



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικίνδυνων Αποβλήτων

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Απομάκρυνση Zn, Cu και Mn από βιομηχανικά απόβλητα με τη μέθοδο της Ηλεκτροκροκίδωσης



Ευάγγελος Ι. Γάτσιος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ε. ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ (ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)
Ε. ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ (ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)
Ν. ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ (ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)

ΧΑΝΙΑ 2013

Στους γονείς μου Γιάννη & Αθηνά,
στον αδελφό μου Μιχάλη
και στους εξαδέλφους Μιχάλη & Κωνσταντίνο.

“Τίποτε δεν μπορεί να αντισταθεί σε μια ιδέα που έχει έρθει η ώρα της.”

**Βίκτωρ Ουγκώ
(1802-1885)**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους των οποίων η συμβολή ήταν καθοριστική για την εκπόνηση της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδάρako, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο αυτό. Καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας μου υπήρξε πάντα πρόθυμος να με βοηθήσει με οποιοδήποτε πρόβλημα-απορία-σκέψη προέκυπτε.

Επίσης, θα ήθελα ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννη Χαχλαδάκη, που με την πολύτιμη εμπειρία, καθοδήγηση και επίβλεψη, βοήθησε καθοριστικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου “Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων” για τη συνεργασία τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και το φίλο μου Δημήτριο Βακόνδιο για την καλλιτεχνική επιμέλεια της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους φίλους μου αλλά και τους συμφοιτητές μου για την ηθική υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων, μαγγάνιο, χαλκός και ψευδάργυρος από φυσικό βιομηχανικό απόβλητο με εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροκροκίδωσης. Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία υφίσταται ηλεκτροδιάλυση του ηλεκτροδίου της ανόδου και σχηματισμός κατιόντων μετάλλου, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με τα φορτισμένα ιόντα των τοξικών μετάλλων προς παραγωγή αντίστοιχων υδροξειδίων. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται μελέτη της επίδρασης του υλικού των ηλεκτροδίων, της απόστασης μεταξύ τους, της έντασης ρεύματος που εφαρμόζεται, του αρχικού pH και της αρχικής συγκέντρωσης προς την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από το βιομηχανικό απόβλητο, το ρυθμό απομάκρυνσης, την απώλεια μάζας του ηλεκτροδίου της ανόδου καθώς και της κατανάλωσης του ρεύματος.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις του βιομηχανικού αποβλήτου ήταν 5 mg/L μαγγανίου, 5 mg/L χαλκού και 10mg/L ψευδαργύρου με pH =6. Το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων δεν επηρεάστηκε από την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, αλλά για μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις απομακρύνθηκε μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου. Ο χαλκός και ο ψευδάργυρος απομακρύνθηκαν πλήρως σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν, των οποίων η διάρκεια ήταν 90 λεπτά. Η μείωση του αρχικού pH και η αύξηση της απόστασης των ηλεκτροδίων επηρέασαν την απόδοση και το κόστος της ηλεκτροκροκίδωσης αρνητικά, ενώ η αύξηση της έντασης του ρεύματος επέφερε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης με ταυτόχρονη όμως αυξημένη ενεργειακή κατανάλωση. Όσον αφορά τους συνδυασμούς των ηλεκτροδίων που εξετάστηκαν για ένταση ρεύματος 0.5A, όλοι είχαν παρόμοια υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης, με τη χρήση ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου να έχει το μικρότερο συνολικό κόστος ίσο με 9,8€/m³. Η βέλτιστη επιλογή ως προς το κόστος και την απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης ήταν η χρήση ζεύγους ηλεκτροδίων σιδήρου σε ένταση ρεύματος 0.1 A, σε απόσταση ηλεκτροδίων 2cm, σε αρχικό pH 6 με κόστος 1.32€/m³ μετά από 90 λεπτά λειτουργίας με ποσοστά απομάκρυνσης μαγγανίου 89, χαλκού 100 και ψευδαργύρου 100% αντίστοιχα.

ABSTRACT

In the present thesis the application of electrocoagulation (EC) is studied for the removal of toxic metals, Manganese, Copper and Zinc from Real Industrial Wastewater. The EC process is based on electro-dialysis of anode electrode and the production of metals cations, which react with the ions of toxic metals forming metal hydroxides. The effect of operational parameters such as the material of electrodes, the distance of electrodes, the applied current, the initial pH and the initial concentration of toxic metals, on the removal of the toxic metals, the removal rate, the mass loss of the anode electrode and the power consumption, were investigated.

The initial concentrations of the real industrial wastewater were 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu and 10mg/L Zn at pH 6. An increase in the initial concentrations did not affect the removal efficiency of toxic metals, but the amount of metals removed increased when the initial concentration of solution increased. Copper and Zinc removed 100% in all experiments which lasted 90 minutes. The decrease of initial pH and the increase of electrodes' distance had a negative effect in the efficiency and the cost of EC, while a current applied increase, affected the removal efficiency positively with a simultaneous energy consumption increase. As regards the combinations of electrodes (at 0.5A), all achieved high removal percentages (>90% Mn, 100% Cu and 100% Zn) and the combination of Al-Fe was the most economic option with total cost 9,8€/m³. The optimal decision regarding the cost and the efficiency of EC, was the combination of iron electrodes in 2 cm distance at 0.1A and initial pH of 6, for 90 minutes of function. The cost for this choice was 1.32€/m³ and the total removals reached 89% for Mn, 100% for Cu and 100% for Zn.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
2.1 ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	9
2.2 ΜΑΓΓΑΝΙΟ (Mn).....	13
2.3 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn).....	15
2.4 ΧΑΛΚΟΣ (Cu).....	18
2.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	21
2.6. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ.....	23
2.7 ΗΛΕΚΤΡΟΚΡΟΚΙΔΩΣΗ (ELECTROCOAGULATION).....	31
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	36
3.1. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ.....	36
3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ.....	42
3.3 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	43
3.4 ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	45
3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ.....	45
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	48
4.1 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΥ ΖΕΥΓΟΥΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ.....	66
4.2 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ.....	71
4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ.....	84
4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ ΡΗ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ.....	89
4.5 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥΣ.....	99
4.6 ΚΟΣΤΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.....	110
4.7 ΑΝΑΦΟΡΑ-ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΛΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ.....	116
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	119
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	122
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	126

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας όλο και πιο συχνά γίνεται αναφορά και κινήσεις για την προστασία του πλανήτη. Το περιβάλλον είτε ως μια τάση “μόδας” είτε ως μιας πραγματικής ανησυχίας κατέστη το επίκεντρο προσοχής, μελέτης και προστασίας τόσο των κυβερνητικών πολιτικών όσο και του απλού πολίτη. Συνεχώς γίνεται λόγος για επιτρεπτά όρια και μέτρα κατά της ρύπανσης, μέτρα τα οποία πρέπει να αφορούν το άτομο σε ατομικό και συλλογικό επίπεδο ώστε να συνεχιστεί καλώς η βιωσιμότητα του πλανήτη Γη. Κρίνεται αναγκαία όχι μόνο η ανησυχία για διασφάλιση και προστασία του περιβάλλοντος ώστε να παραδοθεί άρτιο στις επόμενες γενεές αλλά και η στοχευμένη και πλήρως οργανωμένη δράση η οποία θα ενταχθεί ενάντια στον όρο ρύπανση και θα είναι υπέρμαχος της δημόσιας υγείας.

Ένα ιδιαίτερα συχνό φαινόμενο είναι η ρύπανση υδάτων και εδαφών με τοξικά μέταλλα από φυσικές πηγές εισόδου καθώς και από ανθρωπογενείς, με αποτέλεσμα να ηχεί για τον όρο οικοσύστημα ο κώδων του κινδύνου.

Παρά τα μέτρα προστασίας που έχει θεσπίσει η πολιτεία, οι ποσότητες των τοξικών μετάλλων που καταλήγουν ετησίως σε υδάτινους αποδέκτες είτε εσκεμμένα είτε από ατύχημα, είναι αρκετές για να βλάψουν τόσο τον ανθρώπινο οργανισμό όσο και κάθε έμβια ζωή πάνω στο πλανήτη. Χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα κινδυνεύουν άμεσα με τελικό αποδέκτη τον άνθρωπο.

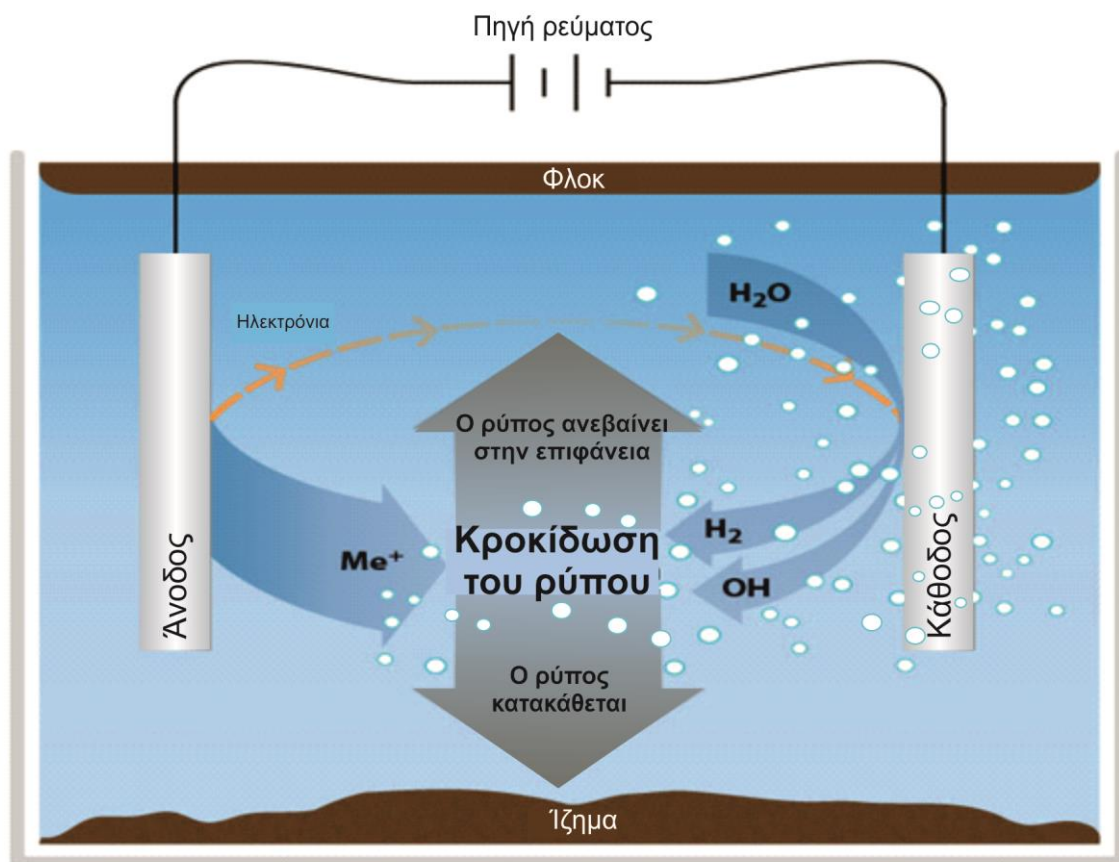
Ο οργανισμός μας χρειάζεται καθημερινά μεταλλικά ιχνοστοιχεία για να μπορέσει να εκτελέσει το σύνολο των διεργασιών που απαιτούνται για την πέψη, την αναπνοή, τον μεταβολισμό, την αποτοξίνωση, την αποκατάσταση βλαβών και μεταλλάξεων κ.ά. μερικά από τα μεταλλικά αυτά ιχνοστοιχεία είναι ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, το μαγνήσιο και άλλα μέταλλα που συνδέονται σε συγκεκριμένες περιοχές πάνω σε ειδικές πρωτεΐνες που ονομάζονται ένζυμα. Τα ιχνοστοιχεία αυτά είναι απολύτως απαραίτητα και ο άνθρωπος μπορεί να τα πάρει μόνο μέσω της διατροφής.

