδόν 100% απομάκρυνση των Cu και Zn και 85% του Mn) επιτεύχθηκε για pH μεγαλύτερο από 7, χρόνο 35 min και παρουσία θειϊκών ανιόντων (για την περίπτωση του Mn).

Οι Bhatti et al., 2009 αντιμετώπισαν την περίπτωση απομάκρυνσης Cr(VI) αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L με ηλεκτρόδια αργιλίου, ενεργού επιφάνειας 100 cm^2 και απόστασης 15mm. Το μέγιστο ποσοστό που πέτυχαν είναι 90.4%, με αρχικό pH 5, τάση ρεύματος 24V, χρόνο παραμονής 24 min και κατανάλωση ενέργειας 137.2 kWh/m^3.

Οι Heidmann και Calamano, 2008 ασχολήθηκαν με την απομάκρυνση Cr(VI) με χρήση ηλεκτροδίων σιδήρου και μελέτησαν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr και του εφαρμοζόμενου φορτίου ρεύματος στην συνολική απομάκρυνση του μετάλλου μέσω της ηλεκτροκροκίδωσης. Όσον αφορά το ρεύμα, παρατήρησαν ότι σε υψηλή ένταση ρευματος (1–3 A) η απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν πολύ μικρή, ενώ σε μικρή ένταση (0.05–0.1 A) διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, μετά από 45 min επεξεργασίας, κατέληξε με μηδενική συγκέντρωση. Οι ίδιοι το 2010 δημοσίευσαν την μελέτη τους σχετικά με την απομάκρυνση Ni, Cu και Cr από γαλβανικά απόβλητα με ηλεκτροκροκίδωση χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και αργιλίου. Αυτή τη φορά διερεύνησαν την επίδραση που είχε στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου ο συνδυασμός των ηλεκτροδίων, το αρχικό pH και το εφαρμοζόμενο ρεύμα. Η αποδοτικότερη απομάκρυνση επιτεύχθηκε με χρήση συνδυασμού ηλεκτροδίων σίδηρου (άνοδος) και αργιλίου (κάθοδος) και αρχικό pH μεγαλύτερο από 5. Επίσης παρατηρήσαν ότι αύξηση του ρεύματος επιτάχυνε την διαδικασία καθαρισμού.

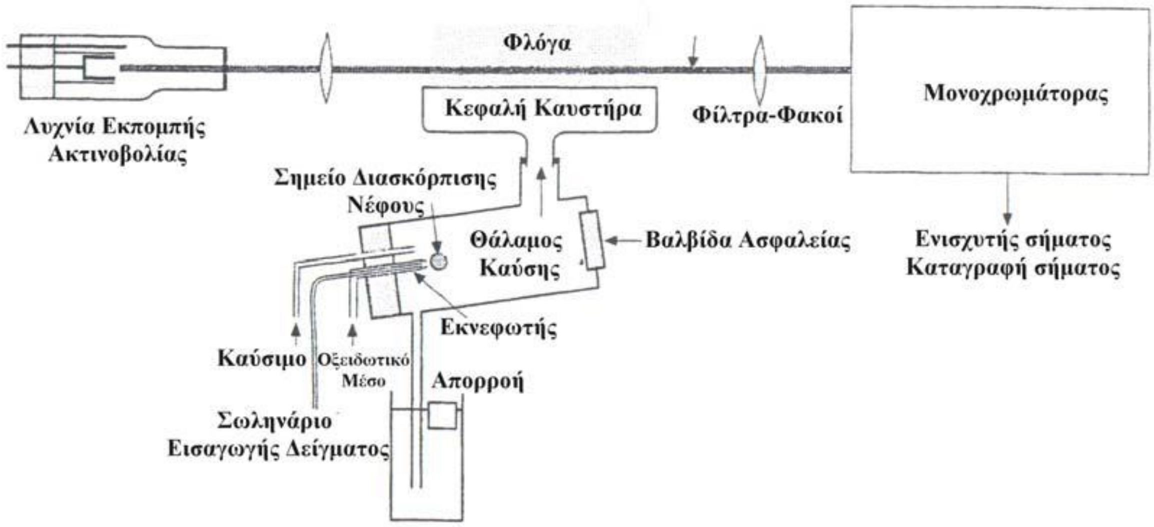
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι τα ακόλουθα:

3.1.1. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης. Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει τη μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζεται. Η διάταξη της μεθόδου αποτελείται από μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και έναν ανιχνευτή μονοχρωμάτορα (**Σχήμα3**) (Cantle, 1982).



Σχήμα 3. Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Cantle, 1982).

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία και το εσωτερικό του κυλίνδρου από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζεται το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της, τα κατιόντα του οποίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύεται. Για κάθε στοιχείο συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατομοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για τη μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer (Λιοδάκης, 2001).

$$A = \log \frac{P_o}{P} = -\log T = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

όπου: A: η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P_o: η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T: η διαπερατότητα

b: η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

ε: η μοριακή απορροφητικότητα

c: η συγκέντρωση

Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα (50-60 Hz) με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή N2O). Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος (πάνω από 5μm) πέφτουν στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται όσο το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες. Η ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού ρυθμίζεται ανάλογα με το προς ανίχνευση στοιχείο.

Το φωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων είναι το μοντέλο ***Elmer A Analyst 100*** της εταιρίας Perkin και εμφανίζεται στο **σχήμα 4**.

Σχήμα 4: Φασματοφωτόμετρο ατομικης απορόφησης.

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου και του νικελίου, επιλέγεται η κατάλληλη λυχνία και ορίζεται το μήκος κύματος στα 357.9 nm για το χρώμιο και στα 232 nm για το νικέλιο.

3.1.2. Φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους

Στη φασματοφωτομετρία UV-VIS επιτυγχάνεται ποσοτική ανάλυση με βάση την απορρόφηση του δείγματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος με βάση το νόμο των Lambert – Beer και τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων (Λιοδάκης, 2001).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Οι βασικές δομικές μονάδες ενός φασματοφωτομέτρου είναι (Κούππαρη et al., 2003):

α) πηγή ακτινοβολίας σταθερής ισχύος, που στην περιοχή του ορατού είναι λυχνία πυράκτωσης με νήμα βολφραμίου

β) επιλογέας μήκους κύματος, ο οποίος χρησιμοποιεί φίλτρα ή μονοχρωμάτορες πρίσματος ή φράγματος

γ) κυψελίδα για την τοποθέτηση του δείγματος

δ) ανιχνευτής ακτινοβολίας, που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό

ε) σύστημα μέτρησης, που περιλαμβάνει ενισχυτή του σήματος και όργανο ανάγνωσης

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο είναι το ***UVmini 240*** της εταιρείας Shimadzu και φαίνεται στο **σχήμα 5**.

Σχήμα 5. Φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους.

Για τη λειτουργία του ρυθμίζεται στην επιλογή “Photometric”, επιλέγεται το κατάλληλο μήκος κύματος της ακτινοβολίας (wl) και μηδενίζεται (auto zero) με το διάλυμα αναφοράς (τυφλό). Η απορρόφηση του δείγματος αναγράφεται τελικά στην οθόνη του φασματοφωτομέτρου. Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου το μήκος κύματος της δέσμης φωτός ρυθμίζεται στα 543 nm και ο μηδενισμός γίνεται με τυφλό απεσταγμένο νερό.

3.1.3. Τροφοδοτικό

Το τροφοδοτικό είναι μια συσκευή που παρέχει ηλεκτρική ενέργεια σε ένα ή περισσότερα ηλεκτρικά φορτία. Η ρυθμιζόμενη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος είναι αυτή που ελέγχει την τάση εξόδου ή το ρεύμα εξόδου σε μια συγκεκριμένη τιμή. Η ελεγχόμενη τιμή διατηρείται σχεδόν σταθερή παρά τις διαφορές των δύο φορτίου ηλεκτρικού ρεύματος ή της τάσης που παρέχεται από την πηγή ενέργειας (εναλλασσόμενο ρεύμα).

Το τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε ρυθμίστηκε στην παροχή ρεύματος σταθερής έντασης από 0.2 μέχρι 1.0 A (ρυθμίζοντας την επιθυμητή μέγιστη ένταση) και είναι της εταιρείας ***STATRON, 0-300V, 0-1.2A*** (**σχήμα 6**).

Σχήμα 6. Τροφοδοτικό.

3.1.4. Πεχάμετρο

Η μέτρηση του pH γίνεται με το πεχάμετρο, το οποίο προσδιορίζει την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου στο εκάστοτε διάλυμα. Η μέτρηση γίνεται με την χρήση ενός ενδεικτικού ηλεκτρόδιου και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς και η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια, έπειτα από βαθμονόμηση, δίνει το pH (Γη και Υδωρ, 2011).

Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο είναι το ***pH METER GLP21*** της εταιρίας CRISON και εικονίζεται στο **σχήμα 7**.

Σχήμα 7. Πεχάμετρο.

3.1.5. Αγωγιμόμετρο

Ως αγωγιμότητα ορίζεται το ρεύμα προς την διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται σε δυο ηλεκτρόδια μέσα σε ένα διάλυμα και μετριέται σε Siemens(S). Είναι το αντίστροφο της αντίστασης. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα, η οποία εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, το σθένος τους, την κινητικότητά τους, τη συγκέντρωσή τους, τη θερμοκρασία, το ιξώδες του διαλύματος και το μέγεθος της διαφοράς δυναμικού με την οποία γίνεται η μέτρηση. Η ειδική αγωγιμότητα αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά του αγωγού (διαλύματος) και δεν εξαρτάται από τα γεωμετρικά στοιχεία των ηλεκτροδίων με τα οποία γίνεται η μέτρηση (NDT, 2011).

Κατά την διάρκεια τον πειραμάτων η μέτρηση των επεξεργαζόμενων διαλυμάτων έγινε με χρήση του αγωγιμόμετρου ***Conductivity meter CM 35*** της εταιρίας CRISON, το οποίο φαίνεται στο **σχήμα 8**.

Σχήμα 8. Αγωγιμόμετρο.

3.1.6. Μαγνητικός αναδευτήρας

Η ανάδευση είναι η μηχανική διεργασία, με την οποία παρέχεται κινητική ενέργεια στο ρευστό μέσω ενός αναδευτήρα για να επιταχυνθεί η διεργασία της ανάμιξης. Ο μαγνητικός αναδευτήρας χρησιμοποιεί ένα περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο για να προκαλέσει μια ράβδο ανάδευσης (έναν μαγνήτη) βυθισμένο σε κάποιο υγρό να γυρίζει πολύ γρήγορα, ώστε να ανακατεύει το διάλυμα. Συνήθως περιλαμβάνει και επιλογέα για παροχή θερμότητας.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε ο αναδευτήρας ***Heidolph MR Hei-Standard***, ο οποίος φαίνεται και στο **σχήμα 9**.

Σχήμα 9. Μαγνητικός αναδευτήρας.

Η ταχύτητα της ανάδευσης ρυθμίστηκε στα 100 rpm, αρκετά χαμηλή ταχύτητα, ώστε να γίνεται ήρεμη ανάμιξη του διαλύματος.

3.1.7. Φίλτρα σύριγγας

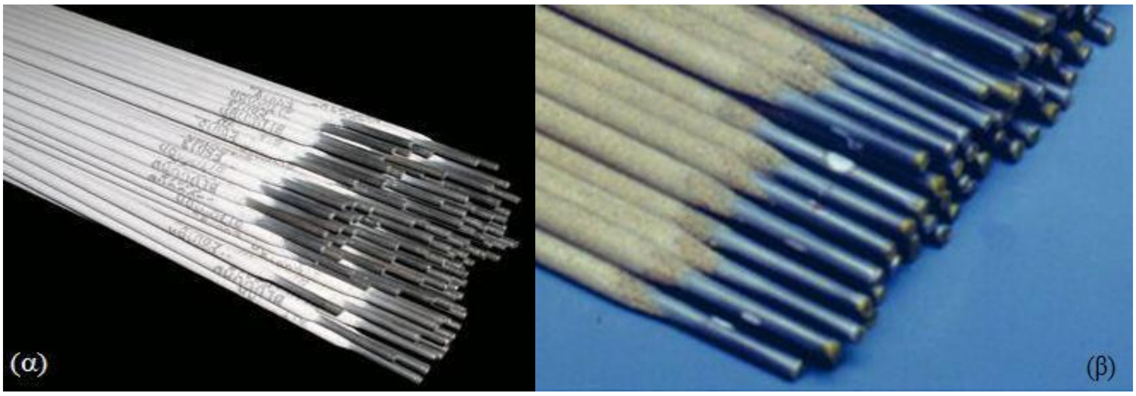
Μετά τη λήψη των δειγμάτων κατά την πειραματική διαδικασία, και πριν τη μέτρηση της συγκέντρωσής τους σε Cr και Ni, απαραίτητο είναι να φιλτραριστούν, ώστε να πραγματοποιηθούν οι μέθοδοι ανάλυσης.

Τα φίλτρα σύριγγας που χρησιμοποιήθηκαν είναι της εταιρίας ***Whatman*** διαμέτρου πόρων 0.45 μm και παρουσιάζονται στο **σχήμα 10**, και τα οποία προσαρμόζονται σε σύριγγα που περιέχει το δείγμα.

Σχήμα 10. (α) Φίλτρα σύριγγας Whatman και (β) σύριγγα.

3.1.8. Ηλεκτρόδια

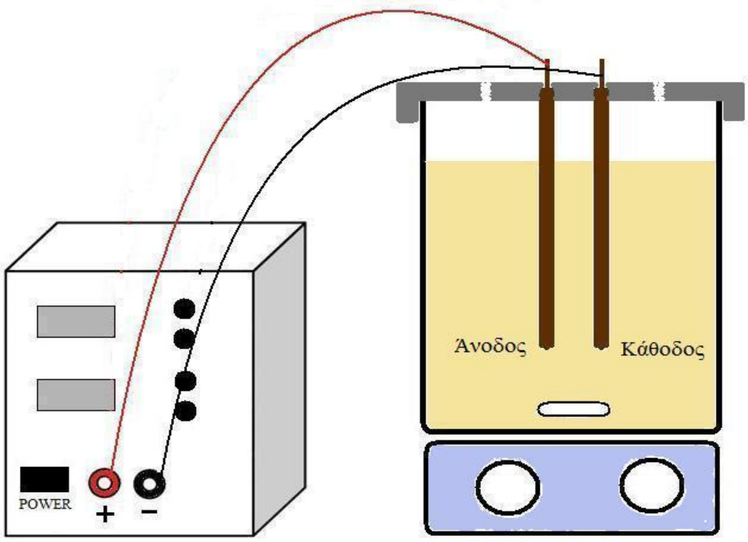
Όπως αναπτύχθηκε και στο θεωρητικό μέρος (ενότητα 2.6.5), τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων αλλά και νερού. Έτσι, τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αργιλίου και σιδήρου, σχήματος κυλινδρικού (ράβδοι) της εταιρίας ΕΡΛΙΚΟΝ ΣΙΔΕΝΟΡ ***General purpose electrode FINCORD-M***, διαμέτρου 3.25 mm, ενεργού μήκους 13.5 cm (μήκος ηλεκτροδίου που βρίσκεται μέσα στο διάλυμα), και φαίνονται στο **σχήμα 11**.



Σχήμα 11. Ηλεκτρόδια (α) αργιλίου και (β) σιδήρου.

3.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελούνταν από ένα ποτήρι ζέσεως όγκου 1 L, τοποθετημένο πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα. Μέσα στο ποτήρι τοποθετούνταν κάθε φορά 1 L από το ανάλογης συγκέτρωσης υδατικό διάλυμα χρωμίου, νικελίου, ή χρωμίου/νικελίου, που εξεταζόταν και ένας μαγνήτης για ήρεμη ανάδευση. Επίσης, μέσα στο διάλυμα βυθίζονται δύο ηλεκτρόδια, (δύο αργιλίου ή δύο σιδήρου ή ένα αργιλίου και ένα σιδήρου), στα οποία παρεχόταν συνεχές ρεύμα επιθυμητής σταθερής έντασης μέσω καλωδίων. Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνταν μέσα στο διάλυμα προσαρμοσμένα σε ένα καπάκι, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται σταθερή απόσταση μεταξύ τους (2 ή 4 cm). Στο **σχήμα 12** φαίνεται η συνδεσμολογία του τροφοδοτικού με την άνοδο και την κάθοδο.



Σχήμα 12. Πειραματική διάταξη.

Κατά την χρονική στιγμή μηδέν πραγματοποιούνταν ζύγιση του ηλεκτροδίου που συνδεόταν στην θετική υποδοχή του τροφοδοτικού (άνοδος) και λαμβανόταν δείγμα (10 ml) από το υγρό απόβλητο για τον προσδιορισμό των αρχικών συνθηκών. Συγκεκριμένα μετρούνταν το pH, η αγωγιμότητα και η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που περιείχε το διάλυμα. Έπειτα, τίθονταν σε λειτουργία το τροφοδοτικό στην επιλεγμένη, ανάλογα με το πείραμα, ένταση ρεύματος (0.2, 0.5, 0.8 ή 1.0 A), καθώς και η ανάδευση (100 rpm). Μετά την έναρξη, λαμβάνονταν ποσότητα δείγματος 10 ml κάθε 20-30 min και μετρούνταν το pH και η συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα. Όλα τα διαλύματα επεξεργάστηκαν για χρονικό διάστημα 3 h. Στο τέλος της διαδικασίας, ζυγιζόταν και πάλι το ηλεκτρόδιο της ανόδου (αφού είχε ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό και αφεθεί να στεγνώσει για 24 h.)

3.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΠΟ ΕΞΕΤΑΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

3.3.1. Γενική μεθοδολογία

Διαλύματα

Για την παρασκευή του διαλύματος εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιήθηκε στερεό διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$, Riedel – deHaën, MB= 294.18 g/mol, ≥99.8%) ενώ για του δισθενούς νικελίου στερεό εξαένυδρο νιτρικό νικέλιο ($N_2NiO_6{\cdot}6H_2O$, Flucka, MB= 290.81 g/mol, ≥98.5%). Από αυτά παρασκευαζόταν κάθε φορά ένα stock διάλυμα 2 L συγκέντρωσης 2000 mg/L, ώστε να πραγματοποιούνται οι κατάλληλες αραιώσεις (σύμφωνα με το νόμο της αραίωσης ($C_{stock}{\cdot}V= C_{επιθυμ.}{\cdot}V_{τελικο}$).

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάστηκαν επίσης: διάλυμα 1,5-διφαίνυλοκαρβαζιδίου 0.25% w/v σε αναλυτικώς καθαρή ακετόνη, διάλυμα θειϊκού οξέως (Sigma – Aldrich, 95-99 % w/v, MB= 98 g/mol, dens.= 1.84 g/ml) συγκέντρωση 5 N και διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου συγκέντρωσης 1 M.

Λήψη δειγμάτων

Η λήψη των δειγμάτων κάθε 20-30 min γίνονταν με τη βοήθεια σύριγγας των 10 ml. Προσαρμοζόταν στο στόμιό της το φίλτρο 0.45 μm που χρησιμοποιούνταν, και το περιεχόμενο σε αυτή διάλυμα φιλτράρονταν ώστε να απομακρυνθούν οι στερεές ενώσεις που δημιουργήθηκαν κατά την ηλεκτροκροκίδωση. Το διαυγές πλέον δείγμα συλλεγόταν σε καθαρά πλαστικά, κυλινδρικά φιαλίδια όγκου 10 ml, τα οποία έκλειναν με βιδωτό καπάκι, και μετρούνταν η τιμή του pH στους 25 ^oC.

Μετά τη μέτρηση του pH, στην περίπτωση που το δείγμα περιείχε μόνο νικέλιο, οξινιζόταν με νιτρικό οξύ (HNO_3) αναλυτικής καθαρότητας σε αναλογία 290 μl HNO_3/10 ml δείγματος (Fluka, Nitric acid Salpetersäure, Analytical, MB= 63.01 g/mol, dens.= 1.41 g/ml στους 20 ^oC, ≥69%) και φυλλασσόταν στο ψυγείο. Στην περίπτωση που το δείγμα περιείχε και χρώμιο, λαμβάνονταν πρώτα η κατάλληλη ποσότητα (π.χ. 2 ή 5 ml) του εκάστοτε δείγματος ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίστοιχη αραίωση και μέτρηση του Cr(VI) (ενότητα 3.4.3), και το υπόλοιπο οξινιζόταν και φυλλασσόταν ομοίως με τα δείγματα του νικελίου, μέχρι την μέτρηση του ολικού χρωμίου και νικελίου με φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (ενότητα 3.4.2).

Καθαριότητα σκευών

Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνταν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας καθαρίζονταν με απορρυπαντικό με τη βοήθεια μιας ψήκτρας, ξεπλένονταν με άφθονο νερό, έπειτα με απιονισμένο νερό και αφήνονταν να στεγνώσουν. Τα πλαστικά μπουκαλάκια που χρησιμοποιούνταν για την αποθήκευση των δειγμάτων, μετά το πλύσιμο, αφήνονταν για 24 ώρες σε νιτρικό οξύ 10%, για τον πλήρη καθαρισμό τους. Ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό και αφήνονταν να στεγνώσουν.

Όλα τα απόβλητα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, επειδή περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα, συλλέγονταν σε μεγάλα δοχεία αποθήκευσης αποβλήτων, σημαίνονταν κατά κατάλληλο τρόπο και διατέθονταν αναλόγως.

Φύλαξη δειγμάτων

Η προσθήκη HNO_3 ήταν απαραίτητη για την αποφυγή περεταίρω αντίδρασης ή συμπλοκοποίησης των ενώσεων που περιέχονταν στο διάλυμα, ώστε να μην επηρεάσουν τις μετρήσεις της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων με την ατομική απορρόφηση φλόγας, που πραγματοποιόταν αργότερα.

Επίσης, η φύλαξη στο ψυγείο ήταν απαραίτητη αν τα δείγματα δεν μετρούνταν άμεσα, ώστε να αποφευγθεί εξάτμιση του δείγματος, άρα μεταβολή του όγκου του και συνεπώς αλλαγή της απαραίτητης αναλογίας HNO_3:δείγμα (290 μl:10 ml).

3.3.2. Μέθοδος προσδιορισμού ολικού χρωμίου και νικελίου

Ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου και του νικελίου έγινε φασματοφωτομετρικά με ατομική απορρόφηση φλόγας. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι τα άτομα στην αέρια φάση απορροφούν υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία. Έτσι, τα δείγματα εξαχνώνονται στους 2000 – 8000 K και αποσυντίθενται σε άτομα. Οι συγκεντρώσεις των ατόμων στην αέρια φάση μετρούνταν μέσω της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2011). Η τιμή αυτή του μήκους κύματος είναι 357.9 nm για το χρώμιο και 232 nm για το νικέλιο και ο υπολογισμός της συγκέντρωσής τους γινόταν με βάση καμπύλη αναφοράς. Η περιοχή των συγκεντρώσεων στις οποίες η απορρόφηση του Cr και του Ni είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσής τους είναι 0.5 – 15 mg/L.

Επειδή οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι αρκετά υψηλές (αρχικές συγκεντρώσεις 500 – 100 mg/L), απαραίτητες ήταν οι αραιώσεις των δειγμάτων, ώστε να είναι μέσα στην επιθυμητή περιοχή (κάτων από 15 mg/L). Οι αραιώσεις των δειγμάτων γίνονταν σε συγκέντρωση 10 mg/L, λαμβάνοντας από το φιλτραρισμένο δείγμα κατάλληλη ποσότητα ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση (**πίνακας 6**) σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml και συμπληρώνοντας με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Έτσι, τα αραιωμένα δείγματα της χρονικής στιγμής 0 min, είχαν συγκέντρωση περίπου 10 mg/L, η οποία ήταν και η μεγαλύτερη κάθε σειράς πειραμάτων, εφόσον σκοπός της εφαρμογής της μεθόδου της ηλεκτροκροκίδωσης είναι η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το διάλυμα. Τα δείγματα με χρόνο 20, 40, 60, 90 min κλπ, είχαν αναμενόμενη συγκέντρωση μικρότερη από την αρχική, άρα οι αραιώσεις τους (αντίστοιχα με την αρχική συγκέντρωση 100, 300 και 500 mg/L: 10, 30 και 50 φορές) είχαν και αυτές συγκέντρωση μικρότερη από 10 mg/L (μέσα στην επιθυμητή περιοχή).

Πίνακας 6. Όγκος δείγματος και τελική αραίωση για τη μέτρηση Cr και Ni

	Αρχική συγκέντρωση (mg/L)		
	100	**300**	**500**
Όγκος από αρχικό δείγμα (ml)	5	1.67	1
Τελική συγκέντρωση (mg/L)	10	10	10

Καμπύλη αναφοράς χρωμίου και νικελίου

Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις του αρχικού (stock) διαλύματος Cr(VI) και Ni(II) των 2000 mg/L, στα 500 mg/L και έπειτα σε συγκεντρώσεις της γραμμικής περιοχής απορρόφησης 0.5 – 15 mg/L (για την αποφυγή σφάλματος κατά την λήψη πολύ μικρών ποσοτήτων και αραίωσή τους σε μεγάλο όγκο). Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των καμπυλών αναφοράς ήταν 1, 5, 10 και 15 mg/L και για τις δύο περιπτώσεις.

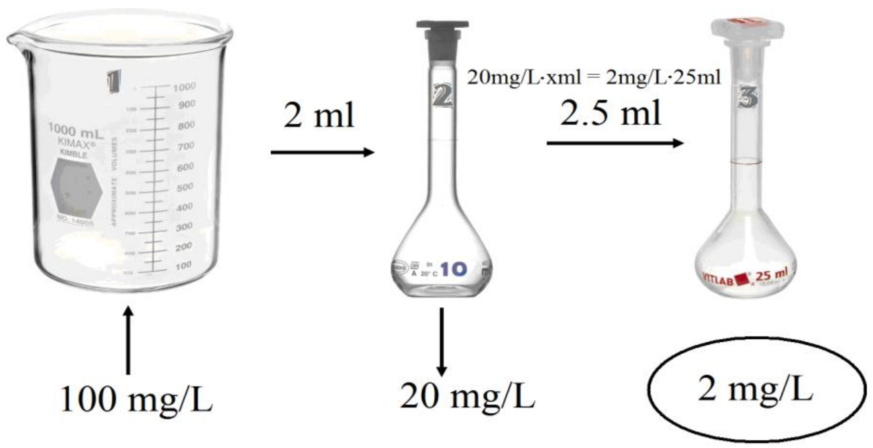
Πριν τη μέτρηση των δειγμάτων, κατασκευαζόταν η καμπύλη αναφοράς, η εξίσωση της οποίας αποθηκεύονταν στο φωτόμετρο για τα τρέχοντα πειράματα, οπότε κατά την μέτρηση της απορρόφησης των αραιωμένων δειγμάτων, επιστρεφόταν σαν αποτέλεσμα κατευθείαν η συγκέντρωση των δειγμάτων σε mg/L. Η ένδειξη που λαμβανόταν, πολλαπλασιάζονταν με τον λόγο της αρχικής συγκέντρωσης (100, 300 ή 500 mg/L) προς την τελική συγκέντρωση των αραιωμένων των (10 mg/L).

3.3.3. Μέθοδος προσδιορισμού εξασθενούς χρωμίου

Ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου έγινε φασματοφωτομετρικά με διφαίνυλοκαρβαζίδιο. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι σε όξινο διάλυμα το 1,5-διφαινυλο-καρβαζίδιο δίνει ευδιάλυτο και ισχυρά χρωματισμένο ερυθροϊώδες παράγωγο με το εξασθενές χρώμιο (Saltzman, 1952). Τα απαραίτητα διαλύματα για την διεξαγωγή της μεθόδου ήταν διάλυμα H_2SO_4 5N και διάλυμα διφαινυλο-καρβαζιδίου 0.25% w/v.

Σε ογκομετρικές φιάλες των 25 ml προστίθονταν οι κατάλληλες ποσότητες από τα αραιωμένα δείγματα, τα οποία είχαν ληφθεί και φιλτραριστεί (κάθε 20-30 min) κατά την πειραματική διαδικασία, 1 ml διαλύματος 5N H_2SO_4, 1 ml διαλύματος διφαίνυλοκαρβαζιδίου και απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Η απορρόφηση των διαλυμάτων μετρήθηκε στα 543 nm (Saltzman, 1952).

Η περιοχή των συγκεντρώσεων στις οποίες η απορρόφηση των ερυθροϊωδών αυτών διαλυμάτων ήταν γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης του Cr(VI) είναι 0.4 – 2.6 mg/L. Για το λόγο αυτό ήταν απαραίτητη η αραίωση των δειγμάτων, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωσή τους σε Cr(VI) στην ογκομετρική των 25 ml να είναι στη γραμμική περιοχή. Συνεπώς, για αρχική συγέντρωση 100 mg/L παραδείγματος χάρη, λήφθηκαν 2 ml από το φιλτραρισμένο δείγμα σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml, η οποία πληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή, ώστε η συγκέτρωση να είναι 20 mg/L. Από αυτό, λήφθηκαν τόσα ml, ώστε η τελική συγκέντρωση στην ογκομετρική φιάλη των 25 ml να είναι εντός της γραμμικής περιοχής ($0.4 < C_{Cr(VI)} < 2.6$). Έτσι επιλέχθηκε η τελική συγκέντρωση να είναι 2 mg/L και, σύμφωνα με το νόμο της αραίωσης, η ποσότητα που λήφθηκε από το αραιωμένο δείγμα ήταν 2.5 ml. Όλη η διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά στο **σχήμα 13**, για το ενδεικτικό παράδειγμα της αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L.



Σχήμα 13. Βήματα αραίωσης δειγμάτων για μέτρηση Cr(VI).

Ομοίως πραγματοποιήθηκαν τόσο οι αραιώσεις για την ίδια σειρά πειραμάτων (αρχική συγκέντρωση 100 mg/L) με ίδια ποσότητα αρχικού δείγματος και ίδια αραίωση, όσο και για τα πειράματα με αρχική συγκέντρωση 300 και 500 mg/L, οι λαβανόμενες ποσότητες των οποίων φαίνονται αναλυτικά στον **πίνακα 7**.

Πίνακας 7. Όγκος δείγματος και τελική αραίωση για τη μέτρηση Cr(VI) ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση

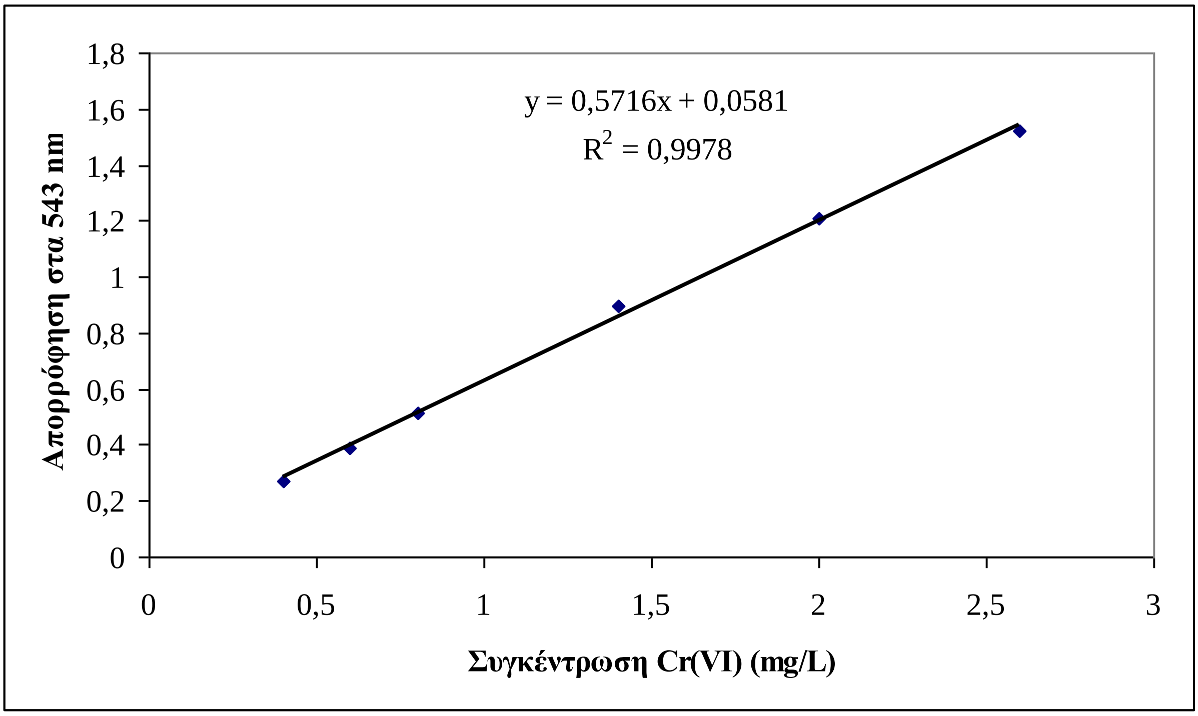
	Σκεύος	**Αρχική συγκέντρωση (mg/L)**		
		100	**300**	**500**
Όγκος από αρχικό δείγμα (ml)	Ποτήρι ζέσης 1 L	2	1.5	1
Συγκέντρωση αραιωμένου (mg/L)	Ογκομετρική φιάλη 10 ml	20	45	50
Όγκος απο αραιωμένο δείγμα (mg/L)	Ογκομετρική φιάλη 10 ml	2.5	1	1
Τελική συγκέντρωση (mg/L)	Ογκομετρική φιάλη 25 ml	2	1.8	2

Ανάλογα με την ογκομετρική φιάλη που χρησιμοποιήθηκε, οι ληφθήσες ποσότητες δειγμάτων άλλαζαν, ακολουθώντας όμως το νόμο της αραίωσης και την παραπάνω πορεία υπολογισμού.

Η τελική συγκέντρωση που υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση της καμπύλης βαθμονομησης του οργάνου, πολλαπλασιαζόταν με την αρχική συγκέντρωση (100, 300 ή 500 mg/L) προς την αντίστοιχη τελική συγκέντρωση που έχει το δείγμα κατά τη μέτρηση της απορρόφησής του (1.8, 2 mg/L κλπ.). Στην ίδια σειρά πειραμάτων ο λόγος αυτός ήταν ο ίδιος (αφού η αρχική συγκέντρωση είναι η ίδια και πραγματοποιούνται οι ίδιες αραιώσεις).

Καμπύλη αναφοράς εξασθενούς χρωμίου

Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις του αρχικού (stock) διαλύματος Cr(VI) των 2000 mg/L, σταδιακά στα 500 mg/L και έπειτα σε συγκεντρώσεις της γραμμικής περιοχής απορρόφησης, δηλαδή 0.4 – 2.6 mg/L. Έτσι, τοποθετήθηκαν οι κατάλληλες ποσότητες σε ογκομετρικές φιάλες των 25 ml, αναπτύχθηκε η μέθοδος που περιγράφεται παραπάνω για τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου, και μετρήθηκε η απορρόφηση των διαλυμάτων στα 543 nm. Η καμπύλη αναφοράς, όπως αυτή προέκυψε, φαίνεται στο **σχήμα 14**.



Σχήμα 14. Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό του Cr(VI).

Από την καμπύλη αναφοράς προέκυψε η εξίσωση ελαχίστων τετραγώνων (R^2= 0.9978), από την οποία υπολογίστηκε η συγκέντρωση με βάση την μετρούμενη απορρόφηση του αραιωμένου δείγματος. Η τιμή που προέκυπτε, όπως προαναφέρθηκε, πολλαπλασιαζόταν με τον λόγο αρχικής προς τελική συγκέντρωση:

$$A_{543} = 0.5716 \cdot C_{Cr(VI)} + 0.0581$$

3.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χρωμίου και νικελίου, της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος, της συνδεσμολογίας (απόσταση και είδος ηλεκτροδίων), και του pH στο ρυθμό και τη συνολική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων μέσω της ηλεκτροκροκίδωσης. Συγκεκριμένα έγιναν πειραματα για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου και νικελίου χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου και ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου και εφαρμόστηκαν τρεις διαφορετικές εντάσεις ρεύματος. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετική απόσταση των δύο ηλεκτροδίων και με διαφορετικούς συνδυασμούς ζευγών ανόδου – καθόδου. Τέλος, έγινεν δοκιμές για τρεις διαφορετικές τιμές αρχικού pH.

3.4.1. Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης χρωμίου και νικελίου στην απομάκρυνσή τους

Οι τιμές των αρχικών συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν είναι 100, 300 και 500 mg/L για το χρώμιο και 100, 200 και 300 mg/L για το νικέλιο, σε ξεχωριστά διαλύματα. Για την παρασκευή τους λαμβάνονταν από τα stock διαλύματα (2000 mg/L) κατάλληλες ποσότητες και αραιώνονταν στο 1 L (ενότητες 3.2.1 και 3.2.2). Για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, επεξεργάστηκαν τα εκάστοτε διαλύματα με δύο ηλεκτρόδια αργιλίου, ενώ τα πειράματα επαναλήθφηκαν για όλες τις συγκεντρώσεις, χρησιμοποιώντας δύο ηλεκτρόδια σιδήρου.

Έτσι, για ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 0.5 A και για τα δύο μέταλλα, μετρήθηκαν η αρχική αγωγιμότητα του διαλύματος, η αρχική και τελική μάζα του ηλεκτροδίου της ανόδου, καθώς επίσης, κάθε 20-30 min και μέχρι τα 180 min, το pH και η συγκέντρωση του αντίστοιχου μετάλλου (στο ένα διάλυμα το νικέλιο και στο άλλο το ολικό και το εξασθενές χρώμιο).