Πέρα όμως από τα θρεπτικά αυτά ιχνοστοιχεία, στη φύση υπάρχουν και άλλα μεταλλικά στοιχεία, τα οποία ο οργανισμός δε χρησιμοποιεί. Τα μέταλλα αυτά, όταν συσσωρεύονται στον οργανισμό μας δε μένουν αδρανή, αλλά επηρεάζουν τις ίδιες αντιδράσεις που συμμετέχουν και τα θρεπτικά ιχνοστοιχεία, προκαλώντας σειρά από ανεπιθύμητες επιδράσεις. Τα μέταλλα αυτά αναφέρονται ως τοξικά μέταλλα και οι κυριότεροι εκπρόσωποί τους είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το αλουμίνιο, το αρσενικό κ.ά. Η κυριότερη ιδιότητα που τα κάνει επικίνδυνα είναι ότι δομικά μοιάζουν με τα θρεπτικά ιχνοστοιχεία και έτσι ο οργανισμός δεν μπορεί να τα ξεχωρίσει απόλυτα και με τον τρόπο αυτό μπορεί να τα δεσμεύσει και να τα κατακρατήσει στους διάφορους ιστούς προκαλώντας συσσώρευση και τοξικότητα.

Κρίνεται έτσι αναγκαία η επεξεργασία και αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών και κυρίως των υδάτινων αποδεκτών με τεχνικές αποδοτικές και οικονομικές, οι οποίες φέρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα εξυγίανσης σε σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς περιβαλλοντικό κόστος.

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία θα παρουσιαστούν τα εξεταζόμενα τοξικά μέταλλα Ψευδάργυρος, Χαλκός και Μαγγάνιο με τα βασικά χαρακτηριστικά τους, καθώς και η μέθοδος της Ηλεκτροκροκίδωσης και τα χαρακτηριστικά της, η οποία επιλέχτηκε για την απομάκρυνση αυτών των τοξικών μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα. Επίσης, θα παρουσιαστεί ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόστηκε η τεχνολογία Ηλεκτροκροκίδωσης καθώς και τα πειράματα που διεξήχθησαν για την μελέτη αυτής της μεθόδου σε

εργαστηριακή κλίμακα, τόσο ως προς την απόδοσή της όσο και ως προς την οικονομικότητά της.



Εικόνα 1: Αναπαράσταση Ηλεκτροκροκίδωσης

- ❖ Στην συγκεκριμένη εργασία, η μελέτη και ο καθαρισμός φυσικού βιομηχανικού αποβλήτου (Real Industrial Waste Water) με τη μέθοδο τη ηλεκτροκροκίδωσης, η συγκεκριμένη ομάδα τοξικών μετάλλων (μαγγάνιο-χαλκός-ψευδάργυρος) στις συγκεκριμένες αρχικές συγκεντρώσεις καθώς και η μελέτη του μετάλλου Μαγγανίου το οποίο μελετάται για πρώτη φορά παγκοσμίως, αποτελούν την καινοτομία της σε Ελλαδικό και Παγκόσμιο επίπεδο.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ο όρος τοξικά μέταλλα έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά τις τελευταίες δεκαετίες για την αναφορά σε μια ομάδα μετάλλων που σχετίζονται με μόλυνση και δυνητική τοξικότητα. Παρότι έως σήμερα δεν υπάρχει επίσημος ορισμός της έκφρασης «τοξικών μετάλλων», χρησιμοποιείται ευρέως ως γενικός όρος με πολλούς διαφορετικούς ορισμούς όπως η ομάδα μετάλλων που η πυκνότητά τους κυμαίνεται πάνω από 4 ή 5 ή 6 g/cm³ ή το ειδικό τους βάρος είναι μεγαλύτερο από 4 ή 5. Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για τα ακόλουθα μέταλλα: κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb) και ψευδάργυρος (Zn).

Κυρίως τέσσερα στοιχεία, ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd) και το αρσενικό (As) (παρότι μη αυστηρά μέταλλο) είναι αυτά που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό κίνδυνο εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους και ανίχνευσής τους, της τοξικότητάς τους και της ευρείας κατανομής τους. Κανένα από τα παραπάνω στοιχεία δεν έχει διεισδύσει μέχρι σήμερα στο περιβάλλον σε τέτοια έκταση, ώστε ν' αποτελέσει εκτεταμένο κίνδυνο. Εν τούτοις, το κάθε ένα έχει ανιχνευθεί σε τοξικά επίπεδα σε συγκεκριμένα μέρη τα τελευταία χρόνια. (ecodonet.gr)

Τα τοξικά μέταλλα είναι φυσικά παρόντα στα πετρώματα και τα μεταλλεύματα και γι' αυτό εμφανίζονται πάντα στο έδαφος, τα ιζήματα, τα προϊόντα και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η υπερβολική, ασυνήθιστη συσπέντρωση των τοξικών μετάλλων σε ιδιαίτερα μέσα οδηγεί σε μόλυνση. Τα μέταλλα - σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις - δεν αποικοδομούνται, και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τελικά, ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα στον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες. Τα τοξικά 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 εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Glanze, 1996, Nanseu-Njiki et al., 2009, Kurniawani et al., 2006).

2.1.1 Πηγές Τοξικών Μετάλλων

- ΜΗ ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

Φυσικές

Φυσικές διεργασίες όπως η αποσάθρωση και η διάβρωση των πετρωμάτων και του εδάφους απελευθερώνουν συχνά τα τοξικά μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα και στον αέρα. Άλλες μη σημειακές συνεισφορές προέρχονται από τη σήψη των φυτών και τα κατάλοιπα των ζώων, την ατμοσφαιρική εναπόθεση των αερομεταφερόμενων μορίων από την ηφαιστειακή δραστηριότητα, τη διάβρωση που προκαλεί ο αέρας, τον καπνό της δασικής πυρκαγιάς, τα εκκρίματα των φυτών κλπ. Λόγω των φυσικών πηγών, τα φυσικά επιφανειακά νερά περιέχουν πάντοτε ίχνη μετάλλων.

Ανθρωπογενείς

Οι επιφανειακές απορροές από μεταλλεία και μεταλλευτικές δραστηριότητες έχουν συνήθως χαμηλό pH και περιέχουν υψηλά επίπεδα μετάλλων όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το νικέλιο και το κοβάλτιο. Η καύση των φυσικών καυσίμων μολύνει την ατμόσφαιρα με σύμπλοκα μετάλλων που στη συνέχεια εναποτίθενται στην επιφάνεια του εδάφους. Οι απορροές με τα νερά των βροχών σε

αστικές περιοχές περιέχουν συχνά μέταλλα από τους δρόμους και την ατμοσφαιρική σκόνη (ecodonet.gr). Οι γεωργικές δραστηριότητες με τη χρήση λιπασμάτων υψηλών συγκεντρώσεων σε μέταλλα, φυτοφάρμακα, ξηρές ουσίες και σε συντηρητικά μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση των συγκεντρώσεων σε υδάτινα οικοσυστήματα μέσω της απορροής (Carson et al, 1986).

▪ ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

Ανθρωπογενείς

Στα απόβλητα των αποχετεύσεων περιέχονται μέταλλα από μεταβολικά απόβλητα, διαβρώσεις των υδροσωλήνων και καταναλωτικά προϊόντα. Βιομηχανικά απόβλητα και λάσπη αποβλήτων από πολλούς τομείς της βιομηχανικής δραστηριότητας που σχετίζονται με τη χρήση μετάλλων (μεταλλουργίας και κατασκευής μεταλλικών αντικειμένων, ηλεκτρονικών, χρωμάτων και χρωστικών, υφασμάτων, χάρτου κλπ.) αυξάνουν το φορτίο των μετάλλων σε υδάτινα οικοσυστήματα. Αγροτικά απόβλητα όπως τα απορρίμματα χοίρων και πουλερικών, οι κοπριές και τα λύματα αλλά και η αποτέφρωση αστικών και μη αποβλήτων (διαρροές, ατμοσφαιρική καθίζηση, διάβρωση των αποβλήτων) οδηγούν στην ρύπανση των επιφανειακών υδάτων με τοξικά μέταλλα.

Τα τοξικά μέταλλα στα επιφανειακά νερά μπορούν να βρεθούν είτε ως διαλυμένα είτε ως δεσμευμένα σε μικροσωματίδια υδροξειδίων, οξειδίων κλπ. Στη διαλυτή φάση απαντώνται συνήθως ως ιόντα και οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Η δυναμική τους συμπεριφορά στα επιφανειακά νερά εξαρτάται από τη σύνθεση των ιζημάτων και της χημείας του νερού. Ίζημα αποτελούμενο από λεπτή άμμο και λάσπη, γενικά περιέχει υψηλά επίπεδα προσροφημένων μετάλλων ενώ η παρουσία χουμικών οξέων, οργανο-αργίλων και οργανο-οξειδίων είναι περιοριστική ως προς την διαλυτή διαθεσιμότητά τους. Η χημεία του νερού καθορίζει το ποσοστό απορρόφησης και προσρόφησης των μετάλλων από και προς το ίζημα. Τα μέταλλα μπορούν να εκροφηθούν από το ίζημα εάν το νερό εμφανίσει συνθήκες αύξησης της αλατότητας, μείωσης της οξειδοαναγωγικής ικανότητας, ή μείωσης του pH (ecodonet.gr).

2.1.2 Τοξικότητα των Τοξικών Μετάλλων

Για τη διαβίωσή τους, η πλειοψηφία των οργανισμών χρειάζεται ίχνη τοξικών μετάλλων όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος, το χρώμιο, το σελήνιο και το μολυβδαίνιο. Τα περισσότερα από τα ιχνοστοιχεία είναι συστατικά των ενζύμων και άλλων πρωτεϊνών που είναι σημαντικά για τις μεταβολικές διαδικασίες. Οι συγκεντρώσεις των απαραίτητων ιχνομετάλλων στους οργανισμούς είναι συνήθως ομοιοστατικά ελεγχόμενες και έτσι ώστε η λήψη από το περιβάλλον να ρυθμίζεται ανάλογα με τη θρεπτική απαίτηση. Τα αποτελέσματα στους οργανισμούς είναι προφανή όταν ο μηχανισμός πρόσληψης παραβιάζεται είτε ως αποτέλεσμα της ανεπάρκειας πηγών ή λόγω υπερβολικού φορτίου του μετάλλου (τοξικότητα). Οι οργανισμοί είναι σε θέση να ανεχτούν τις μικρές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση των πιο πολλών ιχνομετάλλων ενώ επίσης πολλοί οργανισμοί είναι σε θέση να ρυθμίσουν τις συγκεντρώσεις μετάλλων στους ιστούς τους. Τα ψάρια και τα αρθρόποδα οστρακόδερμα, μπορούν να εκκρίνουν ουσιώδη μέταλλα, όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος, τα οποία βρίσκονται σε περίσσεια. Μερικά, μπορούν επίσης να εκκρίνουν μη ουσιώδη, δευτερεύοντα μέταλλα, όπως ο υδράργυρος και το κάδμιο, αν και αυτό δεν επιφέρει μεγάλα αποτελέσματα. Η έκταση της προσρόφησης εξαρτάται από το μέταλλο, το προσροφητικό μέσο, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος (π.χ. pH, σκληρότητα ύδατος και οξειδοαναγωγική ικανότητα) και τις συγκεντρώσεις άλλων μετάλλων και σύνθετων χημικών ουσιών παρόντων στα επιφανειακά νερά. Η συγκέντρωση του μετάλλου σε βιοδιαθέσιμη μορφή δεν είναι απαραίτητως ανάλογη προς τη συνολική συγκέντρωση του

μετάλλου. Η τοξικότητα για τα τοξικά μέταλλα εξαρτάται ισχυρά από τη χημική μορφή του στοιχείου (speciation). Για παράδειγμα οι τοξικότητες του μεταλλικού Pb^{2+} και του Pb στη μορφή ομοιοπολικών μορίων διαφέρουν σημαντικά. Οι ενώσεις των τοξικών μετάλλων που είναι σχεδόν πλήρως αδιάλυτες περνούν μέσα από το οργανισμό χωρίς να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα (ecodonet.gr).

Τοξικά μέταλλα όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το αρσενικό είναι επικίνδυνα στη μορφή των ιόντων τους και όταν είναι συνδεδεμένα με μικρές αλυσίδες ατόμων άνθρακα. Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων τους με το θείο. Έτσι οι σουλφυδρυλικές ομάδες, -SH, οι οποίες συχνά εμφανίζονται στα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ζωντανό οργανισμό, ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των τοξικών μετάλλων που προσλήφθηκαν με την τροφή, ή με μόρια που περιέχουν μέταλλα. Αυξημένες συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων μπορούν να προκαλέσουν ιστολογικές και μορφολογικές αλλαγές στους ιστούς και αλλαγές στη φυσιολογία, βιοχημεία, συμπεριφορά και αναπαραγωγή των υδρόβιων οργανισμών (Schnoor, 2003).

Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί άνω των 40 στοιχείων που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Επικίνδυνα είναι τα αποκαλούμενα τοξικά μέταλλα όπως βηρύλλιο, κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος, νικέλιο, άργυρος, χρυσός, χρώμιο, ψευδάργυρος και χαλκός. Τα πολύτιμα μέταλλα (άργυρος, χρυσός) ανακτώνται από τα υγρά απόβλητα λόγω της τιμής τους και έτσι δεν είναι πρακτικά ρύποι. Θεωρούνται τοξικά όσα μέταλλα έχουν δυσμενή επίδραση στους οργανισμούς ακόμη και όταν βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. 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 αποτελεί σημαντικό παράγοντα ρύπανσης από μέταλλα, από την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ. Η καύση στερεών καυσίμων είναι μία άλλη πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα που τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά. Τα 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) εμφανίζοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις. Οι κυριότερες δράσεις τους είναι και καρκινογόνες. Η καρκινογόνος δράση των μετάλλων έχει μελετηθεί με μεγάλο αριθμό τοξικολογικών ερευνών και έχει βρεθεί ότι ο μηχανισμός της άμεσης προσθήκης σε κυτταρικό DNA (που προκαλεί μεταλλάξεις) είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σχέση με τη δράση μέσω οξειδωτικών βλαβών στο DNA που προκαλούνται από την παραγωγή ελευθέρων ριζών. Στον **Πίνακα 1** δίνονται τα όρια τοξικότητας των μετάλλων στο θαλάσσιο οικοσύστημα ενώ στον **Πίνακα 2** οι βιομηχανικές πηγές απόθεσης των μετάλλων στο περιβάλλον (Βαλαβανίδης, 2007), (Γρηγοροπούλου, 2005)

Πίνακας 1: Όρια τοξικότητας των μετάλλων στη θάλασσα (Βαλαβανίδης, 2007), (Γρηγοροπούλου, 2005)

Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα
Mg	1.35×10^3
Ca	400
K	380
Sr	8.10
Li	0.18
Al	0.01
Fe	0.01
Zn	0.01
Ni	0.0054
Cu	0.003
U	0.003
Mn	0.002
Co	2.7×10^{-4}
Cd	1.1×10^{-4}
Cr	5×10^{-5}
Hg	3×10^{-5}
Pb	3×10^{-5}

Πίνακας 2: Βιομηχανικές πηγές απόθεσης των μετάλλων στο περιβάλλον (Βαλαβανίδης, 2007), (Γρηγοροπούλου, 2005)

Μέταλλο ενδιαφέροντος	Βιομηχανική δραστηριότητα
Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικά, βυρσοδεψία
Χρώμιο και ενώσεις του	Ανοδίωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία
Κοβάλτιο και ενώσεις του	Καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί και χαρτοπολτός
Χαλκός και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξείδωση κυανιούχων, πλαστικά
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνιο, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διοξείδιο του τιτανίου
Μόλυβδος και ενώσεις του	Μπαταρίες, τυπογραφία, εξάτμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια, πετροχημικά
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα
Υδράργυρος: οργανικός	Βακτηριακή δραστηριότητα από ανόργανο, εντομοκτόνα
Υδράργυρος: ανόργανος	Ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, εντομοκτόνα, μπαταρίες, φωτογραφικά, επιστημονικά όργανα, χλωράλκαλι, χρώματα, φαρμακευτικά, χαρτί /χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση άνθρακα/πετρελαίου
Κασσίτερος και ενώσεις	Επιμεταλλώσεις
Ψευδάργυρος και ενώσεις	Συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί/χαρτοπολτός, επεξεργασία ελαστικού
Βηρύλλιο και ενώσεις του	Πυρηνική βιομηχανία, σιδηρούχα και μη κράματα αεροναυπηγικής
Νικέλιο και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες
Κάδμιο και ενώσεις του	Χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων σε νερά της Ευρώπης καθώς οι ελάχιστες και διάμεσες τιμές καταγράφονται στον πιο κάτω πίνακα (<http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>)

Πίνακας 3: Συγκέντρωση τοξικών μετάλλων σε νερά της Ευρώπης.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΜΟΝΑΔΑ	ΕΛΑΧΙΣΤΟ	ΔΙΑΜΕΣΟΣ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΜΕΓΙΣΤΟ
Cr - Χρώμιο	μg/l	<0.01	0.38	0.792	2.47	43.0
Cu - Χαλκός	μg/l	0.08	0.88	1.23	1.31	14.6
Fe - Σίδηρος	μg/l	<1.0	67.0	268	531	4820
Mn - Μαγγάνιο	μg/l	<0.05	15.9	56.7	155	3010
Mo - Μολυβδαίνιο	μg/l	<0.002	0.22	0.495	1.02	16.0
Ni - Νικέλιο	μg/l	0.03	1.91	2.43	2.49	24.6
Pb - Μόλυβδος	μg/l	<0.005	0.093	0.224	0.588	10.6
V - Βανάδιο	μg/l	<0.05	0.46	0.829	1.46	19.5
Zn - Ψευδάργυρος	μg/l	<0.09	2.68	6.01	16.7	310

2.2 ΜΑΓΓΑΝΙΟ (Mn)

2.2.1 Περιγραφή

Το χημικό στοιχείο Μαγγάνιο (Manganese) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 25 και ατομικό βάρος 54,9380. Έχει θερμοκρασία τήξης 1245 C° και θερμοκρασία βρασμού 1962 C°. Το σύμβολό του είναι Mn. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Μπορεί να βρεθεί σε ελεύθερη μορφή στη φύση (συνήθως σε συνδυασμό με το σίδηρο) και σε πολλά μεταλλεύματα. Ως ελεύθερο στοιχείο, το μαγγάνιο είναι μέταλλο και έχει σημαντική βιομηχανική χρήση, όταν είναι σε κράματα, ειδικά στο ανοξείδωτο ατσάλι. Το μαγγάνιο αποτελεί περίπου 1000 ppm (0,1%) της επιφάνειας της Γης, άρα είναι το 12ο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνειά της. Το χώμα περιέχει 7-9000ppm μαγγανίου με μέσο όρο 440ppm. Το θαλασσινό νερό περιέχει μόνο 10ppm μαγγανίου και η ατμόσφαιρα περιέχει 0,01 μg/m³. Κυριότερα ορυκτά του μαγγανίου είναι ο μαγγανίτης, ο ροδοχρωσίτης, ο πυρολουσίτης και ο κρυπτομέλας (Wikipedia.gr).