3.4.2. Μελέτη επίδρασης της έντασης του ρεύματος στην απομάκρυνση χρωμίου και νικελίου

Η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων διατηρήθηκε σταθερή (100 mg/L) και για τις δύο περιπτώσεις (διάλυμα χρωμίου και διάλυμα νικελίου). Οι τιμές της έντασης του ρεύματος που μελετήθηκαν είναι 0.2, 0.5 και 0.8 A για τα ηλεκτρόδια σιδήρου (για την επεξεργασία και των δύο διαλυμάτων), και 0.2, 0.5 και 1.0 A για τα ηλεκτρόδια αργιλίου (για την επεξεργασία και των δύο διαλυμάτων). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κατά τα γνωστά, ενώ μετρήθηκαν οι ίδιες παράμετροι (αγωγιμότητα, μάζα ανόδου, pH και συγκέντρωση νικελίου, ολικού και εξασθενούς χρωμίου) για χρονικό διάστημα 180 min, όπως επίσης και η απαιτούμενη αρχική και τελική τάση του ρεύματος.

3.4.3. Μελέτη επίδρασης της διάταξης των ηλεκτροδίων στην απομάκρυνση χρωμίου και νικελίου

Η μελέτη επίδρασης της διάταξης πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα συγκέντρωσης που περιείχε 100 mg/L Cr(VI) και 100 mg/L Ni(II) και για ένταση ρεύματος 0.8 A. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειραματα χρησιμοποιώντας διαφορετικό ζεύγος ηλεκτροδίων κάθε φορά, πραγματοποώντας όλους τους δυνατούς συνδυασμούς, σε απόσταση 2 cm. Έτσι, τα ζεύγη ανόδου – καθόδου που προέκυψαν είναι: σίδηρος – σίδηρος, αργίλιο – αργίλιο, σίδηρος – αργίλιο και αργίλιο – σίδηρος. Έπειτα, επαναλήφθηκε η διαδικασία για το ζεύγος σιδήρου – σιδήρου με απόσταση ηλεκτροδίων 4 cm. Τα πειράματα διεξήχθησαν κατά τα γνωστά, ενώ μετρήθηκαν οι ίδιες παράμετροι για χρονικό διάστημα 180 min.

3.4.4. Μελέτη επίδρασης του αρχικού pH στην απομάκρυνση χρωμίου και νικελίου

Οι τιμές του αρχικού pH που μελετήθηκαν είναι 3, 5 και 7. Το διάλυμα συγκέντρωσης 100 mg/L Cr(VI) και 100 mg/L Ni(II) είχε pH= 5, οπότε για αυτή τη φάση της μελέτης επαναλήφθηκε δύο φορές το πείραμα με δύο ηλεκτρόδια σιδήρου και pH προσαρμοσμένο ως εξής: για την επίτευξη τιμής pH 3, προστέθηκε στο 1 L διαλύματος χρωμίου – νικελίου H_2SO_4 5N σε σταγόνες, ενώ παράλληλα πραγματοποιούνταν μαγνητική ανάδευση και μέτρηση του pH. Η συνολική ποσότητα H_2SO_4 που χρειάστηκε ήταν 4 σταγόνες. Για την επίτευξη pH ίσο με 7, προστέθηκε στο διάλυμα NaOH 1M ανά μισό ml, μέχρι pH= 6.6 (οπότε V_{NaOH}=3.5 ml) και έπειτα σε σταγόνες, με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση και μέτρηση του pH. Η συνολική ποσότητα NaOH που χρειάστηκε ήταν 4.15 ml. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κατά τα γνωστά, με ένταση ρεύματος 0.8 A, ενώ εκτός από τις υπόλοιπες παραμέτρους, καταγράφηκε επίσης η απαιτούμενη τάση του ρεύματος στην αρχική και τελική χρονική στιγμή της πειραματικής διαδικασίας.

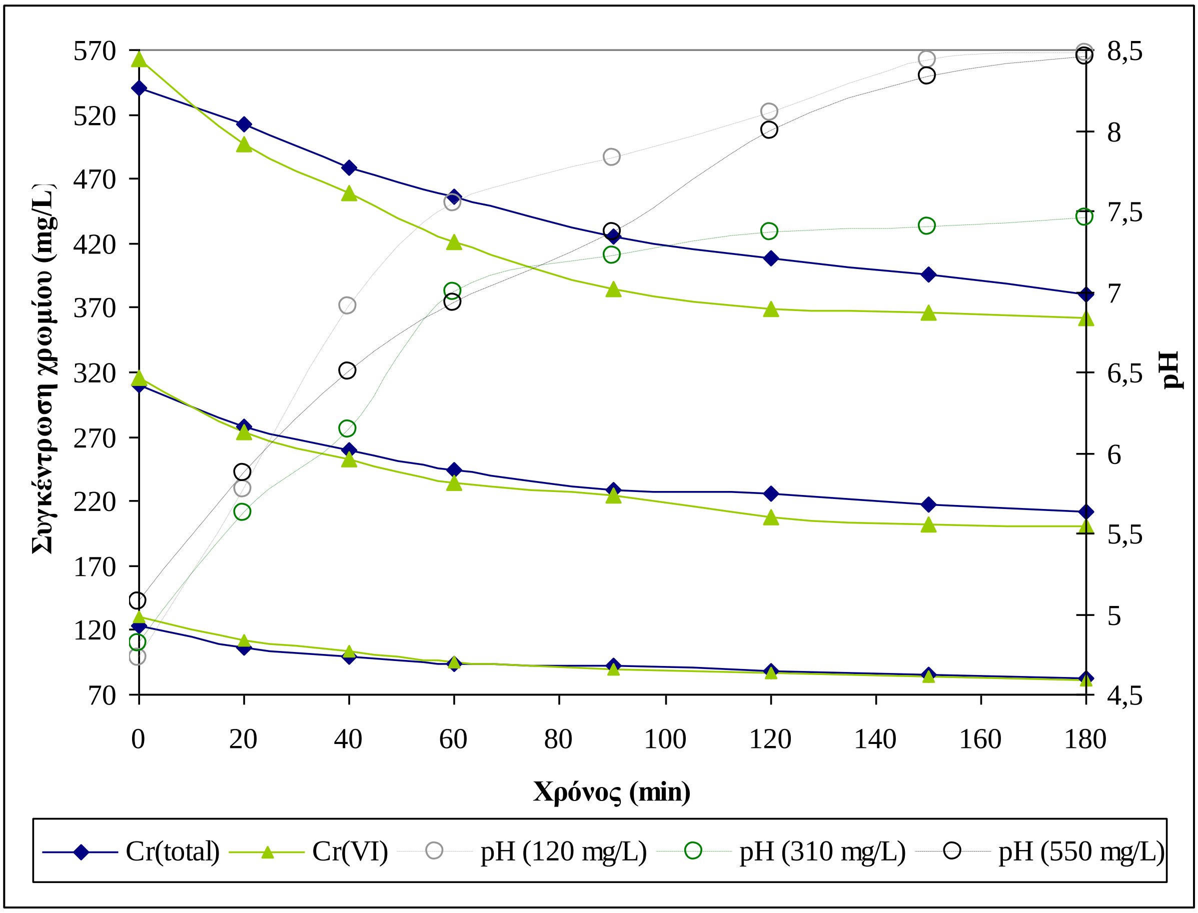
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥΣ

4.1.1. Απομάκρυνση χρωμίου

Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων, όσον αφορά στην απομάκρυνση του χρωμίου χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου και ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου, προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα και πίνακες.

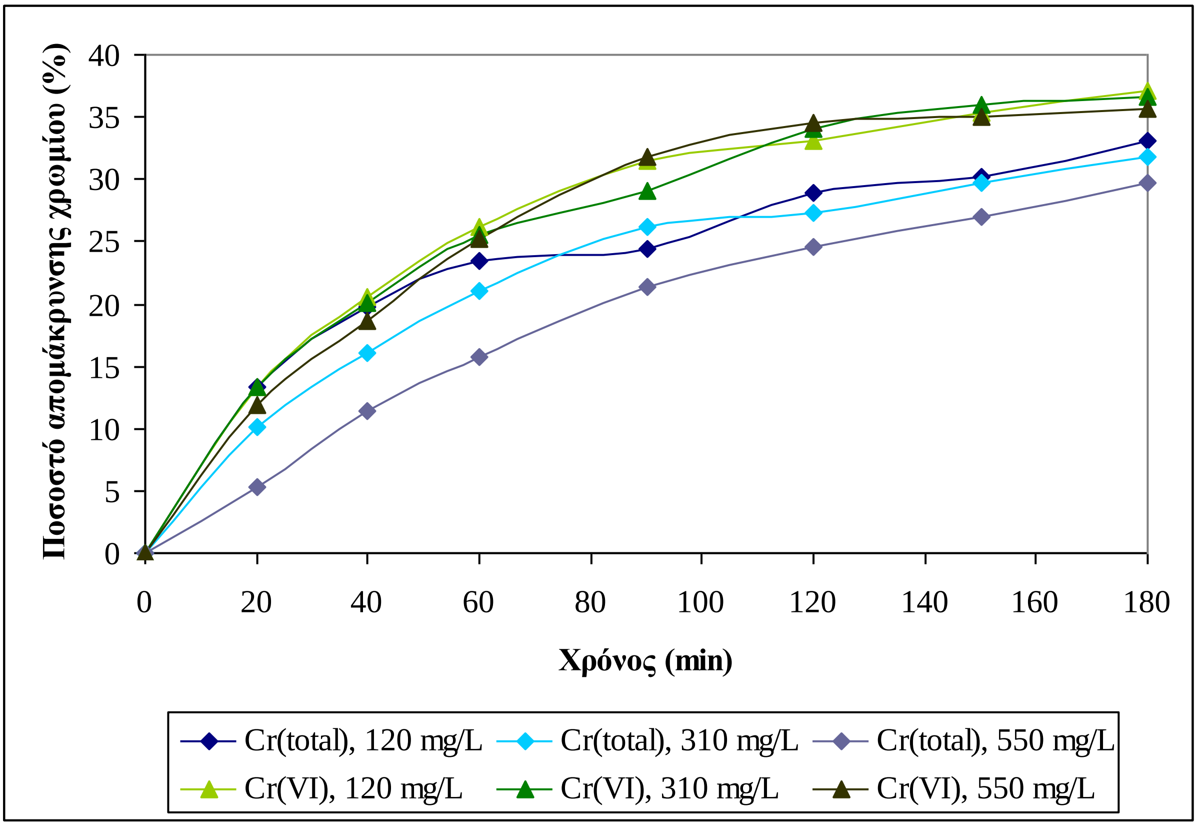
Στο **σχήμα 15** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλύματος σε ολικό και εξασθενές χρώμιο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια αργιλίου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, I= 0.5A, αρχικό pH= 5). Η αρχική αγωγιμότητα για τα 120, 310 και 550 mg/L αρχικής συγκέντρωσης μετρήθηκε 200, 681 και 1077 μS, αντίστοιχα.



Σχήμα 15. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου.

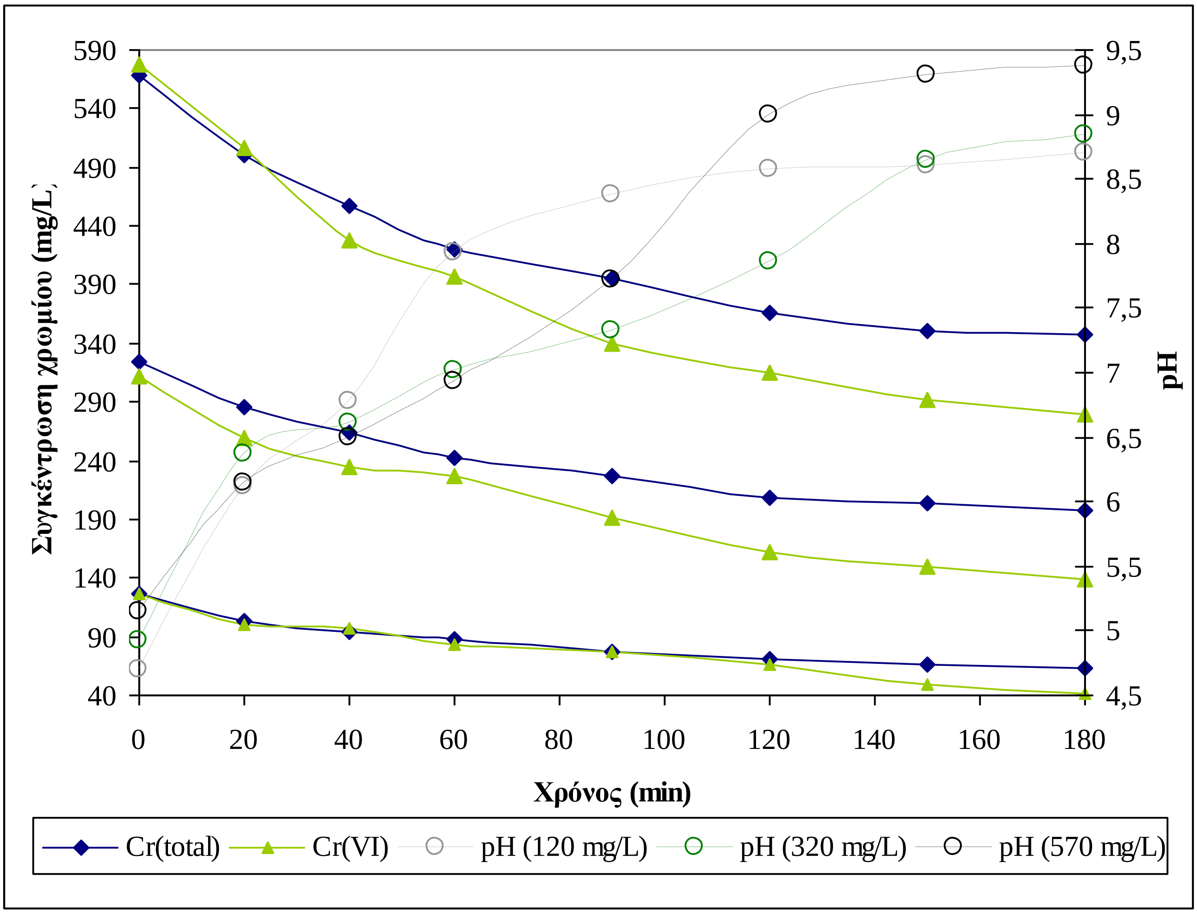
Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις αρχικής συγκέντρωσης που μελετώνται, και συγκεκριμένα η τελική τιμή που επιτυγχάνεται είναι 82, 211 και 380 mg/L ολικό και 81, 200 και 363 mg/L εξασθενές χρώμιο (για τις αρχικές 120, 310 και 550 mg/L). Ταυτόχρονα πραγματοποιείται αύξηση του pH από 5, που είναι το αρχικό, σε 7.5 με 8.5, το οποίο οφείλεται στην κατακρήμνιση του ιόντος Cr^{3+} ως $Cr(OH)_3$, αλλά και στη δημιουργία υδροξυλιόντων στην κάθοδο.

Στο **σχήμα 16** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού και εξασθενούς χρωμίου με το χρόνο κατά την επεξεργασία του διαλύματος με ηλεκτρόδια αργιλίου. Ο ρυθμός της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι περίπου ίδιος για τις τρεις αρχικές συγκεντρώσεις, ενώ για το ολικό χρώμιο, μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρείται μετά από 180 min επεξεργασίας του διαλύματος είναι 37 % για το ολικό χρώμιο και 33% για το εξασθενές για την περίπτωση 120 mg/L αρχικής συγκέντρωσης.



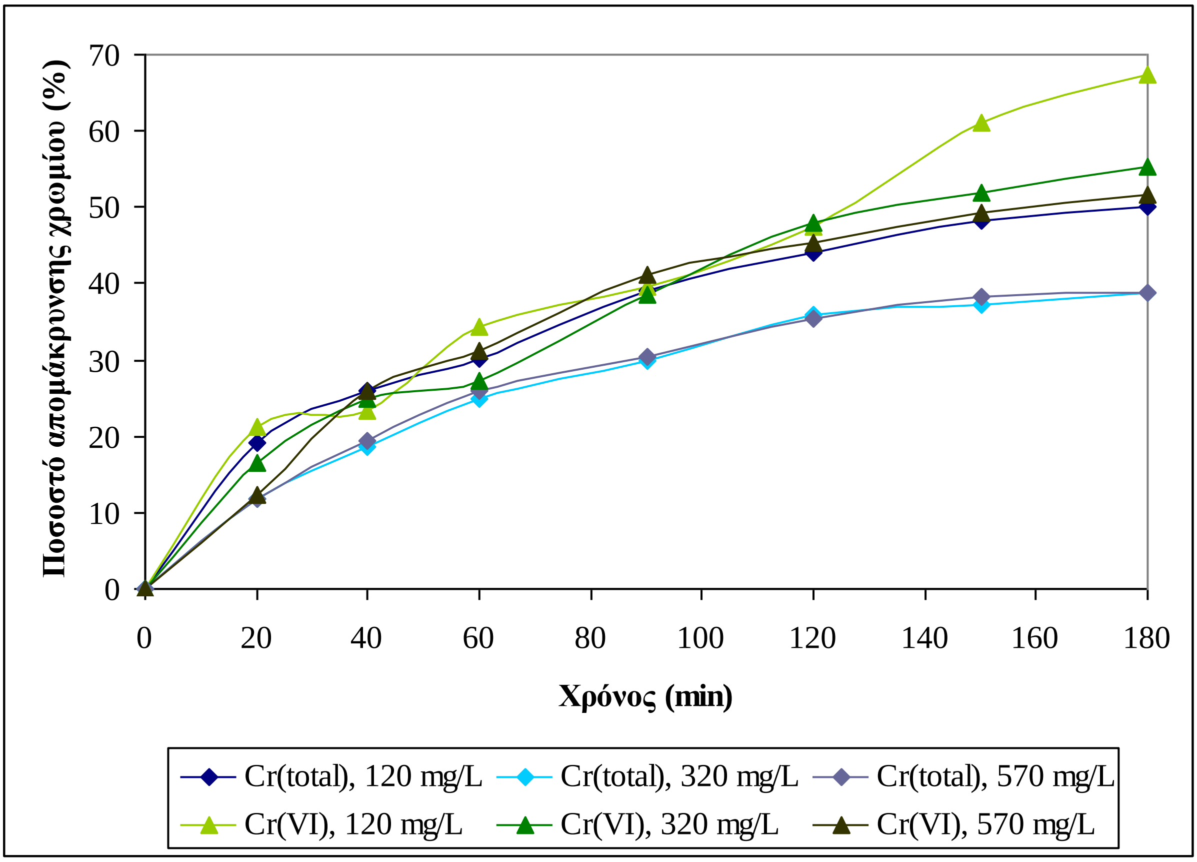
Σχήμα 16. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χρωμίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου.

Στο **σχήμα 17** παρατίθεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης ολικού, εξασθενούς χρωμίου και pH του διαλύματος με το χρόνο κατά την ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, I= 0.5A, αρχικό pH= 5). Η αρχική αγωγιμότητα των διαλυμάτων αυξανόμενης αρχικής συγκέντρωσης ήταν 223, 690 και 1167 μS. Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και αύξηση του pH με το χρόνο και για τις τρεις αρχικές συγκέντρωσεις. Η τελική συγκέντρωση για αρχικές συγκεντρώσεις 120, 320 και 570 mg/L είναι αντίστοιχα για το ολικό 63, 198 και 347 mg/L και για το εξασθενές χρώμιο 41, 140 και 280 mg/L. Το pH αυξάνεται από 5 σε 9 με 9.5.



Σχήμα 17. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Το **σχήμα 18** είναι το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού και εξασθενούς χρωμίου με το χρόνο, όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια σιδήρου. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση, σχεδόν 50 και 67 %, είναι του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 120 mg/L. Για τα 320 και τα 570 mg/L, ο ρυθμός ποσοστιαίας απομάκρυνσης είναι παρόμοιος.



Σχήμα 18. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χρωμίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Συνεπώς, αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης (και της αγωγιμότητας) η πτώση στην τελική τιμή της συγκέντρωσης, μετά από επεξεργασία 180 min, είναι μεγαλύτερη, το ποσοστό απομάκρυνσης όμως μικρότερο.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης χρωμίου εμφανίζοται συγκεντρωτικά στον **πίνακα 8**. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτυγχάνεται με χρήση ζεύγους ηλεκτροδίων σιδήρου και αρχική συγκέντρωση 120 mg/L και είναι 50 % για το ολικό χρώμιο και 67.35 % για το εξασθενές. Ο λόγος που το ποσοστό διαφέρει, οφείλεται στο μηχανισμό απομάκρυνσης του χρωμίου, ένα μέρος του οποίου μετατρέπεται σε τρισθενές, και έπειτα καθιζάνει ως $Cr(OH)_3$, αλλά και σε άλλες μορφές. Έτσι, μετά την έναρξη της ηλεκτροκροκίδωσης, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου είναι τις περισσότερες φορές μικρότερη από αυτή του ολικού, άρα και η ποσοστιαία απομάκρυνσή του, μεγαλύτερη.

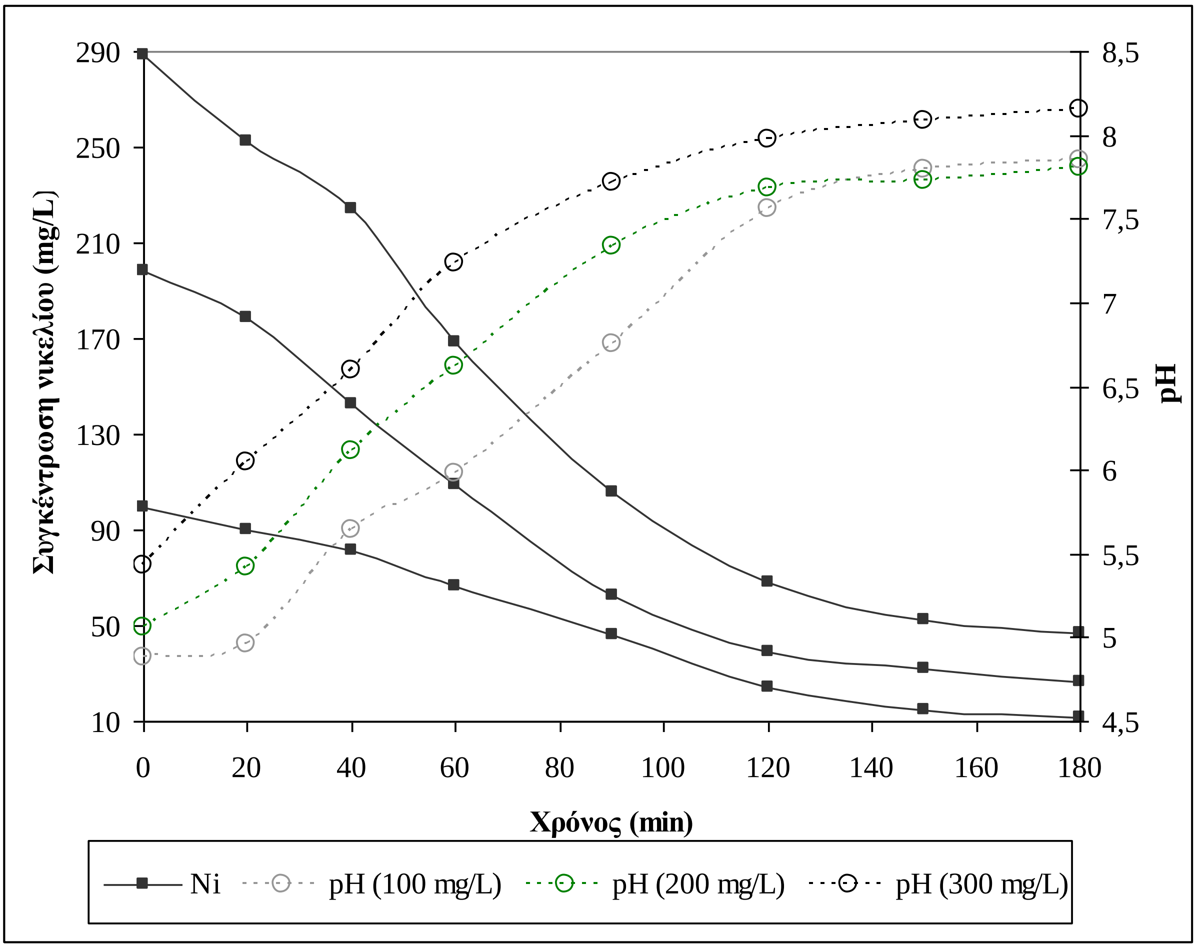
Πίνακας 8. Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου για ζεύγη ηλεκτροδίων αργιλίου και σιδήρου και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 180 min

Ηλεκτρόδια	**Αρχική συγκέντρωση (mg/L)**	**Ποσοστό απομάκρυνσης (%)**	
		Ολικό χρώμιο	Εξασθενές χρώμιο
Ζεύγος Al	100	33.04	37.02
	300	31.81	36.60
	500	29.75	35.67
Ζεύγος Fe	100	50.00	67.35
	300	38.86	55.29
	500	38.82	51.64

4.1.2. Απομάκρυνση νικελίου

Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων για την περίπτωση του νικελίου χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου και ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου, προκύπτουν τα διαγράμματα και οι πίνακες που ακολουθούν.

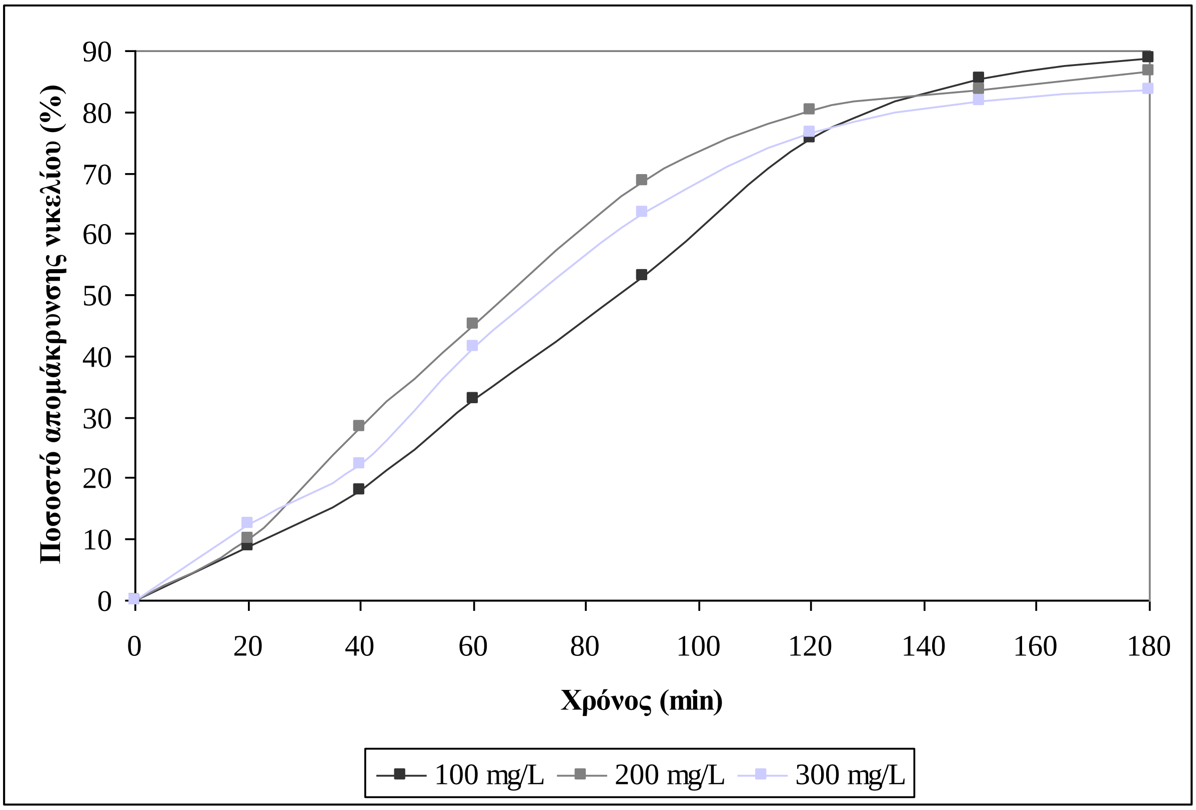
Στο **σχήμα 19** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης νικελίου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης χρησιμοποιώνας ηλεκτρόδια αργιλίου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, I= 0.5A, αρχικό pH= 5), όταν η αρχική συγκέντρωση είναι 100, 200 και 300 mg/L και η αντίστοιχη αγωγιμότητα του διαλύματος 326, 560 και 850 μS.



Σχήμα 19. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νικελίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου.

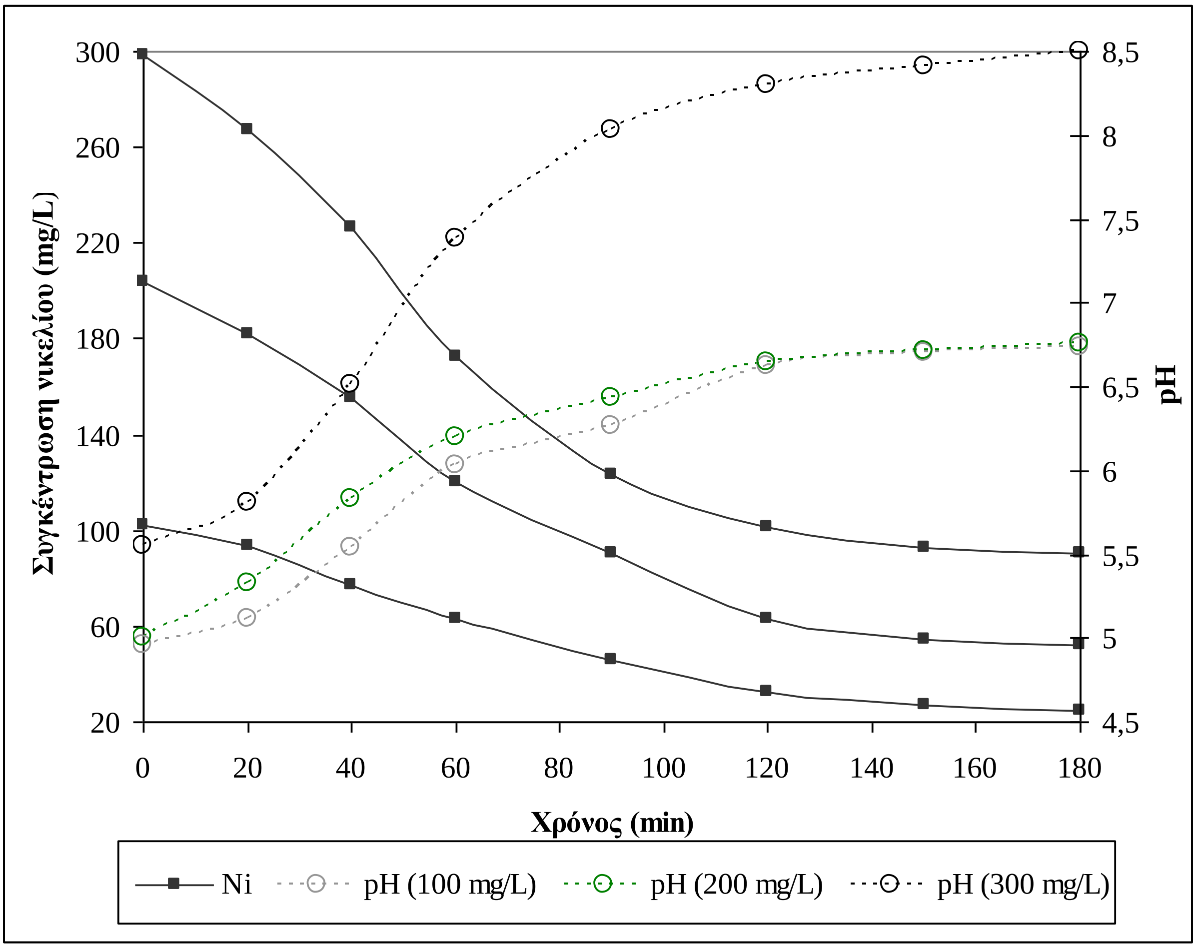
Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις αρχικής συγκέντρωσης που μελετώνται. Η τελική τιμή συγκέντρωσης νικελίου που επιτυγχάνεται είναι 11, 26 και 47 mg/L, αντίστοιχα για τις αρχικές 100, 200 και 300 mg/L. Επίσης, όμοια με τις περιπτώσεις του χρωμίου, σημειώνεται αύξηση του pH από 5, που είναι το αρχικό, σε 8, εξαιτίας τώρα της κατακρήμνισης του $Ni(OH)_3$ και των υπολοίπων υδροξειδίων.

Το **σχήμα 20** δείχνει το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του νικελίου με το χρόνο για την περίπτωση ηλεκτροδίων αργιλίου. Ο ρυθμός τής επί τοις εκατό απομάκρυνσής του είναι περίπου ίδιος για τις τρεις αρχικές συγκεντρώσεις. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρείται μετά από 180 min επεξεργασίας του διαλύματος είναι 89% για την περίπτωση της αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L.



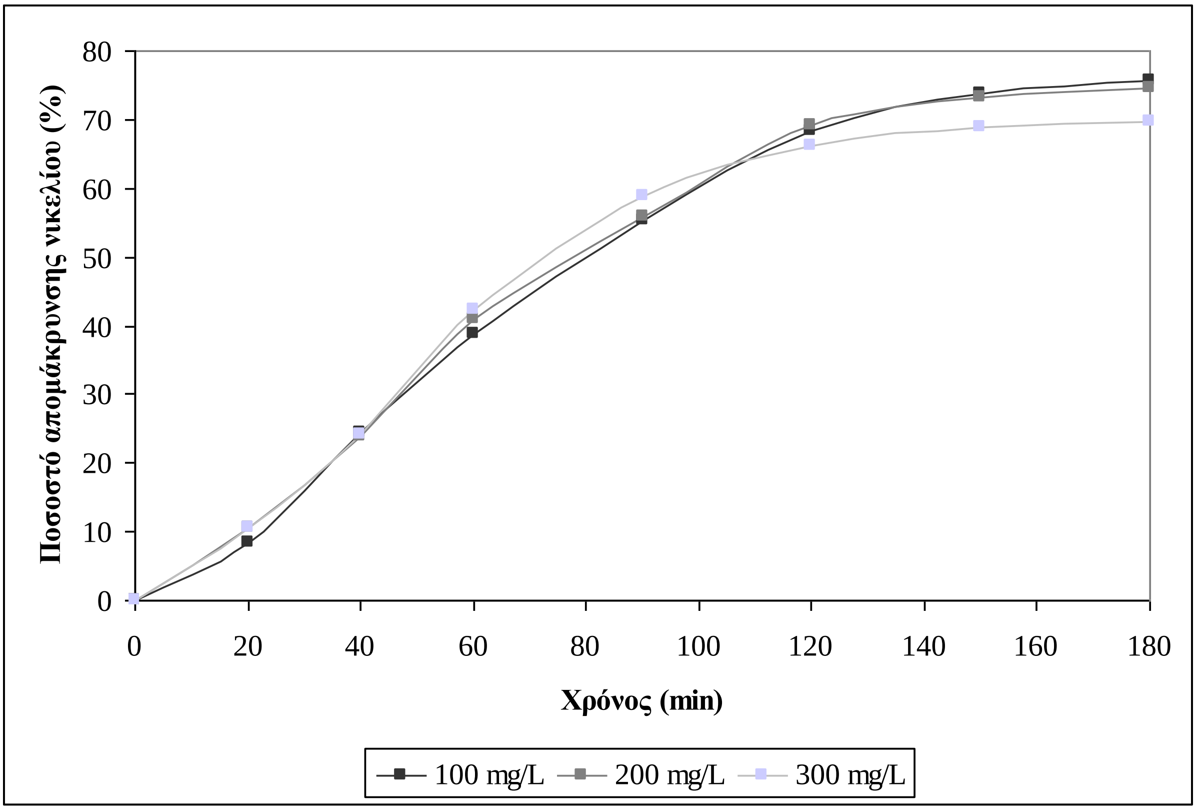
Σχήμα 20. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης νικελίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου.

Στο **σχήμα 21** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλύματος σε νικέλιο, αλλά και του pH με το χρόνο κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, I= 0.5A, αρχικό pH= 5), αρχικές συγκεντρώσεις 100, 200 και 300 mg/L και αρχικές αγωγιμότητες 328, 566 και 858 μS. Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις αρχικής συγκέντρωσης. Η τελική τιμή συγκέντρωσης νικελίου μετά από 180 min είναι 25, 52 και 90 mg/L ,για αρχικές 100, 200 και 300 mg/L, αντίστοιχα. Επίσης, όμοια με τις περιπτώσεις του χρωμίου, σημειώνεται αύξηση του pH από 5, που είναι το αρχικό, σε 8.5 για τα 100 mg/L και σε περίπου 7 για τα 200 και 300 mg/L.



Σχήμα 21. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νικελίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Στο **σχήμα 22** εμφανίζεται το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του νικελίου με το χρόνο, κατά την επεξεργασία του διαλύματος με ηλεκτρόδια σιδήρου. Ο ρυθμός τής επί τοις εκατό απομάκρυνσης του νικελίου εμφανίζεται να είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης. Το μέγιστο ποσοστό που παρατηρείται μετά από 180 min επεξεργασίας του διαλύματος είναι 76% για αρχική συγκέντρωση 100 mg/L.



Σχήμα 22. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης νικελίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης νικελίου παρατίθενται συγκεντρωτικά στον **πίνακα 9**. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτυγχάνεται με χρήση ζεύγους ηλεκτροδίων αργιλίου και αρχική συγκέντρωση 100 mg/L και είναι 88.63 %. Παρ’όλα αυτά οι τιμές των ποσοστών είναι παρόμοιες για κάθε ζεύγος ηλεκτροδίων, γιατί η αρχική συγκέντρωση δεν επηρεάζει το ποσοστό απομάκρυνσης του νικελίου. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του μηχανισμού που λαμβάνει χώρα, κατά τον οποίο, όπως αναπτύχθηκε και στο θεωρητικό μέρος, δεν πραγματοποιείται μετατροπή του νικελίου σε άλλη οξειδωτική κατάσταση, όπως συμβαίνει με το χρώμιο. Το νικέλιο άμεσα καθιζάνει σαν υδροξείδιο και έτσι η αρχική συγκέντρωση δεν παίζει ρόλο στην απομάκρυνσή του, όπως παρουσιάζεται και στα **σχήματα 19** και **21**.