Το μαγγάνιο είναι ένα γκριζόλευκο μέταλλο, το οποίο μοιάζει με το σίδηρο. Είναι ένα σκληρό και πολύ εύθραυστο μέταλλο, τήκεται με τη δυσκολία, αλλά εύκολα οξειδώνεται. Το μέταλλο μαγγανίου είναι σιδηρομαγνητικό μόνο μετά από την ειδική επεξεργασία. Ο πιο κοινός αριθμός οξείδωσης για το μαγγάνιο είναι + 2, + 3, + 4, + 6 και + 7 (qwikia.com).



Εικόνα 2: Μαγγάνιο σε μεταλλική μορφή (Δημιουργός Alchemist-hp,2010).

Πίνακας 4: Ιδιότητες Μαγγανίου (qwika.com).

Όνομα, Σύμβολο, Αριθμός	Μαγγάνιο, Mn, 25
Εμφάνιση	Αργυροειδής μεταλλικός
Ατομική μάζα	54.938045 γ/μορ.
Φάση	Στερεό
Πυκνότητα	7,21 g/cm ³
Σημείο τήξης	1519 K
Σημείο βρασμού	2334 K

2.2.2 Εφαρμογές

Το μαγγάνιο είναι σημαντικό συστατικό στην παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, έτσι η σιδηρουργία έχει αποτελέσει την περισσότερη απαίτηση μαγγανίου, προς το παρόν στη σειρά 85 ως 90% της συνολικής απαίτησης. Μεταξύ ποικίλων άλλων χρήσεων, το μαγγάνιο είναι ένα βασικό συστατικό χαμηλού κόστους το οποίο χρησιμοποιείται συχνά και ως προσθετικό στη βενζίνη. Επίσης, το διοξείδιο του μαγγανίου χρησιμοποιείται ως καταλύτης καθώς και για τον αποχρωματισμό του γυαλιού.

Η χρήση μαγγανίου στις Ηνωμένες Πολιτείες αναμένεται στο εγγύς μέλλον να παραμείνει σχεδόν ίδια καθώς καμία πρακτική τεχνολογία δεν υπάρχει για την αντικατάσταση του μαγγανίου με άλλα υλικά. Τέλος, το μαγγάνιο δεν έχει κανένα ικανοποιητικό υποκατάστατο στις σημαντικές χρήσεις του.

2.2.3 Τοξικότητα

Γενικά το μαγγάνιο είναι σημαντικό στοιχείο για την υγεία του ανθρώπου σε μικρές ποσότητες. Ο άνθρωπος μπορεί να έρθει σε επαφή με το μαγγάνιο μέσω της αναπνοής της βρώσης και της επαφής. Όμως, το μαγγάνιο κρίνεται υπερβολικά τοξικό. Η έκθεση στις σκόνες και τους καπνούς μαγγανίου δεν πρέπει να υπερβεί την ανώτατη τιμή των 5 mg/m³ ακόμη και για σύντομες χρονικές περιόδους.

Σύμφωνα με τον οργανισμό ATSDR για τοξικές ουσίες τα συνηθέστερα προβλήματα για εργαζόμενους που έρχονται σε επαφή μαζί του είναι προβλήματα στο νευρικό τους σύστημα επηρεάζοντας τις κινητικές τους ικανότητες, σημαντικά προβλήματα συμπεριφοράς καθώς και εξίσου σημαντικά προβλήματα στους πνεύμονες. Όσον αφορά τα παιδιά μέχρι την ηλικία των 18 ετών μια εκτεθειμένη έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε δυσάρεστα αποτελέσματα στην ανάπτυξη του εγκεφάλου, σε μαθησιακές δυσκολίες καθώς και σε νευρολογικά προβλήματα. Τέλος, σύμφωνα με την EPA η υπάρχουσα έρευνα δεν είναι ικανή να συσχετίσει το μαγγάνιο με την ανάπτυξη καρκίνου (ATSDR, 2012).

Το 2005, ανάλογη μελέτη (Elsner and Spangler, 2005) πρότεινε μία πιθανή σύνδεση μεταξύ της εισπνοής μαγγανίου και της τοξικότητας κεντρικών νευρικών συστημάτων στους αρουραίους. Ακόμα, υποτίθεται ότι η μακροπρόθεσμη έκθεση στο μαγγάνιο μέσω του νερού των ντουζ επιφέρει ετησίως 8,7 εκατομμύρια Αμερικανούς σε κίνδυνο.

Τέλος, μια μορφή της ασθένειας Parkinson η αποκαλούμενη "neurodegeneration manganism" έχει συνδεθεί με την έκθεση μαγγανίου από τον 19^ο αιώνα. Κύρια αιτία θεωρείται η εισπνοή μαγγανίου των εργαζομένων σε βιομηχανία συγκόλλησης (qwik.com).

2.3 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)

2.3.1 Περιγραφή

Το χημικό στοιχείο Ψευδάργυρος (Zinc) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Έχει θερμοκρασία τήξης 419,58 °C και θερμοκρασία βρασμού 907 °C. Το σύμβολό του είναι Zn. Είναι γνωστό επίσης και ως τσίγκος. Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου.

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150 °C. Άνω των 210 °C, το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Ο ψευδάργυρος είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Σε σχέση με άλλα μέταλλα, ο ψευδάργυρος έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420 °C) και βρασμού (~900 °C). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο όλων των στοιχείων μετάπτωσης εκτός από τον υδράργυρο και το κάδμιο. Πολλά κράματα περιέχουν ψευδάργυρο, συμπεριλαμβανομένου του ορείχαλκου, ένα κράμα ψευδάργυρου και χαλκού. Άλλα μέταλλα που είναι γνωστό ότι σχηματίζουν κράματα με τον ψευδάργυρο είναι το αργίλιο, το αντιμόνιο, το βισμούθιο, ο χρυσός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο άργυρος, ο κασσίτερος, το μαγνήσιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το τελλούριο και το νάτριο. Ενώ ούτε ο ψευδάργυρος ούτε το ζirkόνιο δεν είναι σιδηρομαγνητικά μέταλλα, το κράμα τους ZrZn₂ παρουσιάζει σιδηρομαγνητισμό κάτω από 35 Κέλβιν (K).

Ο ψευδάργυρος αποτελεί περίπου 75 ppm της επιφάνειας της γης, κάνοντάς τον το 24ο αφθονότερο στοιχείο σε αυτή. Το χώμα περιέχει 5-770 ppm ψευδαργύρου με μέσο όρο 64 ppm. Το νερό της θάλασσας έχει 30 ppb ψευδαργύρου και η ατμόσφαιρα περιέχει 0.1-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Στα μεταλλεύματα το στοιχείο βρίσκεται σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος. Ο ψευδάργυρος έχει χαμηλή έλξη με το οξυγόνο, ενώ αντιδρά με το θείο σχηματίζοντας εξαιρετικά αδιάλυτα σουλφίδια. Ο σφαλερίτης, που είναι μια μορφή σουλφιδίων του ψευδαργύρου, είναι το ορυκτό του μετάλλου αυτού στο οποίο υπάρχει ο ψευδάργυρος σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, καθώς περιέχει ψευδάργυρο σε ποσοστό 60-62%.

Άλλα μεταλλεύματα, από τα οποία εξάγεται ο ψευδάργυρος περιλαμβάνουν το σμιθσονίτη (ανθρακικός ψευδάργυρος ZnCO_3) και τον ημιμορφίτη (πυριτικό άλας ψευδαργύρου). Αυτά τα δύο μεταλλεύματα διαμορφώθηκαν ως αποτέλεσμα διαδικασιών διάβρωσης σε σουλφίδια ψευδαργύρου στα αρχέγονα χρόνια.

Όσον αφορά τη βιολογία, ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. Έχει εκτιμηθεί ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος, περιέχουν ψευδάργυρο. Επιπρόσθετα, υπάρχουν πάνω από 12 τύποι κυττάρων στο ανθρώπινο σώμα που περιέχουν ιόντα ψευδαργύρου, ο ρόλος των οποίων, στη φαρμακευτική και την υγεία, μελετάται συστηματικά τα τελευταία χρόνια. Τα εγκεφαλικά κύτταρα των θηλαστικών περιέχουν ψευδάργυρο, καθώς επίσης οι σιελογόνοι αδένες, ο προστάτης, το ανοσοποιητικό σύστημα και το έντερο.

Ο ψευδάργυρος απαντάται στα οστρακοειδή και σε πολύ μικρότερο βαθμό στις ζωικές πρωτεΐνες, στα φασόλια, στα καρύδια, στα δημητριακά ολικής αλέσεως, στον πασατέμπο και στους ηλιόσπορους. Φυτικές ίνες, που βρίσκονται στο ψωμί ολικής αλέσεως, στα δημητριακά, στα λαχανικά και σε άλλα προϊόντα, βοηθούν στην καλύτερη απορρόφηση του ψευδαργύρου. Η συντήρηση εδάφους αναλύει την βλαστική αναρρόφηση του φυσικού ψευδαργύρου σε πολλούς τύπους εδαφών. Αυτό το θρεπτικό στοιχείο γονιμότητας αυξάνει τον αριθμό των σπερματοζωαρίων, την κινητικότητά τους (την ικανότητα δηλαδή να κολυμπούν καλύτερα προς το στόχο, που δεν είναι άλλος από το ωάριο), τον όγκο του σπέρματος, τα επίπεδα ορμονών, το γενετικό υλικό, την κυτταρική διαίρεση, τη σεξουαλική επιθυμία, καθώς και την ικανότητα σχηματισμού του εξωτερικού περιβλήματος και της ουράς των σπερματοζωαρίων.

Όσον αφορά την επάρκεια ψευδαργύρου, προκύπτει από την ανεπαρκή πρόσληψη ψευδαργύρου ή την ανεπαρκή απορρόφηση από το σώμα. Ενδείξεις ανεπάρκειας ψευδαργύρου περιλαμβάνουν απώλεια μαλλιών, δερματικές κακώσεις, διάρροια, αδυνάτισμα των ιστών του σώματος, και, τελικά, θάνατο. Η όραση, η γεύση, η όσφρηση και η μνήμη συνδέονται επίσης με τον ψευδάργυρο και μια ανεπάρκεια σε ψευδάργυρο μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργίες σε αυτές τις αισθήσεις και στα σχετικά όργανα. Συγγενείς ανωμαλίες οι οποίες προκαλούν ανεπάρκεια ψευδαργύρου μπορούν να οδηγήσουν σε μια αρρώστια η οποία καλείται *Acrodermatitis enteropathica*.

Η λήψη επαρκούς ποσότητας ψευδαργύρου κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης και από μικρά παιδιά αποτελεί πραγματικό πρόβλημα, ειδικά μεταξύ αυτών που δεν έχουν τη δυνατότητα για μια σωστή ποικίλη διαίτα. Η εγκεφαλική ανάπτυξη εμποδίζεται από ανεπάρκεια ψευδαργύρου μέσα στην μήτρα και κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης (Wikipedia.org).



Εικόνα 3: Ψευδάργυρος καθαρότητας 99,995% (Δημιουργός: Alchemist-hp2010).

Πίνακας 4: Ιδιότητες Ψευδαργύρου

Όνομα, σύμβολο	Ψευδάργυρος (Zn)
Ατομικός αριθμός (Z)	30
Κατηγορία	στοιχεία μεταπτώσεως
Σημείο τήξης	692,68 K, 419,53°C
Σημείο βρασμού	1180 K, 907°C
Πυκνότητα	7.14 g·cm ⁻³

2.3.2 Εφαρμογές

Χρήσεις κατά της διάβρωσης

Ο ψευδάργυρος συνήθως χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας. Η επικάλυψη με ψευδάργυρο, που χρησιμοποιείται στο σίδερο ή το χάλυβα για να προστατεύσει τα μέταλλα από τη διάβρωση, είναι η πιο γνωστή μορφή που χρησιμοποιείται ο ψευδάργυρος κατά αυτόν τον τρόπο. Το 2006 στις Ηνωμένες Πολιτείες, το 56% του μεταλλικού ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε για αυτού του είδους την επικάλυψη, ενώ παγκοσμίως το 47% χρησιμοποιήθηκε για αυτόν το λόγο.

Μπαταρίες

Ο ψευδάργυρος, έχοντας σταθερό ηλεκτροδιακό δυναμικό (−0.76 Volt), χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδων για τις μπαταρίες. Ο κονιοποιημένος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται κατά αυτόν τον τρόπο στις αλκαλικές μπαταρίες και τα φύλλα του μεταλλικού ψευδαργύρου διαμορφώνουν τις περιπτώσεις για την άνοδο και λειτουργούν ως άνοδοι στις μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα.

Κράματα

Ένα κράμα που χρησιμοποιείται ευρέως και περιέχει ψευδάργυρο είναι ο ορείχαλκος, στον οποίο ο χαλκός αναμιγνύεται με ένα ποσοστό μεταξύ 3 και 45% ψευδαργύρου, ανάλογα με τον τύπο του ορείχαλκου. Ο ορείχαλκος είναι γενικά πιο όλκιμος και

ισχυρότερος από το χαλκό και έχει ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση. Αυτές οι ιδιότητες τον καθιστούν χρήσιμο στον εξοπλισμό επικοινωνίας, το υλικό μέρος του υπολογιστή (hardware), τα μουσικά όργανα, και τις βαλβίδες νερού (Wikipedia).

2.3.3 Τοξικότητα

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για έναν υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς. Ένα πρόσφατο παράδειγμα 6 μικρομορίων τα οποία σκοτώνουν 93% όλων των daphnia στο νερό βρίσκεται στην ερευνητική εργασία του 2006 (Muyssen et al., 2006). Σύμφωνα με τον οργανισμό για τοξικές ουσίες ATSDR λίγες ενδείξεις έχουμε προς το παρόν για τη μακροχρόνια εισπνοή ψευδαργύρου κυρίως μέσω της σκόνης. Γενικά, τα επιτρεπτά όρια για τους άνδρες είναι 11mg/day ενώ για τις γυναίκες 8 mg/day. Κάθε υπέρβαση των παραπάνω δόσεων μπορεί να επιφέρει σημαντικές στομαχικές διαταραχές. Τέλος, η EPA λόγω έλλειψης πληροφοριών και έρευνας δεν κατατάσσει τον ψευδάργυρο ως υπαίτιο στοιχείο για εμφάνιση καρκίνου (ATSDR, 2005).

2.4 ΧΑΛΚΟΣ (Cu)

2.4.1 Περιγραφή

Το χημικό στοιχείο Χαλκός (Copper) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084,6 °C και θερμοκρασία βρασμού 2567 °C. Το σύμβολό του είναι Cu. Έχει κοκκινωπό χρώμα και είναι όλκιμο και ελατό. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης (webelements).

Ιστορία

Σύμφωνα με τους αρχαιολόγους ο χαλκός είναι το πρώτο από τα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την κατασκευή σκευών, εργαλείων και όπλων. Εκτιμάται ότι ο χαλκός έγινε γνωστός περίπου το 9.000 π.Χ., πιθανόν επειδή απαντά ως αυτοφυής και δεν απαιτεί μεταλλουργική διαδικασία για την παρασκευή του σε καθαρή μορφή.

Η χρήση καθαρού χαλκού ήταν γνωστή στη Μικρά Ασία από το 6.500 π.Χ. ενώ από τα μέσα της 4ης χιλιετίας άρχισε να αναπτύσσεται η μεταλλουργία που προκάλεσε και την αστικοποίηση της Μεσοποταμίας. Περί το 3.000 π.Χ. η χρήση χαλκού ήταν πλήρως διαδεδομένη στην Εγγύς Ανατολή. Η χρήση του ορείχαλκου ήταν ευρύτερα διαδεδομένη στη 2η χιλιετία μέχρι την 1η όπου ακολούθησε η ευρύτερη χρήση του σιδήρου.

Το αγγλικό του όνομα copper προκύπτει από το λατινικό Cuprum, λέξη η οποία με τη σειρά της προέρχεται από το νησί της Κύπρου, όπου και εξορυσσόταν κατά την ρωμαϊκή εποχή.

Προέλευση

Ανευρίσκεται αυτοφυής στην Φύση, ωστόσο σήμερα τα κοιτάσματα αυτοφυούς χαλκού είναι είτε περιορισμένα είτε μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, όπως το αποκαλούμενο "Desseminated Copper Ore" στην Μοντάνα και άλλες Πολιτείες των ΗΠΑ. Κυριότερα

ορυκτά του χαλκού είναι ο Χαλκοπυρίτης (Cu_2S), ο χαλκοσίνης, ο βορνίτης, ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης.

Φυσικές ιδιότητες

Είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι επίσης μαλακό (σκληρότητα 2.5-3 στην Κλίμακα Mohs δύστηκτος (σημείο τήξεως $1084,6^\circ \text{C}$, σημείο βρασμού 2562°C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος, πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Δεν εμφανίζει σχιστότητα, ενώ έχει ανώμαλη θραύση. Είναι τελείως αδιαφανής, ακόμη και σε λεπτά ελάσματα. Δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες. Σε επαφή με άλλα μέταλλα εμφανίζει διαφορά δυναμικού (webelements).

Χημικές ιδιότητες

Ο χαλκός εμφανίζει δύο αριθμούς οξειδωσης (+1 και +2). Δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Στον ατμοσφαιρικό αέρα καλύπτεται αρχικά από οξειδίο του, το οποίο, με το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ανθρακικό χαλκό, προσδίδοντάς του πρασινωπό χρώμα. Αντιδρά με οξυγόνο, θείο και αλογόνα προς τις αντίστοιχες ενώσεις. Δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα ούτε από πυκνό θειικό οξύ, προσβάλλεται από το νιτρικό οξύ (HNO_3). Έχει δύο σταθερά ισότοπα το ^{63}Cu και το ^{65}Cu .

Βιολογική σημασία

Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο, τόσο στα ζώα όσο και στα φυτά. Ανευρίσκεται σε ποικιλία ενζύμων, όπως την υπεροξειδάση του Κυτοχρώματος C και την υπεροξειδισμουτάση. Ορισμένα μαλάκια και αρθρόποδα έχουν ως μεταφορική ουσία των αναπνευστικών αερίων την αιμοκυανίνη (αντί της αιμοσφαιρίνης), η οποία περιέχει χαλκό.

Στα ανώτερα ζώα έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία χαλκού διευκολύνει την απορρόφηση σιδήρου από τον οργανισμό. Η υπερβολική απόθεση χαλκού στους ιστούς προκαλεί την Νόσο του Wilson, ενώ χρόνια έλλειψη χαλκού προκαλεί δυσλειτουργία στην σύνθεση δοπαμίνης, με συνέπεια την εμφάνιση κατάθλιψης, στην σύνθεση μελανίνης από τα δερματικά κύτταρα καθώς και δυσλειτουργίες στον μεταβολισμό των λιπών και των τριγλυκεριδίων (Wikipedia).



Εικόνα 4: Αυτοφυής χαλκός (Δημιουργός: Parent Géry, 2008).

Πίνακας 5: Ιδιότητες Χαλκού.

Όνομα, σύμβολο	Χαλκός (Cu)
Ατομικός αριθμός (Z)	29
Κατηγορία	Στοιχεία μετάπτωσης
Ομάδα, περίοδος, τομέας	11 ,4, d

2.4.2 Εφαρμογές

Ηλεκτρονική

Η βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών κάνει ευρεία χρήση χαλκού, από τον οποίο κατασκευάζει πάσης φύσεως αγωγούς (καλώδια), ηλεκτρονικά εξαρτήματα, όπως πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, πηνία, ηλεκτρομαγνήτες πάσης φύσεως για ηλεκτροκινητήρες και γεννήτριες κτλ. Χρησιμοποιείται, επίσης, στις κατασκευές κυματοαγωγών.

Χημεία

Χρησιμοποιείται για την παρασκευή φελλίγγειου υγρού για την ανίχνευση των σακχάρων και γενικότερα παρουσίας αλδεϋδικής ομάδας. Επίσης για την ανίχνευση ομάδας $-C \equiv CH$. Αν υπάρχει σχηματίζει ίζημα. Ακόμα, ο μεταλλικός χαλκός και το οξειδίό του χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, κυρίως οξείδωσης. Τέλος, ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται για τον χρωματισμό του γυαλιού

Διατροφή

Ο χαλκός είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό ιχνοστοιχείο. Ο χαλκός μεταπίπτει στον ανθρώπινο ή ζωικό οργανισμό μεταξύ των μορφών του μονοσθενούς χαλκού (Cu^{+1}) και στην πλειοψηφία του δισθενούς χαλκού (Cu^{+2}). Ο χαλκός έχει την δυνατότητα να παίρνει και να δίνει εύκολα ηλεκτρόνια και αυτό εξηγεί και το σημαντικό ρόλο του στις αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής (οξειδοαναγωγικές) και τη δέσμευση των ελεύθερων ριζών. Ανευρίσκεται στο κρέας, στα καρύδια, τα οστρακόδερμα, τα λαχανικά και στους σπόρους (άλευρα ολικής άλεσης).