Πίνακας 9. Ποσοστό απομάκρυνσης νικελίου για ζεύγη ηλεκτροδίων αργιλίου και σιδήρου και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 180 min

Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	**Ποσοστό απομάκρυνσης (%)**	
	Ζεύγος Al	**Ζεύγος Fe**
100	88.63	75.64
200	86.79	74.46
300	83.69	69.69

4.1.3. Ρυθμός απομάκρυνσης

Από την κλίση της καμπύλης της απομάκρυνσης του χρωμίου σε μmol/L συναρτήσει του ηλεκτρικού φορτίου (A·s/L) υπολογίζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης ολικού και εξασθενούς χρωμίου (μmol/A·s). Η απομάκρυνση υπολογίζεται ως η διαφορά της συγκέντρωσης της εκάστοτε χρονικής στιγμής από την αρχική, προς το μοριακό βάρος, ενώ το φορτίο προκύπτει πολλαπλασιάζοντας το χρόνο με την εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος και διαιρώντας με τον όγκο του επεξεργαζόμενου διαλύματος.

Τα αποτελέσματα για την περίπτωση του χρωμίου κάνοντας χρήση ζευγών ηλεκτροδίων αργιλίου και σιδήρου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον **πίνακα 10**.

Πίνακας 10. Ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου για ζεύγη ηλεκτροδίων αργιλίου και σιδήρου και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 180 min

Ηλεκτρόδια	**Αρχική συγκέντρωση (mg/L)**	**Ρυθμός απομάκρυνσης (μmol A^{-1} s^{-1})**	
		Ολικό χρώμιο	Εξασθενές χρώμιο
Ζεύγος Al	100	0.120	0.150
	300	0.316	0.369
	500	0.563	0.667
Ζεύγος Fe	100	0.202	0.274
	300	0.402	0.580
	500	0.782	1.014

Ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης, διότι, όσο περισσότερη ποσότητα μετάλλου υπάρχει στο διάλυμα, τοσο γρηγορότερα γίνεται η αναγωγή στην κάθοδο, η καθίζηση, η κροκίδωση και τα υπόλοιπα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα.

Συγκρίνοντας τα δύο ζεύγη ηλεκτροδίων προκύπτει ότι ο ρυθμός είναι μεγαλύτερος για αυτό του σιδήρου.

Ο **πίνακας 11** περιλαμβάνει τον υπολογιζόμενο ρυθμό απομάκρυνσης του νικελίου για τα δύο ζεύγη ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν σε αντιστοιχία με τις αρχικές συγκεντρώσεις. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του χρωμίου. Τα αποτελέσματα για τα δύο μέταλλα είναι παρόμοια, με αυτά του αργιλίου να είναι ελαφρώς καλύτερα.

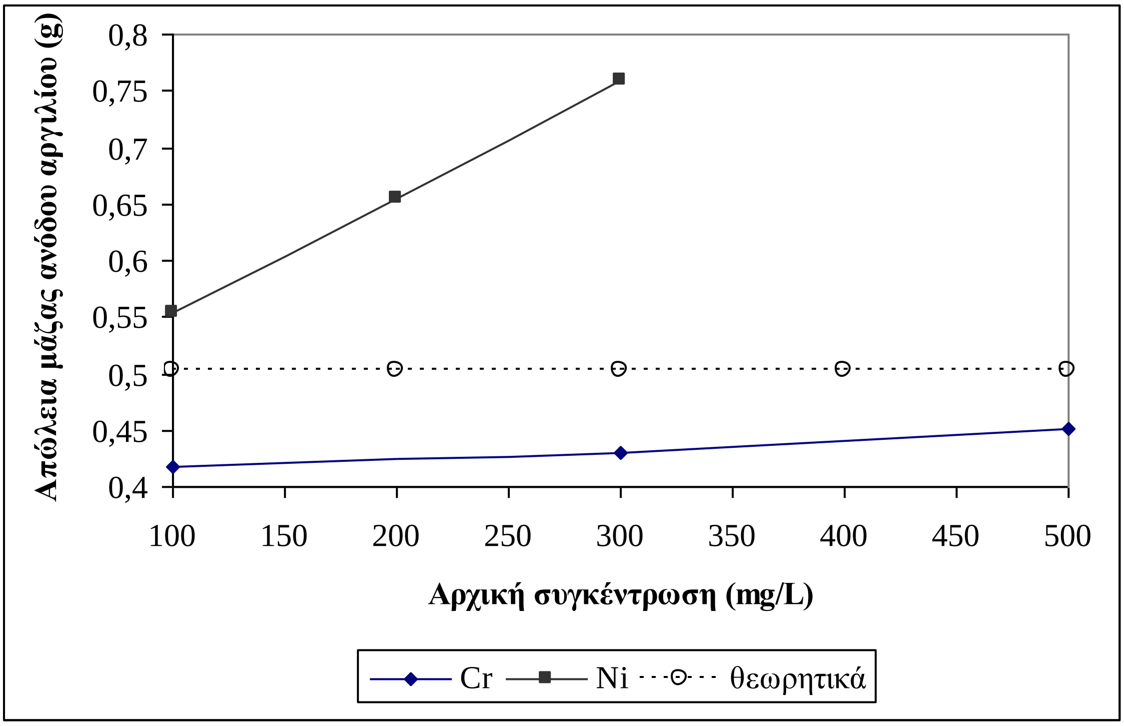
Πίνακας 11. Ρυθμός απομάκρυνσης νικελίου για ζεύγη ηλεκτροδίων αργιλίου και σιδήρου και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 180 min

Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	**Ρυθμός απομάκρυνσης (μmol A^{-1} s^{-1})**	
	Ζεύγος Al	**Ζεύγος Fe**
100	0.303	0.257
200	0.598	0.511
300	0.818	0.717

4.1.4. Μάζα ανόδου

Η θεωρητικά αναμενόμενη απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων εξαρτάται από το είδος του μετάλλου (ατομικό βάρος) και την ένταση του ρεύματος, για ορισμένο χρόνο (180 min) και υπολογίζεται από το Νόμο του Faraday.

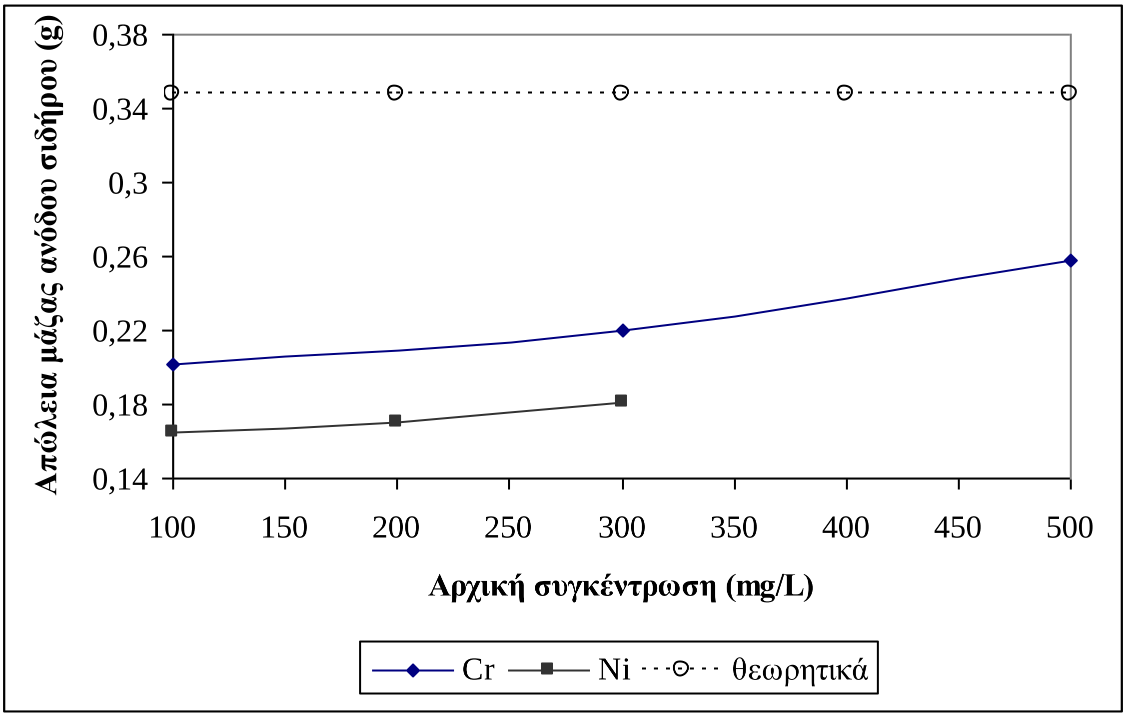
Για την περίπτωση που το ζεύγος ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή της ηλεκτροκροκίδωσης είναι το αργίλιο, κατασκευάζεται το διάγραμμα που ακολουθεί. Δείχνει τη μεταβολή της απώλειας της μάζας τής ανόδου με αυξανόμενη την αρχική συγκέντρωση.



Σχήμα 23. Διάγραμμα μεταβολής της μάζας της θυσιαζόμενης ανόδου αργιλίου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr και Ni.

Ενώ η μεταβολή της συγκέντρωσης θεωρητικά δεν επηρεάζει την απώλεια μάζας του ηλεκτροδίου (για 0.5Α, Δm= 0.5 g), στο **σχήμα 23** φαίνεται ότι στην περίπτωση του διαλύματος νικελίου υπάρχει μικρή αύξηση της μάζας που χάνεται, αυξανόμενης της συγκέντρωσης. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία πολλών φυσαλίδων κατά τη διάρκεια επεξεργασίας του διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης, εξαιτίας της υψηλής αγωγιμότητάς του.

Για την περίπτωση που το ζεύγος ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται κατά την πειραματική διαδικασία είναι ο σίδηρος, κατασκευάζεται το επόμενο διάγραμμα, στο οποίο εμφανίζεται η μεταβολή της απώλειας της μάζας της ανόδου με αυξανόμενη την αρχική συγκέντρωση.



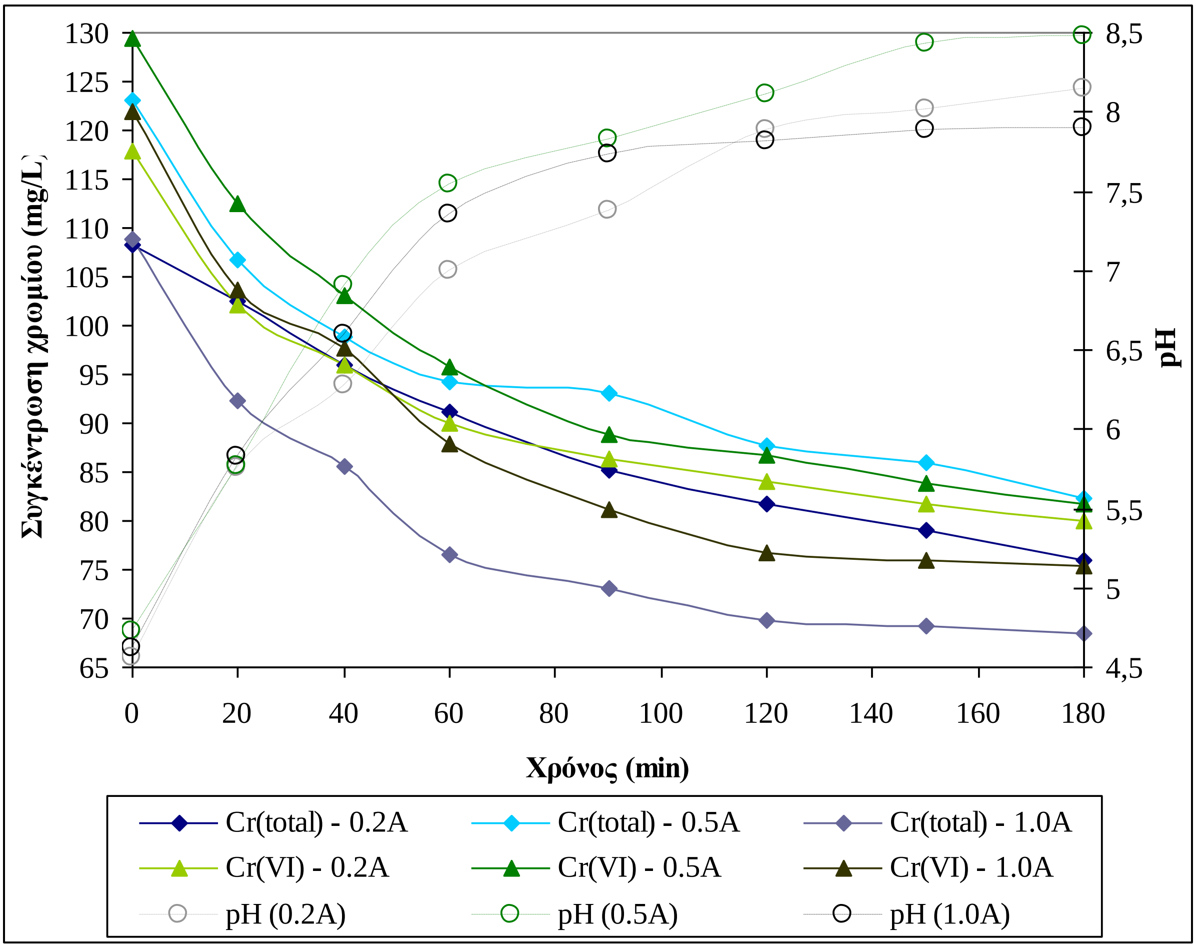
Σχήμα 24. Διάγραμμα μεταβολής της μάζας της θυσιαζόμενης ανόδου σιδήρου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr και Ni.

Η απώλεια της μάζας σιδήρου, όπως φαίνεται στο **σχήμα 24**, είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης (οριζόντια ευθεία για χρώμιο και νικέλιο), που είναι και το θεωρητικά αναμενόμενο. Οι πειραματικές τιμές είναι μικρότερες από τη θεωρητική (για 0.5A, Δm= 0.35g), περίπου στο μισό.

4.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

4.2.1. Απομάκρυνση χρωμίου

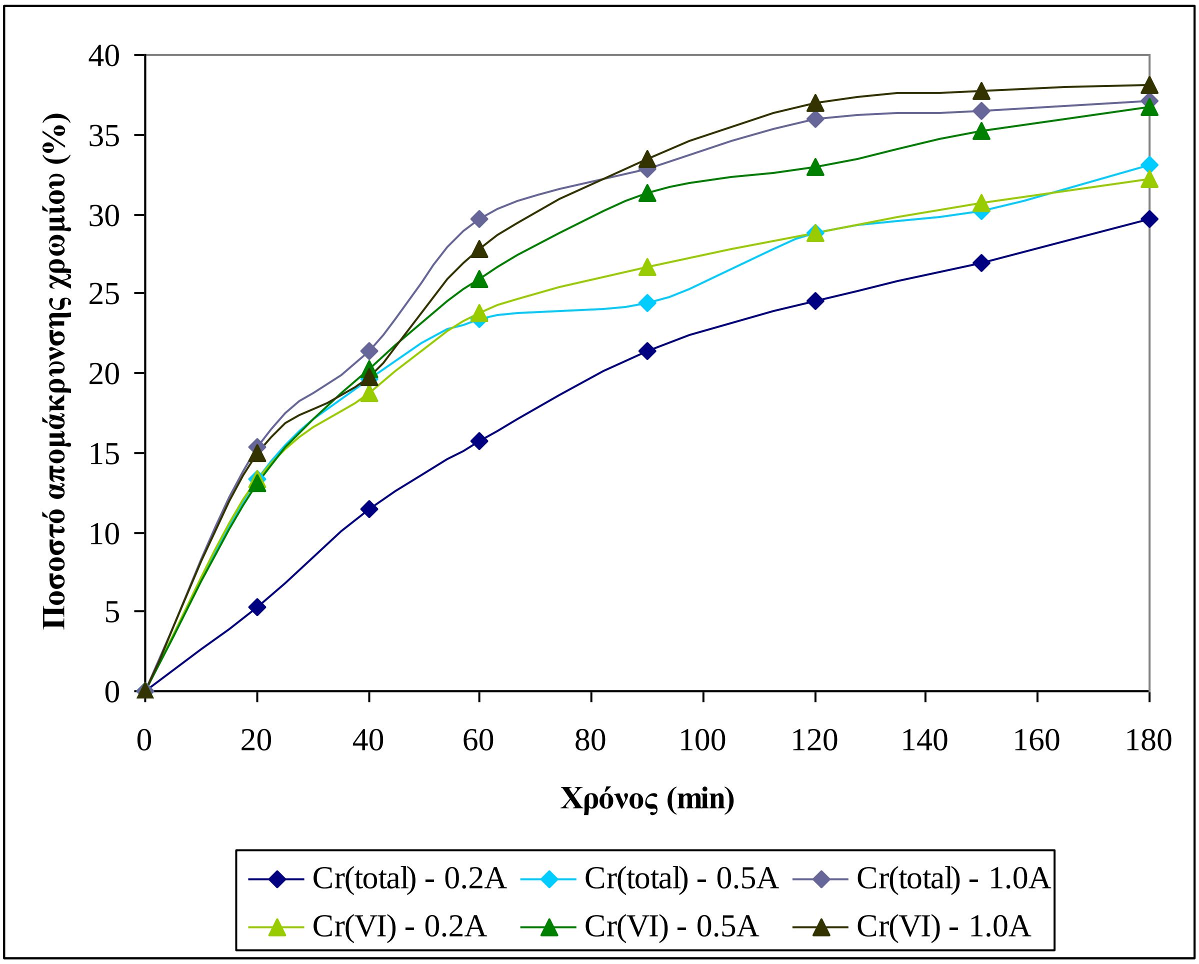
Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων, όσον αφορά στην απομάκρυνση του χρωμίου και την επίδραση που έχει σ'αυτήν η ένταση ρεύματος που εφαρμόζεται, χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου και ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου, προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα και πίνακες.



Σχήμα 25. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου.

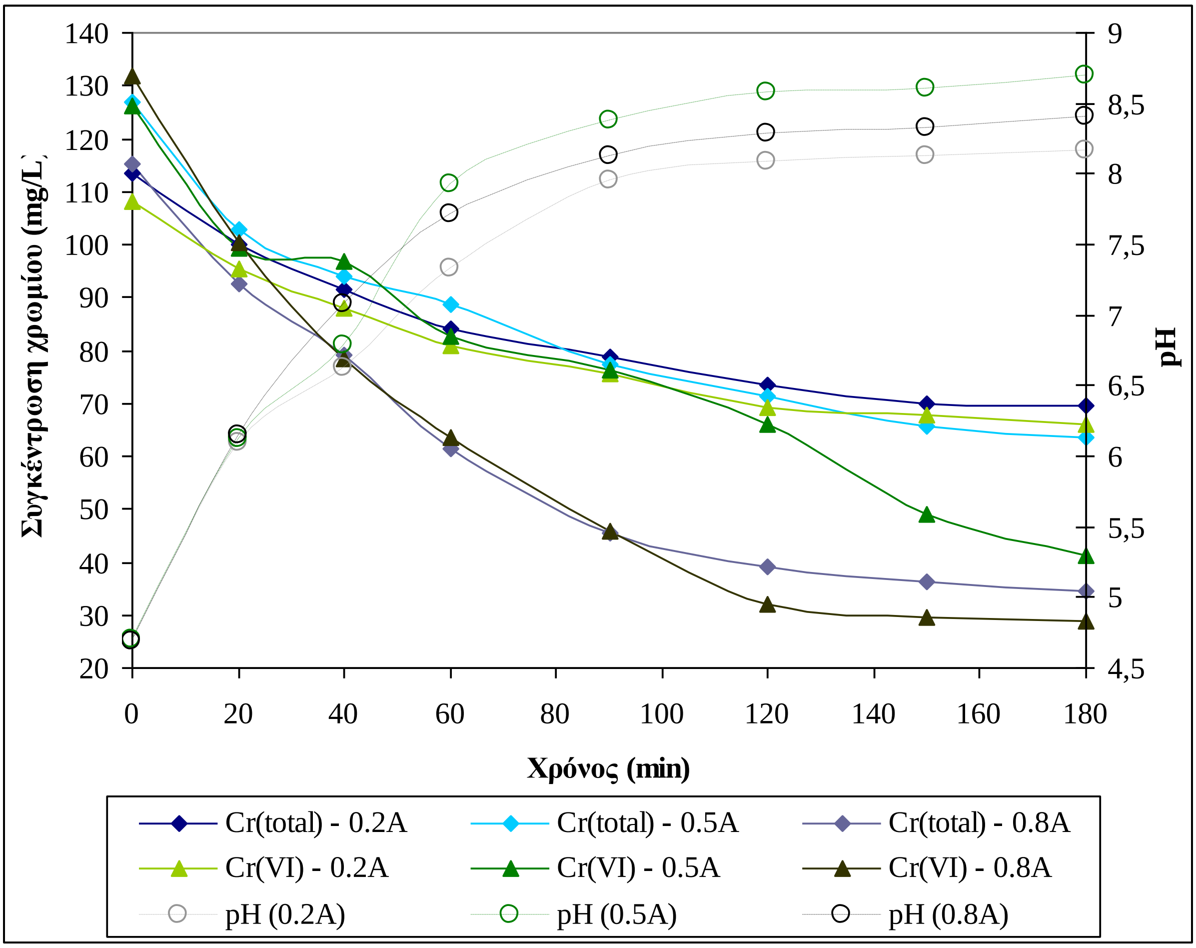
Στο **σχήμα 25** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλύματος σε ολικό και εξασθενές χρώμιο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια αργιλίου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, αρχική συγκέντρωση= 120 mg/L, αρχικό pH= 5). Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις έντασης που μελετώνται, και συγκεκριμένα η τελική τιμή ολικού χρωμίου που επιτυγχάνεται είναι 76, 82 και 68 mg/L (για τις εντάσεις 0.2, 0.5 και 1.0 A) και του εξασθενούς 80, 82 και 75 mg/L για τις ίδιες αντίστοιχες εντάσεις ρεύματος. Ταυτόχρονα πραγματοποιείται αύξηση του pH από 4.5, που είναι το αρχικό, σε 8 με 8.5.

Επειδή η αρχική συγκέντρωση δεν είναι ακριβώς η ίδια και για τις τρεις εντάσεις, αλλά κυμαίνεται από 110 μέχρι 130 mg/L, το διάγραμμα του **σχήματος 26**, δίνει πιο ευκρινή αποτελέσματα, εμφανίζοντας τη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού και εξασθενούς χρωμίου με το χρόνο. Ο ρυθμός της ποσοστιαίας απομάκρυνσης ολικού και εξασθενούς χρωμίου είναι περίπου ίδιος και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρείται μετά από 180 min επεξεργασίας του διαλύματος είναι 38% για το εξασθενές και 37 % για το ολικό χρώμιο για την περίπτωση του 1.0 A.



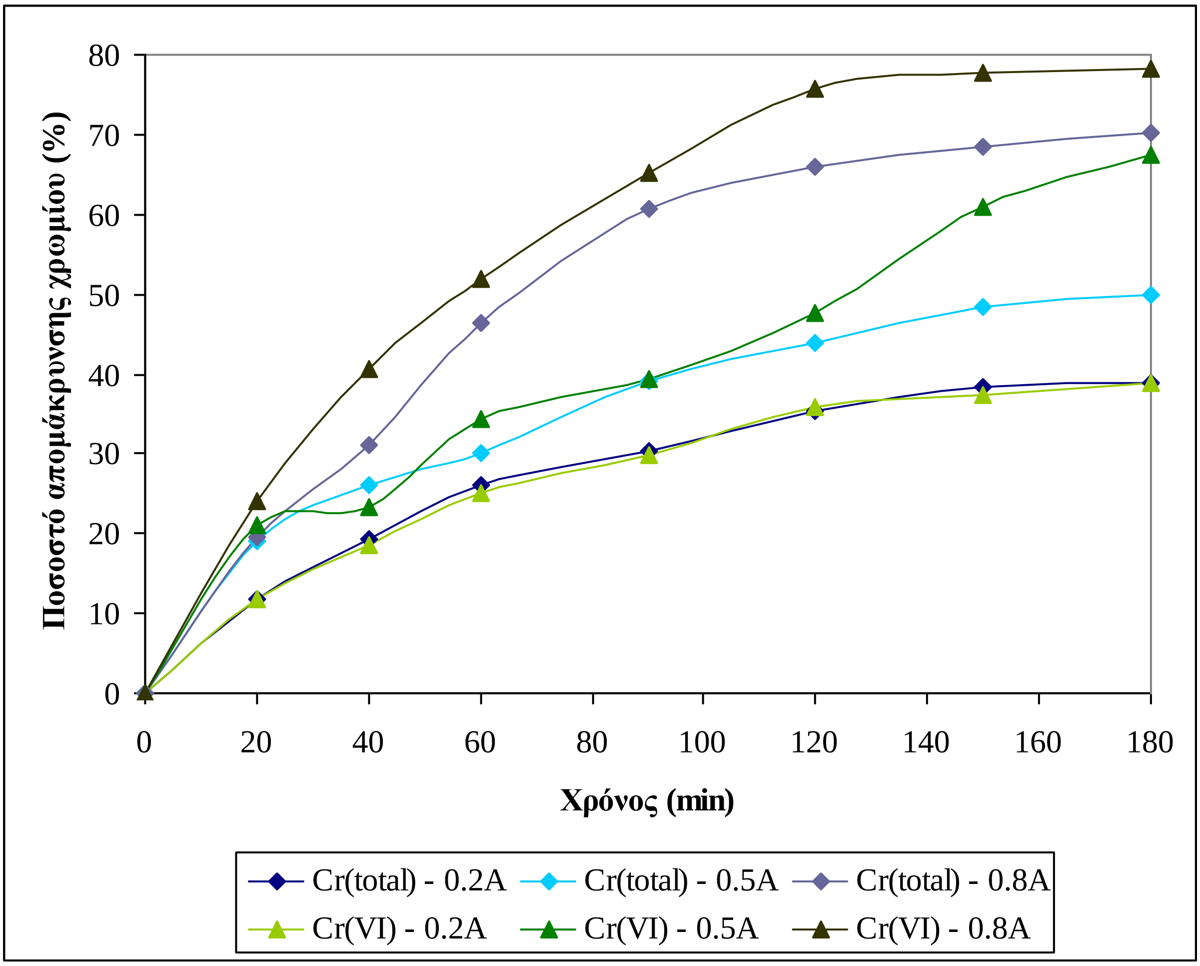
Σχήμα 26. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χρωμίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου.

Στο **σχήμα 27** παρατίθεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης ολικού, εξασθενούς χρωμίου και pH του διαλύματος με το χρόνο κατά την ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, αρχική συγκέντρωση= 120 mg/L, αρχικό pH= 5). Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και αύξηση του pH με το χρόνο και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος, 0.2, 0.5 και 0.8A, ενώ οι αντίστοιχες τελικές τιμές των συγκεντρώσεων για το ολικό χρώμιο είναι 70, 63 και 34 mg/L και για το εξασθενές 66, 41 και 29 mg/L. Το pH αυξάνεται από 5 σε περίπου 8.5.



Σχήμα 27. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Το **σχήμα 28** που ακολουθεί, είναι το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης ολικού και εξασθενούς χρωμίου με το χρόνο, όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια σιδήρου. Στο διάγραμμα αυτό επιτυγχάνεται καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος, γιατί οι αρχικές συγκεντρώσεις δεν είναι ακριβώς ίδιες εξαιτίας του αναμενόμενου πειραματικού σφάλματος. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση, πραγματοποιείται για ένταση ρεύματος 1.0 A και είναι 70 και 78 % για το ολικό και το εξασθενές χρώμιο, αντίστοιχα.



Σχήμα 28. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χρωμίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης χρωμίου εμφανίζονται συγκεντρωτικά στον **πίνακα 12**. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτυγχάνεται με χρήση ζεύγους ηλεκτροδίων σιδήρου και ένταση ρεύματος 0.8 A και είναι 70.13 % για το ολικό χρώμιο και 78.16 % για το εξασθενές. Ο λόγος που το ποσοστό διαφέρει, οφείλεται στο μηχανισμό απομάκρυνσης του χρωμίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος, τόσο περισσότερα ιόντα Me^{2+} και OH^- απελευθερώνονται, και έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αναγωγή του Cr(VI) και απομάκρυνσή του. Ίδια επίδραση και παρόμοια αποτελέσματα επιδεικνύονται και από τους Heidman και Calamano, 2008.

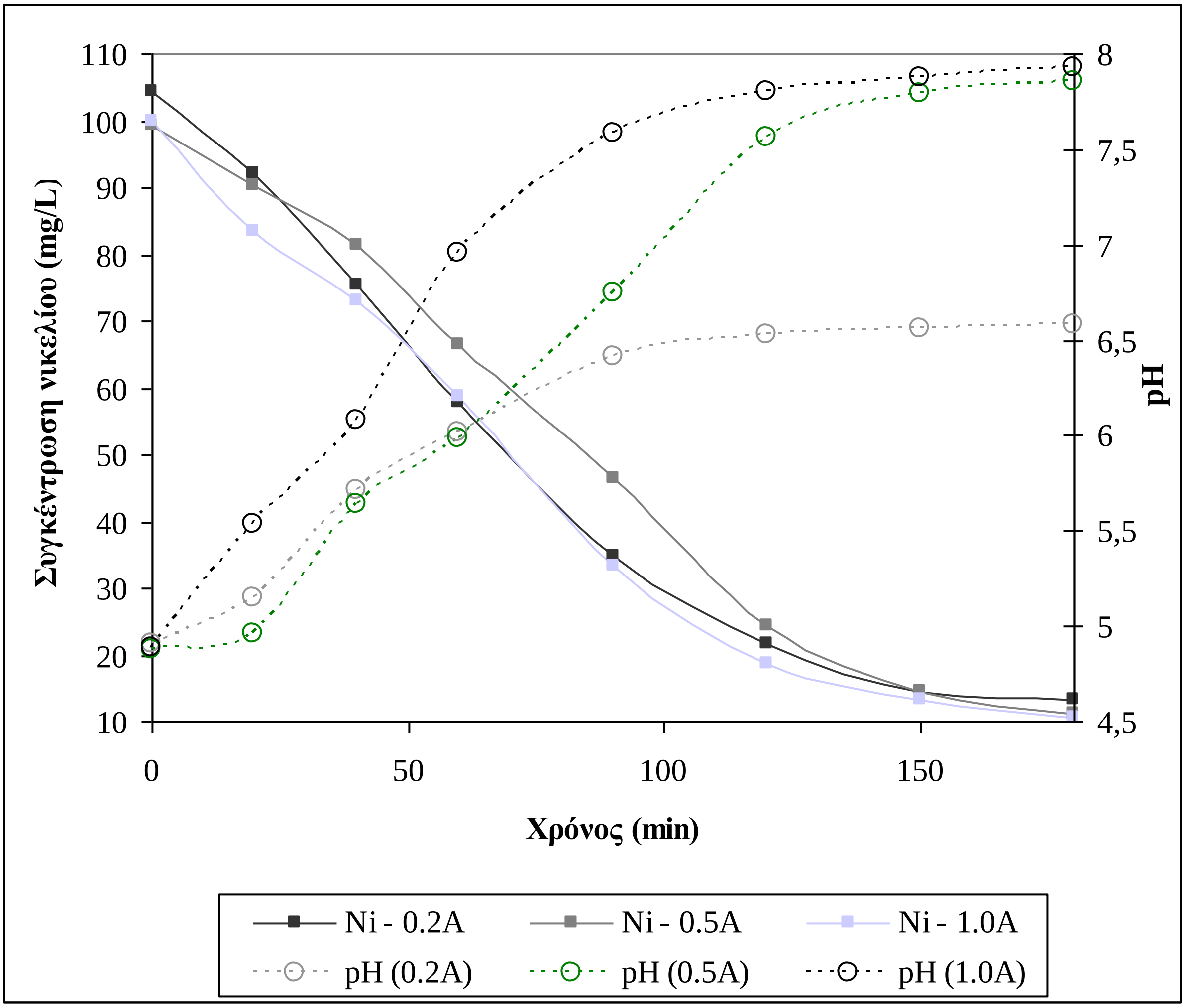
Πίνακας 12. Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου για ζεύγη ηλεκτροδίων αργιλίου και σιδήρου και για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 180 min

Ηλεκτρόδια	**Αρχική συγκέντρωση (mg/L)**	**Ποσοστό απομάκρυνσης (%)**	
		Ολικό χρώμιο	Εξασθενές χρώμιο
Ζεύγος Al	0.2	29.75	33.05
	0.5	33.04	37.02
	1.0	37.06	38.09
Ζεύγος Fe	0.2	38.78	38.89
	0.5	50.00	67.35
	0.8	70.13	78.16

4.2.2. Απομάκρυνση νικελίου

Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων για την περίπτωση επεξεργασίας διαλυμάτων νικελίου αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου και ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου, προκύπτουν τα διαγράμματα και οι πίνακες που ακολουθούν.

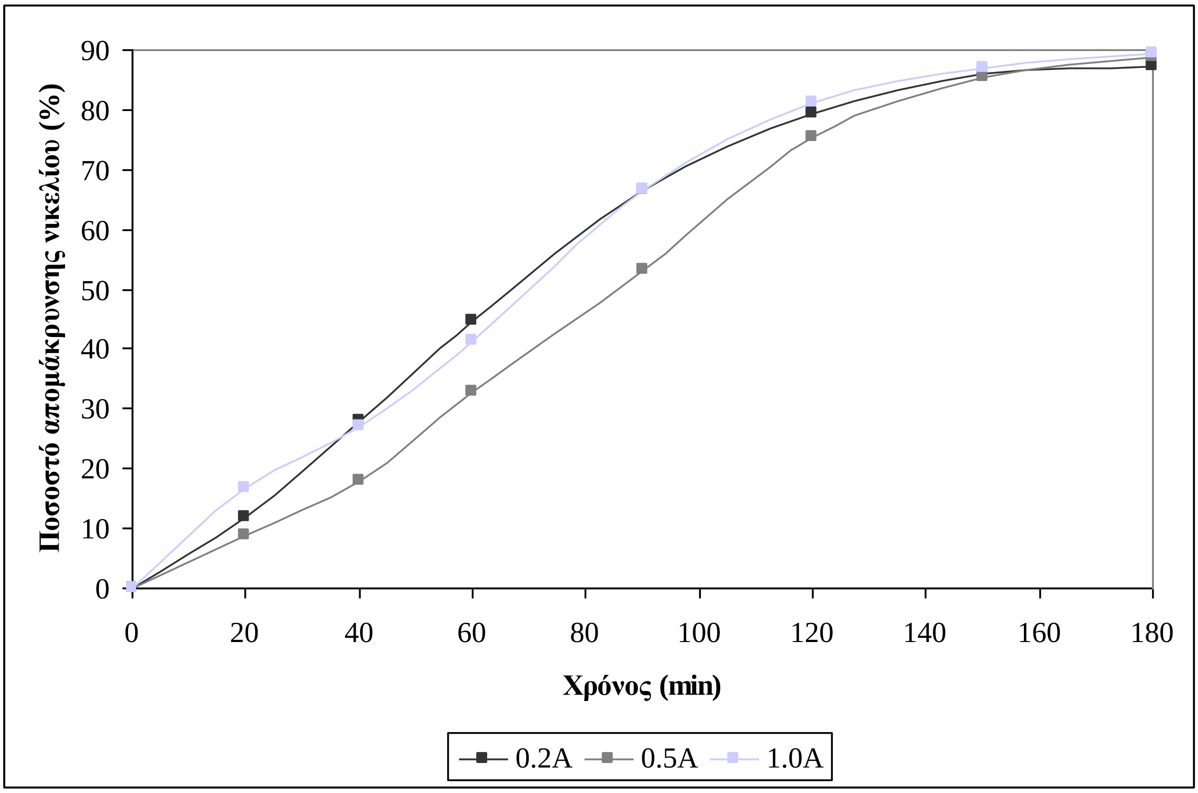
Στο **σχήμα 29** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης νικελίου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, αρχική συγκέντρωση= 100 mg/L, αρχικό pH= 5).



Σχήμα 29. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νικελίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου.

Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις έντασης ρεύματος που μελετώνται. Η τελική τιμή συγκέντρωσης νικελίου που επιτυγχάνεται είναι σχεδόν ίδια για τις τρεις εντάσεις (11 – 13 mg/L). Διαφοροποίηση παρατηρείται στο τελικό pH της χαμηλής έντασης (0.2A), το οποίο είναι 6.5, σε αντίθεση με τα 0.5 και 1.0 A, όπου καταλήγει ίσο με 8.