Κατασκευές

Ο χαλκός είναι βιοστατικό στοιχείο, δηλαδή παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του. Λόγω αυτής της ιδιότητας του, χρησιμοποιείται για την κατασκευή βιοστατικών ινών, για πόμολα θυρών και φίλτρων σε κλιματιστικά, ιδιαίτερα σε νοσοκομειακές εγκαταστάσεις. Παλαιότερα είχε χρησιμοποιηθεί και στην ναυπηγική, επειδή δεν επέτρεπε την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών στα ύφαλα των πλοίων.

Παλαιότερα, αλλά και σήμερα κάποιες φορές για λόγους αισθητικής, κατασκευάζονταν σφυρήλατα και άλλα μαγειρικά σκεύη από χαλκό (κοινώς μπακίρια). Η χρήση τους έχει εγκαταλειφθεί λόγω του ότι προκαλούσαν δηλητηριάσεις από το οξείδιο που δημιουργείται κατά το μαγείρεμα. Τα (σχετικά σπάνια σήμερα) χάλκινα μαγειρικά σκεύη επικασσιτερώνονται (το λεγόμενο γάνωμα) ή επικαλύπτονται με ανοξείδωτο χάλυβα για να αποφεύγονται οι δηλητηριάσεις. Ο χαλκός αν έρθει σε επαφή με όξινα υλικά με pH κάτω από 6.5, που μπορεί να χρησιμοποιούνται στο μαγείρεμα, και ιδιαίτερα σε ψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να διαβρωθεί και να μολύνει τις μαγειρεμένες τροφές με τοξικά οξείδια. Αντίθετα, δεν υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης όταν ο χαλκός έρχεται σε επαφή μόνο με υγρά ουδέτερου ή βασικού pH όπως το νερό του δικτύου υδροδότησης (pH 7.2 ως 7.8). Για αυτό το λόγο η χρήση του χαλκού για μαγειρικά σκεύη είναι σπάνια, αλλά χρησιμοποιείται εκτεταμένα και άφοβα, υπό μορφή κράματος, για την κατασκευή των σωληνώσεων, στροφίγγων, βρυσών κτλ στα δίκτυα υδροδότησης πόσιμου νερού. Στην κατασκευή κτιρίων ο χαλκός χρησιμοποιείται για στέγες και σωληνώσεις. Στις εφαρμογές

του σε σωληνώσεις στα κτίρια περιλαμβάνονται εκτός από αυτές μεταφοράς θερμού ή ψυχρού νερού οικιακής χρήσης υπό πίεση, επίσης οι σωληνώσεις κεντρικής θέρμανσης με θερμαντικά σώματα με ακτινοβολία, οι σωληνώσεις θέρμανσης δαπέδων καθώς και οι σωληνώσεις φυσικού αερίου ή φωταερίου. Τέλος, ο χαλκός είναι βασικό συστατικό στην κατασκευή νομισμάτων (κερμάτων) (Wikipedia).

2.4.3 Τοξικότητα

Όλες οι ενώσεις χαλκού πρέπει να αντιμετωπίζονται σαν τοξικές. Το προτεινόμενο ασφαλές επίπεδο χαλκού στο πόσιμο νερό είναι μέχρι 2 mg/l ενώ για τους ενήλικες η γενική ημερήσια δόση δεν πρέπει να ξεπερνά τα 10 mg/ημέρα. Η ασθένεια Wilson αναγκάζει το σώμα για να μην απομακρύνει το χαλκό, μην εκκρίνοντας τον από το συκώτι και τη χολή έτσι μπορεί να επιφέρει σοβαρή βλάβη στον εγκέφαλο και το συκώτι. Επιπλέον, οι μελέτες έχουν διαπιστώσει ότι άνθρωποι με διανοητικές ασθένειες όπως σχιζοφρένεια έχουν υψημένα επίπεδα χαλκού στον οργανισμό τους. Εντούτοις είναι άγνωστο σε αυτή τη φάση εάν ο χαλκός συμβάλλει στη διανοητική ασθένεια, εάν το σώμα προσπαθεί να αποθηκεύσει περισσότερο χαλκό σε απάντηση στην ασθένεια, ή εάν τα υψηλά επίπεδα χαλκού είναι το αποτέλεσμα της διανοητικής ασθένειας (qwika). Η ΕΡΑ δεν κατατάσσει το χαλκό ως καρκινογόνο επειδή δεν έχουν γίνει ακόμα οι απαραίτητες έρευνες, αλλά έκθεση σε υψηλές δόσεις αυτού μπορεί να επιφέρουν προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, στα μάτια, ακόμα και θάνατο (ATSDR, 2004).

2.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ο Οργανισμός ΕΡΑ 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 τοξικά 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 τοξικών 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 τοξικών μετάλλων εφαρμόζεται τάση μέσω ηλεκτροδίων και τα ιόντα των μετάλλων οδεύουν και συλλέγονται στην άνοδο (Βλάχου, 2011).

2.5.1. Συμβατικές

Η διαδικασία απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών από νερό το οποίο διέρχεται μέσω διαπερατού υλικού ή πορώδους κλίνης υλικών ονομάζεται Διήθηση. Μία κατηγορία των τεχνικών διήθησης είναι ο διαχωρισμός με μεμβράνες. Η χρήση των ημιπερατών μεμβρανών στην τεχνολογία καθαρισμού του νερού καθιστά δυνατή την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, που δεν απομακρύνονται κατά την διήθηση στρώματος καθώς και την απομάκρυνση χημικών ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος και τα τοξικά μέταλλα. Οι διαχωρισμοί με μεμβράνες βασίζονται στην ιδιότητα μιας ημιπερατής μεμβράνης να επιτρέπει τη διέλευση μιας ουσίας μέσα από τους πόρους της, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει τη διέλευση άλλων ουσιών που αποτελούσαν αρχικά ένα μίγμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις η διεργασία στηρίζεται στη διαφορά μεγέθους των διάφορων σωματιδίων, ώστε άλλα να διαπερνούν τους πόρους και άλλα όχι. Οι

διαχωρισμοί αυτοί είναι φυσικοί αφού αποτελούν διεργασίες μεταφοράς μάζας (Λέκκας, 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, 2011).

Η ηλεκτροχημική κροκίδωση ή ηλεκτροκροκίδωση (electrocoagulation) είναι μια προηγμένη και αποτελεσματική ηλεκτροχημική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό ή διάφορα υγρά απόβλητα που χρησιμοποιεί ως άνοδο θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια από αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe) ή μαγνήσιο (Mg) για τη δημιουργία των κροκιδωτικών $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ και $Mg(OH)_2$ αντίστοιχα (Wikipedia, 2012).

Η ιονταλλαγή γίνεται με τη χρήση στρωμάτων συνθετικών υλικών. Στα ιονταλλακτικά στρώματα (ρητίνες) λόγω της χημικής σύνθεσής τους, ένα ιόν με το οποίο έχει προκορεστεί η ρητίνη εναλλάσσεται με το ανεπιθύμητο ιόν του νερού. Η λειτουργία των ιονταλλακτικών ρητινών είναι διακοπτόμενη και όταν η ρητίνη δεν έχει δυνατότητα περαιτέρω ιονταλλαγής, γίνεται αναγέννηση. Στην απλούστερη περίπτωση το εξαντλημένο ιονταλλακτικό στρώμα αναγεννάτε με τη χρήση περίσσειας του ιόντος προκορεσμού. Υπό ιδανικές συνθήκες δεν πρέπει να λαμβάνει χώρα μόνιμη αλλαγή στις ιονταλλακτικές ρητίνες και γενικώς άλλες αλλαγές πέρα από την αντιστρέψιμη αλλαγή του ιόντος. Βέβαια, πάντα μερικές μη αντιστρέψιμες δράσεις λαμβάνουν χώρα και το υλικό της ιονταλλακτικής ρητίνης μετά από πολλές χρήσεις πρέπει να αντικαθίστανται (Λέκκας, 1996).

2.5.2. Βιολογικές μέθοδοι

Έχει δοθεί αρκετά μεγάλη έμφαση στη χρήση βιολογικών συστημάτων για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από μολυσμένες περιοχές (Baker et al., 1994). Η φυτοαποκατάσταση (γνωστή επίσης και ως πράσινη αποκατάσταση, βοτανοαποκατάσταση, 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, τοξικά μέταλλα, μεταλλοειδή και ραδιενεργά υλικά. 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. Βιολογικά συστήματα όπως, φύκια και μύκητες, μακρόφυτα γλυκών νερών και διάφορα φυτικά υλικά έχουν μελετηθεί για τις ικανότητές τους στη δέσμευση τοξικών μετάλλων (Gardea-Torresdey et al., 2000). Γενικά, με τις μεθόδους βιολογικής απορρύπανσης γίνεται αποδόμηση των τοξικών μετάλλων με τη δράση βακτηρίων και μυκήτων. Συγκεκριμένα, οι μικροοργανισμοί είτε βιοροφούν στην κυτταρική τους μεμβράνη, είτε μεταβολίζουν τα τοξικά μέταλλα με χρήση ενζύμων (Βλάχου, 2011).

2.6. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

2.6.1 Γενικά

Στις αντιδράσεις της οξειδοαναγωγής γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα αναγωγικό σώμα σε ένα οξειδωτικό. Όταν αυτά τα δύο σώματα βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα μέσα σε ένα διάλυμα, τότε συμβαίνει μία κλασική οξειδοαναγωγική αντίδραση. Αν όμως τα δύο αυτά σώματα δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή αλλά τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το αναγωγικό σώμα στο οξειδωτικό σώμα μέσω μιας τρίτης ουσίας, όπως ένας μεταλλικός αγωγός ή ένας ηλεκτρολυτικός αγωγός, τότε συμβαίνει μια ηλεκτροχημική αντίδραση (Πουλιόπουλος και Χατζημπαλάση, 2006).

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται και μελετά αυτές τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και τις εφαρμογές τους ονομάζεται ηλεκτροχημεία. Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- α) Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική και
- β) Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Ως ηλεκτροχημικό στοιχείο ορίζεται ένα ετερογενές σύστημα αγωγίμων 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 *ηλεκτρολυτικά στοιχεία* (Καραϊσκάκης, 1998).

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 συνολική αντίδραση στο χημικό στοιχείο προκύπτει από την πρόσθεση των δύο αυτών επιμέρους αντιδράσεων (Καραντώνης, 2010).