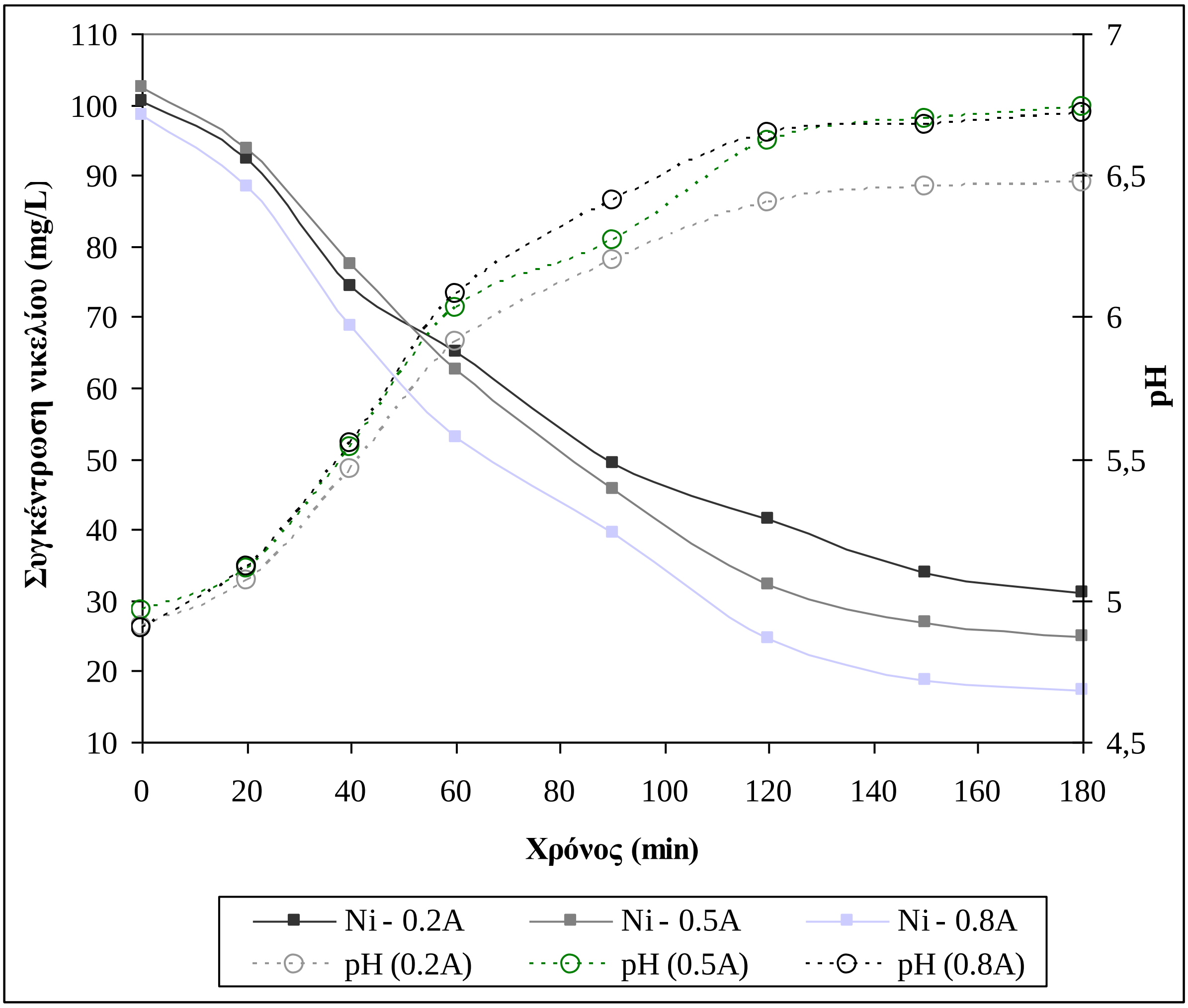
Το **σχήμα 30** δείχνει το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του νικελίου με το χρόνο για την περίπτωση ηλεκτροδίων αργιλίου. Ο ρυθμός τής επί τοις εκατό απομάκρυνσής του είναι περίπου ίδιος για τις τρεις αρχικές συγκεντρώσεις. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρείται μετά από 180 min επεξεργασίας του διαλύματος είναι μεταξύ 87 και 89% και για τις τρεις περιπτώσεις έντασης ρεύματος.



Σχήμα 30. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης νικελίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου.

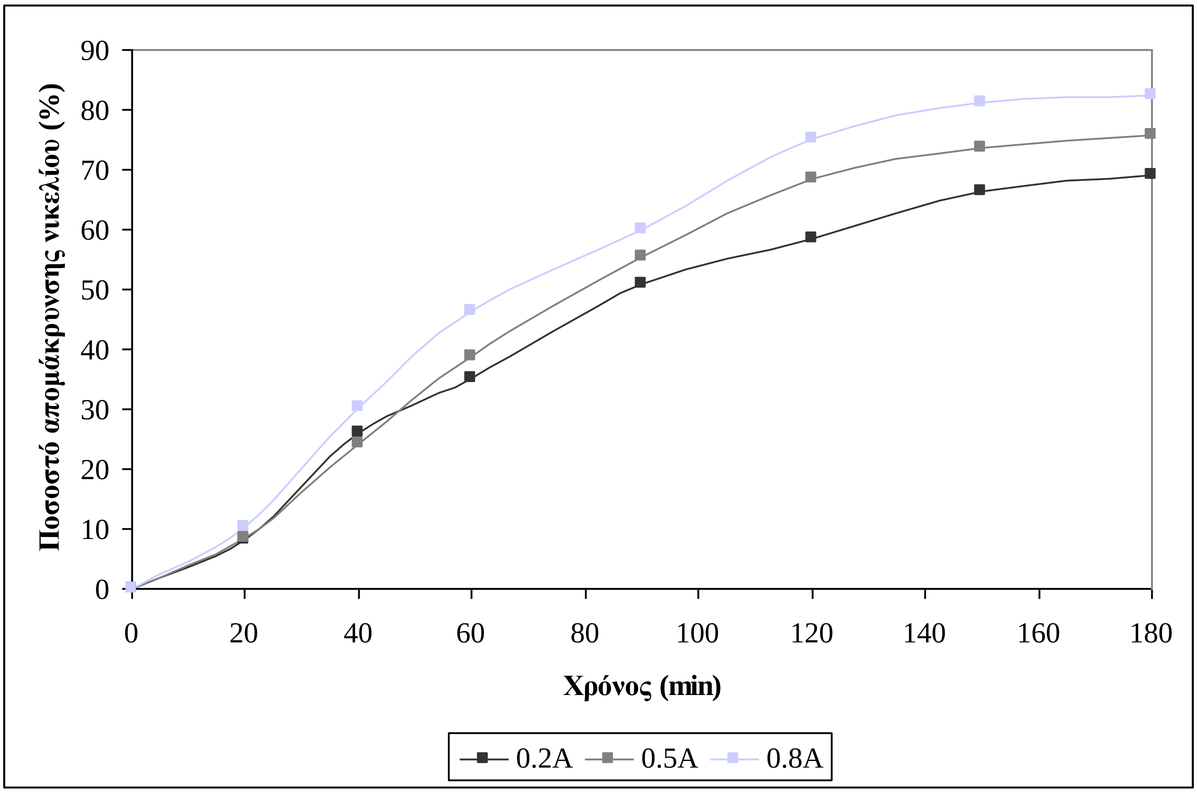
Όπως φαίνεται, σε αντίθεση με το χρώμιο, τα ηλεκτρόδια αργιλίου πραγματοποιούν πολύ μεγάλη απομάκρυνση του νικελίου ανεξαρτήτως της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος.

Στο σχήμα που ακολουθεί (**σχήμα 31**) εμφανίζεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλύματος σε νικέλιο, αλλά και του pH με το χρόνο κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, αρχική συγκέντρωση= 100 mg/L, αρχικό pH= 5). Παρατηρείται μείωση και για τις τρεις περιπτώσεις έντασης ρεύματος. Η τελική τιμή συγκέντρωσης νικελίου μετά από 180 min είναι 31, 25 και 17 mg/L ,για εντάσεις 0.2, 0.5 και 0.8 A, αντίστοιχα. Επίσης, η τελική τιμή pH που σημειώνεται είναι 6.5 για τα 0.2 A και σχεδόν 7 για τα 0.5 και 0.8 A.



Σχήμα 31. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης νικελίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Στο **σχήμα 32** εμφανίζεται το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του νικελίου με το χρόνο, κατά την επεξεργασία του διαλύματος με ηλεκτρόδια σιδήρου. Το ποσοστό αυξάνεται με αύξηση της έντασης. Το μέγιστο που πραγματοποιείται μετά από 180 min επεξεργασίας του διαλύματος είναι 82% για ένταση ρεύματος 0.8A



Σχήμα 32. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης νικελίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής απομάκρυνσης νικελίου παρατίθενται συγκεντρωτικά στον **πίνακα 13**. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτυγχάνεται με χρήση ζεύγους ηλεκτροδίων αργιλίου και ένταση ρεύματος 1.0 A και είναι 89.47 %. Παρ'όλα αυτά οι τιμές των ποσοστών είναι παρόμοιες για το ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου, και μεγαλύτερες από τη μέγιστη του ζεύγους ηλεκτροδίων σιδήρου. Φαίνεται ότι η ένταση του ρεύματος επηρεάζει την απομάκρυνση του νικελίου μόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Πίνακας 13. Ποσοστό απομάκρυνσης νικελίου για ζεύγη ηλεκτροδίων αργιλίου και σιδήρου και για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 180 min

Ένταση ρεύματος (A)	**Ποσοστό απομάκρυνσης (%)**	
	Ζεύγος Al	**Ζεύγος Fe**
0.2	87.40	68.97
0.5	88.64	75.65
1.0 (Al), 0.8 (Fe)	89.47	82.48

4.2.3. Ρυθμός απομάκρυνσης

Ο παρακάτω πίνακας (**πίνακας 14**) περιλαμβάνει τον υπολογιζόμενο ρυθμό απομάκρυνσης ολικού και εξασθενούς χρωμίου για τα δύο ζεύγη ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν σε αντιστοιχία με τις εντάσεις ρεύματος που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 14. Ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου για ζεύγη ηλεκτροδίων αργιλίου και σιδήρου και για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 180 min

Ηλεκτρόδια	**Ένταση ρεύμαος (A)**	**Ρυθμός απομάκρυνσης (μmol A^{-1} s^{-1})**	
		Ολικό χρώμιο	Εξασθενές χρώμιο
Ζεύγος Al	0.2	0.281	0.299
	0.5	0.120	0.150
	1.0	0.098	0.114
Ζεύγος Fe	0.2	0.351	0.368
	0.5	0.202	0.274
	0.8	0.174	0.219

Παρατηρείται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται με αύξηση της έντασης. Αυτό οφείλεται στο ότι η απομάκρυνση του χρωμίου σε υψηλές εντάσεις ρεύματος (0.8, 1.0 A) εξαρτάται περισσότερο από το χρονικό διάστημα στο οποίο επεξεργάζεται το διάλυμα και την αρχική συγκέντρωση (μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και μεγαλύτερη συγκέντρωση). Με δεδομένες αυτές τις δύο συνθήκες, ευνοούνται οι μικρότερες εντάσεις ρεύματος (0.2, 0.5 A).

Ο **πίνακας 15** περιλαμβάνει τον υπολογιζόμενο ρυθμό απομάκρυνσης του νικελίου για τα δύο ζεύγη ηλεκτροδίων σε αντιστοιχία με την ένταση του ρεύματος.

Πίνακας 15. Ρυθμός απομάκρυνσης νικελίου για ζεύγη ηλεκτροδίων αργιλίου και σιδήρου και για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 180 min

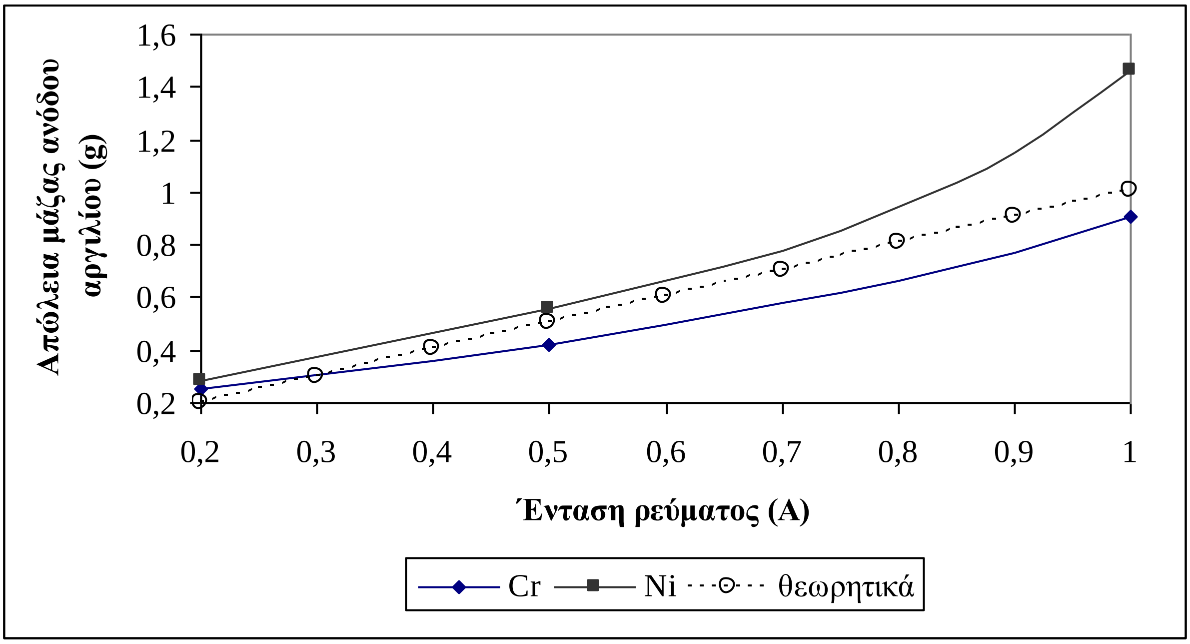
Ένταση ρεύματος (A)	**Ρυθμός απομάκρυνσης (μmol A^{-1} s^{-1})**	
	Ζεύγος Al	**Ζεύγος Fe**
0.2	0.771	0.568
0.5	0.307	0.257
1.0 (Al), 0.8 (Fe)	0.149	0.169

Παρατηρείται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται με αύξηση της έντασης, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του χρωμίου. Τα αποτελέσματα και για τα δύο μέταλλα είναι παρόμοια, με αυτά του αργιλίου να είναι ελαφρώς καλύτερα.

4.2.4. Μάζα ανόδου

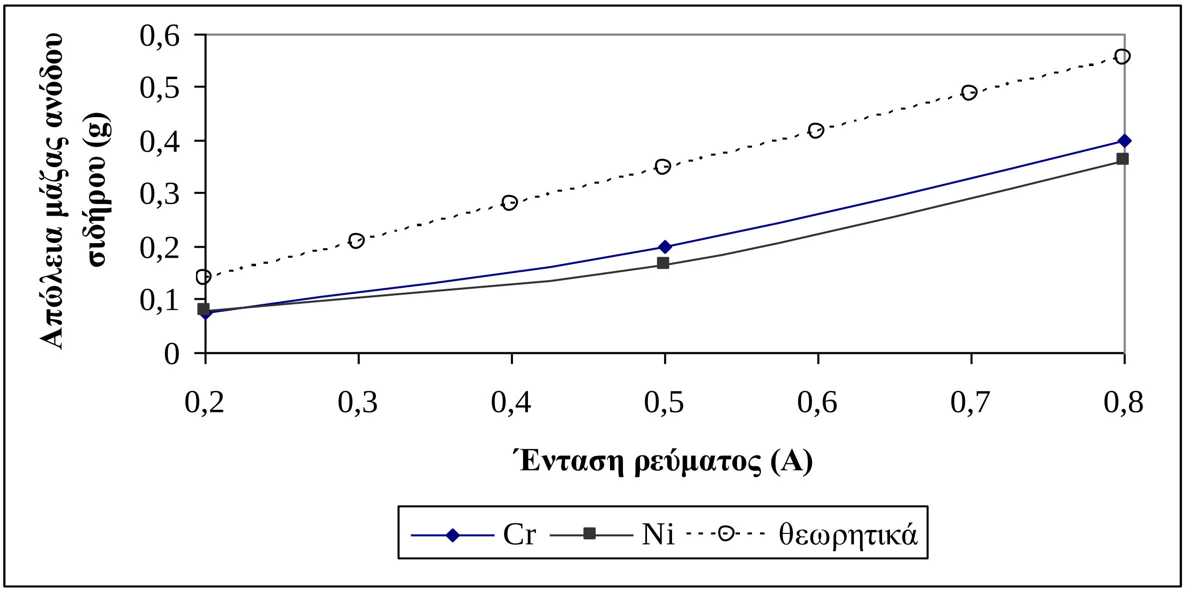
Για την περίπτωση που το ζεύγος ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή της ηλεκτροκροκίδωσης είναι το αργίλιο, κατασκευάζεται το διάγραμμα που ακολουθεί. Δείχνει τη μεταβολή της απώλειας της μάζας της ανόδου αυξανόμενης της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος.

Από τις καμπύλες του **σχήματος 33** προκύπτει ότι η μεταβολή της μάζας της ανόδου συναρτήσει της έντασης είναι αυξανόμενη. Η περίπτωση απομάκρυνσης του χρωμίου δίνει σχεδόν γραμμική σχέση, που είναι και το θεωρητικά αναμενόμενο σύμφωνα με το νόμο του Faraday, ενώ για το νικέλιο, η καμπύλη εμφανίζει απότομη αύξηση, μεγαλύτερη από τη θεωρητικά προβλεπόμενη για μεγάλη ένταση ρεύματος (1.0 A). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην έντονη δημιουργία φυσαλίδων, αλλά και στο μεγαλύτερο ρυθμό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται, με εφαρμογή μεγάλων εντάσεων.



Σχήμα 33. Διάγραμμα μεταβολής της μάζας της θυσιαζόμενης ανόδου αργιλίου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr και Ni.

Για την περίπτωση που το ζεύγος ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται κατά την πειραματική διαδικασία είναι ο σίδηρος, κατασκευάζεται το επόμενο διάγραμμα (**σχήμα 34**), στο οποίο εμφανίζεται η μεταβολή της απώλειας της μάζας της ανόδου με αυξανόμενη την ένταση ρεύματος που εφαρμόζεται.



Σχήμα 34. Διάγραμμα μεταβολής της μάζας της θυσιαζόμενης ανόδου σιδήρου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr και Ni.

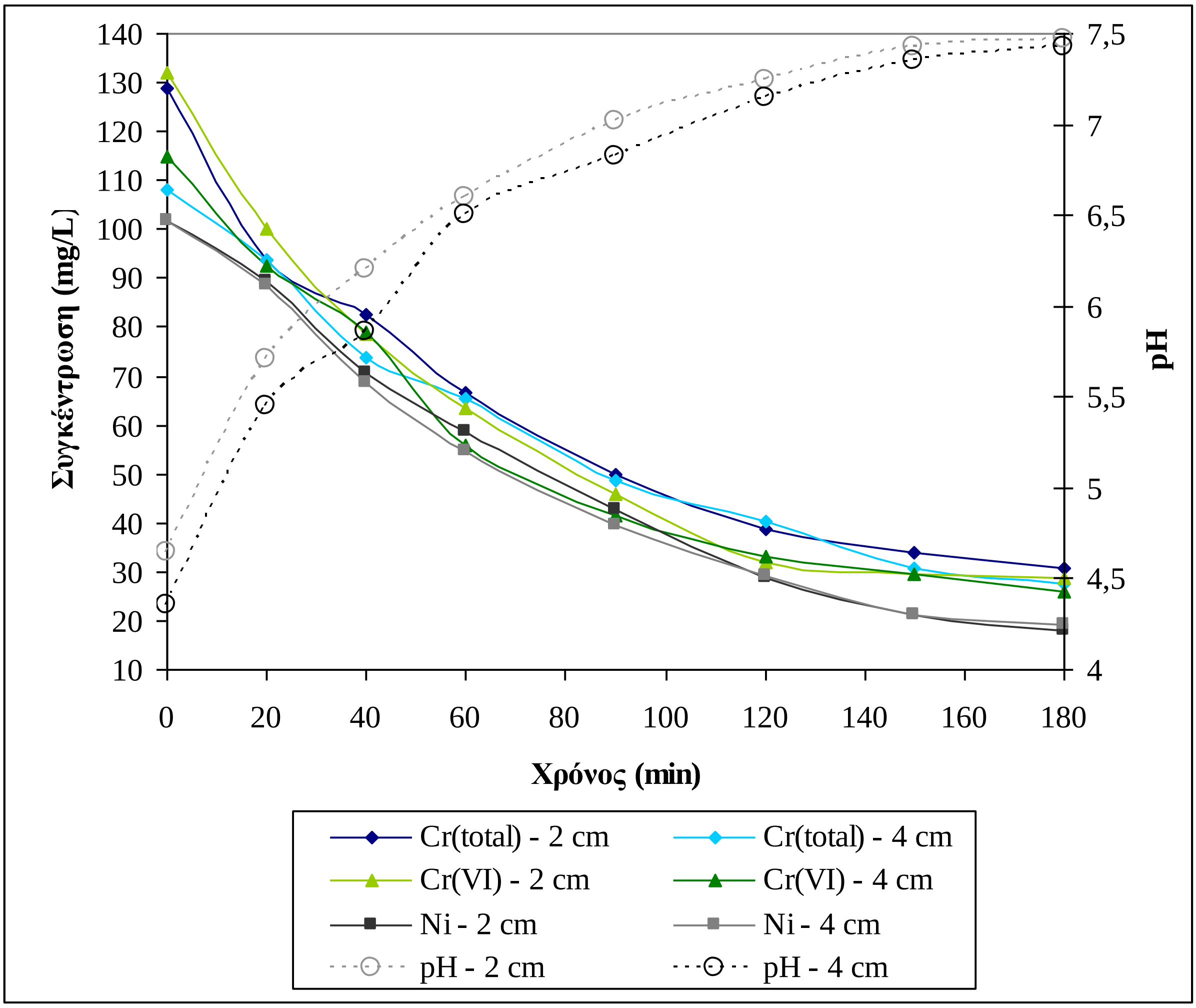
Η μορφή των πειραματικών καμπυλών της απώλειας της μάζας των ηλεκτροδίων σιδήρου και για τα δύο βαρέα μέταλλα (χρώμιο και νικέλιο) είναι ίδια με τη θεωρητική και παρουσιάζει την ίδια γραμμική αύξηση, αυξανόμενης της έντασης του ρεύματος. Η τιμή της όμως που μετράται πειραματικά προκύπτει μικρότερη περίπου στο μισό.

4.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων για την περίπτωση επεξεργασίας διαλυμάτων χρωμίου (100 mg/L) – νικελίου (100 mg/L), χρησιμοποιώντας διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων με ένταση ρεύματος 0.8 A, προκύπτουν τα διαγράμματα και οι πίνακες που ακολουθούν.

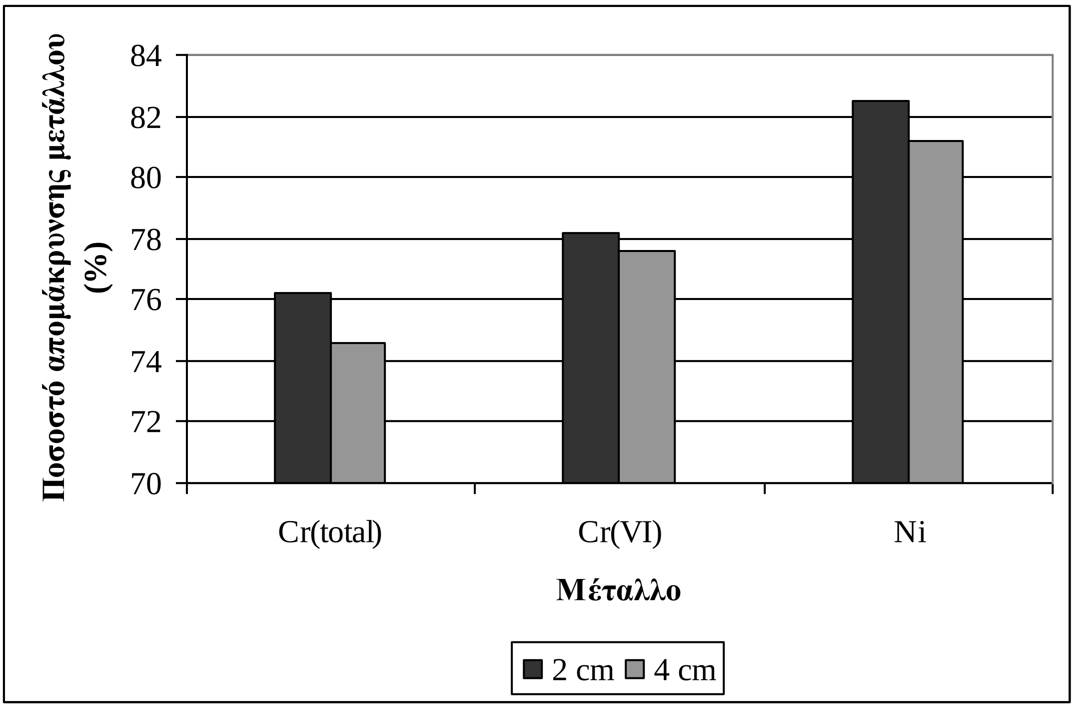
4.3.1. Επίδραση απόστασης δύο ηλεκτροδίων σιδήρου στην απομάκρυνση χρωμίου και νικελίου

Στο **σχήμα 35** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλύματος σε ολικό, εξασθενές χρώμιο και νικέλιο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου απόστασης 2 και 4 cm (I= 0.8 A, αρχικό pH= 5).



Σχήμα 35. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων σιδήρου.

Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης Cr και Ni και για τις δύο περιπτώσεις απόστασης ηλεκτροδίων σιδήρου, η τελική συγκέντρωση όμως είναι παρόμοια. Συγκεκριμένα, η τελική συγκέντρωση που επιτυγχάνεται για απόσταση 2 cm είναι για το χρώμιο περίπου 31 mg/L και για το νικέλιο 18 mg/L, ενώ για απόσταση 4 cm είναι 27 και 19 mg/L, αντίστοιχα. Η τιμή της τελικής συγκέντρωσης είναι περίπου ίδια, καλύτερη όμως σύγκριση μπορεί να επιτευχθεί συγκρίνοντας την τελική επί τοις εκατό απομάκρυνση των δύο μετάλλων, η οποία φαίνεται στο **σχήμα 36**. Παρατηρείται πολύ μικρή μείωση στη συνολική απομάκρυνση χρησιμοποιώντας τα ηλεκτρόδια σιδήρου σε μεγαλύτερη απόσταση (1-2 ποσοστιαίες μονάδες).



Σχήμα 36. Ραβδόγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων σιδήρου μετά από 180 min.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης χρωμίου εμφανίζονται συγκεντρωτικά στον **πίνακα 16**. Τα ποσοστά είναι παρόμοια, γεγονός που αποδυκνύει ότι η απόσταση των ηλεκτροδίων στην παρούσα μελέτη δεν παίζει ρόλο στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων.

Τα ίδια ισχύουν και για το ρυθμό απομάκρυνσης, που φαίνεται στον **πίνακα 17**.

Πίνακας 16. Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου για ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου σε διαφορετικές αποστάσεις μετά από 180 min

Μέταλλο	**Ποσοστό απομάκρυνσης (%)**	
	2 cm	**4 cm**
Ολικό χρώμιο	76.10	74.58
Εξασθενές χρώμιο	78.15	77.58
Νικέλιο	82.48	81.21

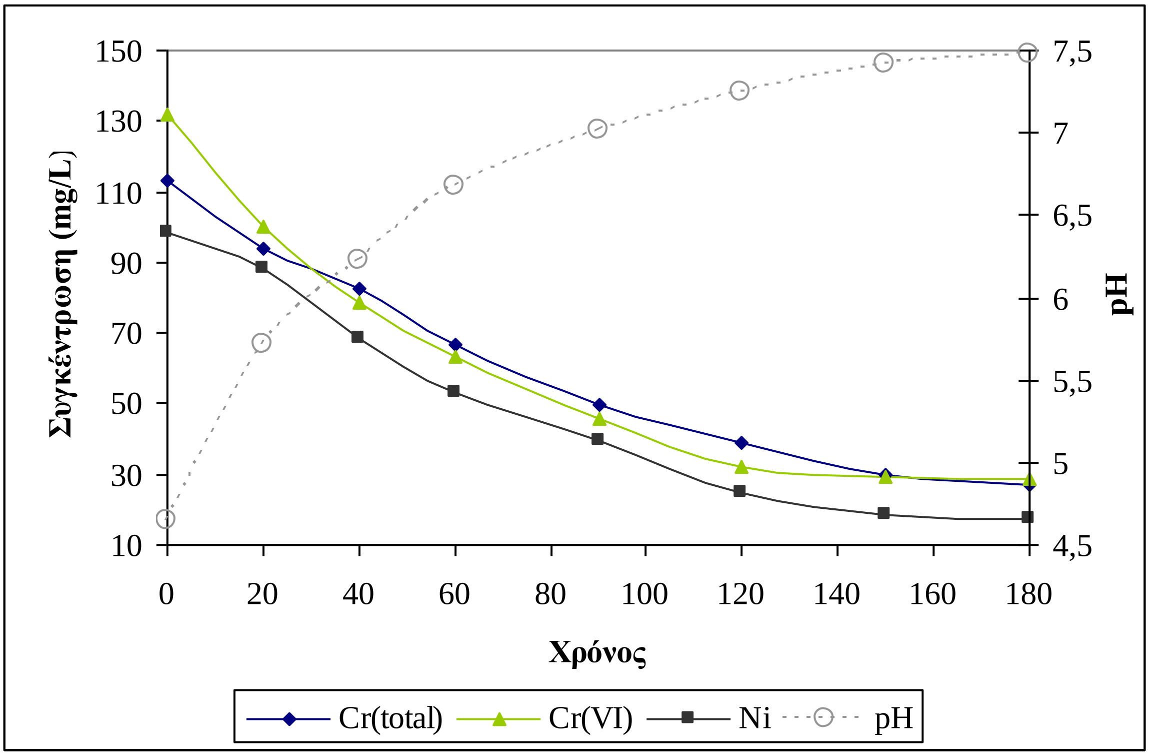
Πίνακας 17. Ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου για ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου σε διαφορετικές αποστάσεις μετά από 180 min

Χρώμιο	**Ρυθμός απομάκρυνσης (μmol A^{-1} s^{-1})**	
	2 cm	**4 cm**
Ολικό χρώμιο	0.193	0.179
Εξασθενές χρώμιο	0.219	0.194
Νικέλιο	0.169	0.166

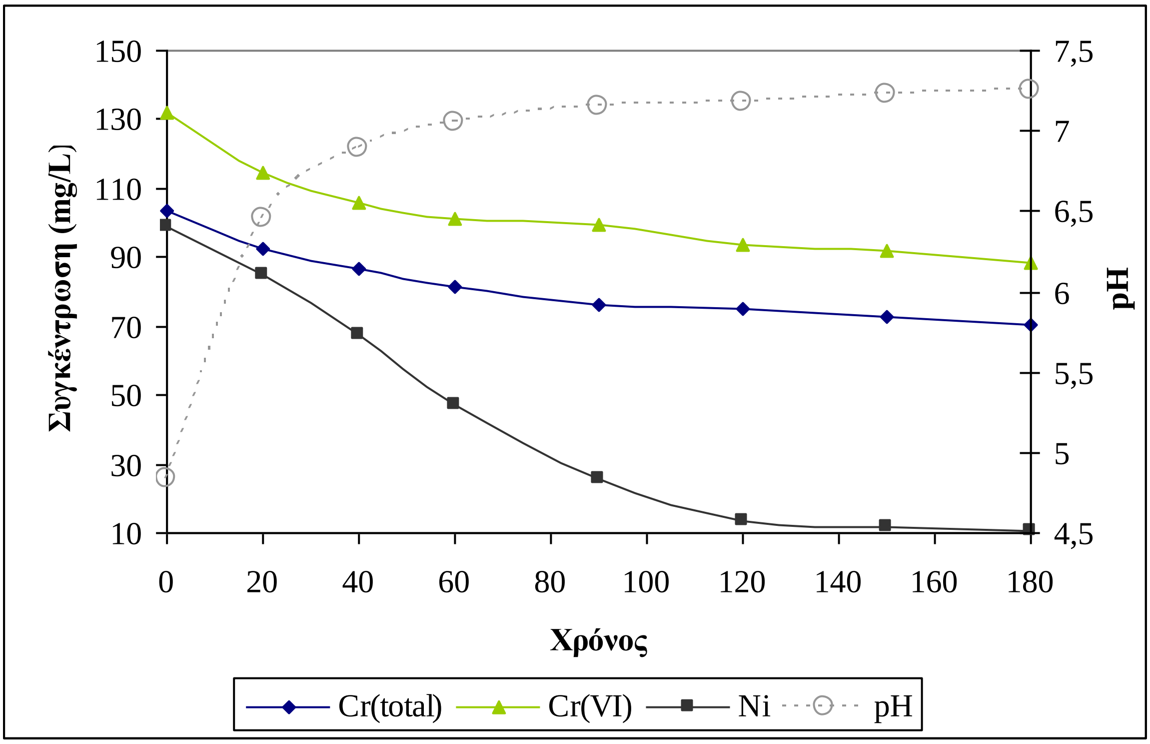
4.3.2. Επίδραση συνδυασμού ζεύγους ηλεκτροδίων απόστασης 2 cm στην απομάκρυνση χρωμίου και νικελίου

Στο **σχήμα 37** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης χρωμίου και νικελίου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου (I= 0.8A, αρχική συγκέντρωση: 100 mg/L Cr και 100 mg/L Ni, αρχικό pH= 5). Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, για το Cr από 112 σε 27 mg/L και για το Ni από 98 σε 17 mg/L, ενώ παράλληλα σημειώνεται και αύξηση του pH από 4.5 σε 7.5.

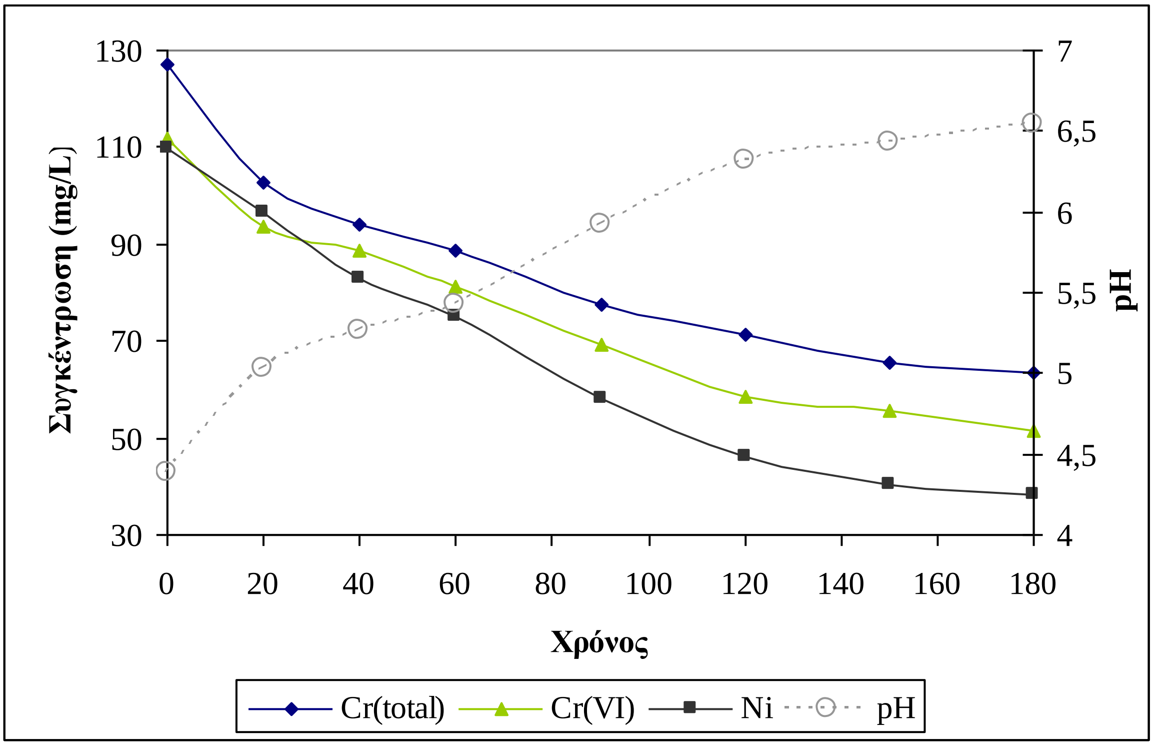
Ακολουθούν τα **σχήματα 38**, **39** και **40**, στα οποία φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης και του pH με το χρόνο κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου, ζεύγος σιδήρου – αργιλίου και ζεύγος αργιλίου – σιδήρου, αντίστοιχα (I= 0.8A, αρχική συγκέντρωση: 100 mg/L Cr και 100 mg/L Ni, αρχικό pH= 5).



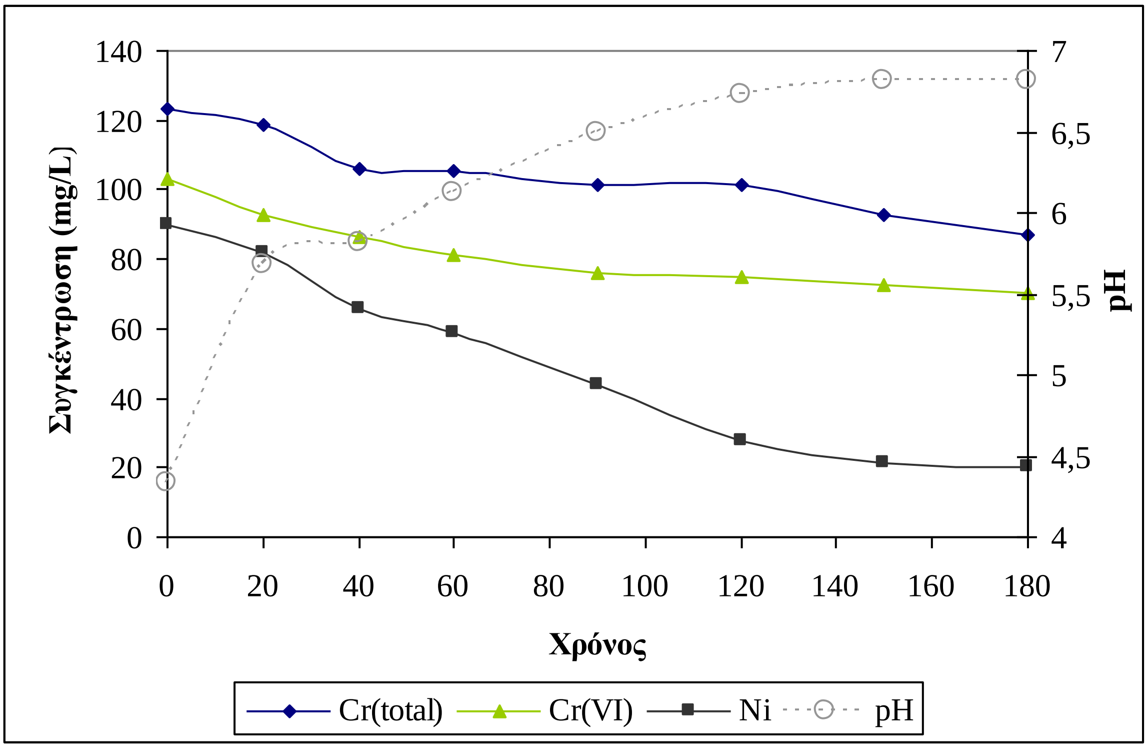
Σχήμα 37. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Fe-Fe.



Σχήμα 38. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Al-Al.



Σχήμα 39. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Fe-Al.

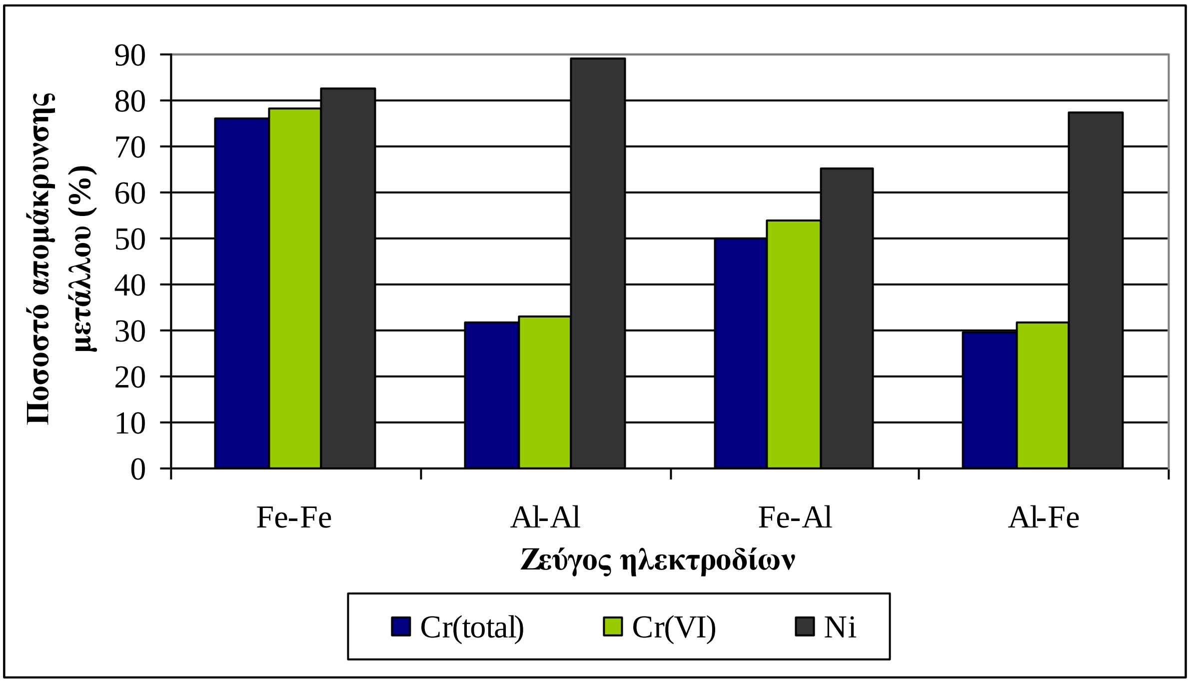


Σχήμα 40. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Al-Fe.

Καλύτερη σύγκριση των τεσσάρων περιπτώσεων πραγματοποιείται στον πίνακα 18 και το σχήμα 41, τα οποίο δείχνουν το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης ολικού, εξασθενούς χρωμίου και νικελίου.

Πίνακας 18. Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου για διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων μετά από 180 min

Μέταλλο	**Ποσοστό απομάκρυνσης (%)**			
	Fe-Fe	**Al-Al**	**Fe-Al**	**Al-Fe**
Ολικό χρώμιο	76.23	31.83	53.96	29.57
Εξασθενές χρώμιο	78.15	33.04	50.00	31.93
Νικέλιο	82.48	89.00	65.28	77.30



Σχήμα 41. Ραβδόγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου για διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων μετά από 180 min.

Φαίνεται, λοιπόν, ότι στην περίπτωση του χρωμίου λειτουργεί καλύτερα το ζεύγος Fe-Fe, με ποσοστό απομάκρυνσης 76-78% και ακολουθεί το ζεύγος Fe-Al, με ποσοστό περίπου 50-54%. Αντιθέτως, το νικέλιο απομακρύνεται από οποιοδήποτε ζεύγος σε ποσοστά μεγαλύτερα από 65%, με μέγιστο το 89% από το ζεύγος Al-Al.

Αντίστοιχα αποτελέσματα εμφανίζονται και για τον ρυθμό απομάκρυνσης, όπως φαίνονται στον **πίνακα 19**.

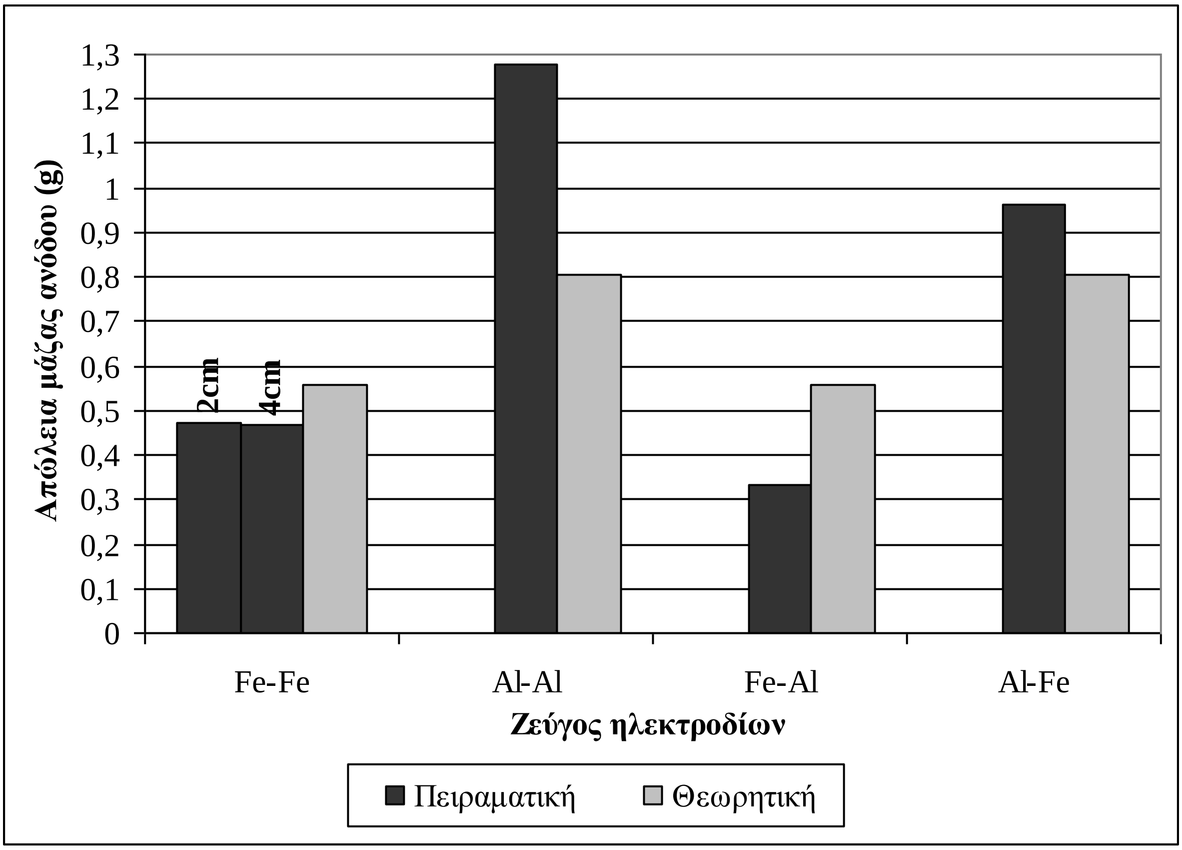
Πίνακας 19. Ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου για διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων μετά από 180 min

Μέταλλο	**Ρυθμός απομάκρυνσης (μmol A^{-1} s^{-1})**			
	Fe-Fe	**Al-Al**	**Fe-Al**	**Al-Fe**
Ολικό χρώμιο	0.193	0.066	0.127	0.072
Εξασθενές χρώμιο	0.219	0.185	0.129	0.066
Νικέλιο	0.169	0.080	0.145	0.147

4.3.3. Μάζα ανόδου

Για όλες τις περιπτώσεις των ζευγών που χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή της ηλεκτροκροκίδωσης με άνοδο είτε αργίλιο, είτε σίδηρο, κατασκευάζεται το ραβδόγραμμα που ακολουθεί. Δείχνει την απώλεια της μάζας τής ανόδου για ένταση ρεύματος 0.8A.

Θεωρητικά, το ηλεκτρόδιο τής καθόδου δεν παίζει ρόλο στη διάβρωση του ηλεκτροδίου της ανόδου. Στο **σχήμα 42** όμως, φαίνεται ότι μάζα της ανόδου που απομακρύνεται επηρεάζεται από την καθόδο που χρησιμοποιείται, κυρίως επειδή αυτό επηρεάζει και την αποτελεσματικότητα τής μεθόδου στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, όπως αναφέρεται παραπάνω (ενότητες 4.3.1 και 4.3.2). Επίσης παρατηρείται σημαντική απόκλιση από τη θεωρητική απώλεια, για όλες τις περιπτώσεις.



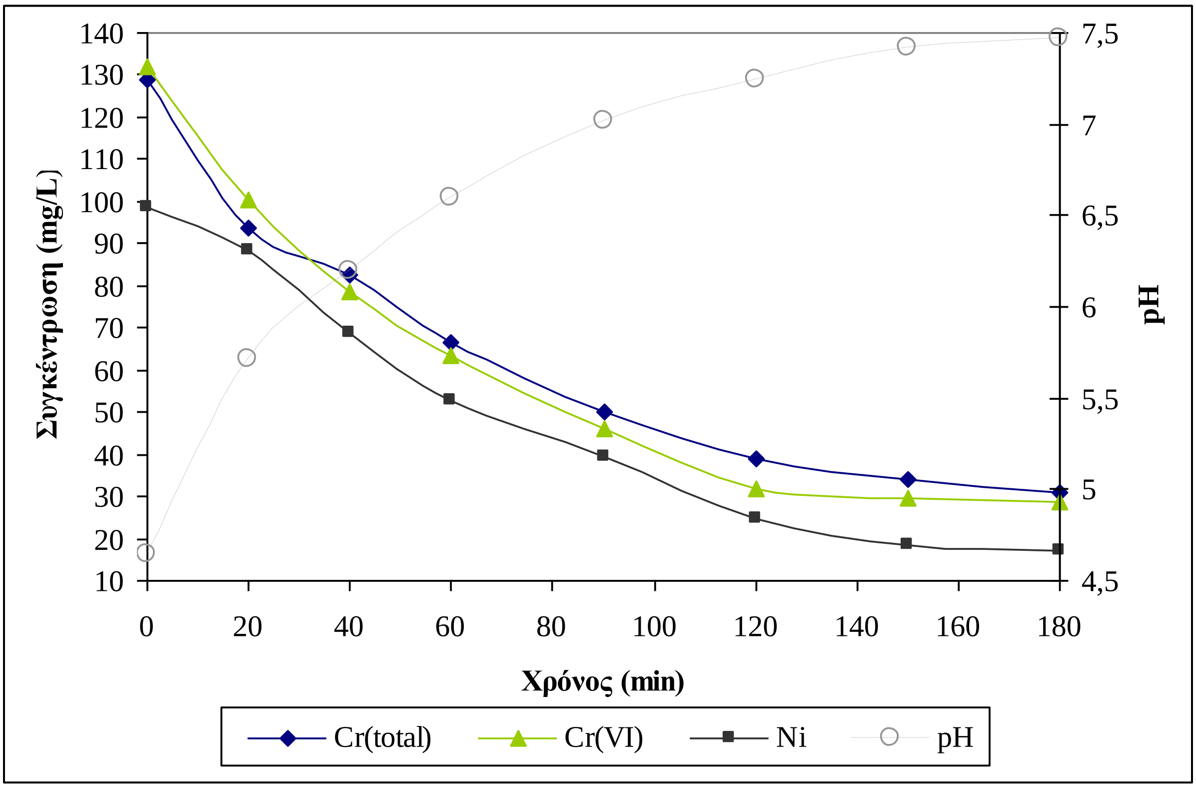
Σχήμα 42. Ραβδόγραμμα απώλειας μάζας ηλεκτροδίων ανόδου για διαφορετικούς συνδυασμούς μετά από 180 min.

4.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ PH ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων για την περίπτωση επεξεργασίας διαλυμάτων χρωμίου (100 mg/L) – νικελίου (100 mg/L), χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου με ένταση ρεύματος 0.8 A και διαφορετικό αρχικό pH, προκύπτουν τα διαγράμματα και οι πίνακες που ακολουθούν.

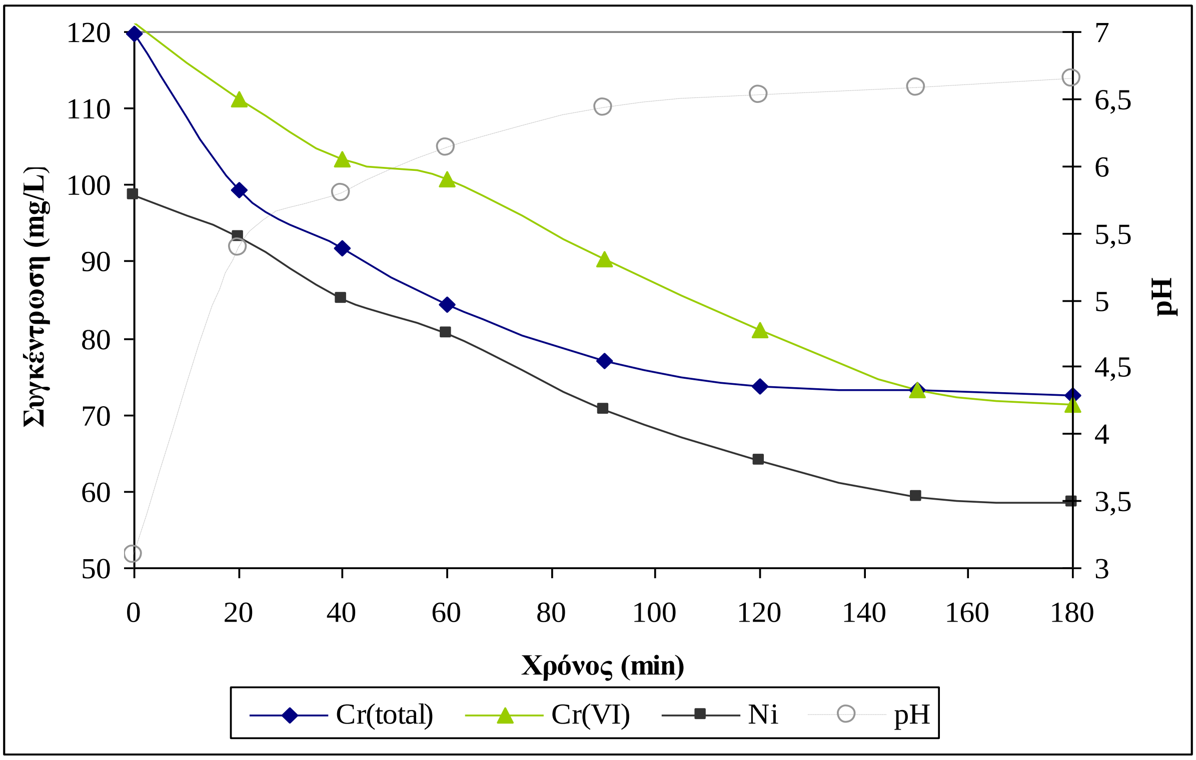
4.4.1. Απομάκρυνση χρωμίου και νικελίου

Στο **σχήμα 43** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης χρωμίου και νικελίου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και αρχικό pH περίπου 5. Η τιμή του pH είναι αυτή του διαλύματος με 100 mg/L Cr και 100 mg/L Ni. Πραγματοποιείται μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, για το χρώμιο από 129 σε 31 mg/L και για το νικέλιο από 89 σε περίπου 17 mg/L. Το pH αυξάνεται από 4.5 σε 7.5.



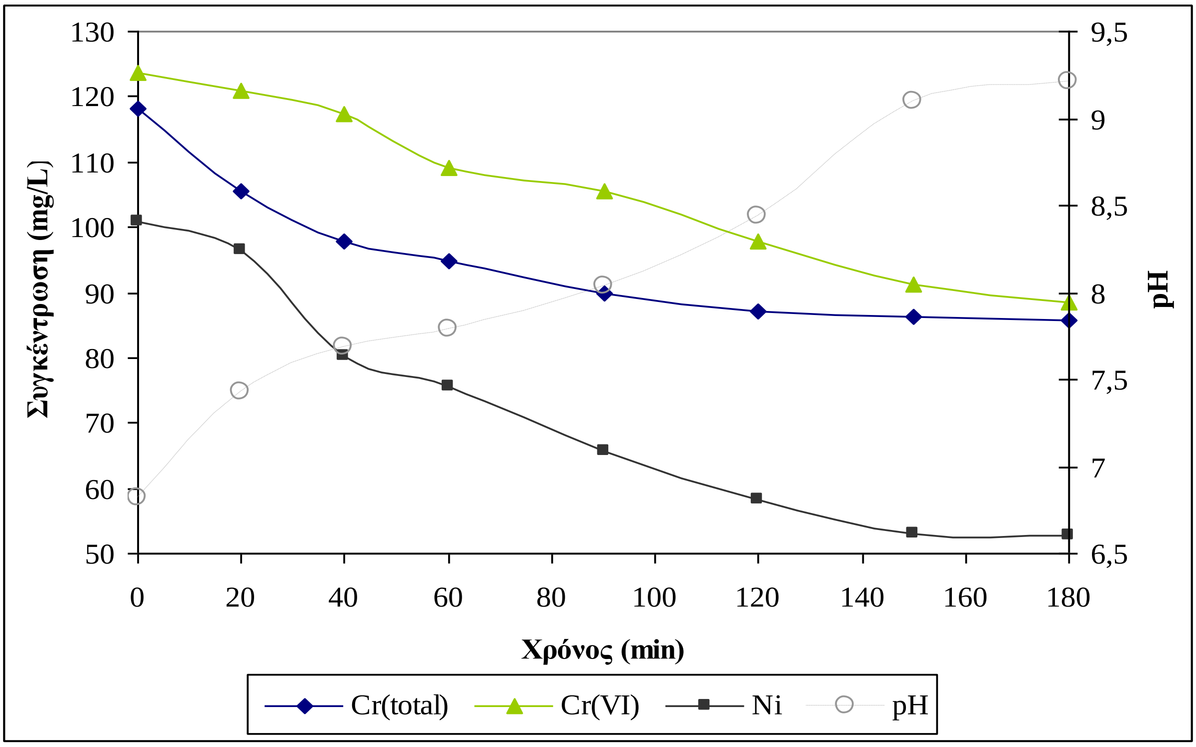
Σχήμα 43. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο για αρχική τιμή pH 5, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Στο **σχήμα 44** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο, κατά τη διάρκεια ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου και αρχικό pH 3. Πραγματοποιείται μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, αλλά το όξινο pH δεν ευνοεί την απομάκρυνσή τους. Η συγκέντρωση του χρωμίου μειώνεται από 120 σε 72 mg/L μετά από 180 min και το νικέλιο από 99 σε 59 mg/L. Το pH από 3 αυξάνεται σε 6.5.



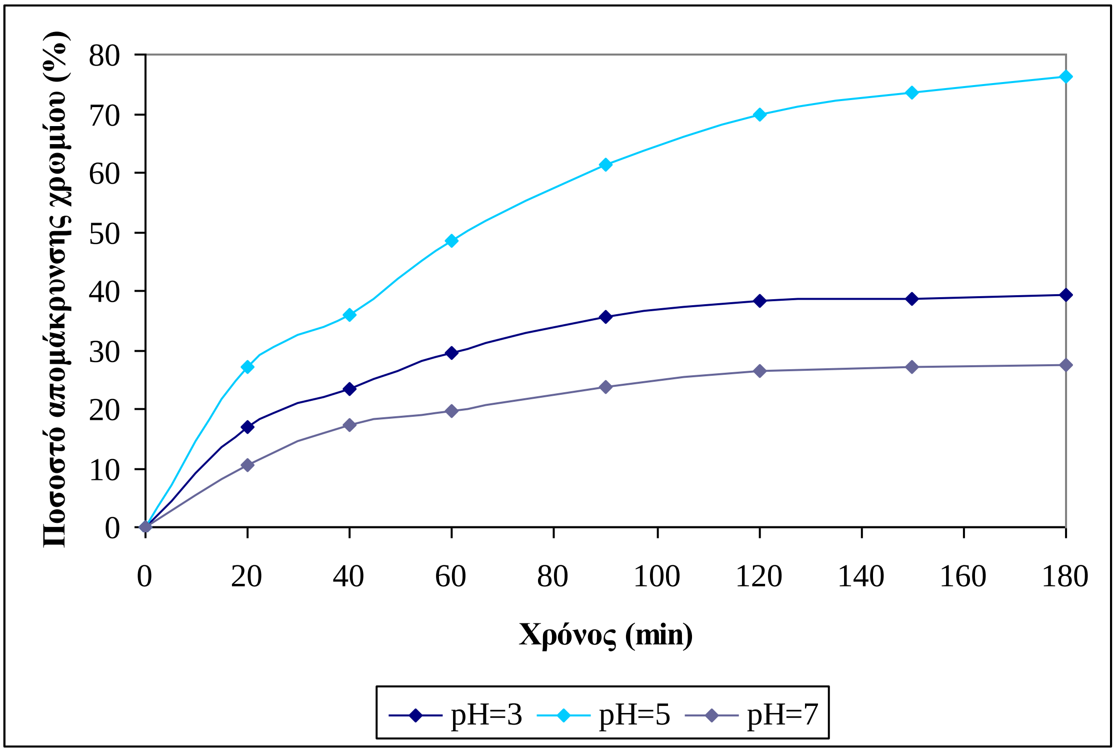
Σχήμα 44. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο για αρχική τιμή pH 3, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Ακολουθεί το **σχήμα 45**, το οποίο δείχνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο, με χρήση ηλεκτροδίων σιδήρου και αρχικό pH 7. Η μείωση που παρατηρείται είναι μικρότερη από την περίπτωση του pH= 5. Η συγκέντρωση του χρωμίου εδώ μειώνεται από 118 σε 86 mg/L και του νικελίου από 101 σε 53 mg/L. Το pH από 7 αυξάνεται σε 9.2.

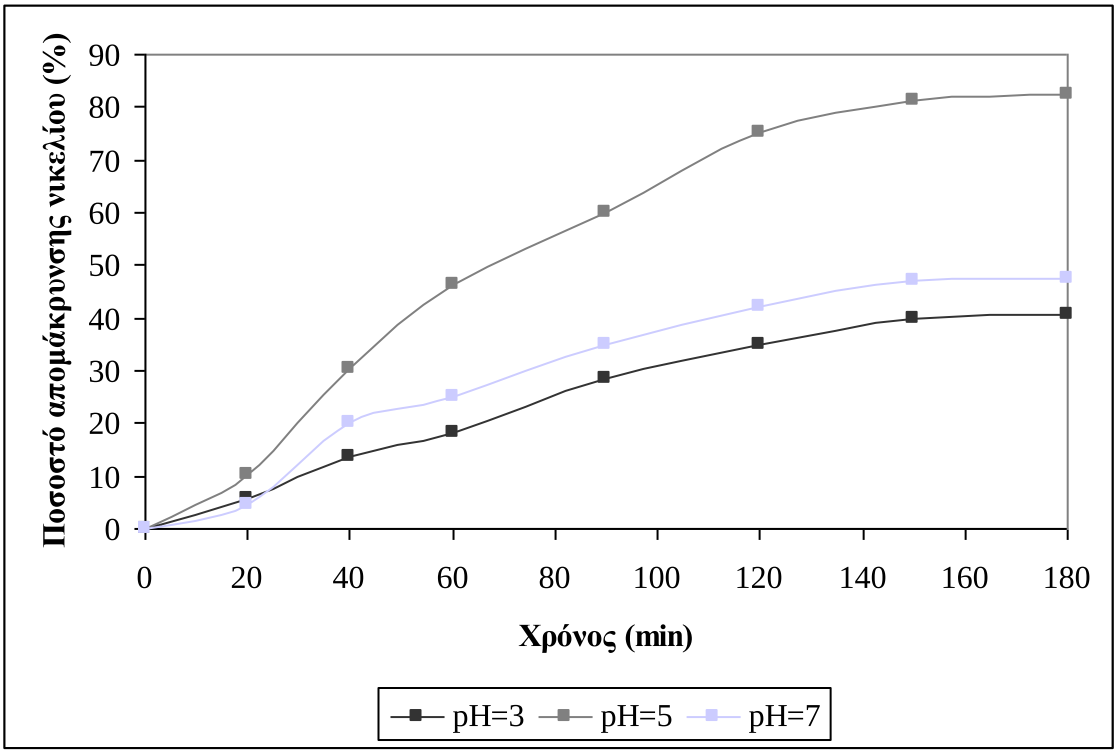


Σχήμα 45. Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χρωμίου, νικελίου και pH με το χρόνο για αρχική τιμή pH 7, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Στα **σχήματα 46** και **47**, που ακολουθούν, φαίνεται η μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης με το χρόνο για το χρώμιο και το νικέλιο και αρχικό pH 3, 5 και 7. Βέλτιστη απομάκρυνση και για τα δύο βαρέα μέταλλα παρουσιάζεται για pH=5. Πολύ μικρότερη αποτελεσματικότητα εμφανίζουν οι άλλες δύο περιπτώσεις, με αυτή του 3 να είναι λίγο καλύτερη για το χρώμιο, και αυτή του 7 για το νικέλιο. Είτε διαχειρίζονται μόνα τους, είτε σαν ένα διάλυμα, το χρώμιο και το νικέλιο, απομακρύνονται πολύ πιο αποτελεσματικά όταν το αρχικό pH είναι αυτό που έχει το διάλυμα, χωρίς προσθήκη NaOH ή H_2SO_4.



Σχήμα 46. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χρωμίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.



Σχήμα 47. Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης νικελίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Καλύτερη, σύγκριση των τριών περιπτώσεων πραγματοποιείται στον **πίνακα 20** ο οποίος δείχνει το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης ολικού, εξασθενούς χρωμίου και νικελίου.

Πίνακας 20. Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου για διαφορετικό αρχικό pH μετά από 180 min

Μέταλλο	**Ποσοστό απομάκρυνσης (%)**		
	pH= 3	**pH= 5**	**pH=7**
Ολικό χρώμιο	39.44	76.10	27.50
Εξασθενές χρώμιο	41.11	78.15	24.05
Νικέλιο	40.60	82.48	47.64

Το αρχικό pH παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και τη λειτουργία της ηλεκτροκροκίδωσης. Για υψηλό pH (pH=7), η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται είναι 27.5% για το ολικό χρώμιο, 24% για το εξασθενές και 47.6% για το νικέλιο. Για πολύ όξινο αρχικό pH (pH= 3), μόλις το 40% χρωμίου και νικελίου απομακρύνονται, ενώ για pH περίπου 5, χωρίς καμία προσθήκη για την προσαρμογή του, απομακρύνεται το 76.1% του χρωμίου και το 82.5% του νικελίου.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, ευνοείται θερμοδυναμικά σε όξινο περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, παρατηρείται μικρότερη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου σε υψηλό pH. Η καλύτερη απόδοση που δίνει η μέθοδος και για τα δύο βαρέα μέταλλα όταν το αρχικό pH είναι περίπου 5 μπορεί να αποδοθεί στην έντονη κατακρήμνιση των υδροξειδίων που συμβαίνει στην κάθοδο, φαινόμενο που δεν ευνοείται σε πολύ χαμηλές τιμές pH (περίπου 3). Σε ουδέτερο και αλκαλικό pH δεν ευνοείται σε μεγάλο βαθμό η ύπαρξη του Fe(III), συνεπώς και η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου μειώνεται, ενώ η απομάκρυνση του νικελίου είναι λίγο καλύτερη. Στο φαινόμενο αυτό επίσης οφείλεται και το γεγονός ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης για το χρώμιο και το νικέλιο είναι μεγαλύτερος για pH= 5, και μικρότερος για τις άλλες δύο περιπτώσεις (**πίνακας 21**).

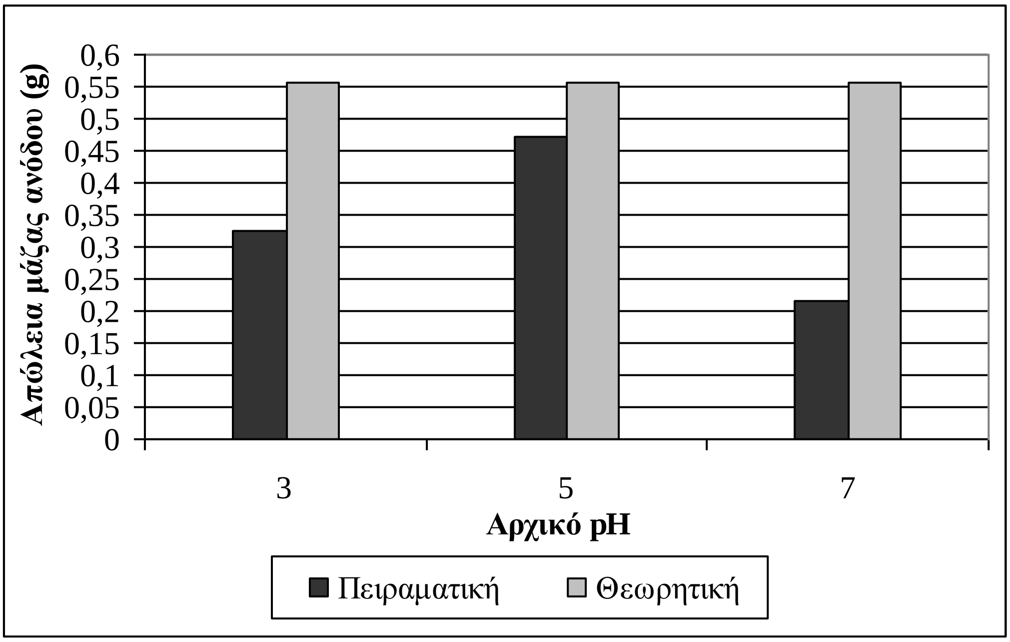
Πίνακας 21. Ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου για διαφορετικό αρχικό pH μετά από 180 min

Μέταλλο	**Ρυθμός απομάκρυνσης (μmol A^{-1} s^{-1})**		
	pH= 3	**pH= 5**	**pH=7**
Ολικό χρώμιο	0.091	0.193	0.063
Εξασθενές χρώμιο	0.112	0.219	0.070
Νικέλιο	0.166	0.169	0.100

4.4.2. Μάζα ανόδου

Για τις τρείς περιπτώσεις pH που εξετάζονται, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και ένταση ρεύματος 0.8A, κατασκευάζεται το ραβδόγραμμα που ακολουθεί, το οποίο δείχνει την απώλεια της μάζας της ανόδου σε σύγκριση με την αναμενόμενη βιβλιογραφική τιμή από το νόμο του Faraday.

Το pH θεωρητικά δεν φαίνεται να επηρεάζει την διάβρωση της ανόδου. Επηρεάζει όμως την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, και άρα το σίδηρο που αντιδρά με το χρώμιο και το νικέλιο για τη δημιουργία των αντίστοιχων υδροξειδίων. Στο **σχήμα 48** φαίνεται ότι μάζα της ανόδου που απομακρύνεται επηρεάζεται από το αρχικό pH, ειδικά στην περίπτωση του pH 7. Μόνο όταν το αρχικό pH είναι 5 η πειραματική τιμή είναι κοντά με την θεωρητική.

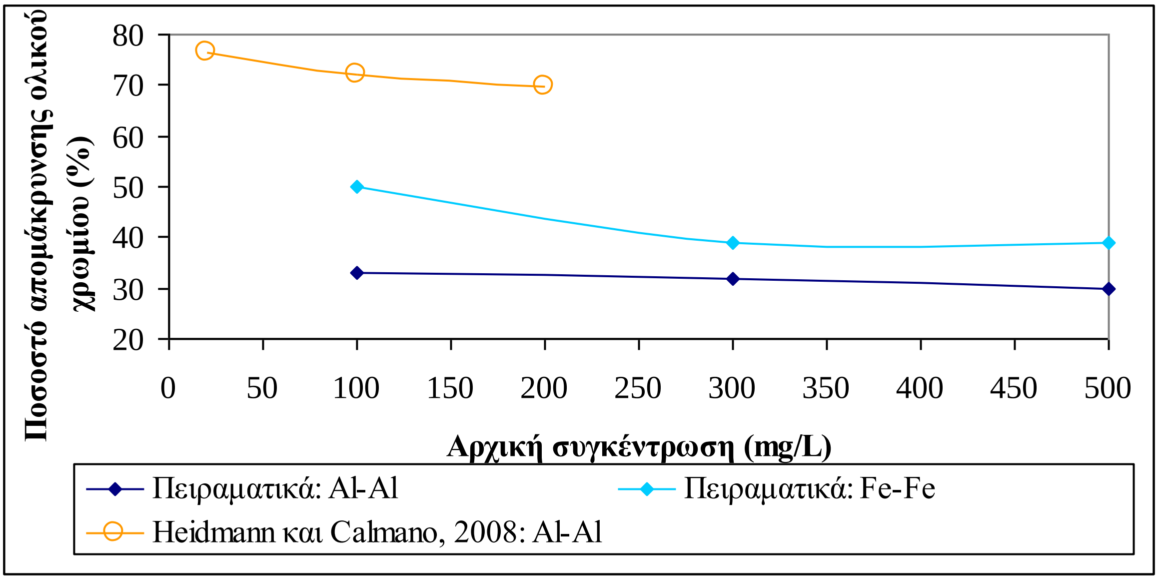


Σχήμα 48. Ραβδόγραμμα απώλειας μάζας ηλεκτροδίων ανόδου σιδήρου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH μετά από 180 min.

4.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΛΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ

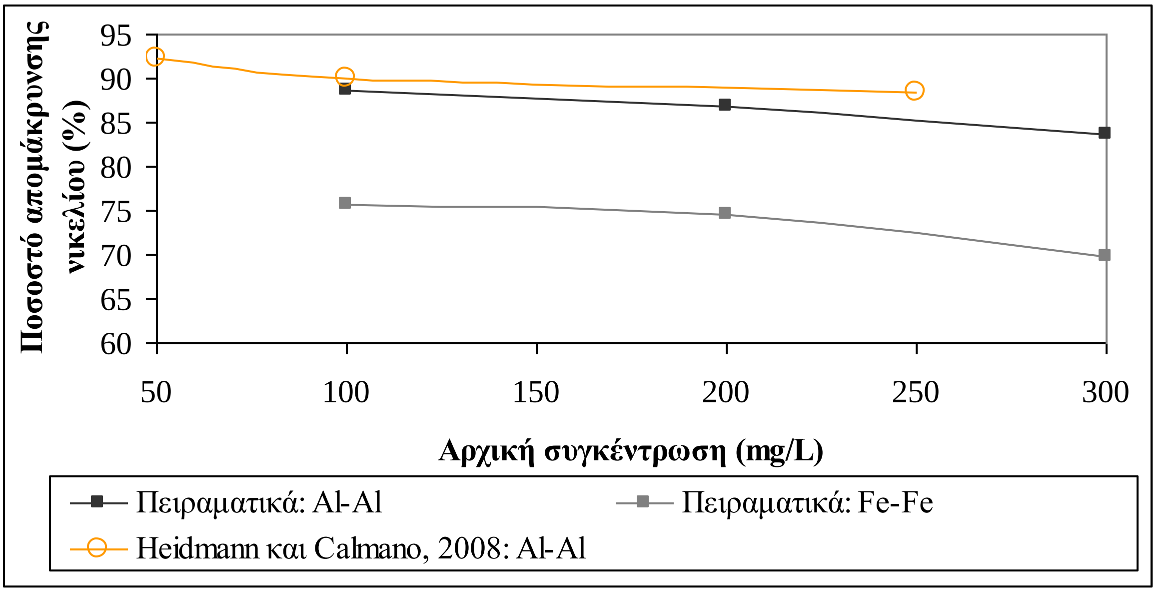
4.5.1. Σύγκριση ποσοστού απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου με βιβλιογραφικά δεδομένα

Στο **σχήμα 49** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του χρωμίου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και στο **σχήμα 50** αυτό του νικελίου. Πραγματοποιείται σύγκριση των πειραματικών δεδομένων (Fe-Fe, Al-Al, 0.5A, 180 min), από επεξεργασία διαλυμάτων χρωμίου και νικελίου ξεχωριστά, με τα αποτελέσματα των Heidmann και Calmano, 2008, οι οποίοι χρησιμοποίησαν ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου, ένταση ρεύματος 1.0 A και χρόνο 140 min.