2.6.2 Ηλεκτροχημικά Συστήματα

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
- τον ηλεκτρολύτη

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 (Καραϊσκάκης, 1998).

Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτροχημικής τεχνικής βασίζεται στην αξιοποίηση οξειδοαναγωγικών 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 (Βλάχου, 2011).

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

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

- Η ύπαρξη αγωγιμότητας
- Η ύπαρξη κατάλληλου ηλεκτρολύτη
- Η σταθερότητα των ηλεκτροδίων (Καρατησόγλου, 2009).

2.6.3 Ηλεκτρόδια

Για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων χρησιμοποιούνται ευρέως τα ηλεκτρόδια τα οποία έχουν οικονομική και αποδοτική αξιοπιστία. Λειτουργώντας πετυχαίνεται ηλεκτροχημική οξειδοαναγωγή του μετάλλου και στη συνέχεια δρουν ως κροκιδωτικά (ηλεκτροκροκίδωση). Για την απομάκρυνση τοξικών προτιμώνται συνήθως ηλεκτρόδια αργιλίου και σιδήρου.

Αργίλιο

Το αργίλιο ή αλουμίνιο (Aluminium) είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Al και ατομικό αριθμό 13. Είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο στοιχείο που ανήκει στην ομάδα IIIA (13) του περιοδικού συστήματος μαζί με το βόριο. Είναι το πιο άφθονο μέταλλο στο φλοιό της Γης και συνολικά το τρίτο (3^ο) πιο άφθονο χημικό στοιχείο συνολικά στον πλανήτη μας, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Κατά βάρος αποτελεί περίπου το 8% του στερεού φλοιού. Ωστόσο είναι πολύ δραστικό χημικά ώστε να βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο μέταλλο. Αντίθετα, βρίσκεται ενωμένο σε πάνω από 270 διαφορετικά ορυκτά. Η κύρια πηγή για τη βιομηχανική παραγωγή του μετάλλου είναι ο βωξίτης. Το μεταλλικό αλουμίνιο έχει

(φαινομενικά) μεγάλη ικανότητα στο να αντιστέκεται στη διάβρωση. Αυτό στην ουσία συμβαίνει γιατί με την έκθεση του μετάλλου στην ατμόσφαιρα σχηματίζει στιγμιαία ένα λεπτό επιφανειακό, μη ορατό, στρώμα οξειδίου του, που εμποδίζει τη βαθύτερη διάβρωσή του (φαινόμενο της παθητικοποίησης). Επίσης, εξαιτίας της σχετικά χαμηλής του πυκνότητας και της μεγάλης του ικανότητας να δημιουργεί μεγάλη ποικιλία κραμάτων, έγινε στρατηγικό μέταλλο για την αεροδιαστημική (και όχι μόνο) βιομηχανία. Είναι, επίσης, εξαιρετικά χρήσιμο στη χημική βιομηχανία, τόσο αυτούσιο ως καταλύτης, όσο και με τη μορφή διαφόρων ενώσεών του.

Οι ιδιότητες που κάνουν το αλουμίνιο τόσο σημαντικό για την βιομηχανία είναι το χαμηλό του ειδικό βάρος, η υψηλή αντοχή του σε μηχανικές καταπονήσεις και η εξαιρετική αντοχή του στη διάβρωση, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο της παθητικοποίησης. Το καθαρό αλουμίνιο είναι αρκετά μαλακό και όλκιμο. Με την προσθήκη σιδήρου, χαλκού και άλλων κραματικών στοιχείων βελτιώνονται κατά πολύ οι μηχανικές του ιδιότητες. Το αλουμίνιο υφίσταται εύκολα κατεργασία με χύτευση και με αφαίρεση υλικού. Παρουσιάζει, επίσης, πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Συνηθισμένες οξειδωτικές καταστάσεις του αργιλίου είναι οι καταστάσεις 0 και +3. Το αργίλιο οξειδώνεται πολύ γρήγορα από τον αέρα, με σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος οξειδίου το οποίο σταματά την περαιτέρω οξειδωση. Αντιδρά επίσης με τα αλογόνα προς σχηματισμό των αντίστοιχων αλάτων. Τα οξέα προσβάλλουν το αλουμίνιο, όπως και τα πυκνά διαλύματα ισχυρών βάσεων. Στην τελευταία περίπτωση δημιουργείται το ιόν $[Al(OH)_4]^-$ (Wikipedia).

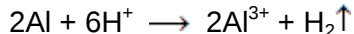
Γενικές χημικές ιδιότητες των ενώσεων του Al (chem.uoa.gr)

Οξειδωτικές καταστάσεις

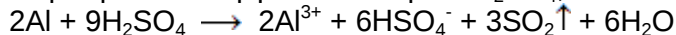
- Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Al είναι η Al(III).

Διαλυτοποίηση του μετάλλου

- Το Al διαλύεται εύκολα σε HCl, με έκλυση H_2 :

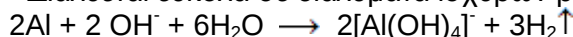


- Προσβάλλεται αργά από το αραιό H_2SO_4 , ενώ διαλύεται ταχέως σε πυκνό-θερμό H_2SO_4 :



- Δεν προσβάλλεται από το HNO_3 , διότι σχηματίζεται επιφανειακό στρώμα Al_2O_3 που το προστατεύει από περαιτέρω επίδραση του οξέος.

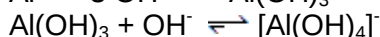
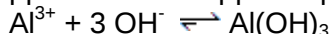
- Διαλύεται εύκολα σε διαλύματα ισχυρών βάσεων με έκλυση H_2 :



Σταθερότητα των διαλυμάτων του

- 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):



Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων

- Τα ιόντα Al^{3+} σε υδατικά διαλύματα υφίστανται ως άχρωμα εφυδατωμένα σύμπλοκα του τύπου $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

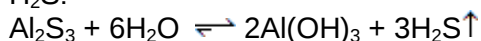
- Το Al(III) δεν σχηματίζει σύμπλοκα με την NH_3 και τα ιόντα CN^- (χαρακτηριστική διαφορά από τα ιόντα Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}).

• 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, $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

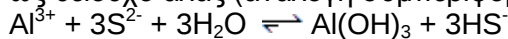
• Σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με ιόντα OH^- , με αποτέλεσμα όλες οι δυσδιάλυτες ενώσεις του να διαλύονται εύκολα σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα.

Ειδικά χαρακτηριστικά

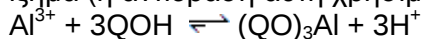
• Δεν σχηματίζει θειούχο άλας με άμεση αντίδραση ιόντων Al^{3+} και S^{2-} σε υδατικά διαλύματα. Το Al_2S_3 μπορεί να παρασκευαστεί με θέρμανση Al και S στην προβλεπόμενη στοιχειομετρική αναλογία, υδρολύεται αμέσως μόλις έρθει σε επαφή με το νερό με έκλυση H_2S :



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+}):

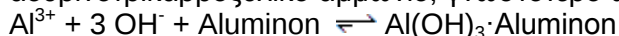


• Τα ιόντα Al^{3+} αντιδρούν με 8-υδροξυκινολίνη (QOH) παρέχοντας κίτρινο δυσδιάλυτο ίζημα (η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται και για τον σταθμικό προσδιορισμό Al):



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 σουρινοτρικαρβοξυλικό αμμώνιο, γνωστότερο ως Aluminon:



Τυπικές αντιδράσεις Al^{3+}

1. Ιόντα S^{2-}

$Al^{3+} + 3S^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HS^-$ / Με ιόντα S^{2-} δεν σχηματίζεται θειούχο άλας, το οποίο είναι ασταθές και υδρολύεται αμέσως, αλλά αδιάλυτο $Al(OH)_3$.

2. Ιόντα OH^-

$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$ / Με διάλυμα ισχυρής βάσης καθιζάνει λευκό, σχεδόν διαφανές ζελατινώδες ίζημα $Al(OH)_3$

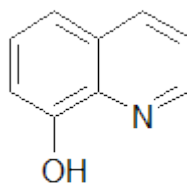
$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$ / το οποίο διαλύεται εύκολα σε περίσσεια βάσης με σχηματισμό διαλυτών υδροξυσυμπλόκων (αργιλικά ανιόντα).

3. Αμμωνία

$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3NH_4^+$ / Με αμμωνία καθιζάνει λευκό, σχεδόν διαφανές ζελατινώδες ίζημα $Al(OH)_3$, αδιάλυτο σε περίσσεια αμμωνίας (χαρακτηριστική διαφορά από τον Zn).

4. 8-υδροξυ-κινολίνη (QOH)

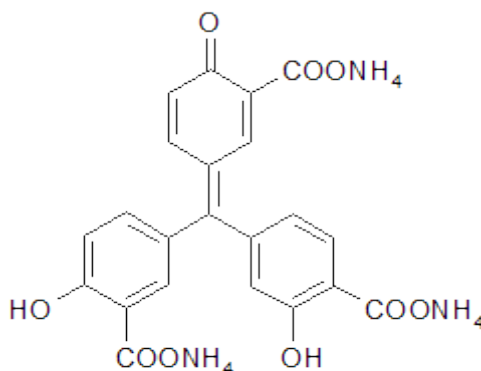
$Al^{3+} + 3QOH \rightleftharpoons (QO)_3Al + 3H^+$ / Με 8-υδροξυκινολίνη παρέχει κίτρινο ίζημα συμπλόκου 8-υδροκινολινικού αργιλίου.



8-υδροξυκινολίνη

5. Aluminon

$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- + \text{Aluminon} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Aluminon}$ / Κατά την βραδεία καθίζηση $\text{Al}(\text{OH})_3$ σε ουδέτερο διάλυμα, παρουσία του οργανικού χρώματος Aluminon, σχηματίζεται σύμπλοκο προσρόφησης (λάκκα), που χρωματίζει το ίζημα $\text{Al}(\text{OH})_3$ ερυθρό.



Aluminon

(chem.uoa.gr)



Εικόνα 5: Ράβδος αλουμινίου (Δημιουργός: Romary, 2006)

Σίδηρος

Το χημικό στοιχείο Σίδηρος (αγγλ. iron, λατ. ferrum) είναι μέταλλο της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης με ατομικό αριθμό 26 και ατομικό βάρος 55,847. Έχει θερμοκρασία τήξης 1535°C και θερμοκρασία βρασμού 2750°C . Είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο κατά μάζα του πλανήτη Γη και το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της, μετά το Οξυγόνο (O), το Πυρίτιο (Si) και το Αργίλιο (Al) (Carmichael, 1989). Ακόμη, ο σίδηρος είναι πολύ συνηθισμένος στους πετρώδεις

πλανήτες, νάνους πλανήτες, δορυφόρους και αστεροειδείς του ηλιακού συστήματος κι αυτό χάρη στην άφθονη παραγωγή τους ως τελικό προϊόν πυρηνικής σύντηξης σε άστρα υψηλής μάζας.