Σχήμα 49. Διάγραμμα μεταβολής ποσοστού απομάκρυνσης χρωμίου με την αρχική συγκέντρωση.

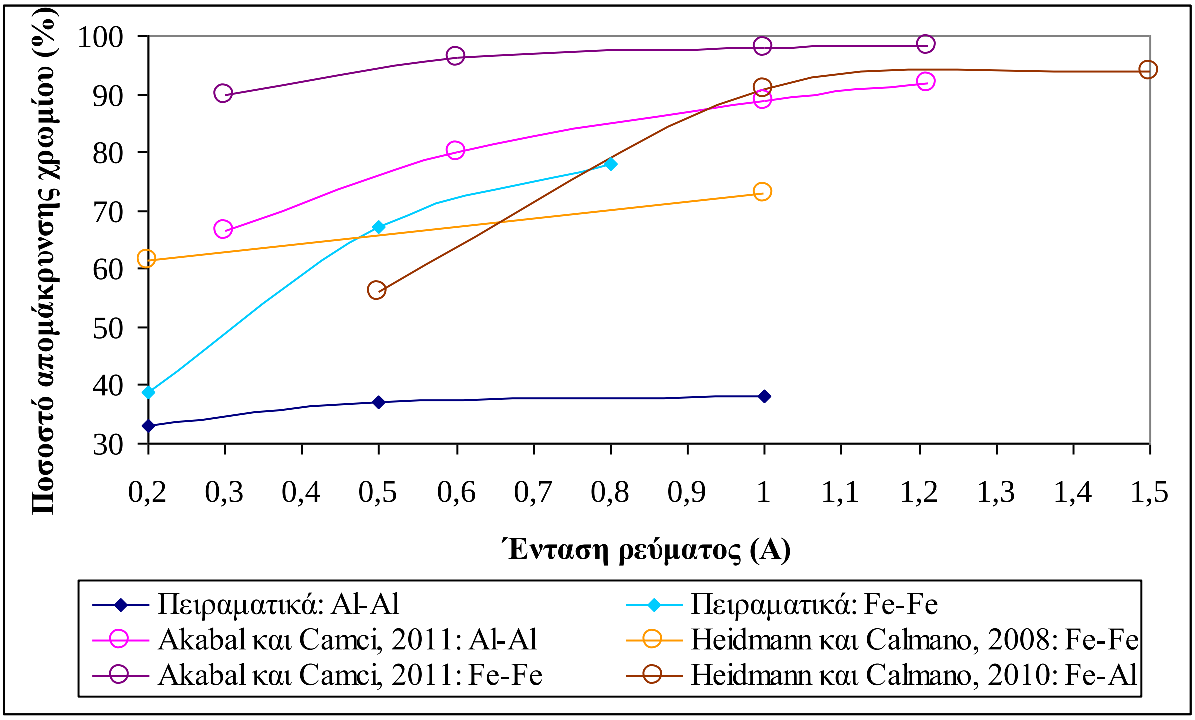
Παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης για όλες τις μελέτες, ενώ για την περίπτωση του νικελίου οι πειραματικές τιμές με χρήση ηλεκτροδίων αργιλίου είναι πολύ κοντά με αυτές των Heidmann και Calmano. Επιτυγχάνεται περίπου 90 % απομάκρυνση για αρχική συγκέντρωση έως 100 mg/L.



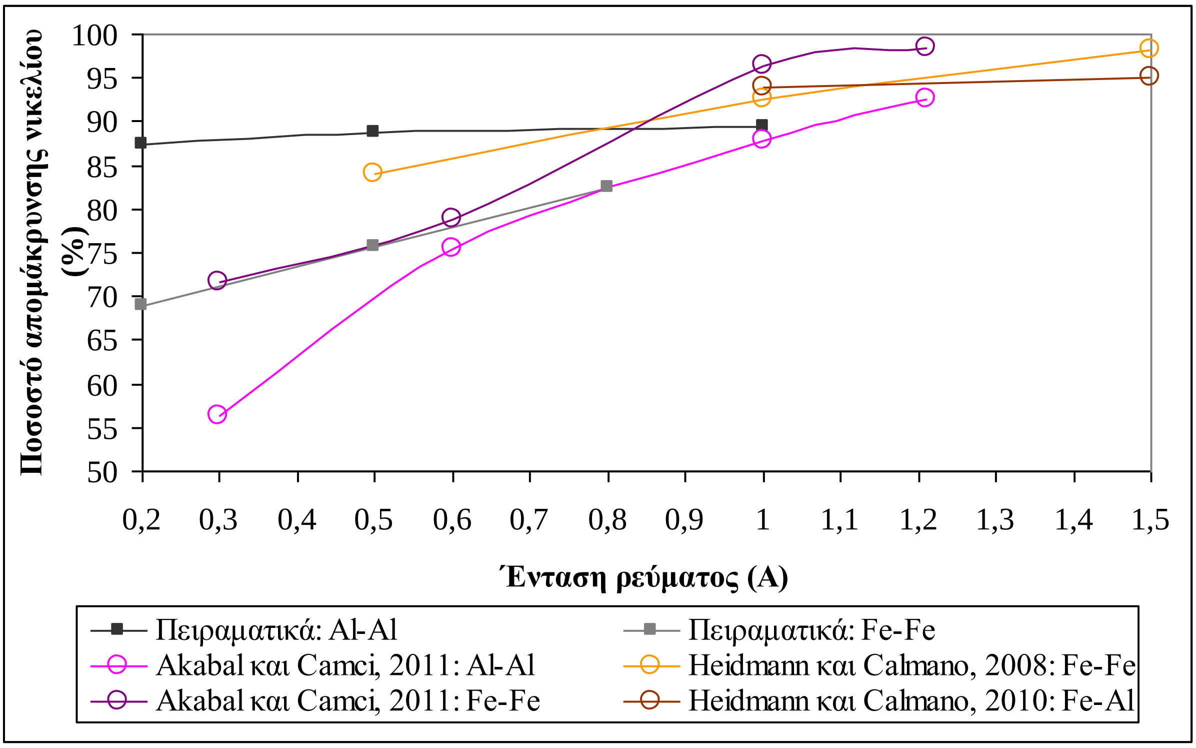
Σχήμα 50. Διάγραμμα μεταβολής ποσοστού απομάκρυνσης νικελίου με την αρχική συγκέντρωση.

Ακολουθούν τα **σχήματα 51** και **52**, τα οποία δείχνουν τα διαγράμματα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου με τη μεταβολή της έντασης του ρεύματος που εφαρμόζεται. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν, όπως αναφέρεται και στην πειραματική διαδικασία, με αρχική συγκέντρωση 100 mg/L και χρόνο 180 min. Συγκρίνονται με αυτά των Akabal και Camci, 2011 (αρχικές συγκεντρώσεις 45 mg/L Cu, 44,5 mg/L Cr, 394 mg/L Ni και χρόνο επεξεργασίας 60 min), των Heidmann και Calmano, 2008 (20 mg/L Cr και 60 min) και των Heidmann και Calmano, 2010 (2 g/L Ni, 2,5 g/L Cu, 0,7 g/L Cr και 180 min)

Το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται με την αύξηση της έντασης σε όλα τα αποτελέσματα των μελετών και η καμπύλη που σχηματίζεται έχει παρόμοια μορφή. Στην περίπτωση του χρωμίου, όσον αφορά τα πειραματικά δεδομένα, τα ηλεκτρόδια του σιδήρου πραγματοποιούν καλύτερη απομάκρυνση από αυτά του αργιλίου, τα οποία δεν λειτουργούν αποτελεσματικά (ποσοστό απομάκρυνσης κάτω από 40%). Σύμφωνα με τους Akabal και Camci, 2011, επίσης τα ηλεκτρόδια σιδήρου απομακρύνουν καλύτερα το χρώμιο (ποσοστό 98%), ενώ όλα τα αποτελέσματα δείχνουν απομάκρυνση πάνω από 50%. Για το νικέλιο, τα πειραματικά αποτελέσματα είναι πολύ κοντά με αυτά των άλλων μελετών, όλα πάνω από 70% με τα ηλεκτρόδια του αργιλίου να παρουσιάζουν καλύτερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνσή του. Επίσης, για μικρές εντάσεις (μέχρι 0.8 A) η παρούσα μελέτη με ηλετρόδια αργιλίου εμφανίζει καλύτερη απόδοση από τις υπόλοιπες.



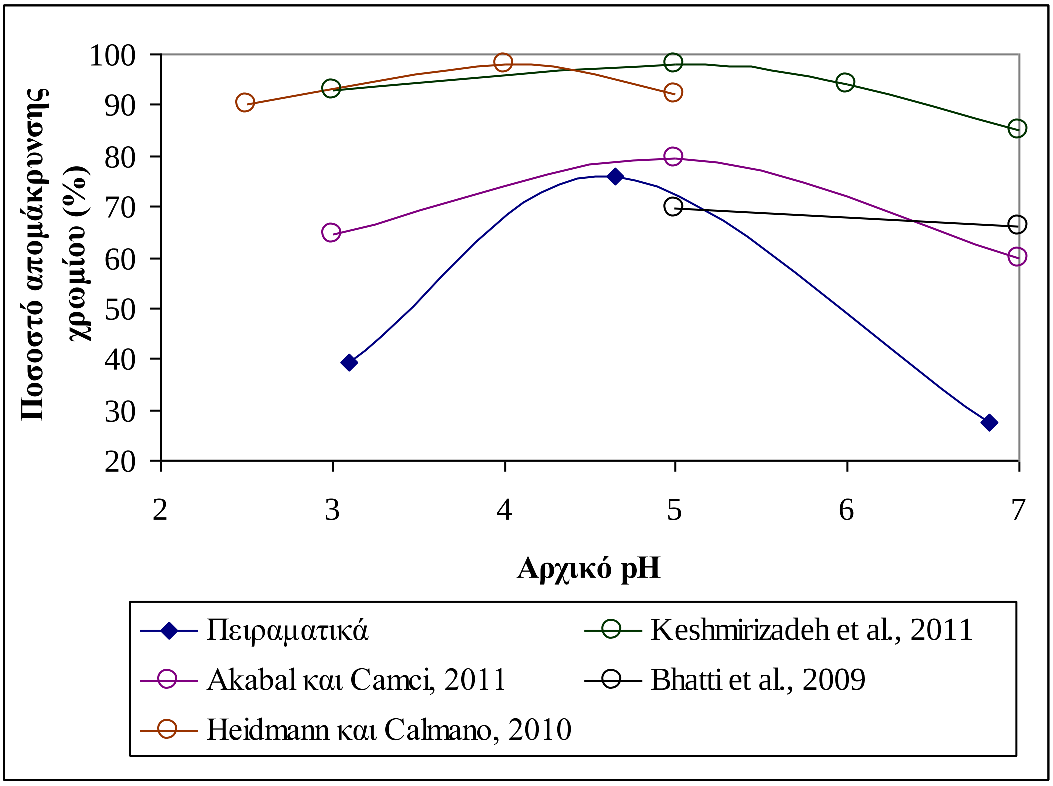
Σχήμα 51. Διάγραμμα μεταβολής ποσοστού απομάκρυνσης χρωμίου με την ένταση ρεύματος.



Σχήμα 52. Διάγραμμα μεταβολής ποσοστού απομάκρυνσης νικελίου με την ένταση ρεύματος.

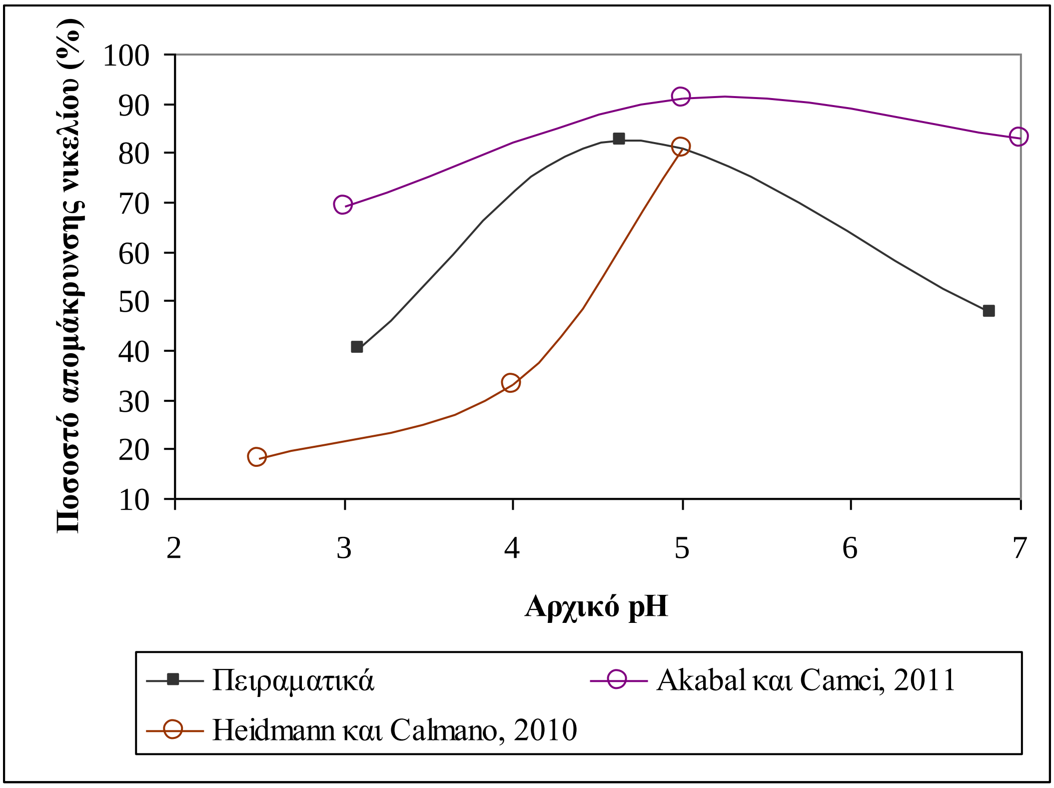
Έπειτα παρατίθενται τα **σχήματα 53** και **54**, στα οποία εμφανίζονται τα διαγράμματα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου συναρτήσει του αρχικού pH.

Οι συνθήκες των πειραματικών δεδομένων είναι: ηλεκτρόδια Fe-Fe, αρχική συγκέντρωση 100 mg/L Cr, 100 mg/L Ni, ένταση ρεύματος 0.8 A και χρόνος επεξεργασίας 180 min. Οι Akabal και Camci, 2011 χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδια σιδήρου, αρχική συγκέντρωση διαλύματος 45 mg/L Cu, 44,5 mg/L Cr, 394 mg/L Ni, ένταση ρεύματος 0.6 A και χρόνο επεξεργασίας 60 min. Οι Heidmann και Calmano, 2010, ηλεκτρόδια Fe-Al, 2 g/L Ni, 2,5 g/L Cu, 0,7 g/L Cr, 0.5 A και 180 min, οι Keshmirizadeh et al., 2011 Fe-Al, 100 mg/L Cr, 0.6 A και 25 min και τέλος οι Bhatti et al., 2009 Al-Al, 100 mg/L Cr, 0.5 A και 30 min.



Σχήμα 53. Διάγραμμα μεταβολής ποσοστού απομάκρυνσης χρωμίου με το αρχικό pH.

Η μορφή της πειραματικής καμπύλης του ποσοστού απομάκρυνσης του χρωμίου που προκύπτει είναι αυξανόμενη μέχρι το pH= 5 και έπειτα μειώνεται. Παρόμοια μορφή έχουν οι καμπύλες όλων των μελετών, με μέγιστη απομάκρυνση το pH 5. Για μικρότερες ή μεγαλύτερες τιμές pH, τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν πολύ μικρότερη απόδοση σε σχέση με τις υπόλοιπες μελέτες, αυτό όμως δεν αποτελεί μειονέκτημα, αφού χωρίς καμία προσθήκη οξειδωτικού ή αναγωγικού η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται είναι αρκετά υψηλή.

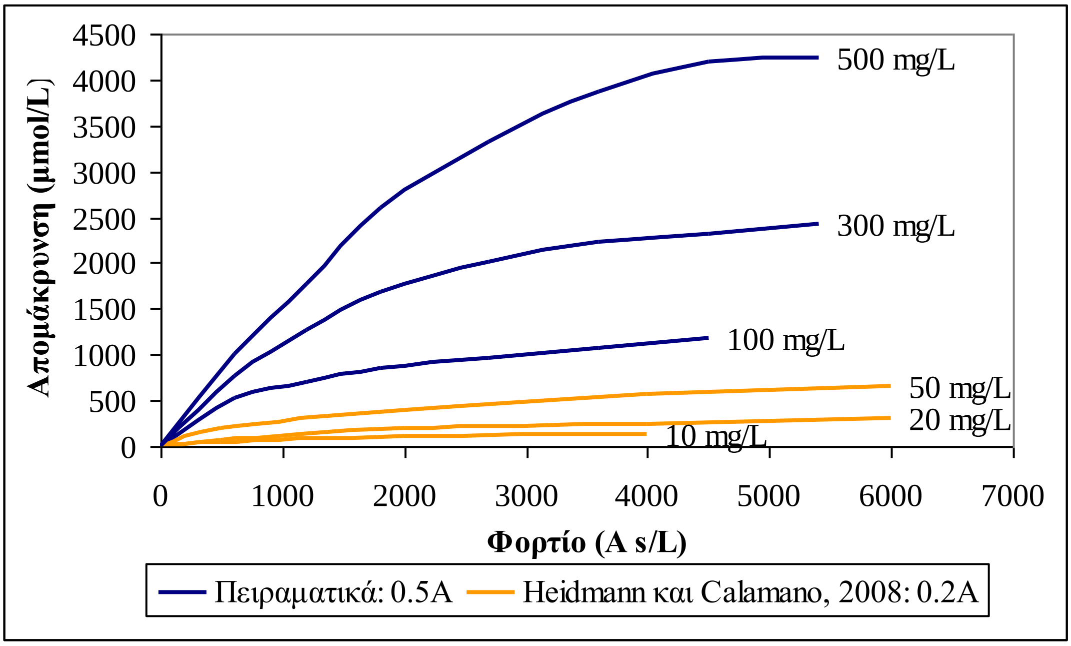


Σχήμα 54. Διάγραμμα μεταβολής ποσοστού απομάκρυνσης νικελίου με το αρχικό pH.

Η απομάκρυνση του νικελίου είναι και αυτή μέγιστη για pH περίπου 5, σύμφωνα με τους Akabal και Camci, 2011 αλλά και με την παρούσα μελέτη, ενώ σύμφωνα με τους Heidmann και Calmano, 2010 η απομάκρυνση αυξάνεται με αύξηση του pH.

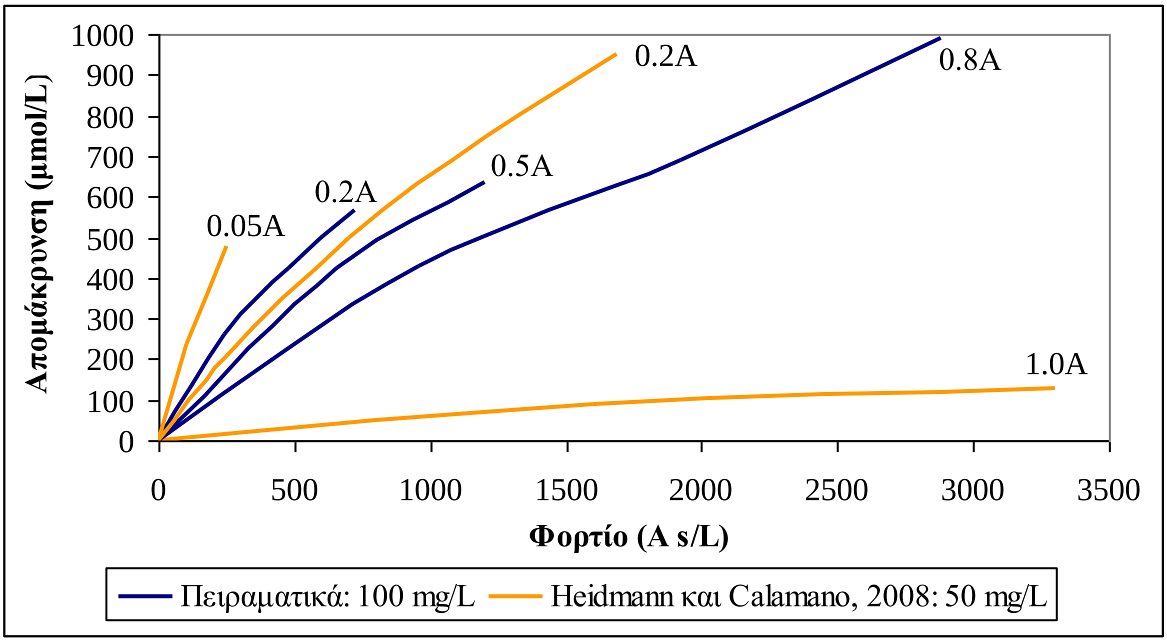
4.5.2. Σύγκριση ρυθμού απομάκρυνσης ολικού χρωμίου με βιβλιογραφικά δεδομένα

Στο **σχήμα 55**, που ακολουθεί, φαίνεται η μεταβολή της απομάκρυνσης του ολικού χρωμίου με το φορτίο ρεύματος που αποτίθεται στο σύστημα της ηλεκτροκροκίδωσης που μελετάται. Συγκρίνονται οι πειραματικές καμπύλες που προκύπτουν με αυτές των Heidmann και Calmano, 2008, κατά την επεξεργασία με ηλεκτρόδια σιδήρου, ένταση ρεύματος 0.5 και 0.2 A αντίστοιχα και διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις. Παρατηρείται ότι στην αρχή της διαδικασίας ο ρυθμός απομάκρυνσης (η κλίση της καμπύλης) είναι μεγαλύτερη, και όσο περνάει ο χρόνος και αυξάνεται το ηλεκτρικό φορτίο, ο ρυθμός μειώνεται και σχεδόν μηδενίζεται, όταν έχει ολοκληρωθεί η απομάκρυνση. Επίσης, ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης.



Σχήμα 55. Διάγραμμα μεταβολής της απομάκρυνσης ολικού χρωμίου συναρτήσει του ηλεκτρικού φορτίου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

Το ακόλουθο **σχήμα 56**, δείχνει τη μεταβολή της απομάκρυνσης του ολικού χρωμίου με το φορτίο του ρεύματος, για τα πειραματικά αποτελέσματα και τα αποτελέσματα των Heidmann και Calmano, 2008, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και αρχική συγκέντρωση 100 και 50 mg/L, αντίστοιχα.



Σχήμα 56. Διάγραμμα μεταβολής της απομάκρυνσης ολικού χρωμίου συναρτήσει του ηλεκτρικού φορτίου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος.

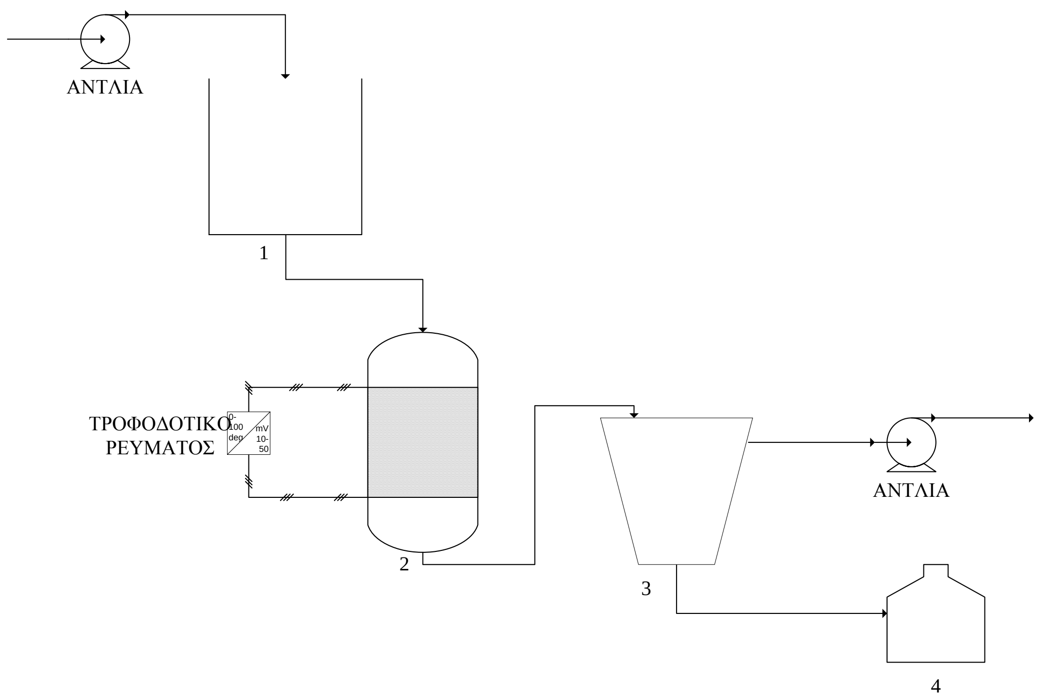
Με αύξηση της έντασης ρεύματος που εφαρμόζεται στο υπό μελέτη σύστημα, ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται. Συγκρίνοντας το ρυθμό για τα 0.2A και για τις δύο μελέτες, αυτή με τη μικρότερη συγκέντρωση έχει και μικρότερο ρυθμό απομάκρυνσης, όπως ήταν και το αναμενόμενο.

5. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

5.1. ΜΟΝΑΔΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ

5.1.1. Περιγραφή

Μια απλή μονάδα επεξεργασίας, με ηλεκτροκροκίδωση, υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν χρώμιο και νικέλιο φαίνεται στο **σχήμα 57**. Αποτελείται από τη δεξαμενή τροφοδοσίας (1), τον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας (2), ο οποίος περιλαμβάνει τα κατάλληλα ηλεκτρόδια και είναι συνδεδεμένος με το τροφοδοτικό ηλεκτρικού ρεύματος, τη δεξαμενή διαχωρισμού φάσεων (3) και τη δεξαμενή αποθήκευσης του στερεού υπολείμματος/ αποβλήτου (4) μέχρι τη διάθεσή του. Επίσης, υπάρχει το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου και αντλίες για τη διακίνηση του επεξεργαζόμενου διαλύματος (Tetreault A., 2003).



Σχήμα 57. Απλουστευμένο διάγραμμα ροής διεργασίας ηλεκτροκροκίδωσης.

Το υγρό που πρόκειται να επεξεργαστεί, εισέρχεται μέσω της τροφοδοσίας στη δεξαμενή τροφοδοσίας, η οποία είναι συνδεδεμένη με την είσοδο του αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας, όπου αφήνεται για επεξεργασία 3 ώρες, με την κατάλληλη ένταση ρεύματος. Έπειτα οδηγείται σε μία δεξαμενή διαχωρισμού φάσεων, από τον πυθμένα τής οποίας λαμβάνεται το στερεό υπόλειμμα των διαφόρων οξειδίων χρωμίου και νικελίου και των ενώσεων του σιδήρου («λάσπη») και οδηγείται στη δεξαμενή προσωρινής αποθήκευσής του, και από την κορυφή το καθαρό προς διάθεση νερό.

5.1.2. Βασικές παράμετροι μεθόδου

Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου της ηλεκτροκροκίδωσης για απομάκρυνση διαλύματος χρωμίου, διαλύματος νικελίου και διαλύματος που περιέχει χρώμιο και νικέλιο παρουσιάζονται στον **πίνακα 22**, που ακολουθεί. Τα αποτελέσματα προέκυψαν από επεξεργασία ενός λίτρου υδατικού διαλύματος με το αντίστοιχο τοξικό μέταλλο για 180 min.

Πίνακας 22. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα σχεδιαστικών παραμέτρων μεθόδου για επεξεργασία διαλυμάτων Cr, Ni και Cr-Ni

Βαρέα μέταλλα	**Ζεύγος ηλεκτροδίων**	**Αρχική συγκέντρωση (mg/L)**	**Τελική συγκέντρωση (mg/L)**	**Ποσοστό απομάκρυνσης (%)**	**Αρχικό pH**	**Τελικό pH**	**Ένταση ρεύματος (A)**	**Αρχική τάση (V)**	**Τελική τάση (V)**	**Απώλεια μάζας ηλεκτροδίων (g/L)**
Cr	Fe-Fe	115.1	34.40	70.1	4.68	8.40	0.8	15	3	0.4018
Ni	Al-Al	104.3	13.14	87.4	4.91	6.48	0.2	10	4	0.2801
Ni	Al-Al	99.92	10.53	89.5	4.89	7.93	1.0	13	3	1.4649
Cr	Fe-Fe	128.9	30.80	76.1	4.64	7.47	0.8	22	5	0.4733
Ni		101.7	17.83	82.5						
Cr	Fe-Al	126.9	63.46	50.0	4.38	6.54	0.8	20	4	0.3329
Ni		109.7	38.10	65.3						

5.2. ΚΟΣΤΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Οι συνολικές δαπάνες λειτουργίας περιλαμβάνουν τα έξοδα παραγωγής και τα γενικά έξοδα. Τα έξοδα παραγωγής περιλαμβάνουν τα άμεσα έξοδα (πρώτες ύλες, εργατικά, επιστασία, ενοίκια, συντήρηση και επισκευές, διάφορα υλικά, έξοδα εργαστηρίου και δικαιώματα), οι μόνιμες επιβαρύνσεις (απόσβεση, φόροι, ασφάλιση) τα πρόσθετα έξοδα και οι τόκοι. Τα γενικά έξοδα αποτελούνται από τα έξοδα διοίκησης, διανομής και πωλήσεων και έρευνας και ανάπτυξης (EPA, 1998).

Στην παρούσα μελέτη λαμβάνονται υπόψη ως σημαντικότερα στοιχεία του συνολικού κόστους παραγωγής η ενέργεια και το υλικό των ηλεκτροδίων, έτσι ώστε να υπολογιστεί το λειτουργικό κόστος σε kWh ανά κυβικό μέτρο διαλύματος.

5.2.1. Ηλεκτρική ενέργεια

Η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας είναι σημαντική οικονομική παράμετρος της διεργασίας της ηλεκτροκροκίδωσης και υπολογίζεται από την εξίσωση που ακολουθεί:

$$E = \frac{U \cdot t \cdot I}{V}$$

όπου, E: η ηλεκτρική ενέργεια (kWh/m^3)

U: η τάση του ρεύματος (V)

t: ο χρόνος ηλεκτροκροκίδωσης (h)

I: η ένταση του ρεύματος (A)

V: ο όγκος του διαλύματος (L)

Στον **πίνακα 23**, που ακολουθεί, παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για τις πέντε περιπτώσεις που εξετάζονται. Η τιμή της κιλοβατώρας για το έτος 2011 είναι 0.08 €/kWh (ΔΕΗ, 2011)

Πίνακας 23. Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας

Βαρέα μέταλλα	**Ζεύγος ηλεκτροδίων**	**Ένταση ρεύματος (A)**	**Ηλεκτρική ενέργεια (kWh/m^3)**
Cr	Fe-Fe	0.8	21.60
Ni	Al-Al	0.2	4.20
Ni	Al-Al	1.0	24.00
Cr – Ni	Fe-Fe	0.8	32.40
Cr – Ni	Fe-Al	0.8	28.80

5.2.2. Μάζα θυσιαζόμενης ανόδου

Κατά την ηλεκτροκροκίδωση, όπως αναπτύχθηκε και στο θεωρητικό μέρος, μικρή ποσότητα του ηλεκτροδίου της ανόδου αντιδρά με τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στο διάλυμα και δημιουργεί διάφορες ενώσεις με αποτέλεσμα το ηλεκτρόδιο να διαβρώνεται. Στον **πίνακα 24**, που ακολουθεί, παρατίθενται όλες οι αντίστοιχες απώλειες μάζας ανόδου σιδήρου και αργιλίου για τον υπολογισμό του κόστους του υλικού που χάνεται κατά την επεξεργασία των διαλυμάτων. Η τιμή για το αργίλιο είναι 1.78 €/kg και για το σίδηρο 0.66 €/kg (MetalPrices, 2011).

Πίνακας 24. Κατανάλωση ηλεκτροδίων

Βαρέα μέταλλα	**Ζεύγος ηλεκτροδίων**	**Ένταση ρεύματος (A)**	**Μάζα ηλεκτροδίου ανόδου (kg/m^3)**
Cr	Fe-Fe	0.8	0.4018
Ni	Al-Al	0.2	0.2801
Ni	Al-Al	1.0	1.4649
Cr – Ni	Fe-Fe	0.8	0.4733
Cr – Ni	Fe-Al	0.8	0.3329

5.2.3. Οικονομική αξιολόγηση μεθόδου

Τα κόστη που μεταβάλλονται ανάλογα με τις προϋποθέσεις της μεθόδου είναι, όπως προαναφέρθηκε, το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας και το κόστος κατανάλωσης του ηλεκτροδίου της ανόδου. Είναι αυτά που επηρεάζουν την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου για την κάθε περίπτωση, ανάλογα με το ποια είναι οικονομικά πιο συμφέρουσα για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Για όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, υπολογίζεται αυτό το κόστος και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον **πίνακα 25**.

Πίνακας 25. Κόστος στοιχείων λειτουργίας της ηλεκτροκροκίδωσης για διάφορες περιπτώσεις εφαρμογής

Βαρέα μέταλλα	**Ζεύγος ηλεκτροδίων**	**Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (€/m^3)**	**Κόστος ηλεκτροδίων (€/m^3)**	**Σύνολο (€/m^3)**
Cr	Fe-Fe	0.265	1.728	2.00
Ni	Al-Al	0.499	0.336	0.84
Ni	Al-Al	2.607	1.920	4.53
Cr – Ni	Fe-Fe	0.312	2.592	2.91
Cr – Ni	Fe-Al	0.220	2.304	2.53

Συνεπώς μπορούν να διακριθούν τρεις περιπτώσεις επεξεργασίας διαλύματος με ηλεκτροκροκίδωση:

- Αν το διάλυμα περιέχει μόνο χρώμιο, για να επεξεργαστεί με ηλεκτροκροκίδωση δαπανώνται 2.00 €/m^3.
- Αν περιέχεται μόνο νικέλιο, τότε προτιμότερη είναι η επεξεργασία του με ένταση ρεύματος 0.2 A και κατανάλωση 0.84 €/m^3, σε αντίθεση με το 1.0 A, που απαιτεί πενταπλάσιο περίπου κόστος (4.53 €/m^3).
- Τέλος, αν το διάλυμα περιέχει και τα δύο βαρέα μέταλλα, το ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου πραγματοποιεί πολύ καλύτερη απομάκρυνση (Cr: 76.1%, Ni: 82.5%) με κόστος 2.91 €/m^3 σε σχέση με το ζεύγος σιδήρου αργιλίου (Cr: 50.0%, Ni: 65.3%) με κόστος 2.53 €/m^3 (διαφορά στο κόστος 0.33 €/m^3).

5.2.4. Συνολικό κόστος

Το συνολικό κόστος λειτουργίας υπολογίζεται για την περίπτωση διαλύματος το οποίο περιέχει ταυτόχρονα χρώμιο και νικέλιο σε συγκέντρωση περίπου από 100 mg/L. Η βέλτιστη απομάκρυνση για αυτό το διάλυμα επιτυγχάνεται με ηλεκτρόδια σιδήρου και ένταση ρεύματος 0.8 A.

Οι βασικές παραδοχές που γίνονται στα πλαίσια της οικονομικής ανάλυσης είναι ότι το οικόπεδο ανήκει στη βιομηχανική εγκατάσταση τμήμα της οποίας είναι η μονάδα ηλεκτροκροκίδωσης (δεν υπολογίζεται ενοίκιο), ότι η μέθοδος που χρησιμοποιείται δεν καλύπτεται από πατέντα (δεν υπολογίζονται δικαιώματα), ότι η μέθοδος δεν επιφέρει κάποιο άμεσο έσοδο (δεν υπολογίζονται έξοδα έρευνας και ανάπτυξης) και τέλος ότι δε χρειάζεται δανεισμός (δεν υπάρχουν τόκοι). Επίσης, η λειτουργικότητα της μονάδας είναι 360 ημέρες και έτος υπολογισμών των οικονομικών μεγεθών το 2011.

Στον **πίνακα 26** παρατίθενται τα δεδομένα για τα κόστη κατά τον υπολογισμό των συνολικών δαπανών λειτουργίας για την απλουστευμένη μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων με ηλεκτροκροκίδωση.

Πίνακας 26. Τιμές δαπανών

Στοιχείο	**Τιμή**	**Μονάδες**
Ηλεκτρικό ρεύμα	0.08	€/kWh
Ηλεκτρόδιο σιδήρου	0.66	€/kg
Εργατοώρα	20.00	€/h
Μεταφορά και αποθήκευση λάσπης	0.01	€/kg

Απο παρόμοιες μονάδες επεξεργασίας η μάζα του αποβλήτου («λάσπης») που απομακρύνεται είναι 4-7 kg/m^3, ανάλογα με την ένταση του ρεύματος. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης λαμβάνεται μια μέση τιμή (5 kg/m^3) με κόστος 0.01 €/kg (Chin-Jung et al., 2005).

Ως βάση υπολογισμών λαμβάνεται δυναμικότητα επεξεργασίας 10 m^3 διαλύματος ανά ημέρα, άρα 3600 m^3/y.

Έτσι, η πάγια επένδυση υπολογίζεται με βάση τη δυναμικότητα και την πάγια επένδυση μιας παρόμοιας εγκατάστασης ηλεκτροκροκίδωσης (Tetreault A., 2003), από την παρακάτω εξίσωση:

$$I_F = I_{FB}\left(\frac{Q}{Q_B}\right)^X = 150000\left(\frac{3600}{38000}\right)^{0.6} = 36500 \ \text{€}$$

όπου: I_F : πάγια επένδυση

$I_{FB:}$ πάγια επένδυση για όμοια εγκατάσταση (150000 €)

Q: δυναμικότητα της υπό μελέτη εγκατάστασης

$Q_{B:}$ δυναμικότητα όμοιας εγκατάστασης (38000 m^3/y)

x: δείκτης (στη χημική βιομηχανία ίσος με 0,6)

Ακολουθεί ο **πίνακας 27**, στον οποίο φαίνονται αναλυτικά οι δαπάνες λειτουργίας. Το συνολικό ετήσιο κόστος λειτουργίας προκύπτει 77160 €/y.

Πίνακας 27: Ανάλυση δαπανών λειτουργίας

ΕΙΔΟΣ ΔΑΠΑΝΗΣ	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΔΑΠΑΝΗΣ	€/yr
Ι. ΕΞΟΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ		
Α. Άμεσα Έξοδα Παραγωγής		
1. Πρώτες ύλες	Παράρτημα	1130
2. Εργατικά	Παράρτημα	28800
3. Επιστασία	15% Α2	4320
4. Βοηθητικές Παροχές	Παράρτημα	9520
5. Συντήρηση & Επισκευές	5% I_F	1830
6. Διάφορα υλικά	15% Α5	280
7. Έξοδα εργαστηρίου	10% Α2	2880
8. Δικαιώματα	-	-
Σύνολο Α		**48760**
Β. Μόνιμες Επιβαρύνσεις		
1. Απόσβεση	10% I_F	3650
2. Φόροι	1% I_F	370
3. Ασφάλιση	1% I_F	370
4. Ενοίκια	-	-
Σύνολο Β		**4390**
Γ. Πρόσθετα Έξοδα	50% ($A_2 + A_3 + A_5$)	**17480**
Σύνολο Ι		**70630**
ΙΙ. ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ		
Α. Έξοδα διοίκησης	20% A_2	5760
Β. Έξοδα διανομής και πωλήσεων	2% ΙΙΙ	1530
Γ. Έξοδα έρευνας και ανάπτυξης	2% των ακαθάριστων εσόδων	-
Δ. Τόκοι	-	-
ΙΙΙ. ΣΥΝΟΛΙΚΕΣ ΔΑΠΑΝΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	Ι + ΙΙΑ	**76390**
Απρόβλεπτα	1% ΙΙΙ	770
IV. ΕΤΗΣΙΟ ΚΟΣΤΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ		**77160**

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ–ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροκροκίδωσης παρουσιάζει πολύ καλά αποτελέσματα στην απομάκρυνση του χρωμίου και του νικελίου από υδατικά διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων. Γενικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της ηλεκτροκροκίδωση είναι η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος, το υλικό των ηλεκτροδίων, η αγωγιμότητα και το pH του διαλύματος.

Η αρχική συγκέντρωση σε χρώμιο και νικέλιο επηρεάζει τις αρχικές συνθήκες που επικρατούν στο προς επεξεργασία διάλυμα (αγωγιμότητα και pH). Αύξηση της συγκέντρωσης δημιουργεί μεγαλύτερη αγωγιμότητα στο διάλυμα, αλλά και μεγαλύτερο pH. Από τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης χρωμίου και νικελίου στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, προκύπτει ότι με αύξηση της συγκέντρωσης μειώνεται το ποσοστό απομάκρυνσης, αλλά αυξάνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης. Αυτό σημαίνει ότι για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η απομάκρυνση φτάνει στη μέγιστη δυνατή τιμή της πιο γρήγορα με αποτέλεσμα να μην υπάρχει δυνατότητα περεταίρω απομάκρυνσης για τις δεδομένες συνθήκες.

Από τη μελέτη επίδρασης της έντασης του ρεύματος προκύπτει ότι αύξηση της έντασης ευνοεί την συνολική απομάκρυνση και για τα δύο βαρέα μέταλλα, όχι όμως τον ρυθμό απομάκρυνσης, ο οποίος μειώνεται με αύξηση της έντασης. Αυτό οφείλεται στο ότι η απομάκρυνση του χρωμίου σε υψηλές εντάσεις ρεύματος εξαρτάται περισσότερο από το χρονικό διάστημα στο οποίο επεξεργάζεται το δάλυμα και την αρχική συγκέντρωση (μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και μεγαλύτερη συγκέντρωση). Ισχύει όμως και το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος, τόσο περισσότερα ιόντα Me^{2+} και OH^{-} απελευθερώνονται, και έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση χρωμίου και νικελίου. Για το λόγο αυτό, η υψηλή ένταση ρεύματος προκαλεί μικρότερο ρυθμό αλλά μεγαλύτερο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης.

Το υλικό των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο. Για την απομάκρυνση του χρωμίου από υδατικό διάλυμα, τα ηλεκτρόδια σιδήρου επιτυγχάνουν πολύ καλύτερο αποτέλεσμα από τα ηλεκτρόδια αργιλίου, ενώ για την απομάκρυνση του νικελίου συμβαίνει το αντίθετο. Αν πρόκειται για μίγμα των δύο βαρέων μετάλλων, τότε η βέλτιστη απομάκρυνσή τους επιτυγχάνεται με ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου.

Τέλος, από τη μελέτη επίδρασης του αρχικού pH στη διεργασία της ηλεκτροκροκίδωσης προκύπτει ότι η απομάκρυνση χρωμίου και νικελίου δεν ευνοείται σε περιβάλλον με πολύ όξινο pH αλλά ούτε με ουδέτερο και βασικό. Αυτό οφείλεται στο ότι η έντονη κατακρήμνιση των υδροξειδίων που συμβαίνει στην κάθοδο κατά την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, δεν ευνοείται σε πολύ χαμηλές τιμές. Επίσης, σε ουδέτερο και αλκαλικό pH δεν ευνοείται σε μεγάλο βαθμό η ύπαρξη του Fe(III), συνεπώς δεν επιτυγχάνεται τόσο καλή απομάκρυνση χρωμίου. Έτσι, η απαραίτητη αρχική τιμή του pH εξασφαλίζεται από το ίδιο το διάλυμα, επειδή οι ποσότητες των αλάτων που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των διαλυμάτων αρκούν για το σκοπό αυτό.

Όσον αφορά την οικονομική ανάλυση της μεθόδου και τον υπολογισμό του κόστους λειτουργίας της, τα σημαντικότερα στοιχεία του συνολικού κόστους παραγωγής είναι η ενέργεια και το υλικό των ηλεκτροδίων. Η κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται με αύξηση της έντασης του ρεύματος, ενώ η κατανάλωση του ηλεκτροδίου της ανόδου, επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από την αρχική συγκέντρωση και αυξάνεται με αύξηση της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος. Έτσι, για μεγαλύτερη ένταση προκύπτει καλύτερη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, αλλά μεγαλύτερο κόστος.

Η βέλτιστη λειτουργία της ηλεκτροκροκίδωσης σε διαλύματα που περιέχουν μόνο χρώμιο, μπορεί να επιτευχθεί προσαρμόζοντας την αρχική συγκέντρωση στα 100 mg/L, οπότε η αγωγιμότητα του διαλύματος είναι περίπου 200 μS και η τιμή του pH 5, κάνοντας χρήση ζεύγους ηλεκτροδίων σιδήρου και εφαρμόζοντας ένταση ρεύματος 0.8 A. Δεν απαιτείται καμία προσαρμογή του pH, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσής του μετά από 180 min είναι 70.13% με κόστος επεξεργασίας 2.00 €/m^3. Για τα διαλύματα που περιέχουν μόνο νικέλιο, επίσης η βέλτιστη απομάκρυνσή του επιτυγχάνεται όταν η αρχική συγκέντρωση είναι 100 mg/L, με αγωγιμότητα περίπου 300 μS και pH 5, χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου και ένταση ρεύματος 1.0 A. Ούτε εδώ απαιτείται καμία προσαρμογή του pH, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσής του μετά από 180 min είναι 89.47% και στοιχίζει 4.53 €/m^3. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να προτιμηθεί η εφαρμογή ρεύματος έντασης 0.2 A με κόστος 0.84 €/m^3, που επιφέρει απομάκρυνση 87.40%. Τέλος, αν το διάλυμα περιέχει και τα δύο βαρέα μέταλλα, καλύτερο αποτέλεσμα δίνει η επεξεργασία με ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου και εφαρμογή έντασης 0.8 A. Η επιθυμητή συγκέντρωση του διαλύματος είναι περίπου 200 mg/L (100 mg Cr και 100 mg Ni στο λίτρο), με αγωγιμότητα περίπου 550 μS και pH 4.5 με 5. Ομοίως, καμία προσαρμογή του pH δεν είναι απαραίτητη, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης του χρωμίου μετά από 180 min είναι 76.10% και του νικελίου 82.48%. Το συνολικό κόστος ηλεκτρικής ενέργειας και ηλεκτροδίου σιδήρου προκύπτει 2.91 €/m^3.

Συμπερασματικά, η ηλεκτροκροκίδωση έχει μικρό χρόνο επεξεργασίας του διαλύματος και είναι εύκολο να εφαρμοστεί, με χαμηλό κόστος και καλή αποδοτικότητα. Είναι μια τεχνική με χαμηλή παραγωγή λάσπης, και η ιλύς που σχηματίζεται είναι άμεσα αποθηκεύσιμη και αποστραγγίζεται εύκολα, επειδή αποτελείται κυρίως από μεταλλικά οξείδια/υδροξείδια. Επίσης, είναι πολύ πιο οικονομική από άλλες συμβατικές ή βιολογικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα (όπως, η χημική κροκίδωση 4.6 €/m^3 και η υπερδιήθηση 15 €/m^3). Το μόνο που μπορεί να παρεμποδίσει τη λειτουργία της είναι ο πιθανός σχηματισμός αδιαπέραστου φιλμ οξειδίων στην άνοδο (παθητικοποίηση). Αυτό οδηγεί σε σπατάλη ενέργειας λόγω αύξησης του επιβαλλόμενου δυναμικού.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης είναι ενθαρρυντικά σχετικά με την εφαρμογή της ηλεκτροκροκίδωσης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Στα πλαίσια της περεταίρω διερεύνησης της διεργασίας αυτής προτείνεται η επεξεργασία πιο σύνθετων λυμάτων, όπως είναι τα απόβλητα διεργασιών ηλεκτρόλυσης, κλωστοϋφαντουργίας, βιομηχανίας χαρτιού και χαρτοπολτού, γαλβανικά απόβλητα κλπ. Σε αυτές τις περιπτώσεις το ρυπαντικό φορτίο αποτελείται εκτός των άλλων και από οργανικές και διαλυτές ενώσεις (όπως σάκχαρα, πηκτίνη), φαινόλες, χλωριωμένους διαλύτες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα, ουσίες που αλληλεπιδρούν με τα βαρέα μέταλλα σχηματίζοντας πολύπλοκα μόρια. Έτσι, απαιτούν διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας και προϋποθέτουν διαφορετικό μηχανισμό απομάκρυνσης. Για το λόγο αυτό θα μπορούσε να διερευνηθεί και η χρήση συστοιχιών ανόδων – καθόδων με χρήση περισσότερων ζευγών ηλεκτροδίων εναλλάξ ή σε σειρά, συνδεδεμένα σε ξεχωριστά τροφοδοτικά και με διαφορετικές εντάσεις ρεύματος.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

1. About. 2011. *Electrochemical Cells.* [online]. [Accessed 22nd July 2011]. Available from World Wide Web: <http://chemistry.about.com/library/weekly/aa082003a.htm>
2. Activated Charcoal Information. 2006. [online]. [Accessed 5th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.carbonresources.com/activated-carcoal.html>
3. ADHOUM, N., MONSER, L., BELLAKHAL, N., BELGAIED, J., E.. 2004. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+}, Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.,* B112: 207–213.
4. AKBAL, F., CAMCI, S.. 2011. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 269: 214–222.
5. Alentine. 2009. [online]. [Accessed 11th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.valentine.gr/phytoremediation_gr.php>
6. ARROYO, M., G., PÉREZ-HERRANZ, V., MONTANÉS, M., T., GARCÍA-ANTÓN, J., GUINÓN, J., L.. 2009. Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. *J. Hazard. Mater.,* 169: 1127–1133.
7. ATSDR. 2005. *Toxicological Profile for Nickel*. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. [online]. [Accessed 16th July 2011]. Available from World Wide Web: < http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>
8. BAKER, A., J., M, REEVES, R., D., HAJAR, A., S., M.. 1994. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte Thlaspi caerulescens. J. & C. Pres (Brassicaceae). *New Phytol*, 127: 61-68.
9. BARRAL, F., L., FERNANDEZ, E., G., R., OTERO, J., R., G.. 1992. Secondary Students' Interpretations of the Process Occuring in an Electrochemical Cell. *Journal of Chemical Education,* 69 (8): 655-657.
10. BARROW, G., M.. 1988. *Physical Chemistry.* Mc Graw Hill.
11. BASKETTER, D., HOREV, L., SLODOVNIK, D., MERIMES, S., TRATTNER, A., INGBER, A.. 2000. Investigation of the threshold for allergic reactivity to chromium. *Contact Dermatitis,* 44: 70–74.

12. BEAGLES, A. 2004. *Electrocoagulation (EC) – Science and Applications*. [online]. [Accessed 11th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.eco-web.com/edi/index.htm>
13. BHADESHIA, H., K., D., H.. 2009. *Nickel-Based Superalloys*. University of Cambridge.
14. BHATTI, M., S., REDDY, A., S., THUKRAL, A., K.. 2009. Electrocoagulation removal of Cr(VI) from simulated wastewater using response surface methodology. *Jurnal of Hazardous Materials,* 172: 839–846.
15. BOCKRIS, J., O'., M., REDDY, A,. K., N.. 1998. *Modern Electrochemistry, vol.1, Ionics*, 2nd ed., Plenum Press, New York and London.
16. BRADL, H., B.. 2005. Heavy metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation; Interface Science and Technology Volume 6; *Elsevier Academic Press*, Amsterdam.
17. CANTLE, J., E.. 1982. *Atomic absorption spectrometry*. Amsterdam: Elsevier, Vol 5.
18. CARSON, B., L., ELLIS, H., V., MCCANN, J., L.. 1986. *Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans*. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers. 65, 71, 165, 297.
19. CARSTENS, H.. 1973. The red-green change in chromium-bearing garnets. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 41: 273–276.
20. Chem. 2007. *Η χημική ένωση του μήνα*. [online]. [Accessed 22nd July 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm>
21. CHEN, G., H.. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.,* 38: 11-41.
22. CHEN, G., H.. 2006. Cu(II) removal from lithium bromide refrigerant by chemical precipitation and electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 52: 191–195.
23. CHIN-JUNG, L., SHANG-LIEN, L., CHAO-YIN, K., CHUNG-HSIN, W.. 2005. Pilot-Scale Electrocoagulation with Bipolar Aluminum Electrodes for On-Site Domestic Greywater Reuse. *Journal of environmental engineering*, 131 (3): 491-495.
24. COHEN, M., D., KARGACIN, B., KLEIN, C., B., COSTA, M.. 1993. Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity. *Critical reviews in toxicology*, 23: 255–81.
25. CRITTENDEN, J., C., TRUSSEL, R., R., HAND, D., W., HOWE, K., J., TCHOBANOGLOUS, G. 2005. *Water Treatment: Principles and Design*. 2nd edition, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
26. DENARO, A., R.. 1967. *Elementary Electrochemistry*, Butterworths, London.
27. DENNIS, J., K., SUCH, T., E.. 1993. History of Chromium Plating, Nickel and Chromium Plating. *Woodhead Publishing*, p. 9–12.

28. DROUICHE, N., GHAFFOUR, N., LOUNICI, H., MAMERI, M.. 2007. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater. *Desalination*, 214: 31–37.
29. EARY, L., E., RAI, D.. 1997. Kinetics of Chromium (III) oxidation to Chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol*, 21: 1187-1193.
30. EDWARDS, J.. 1997. Coating and Surface Treatment Systems for Metals. *Finishing Publications Ltd. and ASM International*, p.66–71.
31. EL-AZIZ, R., ANGLE, J., S., CHANEY, R., L.. 1991. Metal tolerance of Rhizobium meliloti isolated from heavy-metal contaminated soils. *Soil Biol. Biochem*, 23: 795.
32. EMAMJOMEH, M., M., SIVAKUMAR, M.. 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J. Environ. Manage.*, 90: 1663–1679.
33. EPA. 1998. *General Environmental Corporation, EPA/540/R-96/502*. [online]. [Accessed 15th October 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.epa.gov/nrmrl/lrpcd/site/reports/540r96502/540r96502.pdf>
34. Environmentalchemistry. 2011. [online]. [Accessed 27th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/>
35. FENG, J., SUN, Y., ZHENG, Z., ZHANG, J., LI, S., TIAN, Y.. 2007. Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *J. Environ. Sci.*, 19: 1409–1415.
36. Filtration. 1996. [online]. [Accessed 5th August 2011]. Available from World Wide Web: <www.nesc.wvu.edu/pdf/dw/publications/ontap/2009_tb/filt..>
37. GAO, P., CHEN, X., M., SHEN, F., CHEN, G., H.. 2005. Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. *Sep. Purif. Technol.*, 43 (2): 117–123.
38. GARDEA-TORRESDEY, J., L., GONZALEZ, J., H., TIEMANN, K., J., RODRIGUEZ, O.. 1996. *Biosorption Of Cadmium, Chromium, Lead, And Zinc By Biomass Of Medicago Sativa (Alfalfa).* [online]. [Accessed 18th July 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.engg.ksu.edu/HSRC/96Proceed/gardea2.pdf>
39. GE, J., QU, J., LEI, P., LIU, H.. 2004. New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, 36: 33–39.
40. GETTENS, R., J., STOUT, G., L.. 1966. *Painting Materials: A Short Encyclopaedia*. Courier Dover Publications, p. 105-106.
41. GLANZE, W., D.. 1996. *Mosby Medical Encyclopedia*, Revised Edition. St. Louis MO: C.V. Mosby.

42. GOLDER, A., K., SAMANTA, A., N., RAY, S.. 2007. Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.,* 53 (1): 33–41.
43. HANAY, Ö., HASAR, H.. 2011. Effect of anions on removing Cu^{2+}, Mn^{2+} and Zn^{2+} in electrocoagulation process using aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 189: 572–576.
44. HEIDMANN, I., CALMANO, W.. 2008. Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Separation and Purification Technology*, 61: 15–21.
45. HEIDMANN, I., CALMANO, W.. 2010. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. *Separation and Purification Technology*, 71: 308–314.
46. HINGSTON, J. A., COLLINS, C. D., MURPHY AND R. J., LESTER J. N. 2001. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environmental Pollution.* 111: 53–66.
47. HOLLEMAN, A., F., WIBERG, E., WIBERG, N.. 1985. Chromium, Lehrbuch der Anorganischen Chemi. *Walter de Gruyter*, p. 1081–1095.
48. HOLT, P., K., BARTON, G., W., MITCHELL, C., A.. 2004. Deciphering the science behind electrocoagulation to remove suspended clay particles from water. *Water Sci. Technol.,* 50 (12): 177–184.
49. Ion Exchange Resins. 2009. [online]. [Accessed 5th August 2011]. Available from World Wide Web: <nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf>
50. IPCS. 1991. *Environmental health criteria 108: Nickel.* [online]. [Accessed 30th June 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108.htm>
51. JIANG, J., Q., GRAHAM, N., ANDRE, C., KELSALL, G., H., BRANDON, N.. 2002. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Res.,* 36 (16): 4064–4074.
52. KATZ, S., A., SALEM, H.. 1992. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review. *Journal of Applied Toxicology*, 13: 217–224.
53. KESHMIRIZADEH, E., YOUSEFI, S., ROFOUEI, M., K.. 2011. An investigation on the new operational parameter effective in Cr(VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 119–124.

54. KHANSORTHONG, S., HUNSOM, M.. 2009. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. *Chem. Eng. J.,* 151: 228–234.
55. KIM, T., PARK, C., SHIN, E.. 2002. Decolourization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination,* 150: 165–175.
56. KOBYA, M., CAN, O., T., BAYRAMOĞLU, M.. 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.,* B100: 163–178.
57. KOBYA, M., DELIPINAR, S.. 2008. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.,* 154: 1133–1140.
58. KOBYA, M. SENTURK, E. BAYRAMOĞLU, M.. 2006. Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, B133: 172–176.
59. LAI, C., L., LIN, S., H.. 2004. Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics. *Chemosphere,* 54: 235–242.
60. LENNTECH. 2011. *Water Treatment Solutions: Nickel and water.* [online]. [Accessed 30th June 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.lenntech.com/periodic/water/nickel/nickel-and-water.htm>
61. Life Extension. 2011. *Heavy Metal Toxicity*. [online]. [Accessed 23rd July 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.lef.org/protocols/prtcl-156.shtml#comm>
62. MALLINSON, J., C.. 1993. *Chromium Dioxide, The foundations of magnetic recording*. Academic Press.
63. MATTESON, M., J., DOBSON, R., L., GLENN, R., W., KUKUNOOR, N., S., WAITS, W., H., CLAYFIELD, E., J.. 1995. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects,* 104 (1): 101–109.
64. MERZOUK, B., GOURICH, B., SEKKI, A., MADANI, K. CHIBANE, M.. 2009. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique. *J. Hazard. Mater.,* 164: 215–222.
65. MetalPrices. 2011. [online]. [Accessed 8th November 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.metalprices.com/>
66. MEUNIER, N., DROGUI, P., MONTANÉ, C., Hausler, R., MERCIER, G., BLAIS, J., F.. 2006. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *J. Hazard. Mater.,* B137: 581–590.

67. MOLLAH, M., Y., A., MORKOVSKY, P., GOMES, J., A., G., KESMEZC, M., PARGAD, J., COCKE, D., L.. 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, B114 (1-3): 199–210.
68. MOLLAH, M., Y., A., SCHENNACH, R., PARGA, J., R., COCKE, D., L.. 2001. Electrocoagulation (EC)—science and applications. J. *Hazard. Mater.,* 84 (1): 29–41.
69. MORENO-CASILLAS, H., A., COCKE, D., L., GOMESA, J., A., G., MORKOVSKY, P., PARGA, J., R., PETERSON, E.. 2007. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.,* 56: 204–211.
70. MOSS, S., C., NEWHAM, R., E.. 1964. The chromium position in ruby. *Zeitschrift fur Kristallographie,* 120: 359–363.
71. MOUEDHEN, G., FEKI, M., WERY, M., D., P., AYEDI, H., F.. 2008. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *J. Hazard. Mater.,* 150: 124–135.
72. MOUEDHEN, G., FEKI, M.. 2009. Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminium. J. *Hazard. Mater.,* 168: 983–991.
73. National Research Council, Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants. 1974. *Chromium.* Washington, D.C.: National Academy of Sciences, p.155.
74. NDT. 2011. *Electrical Conductivity and Resistivity.* [online]. [Accessed 17th September 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Physical_Chemical/Electrical.htm>
75. OSUMEX. 2011. *Nickel.* [online]. [Accessed 30th June 2011]. Available from World Wide Web: <http://heavymetalstest.com/nickel.php>
76. PAPP, J., F., LIPIN, B., R.. 2006. *Chromite*. Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses. 7th Edition: SME.
77. PATNAIK, P.. 2003. *Chromium hexacarbonyl*. Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill Professional, p.222–223.
78. POTTER, E., C.. 1957. *Electrochemistry.* Principles and Applications, Macmillan.
79. REDDITHOTA, D., YERRAMILLI, A.. 2007. Electrocoagulation: a cleaner method for treatment of Cr(VI) from electroplating industrial effluents. *Indian J. Chem. Technol.,* 14: 240–245.
80. RICHENS, D., T.. 1997. *The Chemistry of Aqua Ions*. Chichester: Wiley, p. 259-336.
81. Salzman, B., E.. 1952. Microdetermination of chromium with diphenylcarbazide by permaganate oxidation. *Anal. Chem.,* 24: 1016.

82. SCHNOOR, J., L.. 2003. *Περιβαλλοντικά Μοντέλα – Τύχη και Μεταφορά Ρύπων σε Αέρα, Νερό και Έδαφος*. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
83. Scorecard. 2005. *Chemical Profile for NICKEL*. [online]. [Accessed 27th June 2011]. Available from World Wide Web: <http://scorecard.goodguide.com/chemical-profiles/summary.tcl?edf_substance_id=7440-02-0>
84. ŞENGIL, I., A., ÖZACAR, M.. 2006. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.*, B137: 1197–1205.
85. SPRAGUE, J., A., SMIDT, F., A.. 1994. *ASM Handbook: Surface Engineering*. ASM International.
86. TCHOBANOGLOUS, G., SCHROEDER, E., D.. 1987. *Water quality*. USA: Addison-Wesley Publishing Company.
87. TETREAULT, A.. 2003. *Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment*. Sydney: MLA, AMPC.
88. UGURLU, M., GURSES, A., DOGAR, C., YALCIN, M.. 2008. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *J. Environ. Manag.*, 87: 420–428.
89. VIK, E., A., CARLSON, D., A., EIKUM, A., S., GJESSING, E., T.. 1984. Electrocoagulation of potable water. *Water Res.*, 18 (11): 1355–1360.
90. Water. 2011. [online]. [Accessed 5th June 2011]. Available from World Wide Web: <http://agrino.org/mycypruspage/water/eikones/kyklosnerou1.jpg>
91. WECKHUYSEN, B., M., SCHOONHEYDT, R., A.. 1999. Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today*, 51: 215–221.
92. WIKIPEDIA. 2011a. *Activated charcoal*. [online]. [Accessed 11th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_charcoal>
93. WIKIPEDIA. 2011b. *Flocculation*. [online]. [Accessed 11th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://en.wikipedia.org/wiki/Flocculation>

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Γη και Υδωρ. 2011. [online]. [Accessed 17th September 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.tsamisaquarium.gr/Selides/Themata/pHmeter.htm>
2. ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ, Ε.. 2006. *Επικίνδυνα απόβλητα: διαχείριση και επεξεργασία*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζυγός.
3. ΔΕΗ. 2011. *Γενικά Τιμολόγια*. [online]. [Accessed 15th October 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.dei.gr/Default.aspx?id=37406&nt=19&lang=1>

4. Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο. 2009. *Φυτοαποκατάσταση.* Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων. [online]. [Accessed 11th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://postgrasrv.hydro.ntua.gr/gr/edmaterial/education/xenidis/Fytoapokatastasi_notes.pdf>
5. Καποδιστριακό. 2011. *Το Εξασθενές χρώμιο Cr(Vl) στον Ασωπό ποταμό.* [online]. [Accessed 5th June 2011]. Available from World Wide Web: <http://kapodistriako.uoa.gr/stories/124_th_01/index.php?m=2>
6. ΚΑΡΑΪΣΚΑΚΗΣ, Σ., Γ.. 1998. *ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ*. Αθήνα: Εκδόσεις Τραυλός.
7. ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ, Α.. 2010. *Βασικές αρχές ηλεκτροχημείας*. [online]. [Accessed 28th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://users.ntua.gr/antkar/EDUCATION/electrode_potential/electrode_potential.html>
8. ΚΑΡΑΤΗΣΟΓΛΟΥ, Γ., Α.. 2009. *Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων για τον χαρακτηρισμό του βαθμού αποικοδόμησης υδατικών διαλυμάτων χρωμάτων υφαντουργίας με χρήση υπερήχων.* [online]. [Accessed 11th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://invenio.lib.auth.gr/record/113693/files/Karatisoglou-Master-Thesis.pdf?version=1>
9. Κηρέας. 2011. *Εξυγίανση και αποκατάσταση μολυσμένων υδροφορέων.* [online]. [Accessed 17th July 2011]. Available from World Wide Web: <http://kireas.org/smf/index.php?topic=683.0>
10. ΚΟΥΠΠΑΡΗ, Μ., Α., ΧΑΤΖΗΪΩΑΝΝΟΥ, Θ., Π.. 2003. *Ενόργανη Ανάλυση.* 5η Έκδοση. Αθήνα: Πανεπιστήμιο Αθηνών.
11. ΛΙΟΔΑΚΗΣ, Σ.. 2001. *Αναλυτική Χημεία.* Αθήνα: Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
12. ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ, Ι., Ν.. 1990. *Εισαγωγή στην Ηλεκτροχημεία.* Θεσσαλονίκη: University Studio Press.
13. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης. 2011. *21. Ατομική Φασματοσκοπία.* [online]. [Accessed 13rd August 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.cup.gr/Files/files/chapters/xhmikh%20analysi%20II.pdf>
14. Ποιοτική Ανάλυση. 2011. *Χημικά χαρακτηριστικά και χαρακτηριστικές αντιδράσεις κατιόντων.* [online]. [Accessed 20th August 2011]. Available from World Wide Web: <http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_menu.htm>

8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

8.1. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Για τη δημιουργία του τεχνητού υγρού αποβλήτου, τις μεθόδους μέτρησης των βαρέων μετάλλων και τη ρύθμιση του pH, τα απαραίτητα διαλύματα που παρασκευάστηκαν είναι τα ακόλουθα:

Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου

Για την παρασκευή του διαλύματος εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιήθηκε στερεό διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$, Riedel – deHaën, MB= 294.18 g/mol, ≥99.8%) από το οποίο παρασκευαζόταν κάθε φορά ένα stock διάλυμα 2 L συγκέντρωσης 2000 mg/L ως εξής:

Στα 294.19 g $K_2Cr_2O_7$ περιέχονται 2·52= 104 g Cr(VI)

x 2 g/L → 4 g για τελικό όγκο 2 L

x= $\frac{294.19 \cdot 4}{104}$ = 11.315 g, τα οποία τοποθετούνταν σε ογκομετρική φιάλη των 2 λίτρων, η οποία συμπληρώνονταν με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Τα διαλύματα Cr(VI) συγκεντρώσεων 100, 300 και 500 mg/L που παρασκευάστηκαν για να επεξεργαστούν ως υγρά απόβλητα κατά την πειραματική διαδικασία, περιείχαν κατάλληλη ποσότητα από το πυκνό υδατικό διάλυμα Cr(VI) και απιονισμένο νερό. Ο απαραίτητος όγκος υπολογίζεται από το νόμο της αραίωσης:

$$C_{stock} \cdot V = C_{Cr(VI)} \cdot V_{διαλύματος} \Rightarrow V = \frac{C_{Cr(VI)} \cdot V_{δ/τος}}{C_{stock}}$$

όπου C_{stock} : η συγκέντρωση του stock διαλύματος Cr(VI) (= 2000 mg/L)

$C_{Cr(VI)}$: η επιθυμητή συγκέντρωση Cr(VI) στο θρεπτικό (π.χ. 100, 300 , 500 mg/L)

$V_{δ/τος}$: ο όγκος του διαλύματος στο ποτήρι ζέσεως της πειραματικής διάταξης (= 1 L)

Διάλυμα δισθενούς νικελίου

Για την παρασκευή του διαλύματος δισθενούς νικελίου χρησιμοποιήθηκε στερεό εξαένυδρο νιτρικό νικέλιο ($N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$, Flucka, MB= 290.81 g/mol, ≥98.5%) από το οποίο παρασκευαζόταν κάθε φορά ένα stock διάλυμα 2 L συγκέντρωσης 2000 mg/L ως εξής:

Στα 290.81 g $N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$ περιέχονται 59.7 g Ni(II)

x 2 g/L → 4 g για τελικό όγκο 2 L

x= $\frac{290.81 \cdot 4}{59.7}$ = 19.59 g, τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 2 λίτρων και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Τα διαλύματα Ni(II) συγκεντρώσεων 100, 300 και 500 mg/L που παρασκευάστηκαν για να επεξεργαστούν ως υγρά απόβλητα κατά την πειραματική διαδικασία, περιείχαν κατάλληλη ποσότητα από το πυκνό υδατικό διάλυμα Ni(II) σύμφωνα με το νόμο της αραίωσης, όπως και στην περίπτωση του Cr(VI).

Διάλυμα 1,5-διφαινυλο-καρβαζιδίου

Παρασκευάζεται διάλυμα 0.25% w/v με διάλυση 0.125 g 1,5-διφαίνυλοκαρβαζιδίου σε αναλυτικώς καθαρή ακετόνη εντός ογκομετρικής φιάλης των 50 ml. Επειδή είναι ευαίσθητο στην παραμονή και στην έκθεση στο φως, αλλοιώνεται και είναι απαραίτητο να ανανεώνεται κάθε 2-3 ημέρες, ενώ πρέπει να φυλάσσεται σε σκοτεινό μέρος ή η ογκομετρική να είναι καλυμένη (π.χ. αλουμινόχαρτο).

Διάλυμα θειϊκού οξέως

Από το πυκνό διάλυμα θειϊκού οξέως (Sigma – Aldrich, 95-99 % w/v, MB= 98 g/mol, dens.= 1.84 g/ml) λαμβάνεται ο κατάλληλος όγκος, ώστε το διάλυμα που θα προκύψει να έχει συγκέντρωση 5 N. 100 g πυκνού διαλύματος (~100% καθαρότητα) είναι $\frac{100\ \text{g}}{1.84\ \text{g/ml}}$ = 54 ml και $\frac{100\ \text{g}}{98\ \text{g/mol}}$ = 1.02 mol. Άρα η συγκέντρωσή του είναι $\frac{1.02\ \text{g}}{54 \cdot 10^{3}\ \text{mol}}$ = 20 g/mol= 20 M ή 20 N. Από αυτό τοποθετούνται 25 ml σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml (η οποία ήδη περιέχει ποσότητα νερού) και συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με απιονοσμένο νερό.

Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου

Για την παρασκευή του διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου πραγματοποιήθηκε διάλυση του στερεού (NaOH, Sigma – Aldrich, MB= 39.99 g/mol, ≥97.0%) σε απιονισμένο νερό. Για διάλυμα συγκέντρωσης 1 M και όγκου 100 ml ζυγίστηκαν $\frac{1\ \text{mol} \cdot 40\ \text{g/mol}}{1000\ \text{ml/L}}$ =0.04 g.

8.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Πίνακας 28. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης χρωμίου και pH για ηλεκτρόδια αργιλίου και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις

Αρχική Συγκέντρωση	**t (min)**	**pH**	**Cr**	
			Ολικό (AAS) (mg/L)	**Εξασθενές (A(543nm))**
	0	4,72	12,313	1,11
	20	5,77	10,675	0,965
	40	6,90	9,897	0,885
100	60	7,54	9,433	0,822
mg/L	90	7,83	9,311	0,763
	120	8,11	8,760	0,745
	150	8,43	8,592	0,72
	180	8,48	8,248	0,702
$m_{αρχ}$ (g)	13,1723		**Αγωγιμότητα**	200
$m_{τελ}$ (g)	12,7547		**(μS)**	
	0	4,82	10,330	0,842
	20	5,62	9,283	0,73
	40	6,14	8,677	0,672
300	60	6,99	8,151	0,626
mg/L	90	7,22	7,637	0,597
	120	7,37	7,53	0,555
	150	7,40	7,259	0,538
	180	7,45	7,042	0,534
$m_{αρχ}$ (g)	13,2481		**Αγωγιμότητα**	681
$m_{τελ}$ (g)	12,8175		**(μS)**	
	0	5,07	10,825	0,966
	20	5,87	10,241	0,851
	40	6,50	9,583	0,786
500	60	6,93	9,115	0,723
mg/L	90	7,36	8,513	0,659
	120	7,99	8,168	0,632
	150	8,33	7,902	0,628

	180	8,45	7,600	0,621
m$_{αρχ}$ (g)	13,2263		**Αγωγιμότητα**	1077
m$_{τελ}$ (g)	12,7742		**(μS)**	

Πίνακας 29. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης χρωμίου και pH για ηλεκτρόδια σιδήρου και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις

Αρχική Συγκέντρωση	**t (min)**	**pH**	**Cr**	
			Ολικό (AAS) (mg/L)	**Εξασθενές (A(543nm))**
	0	4,70	12,695	1,082
	20	6,12	10,272	0,853
	40	6,78	9,397	0,83
100	60	7,92	8,863	0,71
mg/L	90	8,38	7,745	0,656
	120	8,57	7,116	0,568
	150	8,60	6,556	0,422
	180	8,70	6,346	0,354
m$_{αρχ}$ (g)	30,2122		**Αγωγιμότητα**	223
m$_{τελ}$ (g)	30,0107		**(μS)**	
	0	4,92	10,804	0,535
	20	6,37	9,540	0,446
	40	6,60	8,853	0,402
300	60	7,02	8,102	0,389
mg/L	90	7,32	7,577	0,328
	120	7,86	6,936	0,277
	150	8,65	6,780	0,257
	180	8,84	6,605	0,239
m$_{αρχ}$ (g)	30,1181		**Αγωγιμότητα**	690
m$_{τελ}$ (g)	29,8976		**(μS)**	
	0	5,14	11,213	0,991
	20	6,15	9,885	0,869
	40	6,50	9,047	0,734
500	60	6,93	8,302	0,681

mg/L	90	7,71	7,790	0,582
	120	8,99	7,240	0,541
	150	9,31	6,915	0,501
	180	9,37	6,860	0,479
$m_{αρχ}$ (g)	30,3058		**Αγωγιμότητα (μS)**	1167
$m_{τελ}$ (g)	30,0485			

Πίνακας 30. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης νικελίου και pH για ηλεκτρόδια αργιλίου και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις

t (min)	**100 mg/L**		**200 mg/L**		**300 mg/)**	
	pH	**Ni (mg/L)**	**pH**	**Ni (mg/L)**	**pH**	**Ni (mg/L)**
0	4,88	9,915	5,06	9,916	5,43	9,616
20	4,96	9,031	5,42	8,916	6,05	8,422
40	5,64	8,124	6,11	7,116	6,60	7,472
60	5,98	6,654	6,62	5,433	7,23	5,627
90	6,75	4,643	7,34	3,123	7,72	3,514
120	7,56	2,424	7,68	1,956	7,97	2,264
150	7,79	1,435	7,73	1,615	8,08	1,753
180	7,85	1,127	7,8	1,310	8,15	1,569
$m_{αρχ}$ (g)	13,0989		13,1478		13,3711	
$m_{τελ}$ (g)	12,5443		12,4934		12,6117	
Αγωγιμότητα (μS)	326		560		850	

Πίνακας 31. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης νικελίου και pH για ηλεκτρόδια σιδήρου και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις

t (min)	**100 mg/L**		**200 mg/L**		**300 mg/)**	
	pH	**Ni (mg/L)**	**pH**	**Ni (mg/L)**	**pH**	**Ni (mg/L)**
0	4,96	10,236	5,00	10,18	5,55	9,954
20	5,11	9,382	5,33	9,105	5,81	8,893
40	5,54	7,747	5,83	7,750	6,51	7,541
60	6,03	6,266	6,20	6,000	7,38	5,752
90	6,27	4,569	6,43	4,505	8,03	4,096
120	6,62	3,231	6,64	3,135	8,3	3,370
150	6,70	2,687	6,71	2,730	8,41	3,095
180	6,74	2,493	6,76	2,600	8,50	3,017
$m_{αρχ}$ (g)	30,2056		30,3017		30,2741	
$m_{τελ}$ (g)	30,0406		30,1312		30,0934	
Αγωγιμότητα (μS)	328		566		858	

Πίνακας 32. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης χρωμίου και pH για ηλεκτρόδια αργιλίου και διαφορετικές εντάσεις ρεύματος

Ένταση ρεύματος	**t (min)**	**pH**	**Cr Ολικό AAS**	**Cr Εξασθενές A (543nm)**
	0	4,56	10,821	1,012
	20	5,75	10,249	0,877
	40	6,28	9,589	0,823
0.2 A	60	7,00	9,118	0,772
	90	7,38	8,512	0,742
	120	7,88	8,167	0,721
	150	8,02	7,905	0,702
	180	8,14	7,602	0,686
$m_{αρχ}$ (g)	13,3277		**Αγωγιμότητα (μS)**	194
$m_{τελ}$ (g)	13,0745			
	0	4,62	10,891	1,046
	20	5,83	9,223	0,890
	40	6,6	8,558	0,839
1.0 A	60	7,35	7,660	0,755
	90	7,73	7,310	0,696
	120	7,81	6,972	0,659
	150	7,88	6,914	0,652
	180	7,90	6,855	0,648
$m_{αρχ}$ (g)	13,2847		**Αγωγιμότητα (μS)**	196
$m_{τελ}$ (g)	12,3782			

Πίνακας 33. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης χρωμίου και pH για ηλεκτρόδια σιδήρου και διαφορετικές εντάσεις ρεύματος

Ένταση ρεύματος	**t (min)**	**pH**	**Cr** Ολικό AAS	**Cr** Εξασθενές A (543nm)
0.2 A	0	4,68	11,35	0,556
	20	6,09	10,00	0,491
	40	6,62	9,15	0,453
	60	7,33	8,4	0,417
	90	7,95	7,893	0,39
	120	8,08	7,334	0,357
	150	8,12	6,995	0,349
	180	8,17	6,949	0,34
$m_{αρχ}$ (g)	30,2184		**Αγωγιμότητα (μS)**	198
$m_{τελ}$ (g)	30,1426			
0.8 A	0	4,68	11,509	1,132
	20	6,15	9,27	0,861
	40	7,08	7,917	0,673
	60	7,71	6,156	0,545
	90	8,13	4,534	0,395
	120	8,28	3,928	0,275
	150	8,32	3,636	0,253
	180	8,4	3,438	0,248
$m_{αρχ}$ (g)	30,3031		**Αγωγιμότητα (μS)**	200
$m_{τελ}$ (g)	29,9013			
$V_{αρχ}$ (V)	15		**$V_{τελ}$ (V)**	3

Πίνακας 34. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης νικελίου και pH για ηλεκτρόδια αργιλίου και διαφορετικές εντάσεις ρεύματος

t (min)	**0.2 A**		**1.0 A**	
	pH	**Ni (mg/L)**	**pH**	**Ni (mg/L)**
0	4,91	10,428	4,89	9,992
20	5,15	9,199	5,53	8,331
40	5,71	7,524	6,08	7,293
60	6,02	5,773	6,96	5,854
90	6,41	3,477	7,58	3,327
120	6,53	2,163	7,8	1,867
150	6,56	1,459	7,87	1,318
180	6,58	1,314	7,93	1,053
$m_{αρχ}$ (g)	13,1374		13,3025	
$m_{τελ}$ (g)	12,8573		11,8376	
Αγωγιμότητα (μS)	331		328	
$V_{αρχ.}$ (V)	10		13	
$V_{τελ.}$ (V)	4		3	

Πίνακας 35. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης νικελίου και pH για ηλεκτρόδια σιδήρου και διαφορετικές εντάσεις ρεύματος

t (min)	**0.2 A**		**0.8 A**	
	pH	**Ni (mg/L)**	**pH**	**Ni (mg/L)**
0	4,91	10,043	4,9	9,849
20	5,07	9,231	5,12	8,84
40	5,46	7,421	5,55	6,865
60	5,91	6,516	6,08	5,287
90	6,2	4,923	6,41	3,952
120	6,4	4,158	6,65	2,447
150	6,46	3,376	6,68	1,862
180	6,47	3,117	6,72	1,726
$m_{αρχ}$ (g)	30,3476		30,1583	
$m_{τελ}$ (g)	30,2694		29,7956	
Αγωγιμότητα (μS)	330		325	

Πίνακας 36. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης χρωμίου, νικελίου και pH για ηλεκτρόδια σιδήρου διαφορετικών αποστάσεων

Απόσταση	**t (min)**	**pH**	**Cr**		**Ni**
			Ολικό AAS	**Εξασθενές A (543nm)**	**AAS**
	0	4,64	11,290	12,890	10,173
	20	5,71	9,385	9,385	8,955
	40	6,20	8,277	8,277	7,053
2 cm	60	6,60	6,644	6,644	5,848
	90	7,02	4,992	4,992	4,253
	120	7,24	3,876	3,876	2,856
	150	7,42	3,010	3,402	2,128
	180	7,47	2,684	3,081	1,783
$m_{αρχ}$ (g)	30,3746	**$V_{αρχ.}$ (V)**	22	**Αγωγιμότητα**	582
$m_{τελ}$ (g)	29,9013	**$V_{τελ.}$ (V)**	5	**(μS)**	
	0	4,35	10,800	0,987	10,160
	20	5,45	9,385	0,795	8,838
	40	5,86	7,371	0,679	6,860
4 cm	60	6,50	6,547	0,481	5,460
	90	6,82	4,876	0,356	3,964
	120	7,15	4,023	0,286	2,923
	150	7,35	3,081	0,254	2,110
	180	7,42	2,745	0,222	1,909
$m_{αρχ}$ (g)	30,2847		**Αγωγιμότητα**		579
$m_{τελ}$ (g)	29,8165		**(μS)**		

Πίνακας 37. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης χρωμίου, νικελίου και pH για διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων απόστασης 2 cm

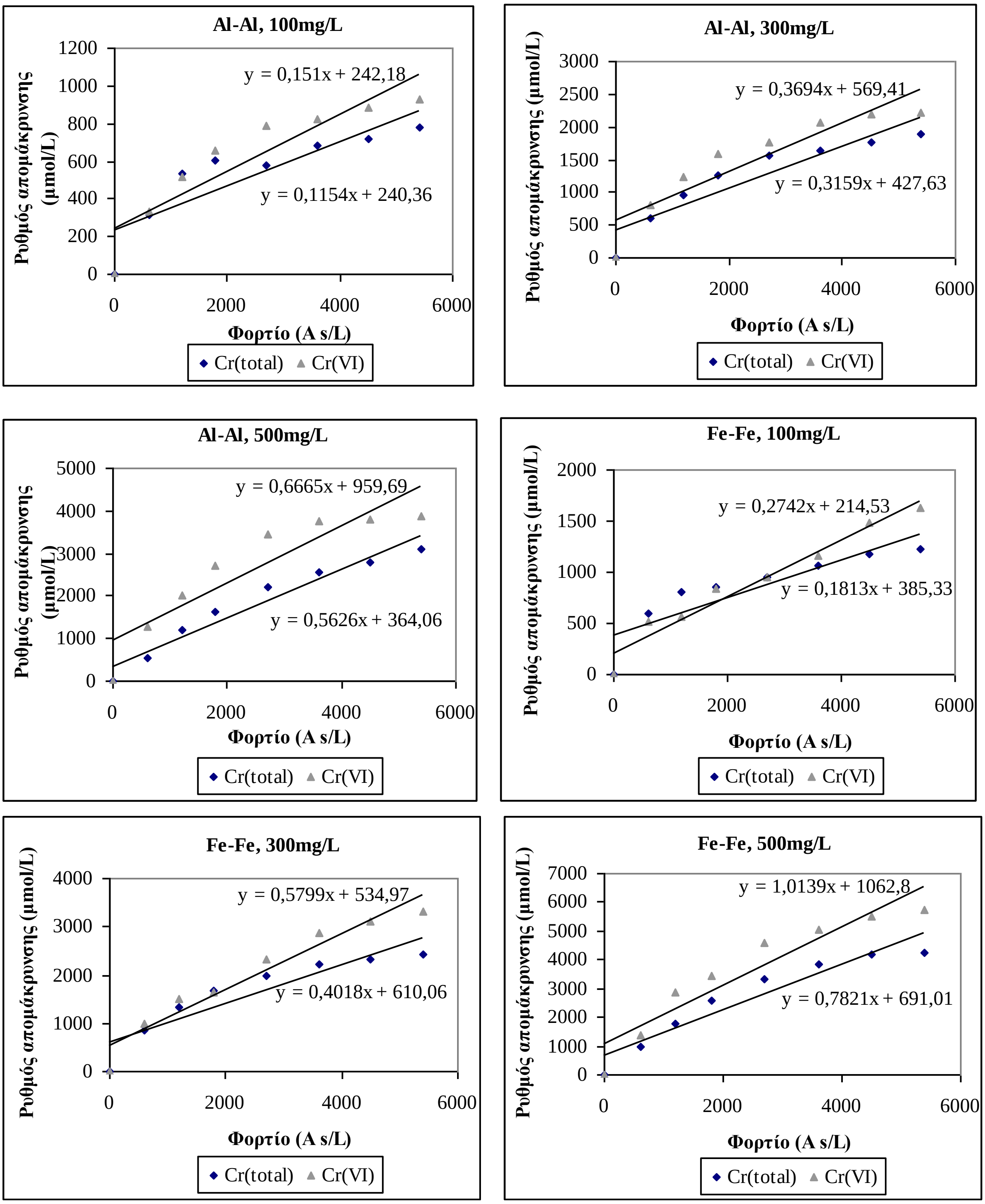
Συνδυασμός	**t (min)**	**pH**	**Cr**		**Ni**
ηλεκτροδίων			**Ολικό AAS**	**Εξασθενές A (543nm)**	**AAS**
	0	4,83	10,324	1,057	9,902
	20	6,46	9,274	0,916	8,475
	40	6,89	8,662	0,849	6,745
Al-Al	60	7,05	8,149	0,81	4,737

	90	7,15	7,625	0,799	2,58
	120	7,18	7,5005	0,752	1,345
	150	7,22	7,250	0,738	1,157
	180	7,25	7,037	0,708	1,084
$m_{αρχ}$ (g)	13,2932		**Αγωγιμότητα**		576
$m_{τελ}$ (g)	12,0135		**(μS)**		
	0	4,38	12,691	0,959	10,975
	20	5,03	10,276	0,802	9,637
	40	5,27	9,390	0,762	8,280
Fe-Al	60	5,42	8,865	0,696	7,484
	90	5,92	7,745	0,594	5,814
	120	6,32	7,116	0,503	4,631
	150	6,43	6,556	0,478	4,032
	180	6,54	6,346	0,442	3,810
$m_{αρχ}$ (g)	30,1640	**$V_{αρχ.}$ (V)**	20	**Αγωγιμότητα**	577
$m_{τελ}$ (g)	29,8311	**$V_{τελ.}$ (V)**	4	**(μS)**	
	0	4,33	12,323	0,827	9,010
	20	5,68	11,842	0,743	8,175
	40	5,82	10,603	0,694	6,549
Al-Fe	60	6,12	10,545	0,653	5,859
	90	6,49	10,122	0,611	4,378
	120	6,73	10,122	0,601	2,783
	150	6,82	9,291	0,581	2,113
	180	6,82	8,678	0,564	2,045
$m_{αρχ}$ (g)	13,1362		**Αγωγιμότητα**		574
$m_{τελ}$ (g)	12,1719		**(μS)**		

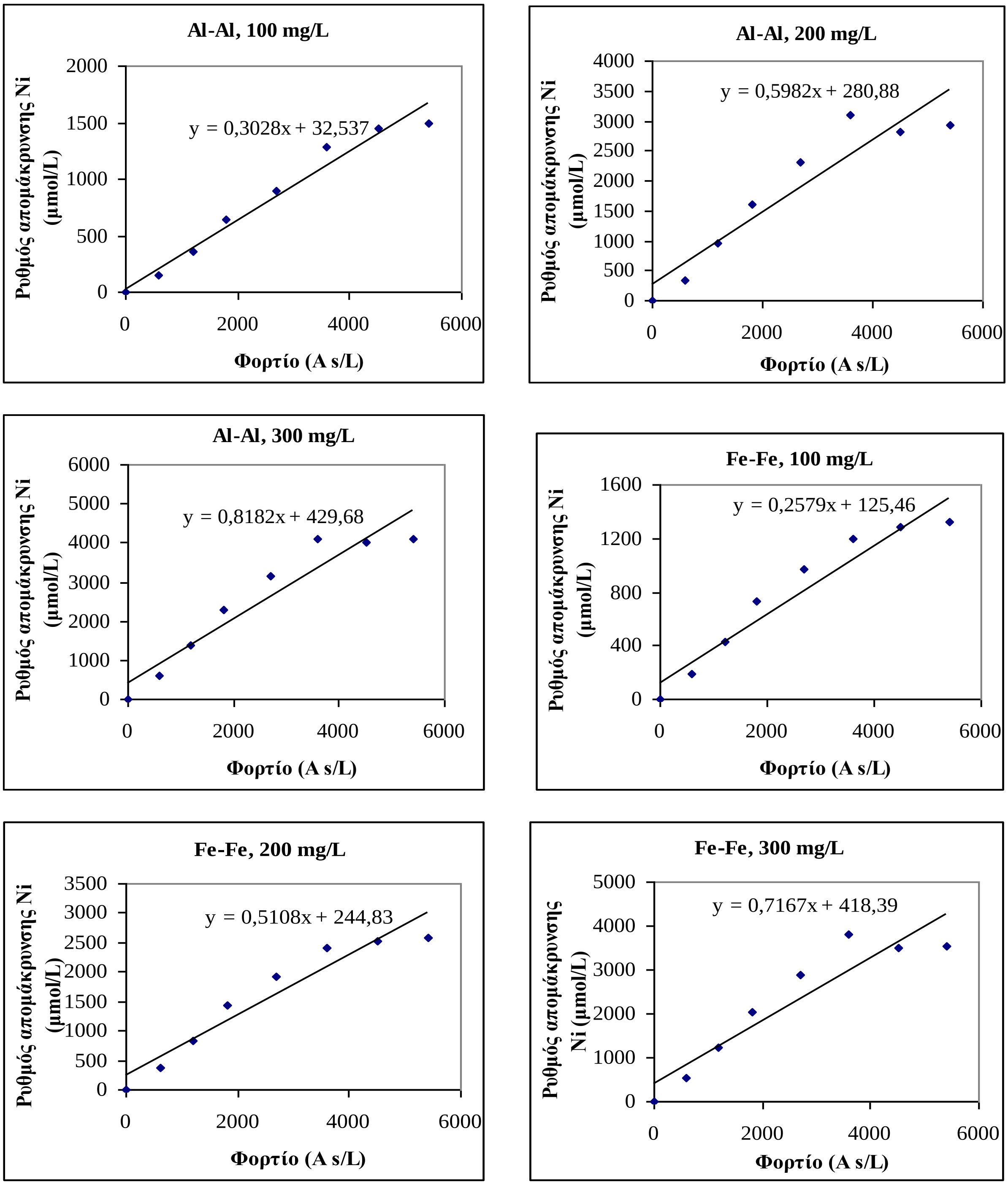
Πίνακας 38. Αναλυτικά δεδομένα μέτρησης χρωμίου, νικελίου και pH για ηλεκτρόδια σιδήρου και διαφορετικό αρχικό pH

Αρχικό	**t (min)**	**pH**	**Cr**		**Ni**
pH			**Ολικό AAS**	**Εξασθενές A (543nm)**	**AAS**
	0	3,09	11,976	1,109	9,874
	20	5,39	9,934	1,018	9,324
	40	5,80	9,176	0,945	8,519
3	60	6,13	8,430	0,923	8,056
	90	6,43	7,695	0,826	7,062
	120	6,53	7,380	0,743	6,411
	150	6,58	7,334	0,671	5,92
	180	6,65	7,252	0,653	5,865
$m_{αρχ}$ (g)	30,3587	**$V_{αρχ.}$ (V)**	25	**Αγωγιμότητα**	742
$m_{τελ}$ (g)	30,0324	**$V_{τελ.}$ (V)**	8	**(μS)**	
	0	6,82	11,821	0,849	10,076
	20	7,43	10,560	0,836	9,634
	40	7,69	9,780	0,806	8,031
7	60	7,79	9,480	0,753	7,563
	90	8,04	9,000	0,725	6,570
	120	8,44	8,710	0,677	5,832
	150	9,10	8,620	0,653	5,315
	180	9,21	8,570	0,645	5,276
$m_{αρχ}$ (g)	30,3154	**$V_{αρχ.}$ (V)**	30	**Αγωγιμότητα**	905
$m_{τελ}$ (g)	30,0982	**$V_{τελ.}$ (V)**	15	**(μS)**	

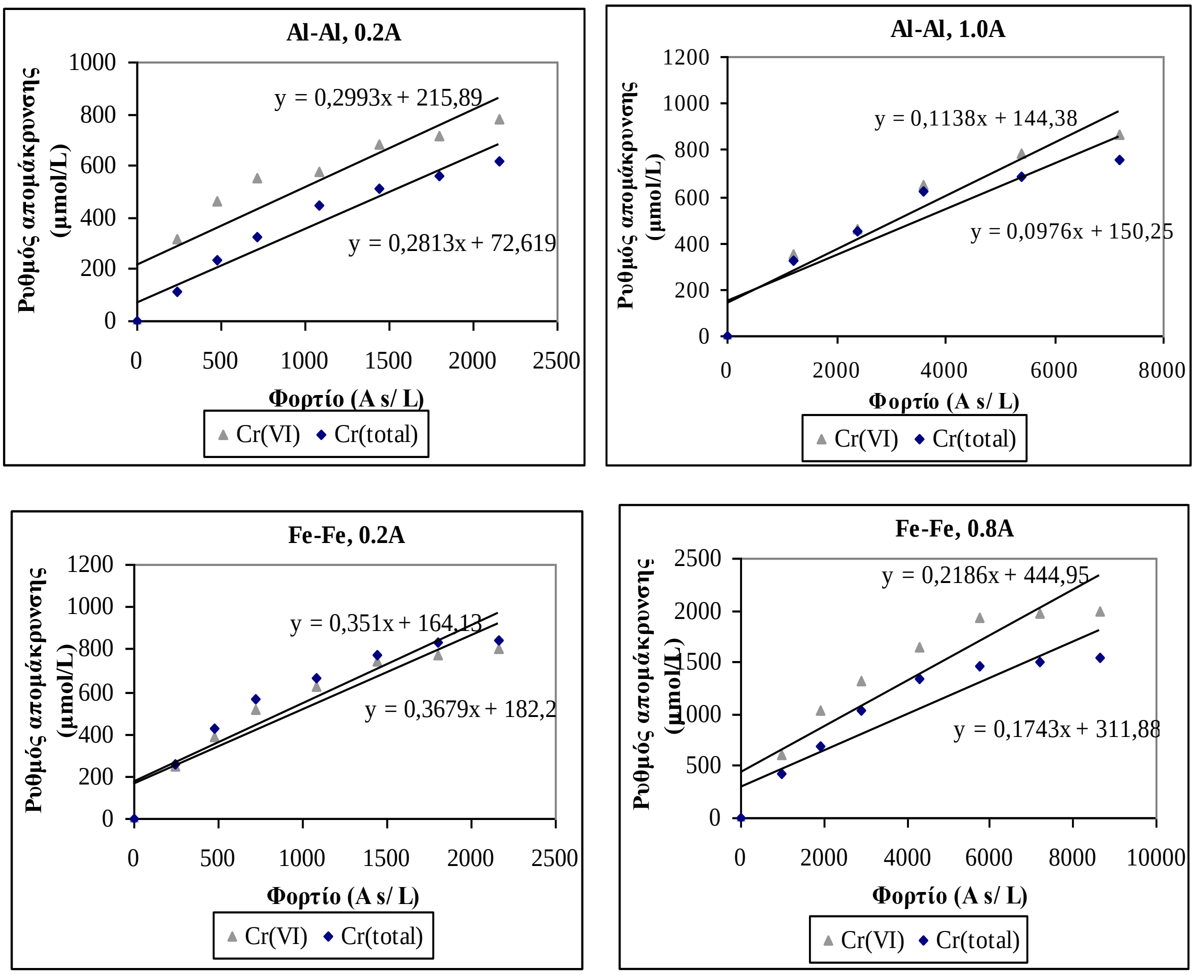
8.3. ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ



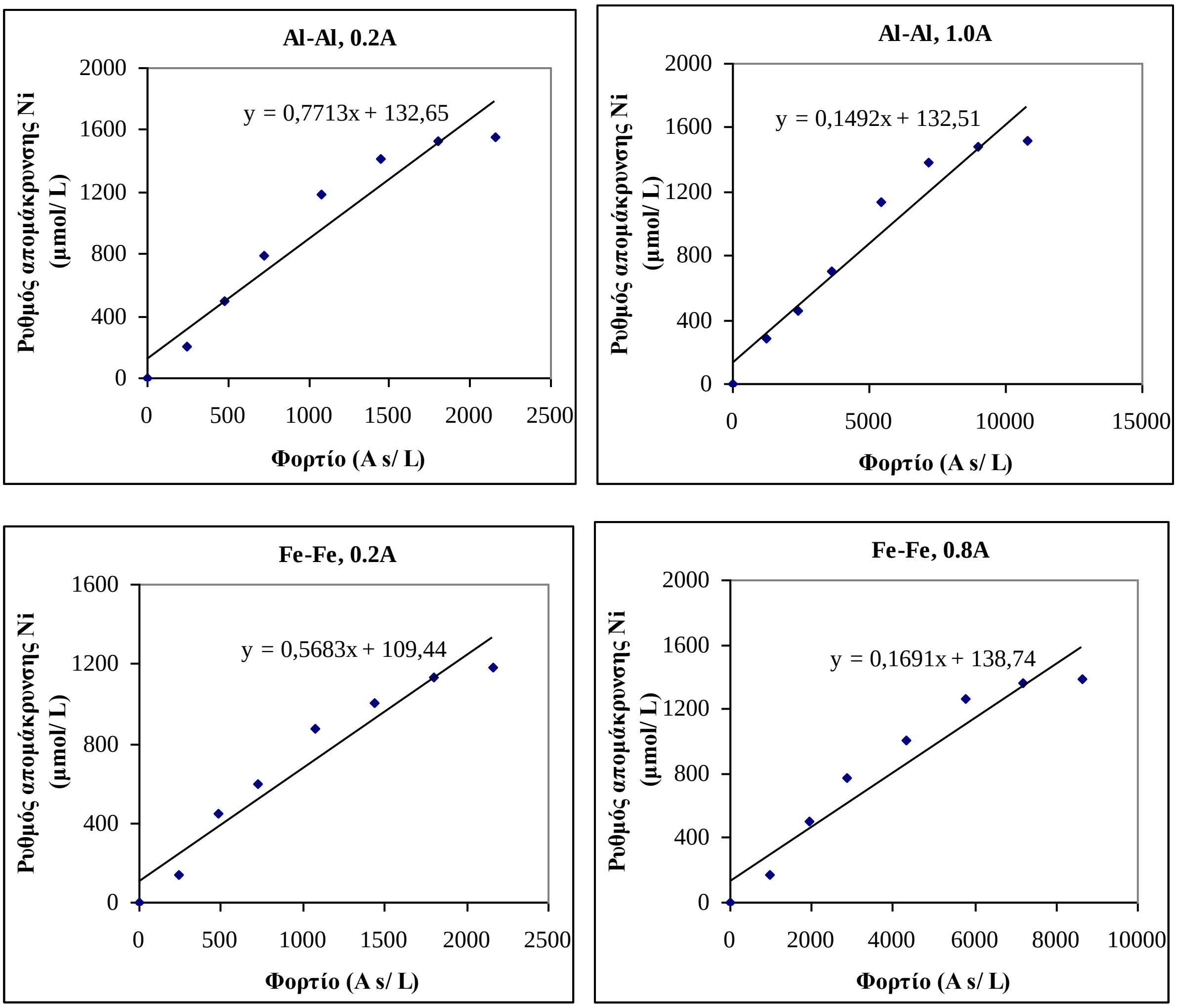
Σχήμα 58. Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου ή σιδήρου για αρχική συγκέντρωση 100, 300 και 500 mg/L.



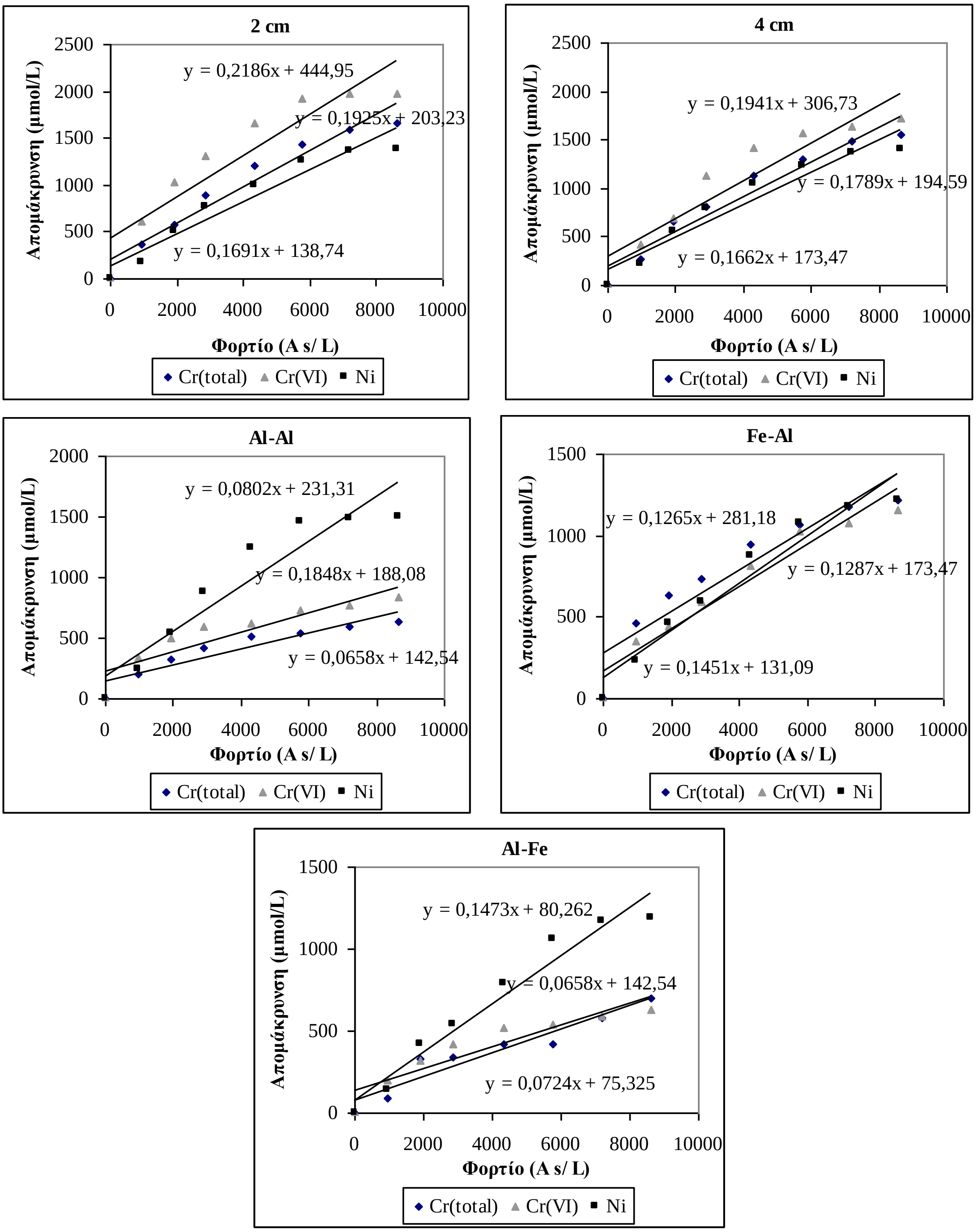
Σχήμα 59. Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης νικελίου χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου ή σιδήρου για αρχική συγκέντρωση 100, 200 και 300 mg/L.



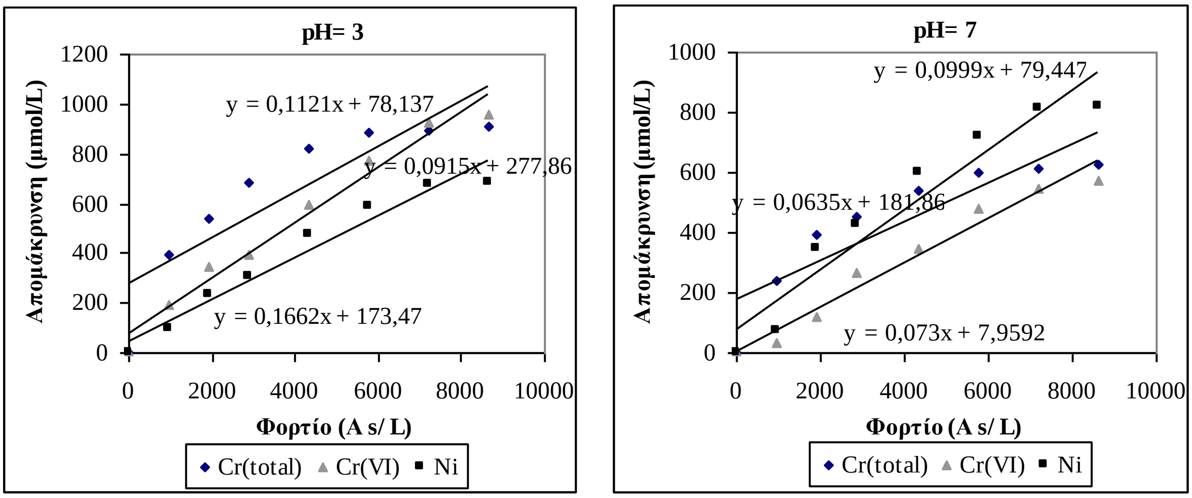
Σχήμα 60. Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου ή σιδήρου για αρχική ένταση ρεύματος 0.2, 0.8 και 1.0 A.



Σχήμα 61. Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης νικελίου χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου ή σιδήρου για αρχική ένταση ρεύματος 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0 A.



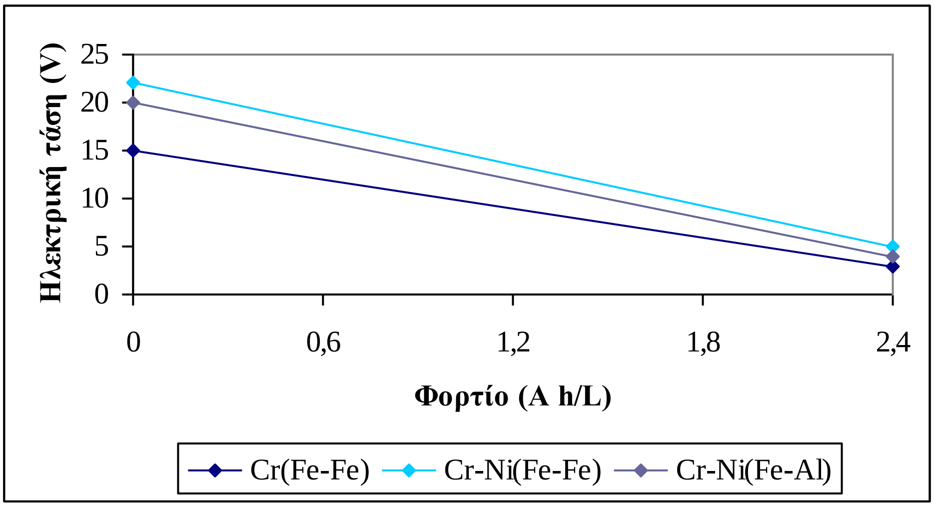
Σχήμα 62. Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Fe-Fe με απόσταση 2 και 4 cm και συνδυασμό ζευγών Al-Al, Fe-Al και Al-Fe με απόσταση 2cm.



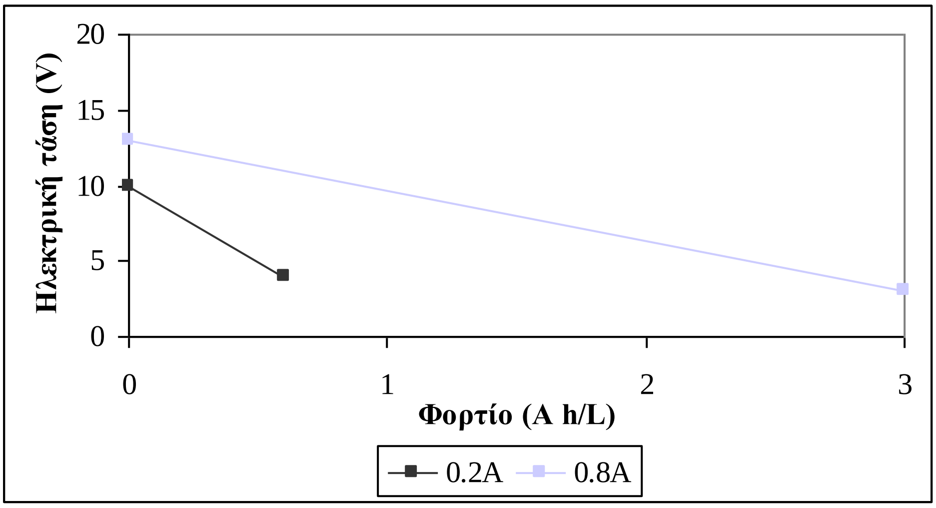
Σχήμα 63. Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου και νικελίου χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Fe-Fe και αρχικό pH 3 και 7.

8.4. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ

Η τάση του ρεύματος μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της πειραματικής διαδικασίας, κι αυτό γιατί εξαιτίας της διάβρωσης του ηλεκτροδίου, μειώνεται η αντίσταση, άρα και η τάση (σύμφωνα με το νόμο του Ohm). Έτσι, η κατανάλωση της ενέργειας για κάθε πείραμα υπολογίζεται σε kWh/m^3, ως το εμβαδόν της γραφικής παράστασης της τάσης (σε V) συναρτήσει του ηλεκτρικού φορτίου εκφρασμένο σε A·h/L.



(α)



(β)

Σχήμα 64. Υπολογισμός κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας για (α) άνοδο σιδήρου και (β) άνοδο αργιλίου.

Πρώτες ύλες

Ως πρώτη ύλη θεωρείται η κατανάλωση του ηλεκτροδίου της ανόδου, άρα για τον υπολογισμό του κόστους αυτού πολλαπλασιάζεται η τιμή του ηλεκτροδίου με την ποσότητα που καταναλώνεται:

$$C = 0.66\frac{€}{kg}\cdot 0.4733\frac{kg}{m^3}\cdot 10\frac{m^3}{day}\cdot 360\frac{days}{year} = 1130 \ €/y$$

Βοηθητικές παροχές

Η απαιτούμενη ενέργεια για τη λειτουργία της διεργασίας της ηλεκτροκροκίδωσης είναι 32.4 kWh/m^3, οπότε το συνολικό κόστος για όλο το έτος:

$$C = 0.08\frac{€}{kWh}\cdot 32.4\frac{kWh}{m^3}\cdot 10\frac{m^3}{day}\cdot 360\frac{days}{year} = 9340 \ €/y$$

Η διαχείριση των τελικών αποβλήτων της διεργασίας, που περιλαμβάνει τη μεταφορά και αποθήκευση του στερεού υπολείμματος μετά τον τελικό διαχωρισμό στη δεξανεμή διαχωρισμού φάσεων, υπολογίζεται ως το γινόμενο της συνολικής λάσπης επί το κόστος ανά κυβικό μέτρο:

$$C = 0.01\frac{€}{kg}\cdot 5\frac{kg}{m^3}\cdot 10\frac{m^3}{day}\cdot 360\frac{days}{year} = 180 \ €/y$$

Εργατικά

Για τον υπολογισμό των εργατικών με τη μέθοδο Wessel χρησιμοποιείται η σχέση:

$$\left[\frac{\text{ανθρωποώρα}}{\text{ημέρα}}\right] = \text{στάδια}\cdot\alpha\cdot\left(\frac{m^3\ \text{διαλύματος}}{1000\cdot\text{ημέρα}}\right)^{0.24} = 1\cdot 11\cdot\left(0.01\right)^{0.24} = 4 \ \text{h/day}$$

όπου α: 11 (συντελεστής για τη βιομηχανία)

στάδια διεργασίας: 1

Ανθρωποώρες το χρόνο = 4·360 = 1440

$$C = 20\frac{€}{h}\cdot 7200\frac{h}{year} = 28800 \ €/y$$