Όπως και τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία της ομάδας 8 (VIII σύμφωνα με την παλαιότερη ομαδοποίηση), ο σίδηρος βρίσκεται σε σχετικά μεγάλο εύρος αριθμών οξειδωσης από -2 ως και +6, αν και οι αριθμοί οξειδωσης +2 και +3 είναι οι συνηθισμένοι του. Στοιχειακός σίδηρος βρίσκεται σε μετεωρίτες και άλλα χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου και υγρασίας περιβάλλοντα. Είναι πολύ ευαίσθητο στην παρουσία οξυγόνου και νερού. Επιφάνειες νεοσχηματισμένου στοιχειακού σιδήρου φαίνονται ασημόγκριζα, αλλά οξειδώνονται στον κανονικό ατμοσφαιρικό αέρα, δίνοντας οξειδία του σιδήρου, γνωστά ως «σκουριά». Αντίθετα από πολλά άλλα μέταλλα, που σχηματίζουν μόνο ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου, το οξείδιο του σιδήρου καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο σε σύγκριση με το κομμάτι μεταλλικού (δηλαδή στοιχειακού) σιδήρου από το οποίο προήλθε. Έτσι, κατά διαστήματα «σκάει», εκθέτοντας νέες επιφάνειες μεταλλικού σιδήρου για διάβρωση.

Ο σίδηρος ήταν γνωστός από την προϊστορική εποχή, συγκεκριμένα από την Εποχή του Σιδήρου. Όμως, επειδή κάποια κράματα χαλκού τήκονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ήταν τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στην ανθρώπινη ιστορία. Ο καθαρός μεταλλικός σίδηρος είναι μαλακός, μαλακότερος και από το αλουμίνιο, αλλά είναι αδύνατο να εξαχθεί κατά τη διεργασία της ερυθροπύρωσης. Το υλικό σκληραίνει σημαντικά κατά διάρκεια της διεργασίας, απορροφώντας διάφορες προσμίξεις, όπως ο άνθρακας. Με συγκέντρωση άνθρακα μεταξύ 0,2% και 2,1% παράγεται χάλυβας (steel ή «ατσάλι» εκ του λατινικού *acciaio*), που μπορεί να είναι μέχρι και 1.000 φορές σκληρότερος από τον καθαρό μεταλλικό σίδηρο. Ο «ακατέργαστος σίδηρος» (*crude iron*) παράγεται σε υψικαμίνους, όπου σιδηρομετάλλευμα, συνήθως αιματίτης (Fe_2O_3) ανάγεται από κωκ (C και παραγόμενο CO) σε «επεξεργασμένο σίδηρο» (*pig iron*), που συμπεριέχει σχετικά μεγάλη συγκέντρωση άνθρακα. Με παραπέρα «εξευγενισμό» (*refinement*) με οξυγόνο ανάγεται το ανθρακούχο περιεχόμενο, ελαττώνοντας τη συγκέντρωση του άνθρακα στο κράμα στις προδιαγραφές του χάλυβα. Χάλυβες και διάφορα κράματα σιδήρου με σχετικά μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα που περιέχουν και κάποια άλλα μέταλλα ή και στοιχεία («κράματα χάλυβα» *alloy steels*) χρησιμοποιούνται πλέον πολύ ευρύτερα στη σύγχρονη βιομηχανική χρήση, εξαιτίας του μεγάλου εύρους επιθυμητών ιδιοτήτων, αλλά και της σχετικής αφθονίας του σιδήρου, που έχει να κάνει με το σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής.

Οι χημικές ενώσεις του σιδήρου, που περιλαμβάνουν τις «σιδηρο-» (ενώσεις του FeII) και τις «σιδηρη-» (ενώσεις του FeIII) (κυρίως) ενώσεις, έχουν επίσης πολλές εφαρμογές. Μίγμα (σκόνης) οξειδίου του σιδήρου (FeO) και σκόνης αλουμινίου μπορεί να αναφλεγεί, δημιουργώντας τη γνωστή αντίδραση θερμότη, που χρησιμοποιείται στη συγκόλληση και στον καθαρισμό μεταλλευμάτων. Δημιουργεί δυαδικές ενώσεις με τα αλογόνα και τα χαλκογόνα.

Ο σίδηρος παίζει σημαντικό ρόλο στη βιοχημεία, σχηματίζοντας σύμπλοκα με το μοριακό οξυγόνο (O_2) στην αιμογλοβίνη και στη μυογλοβίνη, δυο συνηθισμένες μεταφορικές πρωτεΐνες οξυγόνου, που το μεταφέρουν στα σπονδυλωτά. Ο σίδηρος είναι ακόμη το μέταλλο που βρίσκεται στο ενεργό κέντρο πολλών σημαντικών οξειδοαναγωγικών ενζύμων που ασχολούνται με την κυτταρική αναπνοή και την οξειδοαναγωγή πολλών βιοχημικών ενώσεων σε φυτά και ζώα.



Εικόνα 6: Κομμάτια σιδήρου (Δημιουργός: Alchemist-hp, 2010)

Γενικές χημικές ιδιότητες των ενώσεων του Fe (chem.uoa.gr)

Οξειδωτικές καταστάσεις

- 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.

Διαλυτοποίηση του μετάλλου

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

$$\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$$
- Το πυκνό H_2SO_4 προσβάλλει τον Fe μόνο σε υψηλή θερμοκρασία:

$$2\text{Fe} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{HSO}_4^- + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

Τυπικές αντιδράσεις Fe(II) και Fe(III)

1. Ιόντα S^{2-}

$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{FeS}$ / Τα ιόντα Fe^{2+} με ιόντα S^{2-} παρέχουν μαύρο ίζημα FeS
 $\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ / που διαλύεται εύκολα σε αραιά οξέα.
 $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{S}_3$ / Τα ιόντα Fe^{3+} με ιόντα S^{2-} παρέχουν μαύρο ίζημα Fe_2S_3
 $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{S}$ / το οποίο διαλύεται σε οξέα και μέρος του εκλυόμενου H_2S ανάγει τα ιόντα Fe^{3+} προς Fe^{2+} .

2. Ιόντα OH^-

$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$ / Τα ιόντα Fe^{2+} με διαλύματα ισχυρών βάσεων παρέχουν δυσδιάλυτο ελαφρώς πράσινο ίζημα από $\text{Fe}(\text{OH})_2$,

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ / το οποίο όμως απορροφά ταχύτατα ατμοσφαιρικό O_2 και μετατρέπεται σε καστανέρυθρο $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$ / Αντίστοιχα, τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν απ' ευθείας καστανέρυθρο ίζημα $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3. Αμμωνία

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ / Τα ιόντα Fe^{2+} με NH_3 παρέχουν δυσδιάλυτο ελαφρώς πράσινο ίζημα από $\text{Fe}(\text{OH})_2$, αδιάλυτο σε περίσσεια NH_3 ,

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ / το οποίο όμως απορροφά ταχύτατα ατμοσφαιρικό O_2 και μετατρέπεται σε καστανέρυθρο $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$ / Αντίστοιχα, τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν απ' ευθείας καστανέρυθρο ίζημα $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4. Σιδηροκυανιούχα ιόντα

$\text{Fe}^{2+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / Τα ιόντα Fe^{2+} με σιδηροκυανιούχα ιόντα παρέχουν χαρακτηριστικό βαθύ κυανό ίζημα, ενώ δεν παρέχουν αντίστοιχη αντίδραση τα ιόντα Fe^{3+} .

5. Σιδηροκυανιούχα ιόντα

$\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / Τα ιόντα Fe^{3+} με σιδηροκυανιούχα ιόντα παρέχουν χαρακτηριστικό βαθύ κυανό ίζημα, ενώ δεν παρέχουν αντίστοιχη αντίδραση τα ιόντα Fe^{2+} .

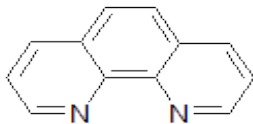
6. Ιόντα SCN^-

$\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ ($n=1-6$) / Τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν χαρακτηριστικά έγχρωμα σύμπλοκα με βαθύ ερυθρό (αιματέρυθρο) χρώμα με ιόντα SCN^- , ενώ δεν παρέχουν αντίστοιχη αντίδραση τα ιόντα Fe^{2+} .

$[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + n\text{SCN}^-$ / Προσθήκη περίσσειας ιόντων F^- καταστρέφει το έγχρωμο σύμπλοκο δεσμεύοντας τον Fe(III) προς το κατά πολύ σταθερότερο εξαφθορισύμπλοκό του.

7. 1,10-φαινανθρολίνη

$\text{Fe}^{2+} + 3\text{phen} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ / Τα ιόντα Fe^{2+} παρέχουν χαρακτηριστικά έγχρωμα σύμπλοκα με βαθύ ερυθρό (αιματέρυθρο) χρώμα με 1,10-φαινανθρολίνη, ενώ δεν παρέχουν αντίστοιχη αντίδραση τα ιόντα Fe^{3+} . Η αντίδραση είναι ειδική για τον Fe(II) και χρησιμοποιείται για τον φωτομετρικό προσδιορισμό του.



1,10-φαινανθρολίνη

2.7 ΗΛΕΚΤΡΟΚΡΟΚΙΔΩΣΗ (ELECTROCOAGULATION)

2.7.1 Περιγραφή

Η ηλεκτροχημική κροκίδωση ή ηλεκτροκροκίδωση (electrocoagulation) είναι μια προηγμένη και αποτελεσματική ηλεκτροχημική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό ή διάφορα υγρά απόβλητα που χρησιμοποιεί ως άνοδο

θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια από αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe) ή μαγνήσιο (Mg) για τη δημιουργία των κροκιδωτικών $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ και $Mg(OH)_2$ αντίστοιχα. Η ηλεκτροκροκίδωση αποτελεί νεότερη εναλλακτική μορφή κροκίδωσης και διαφέρει από την συμβατική χημική κροκίδωση (chemical coagulation) στο ότι τα προαναφερθέντα κροκιδωτικά δεν προστίθενται στο επεξεργαζόμενο διάλυμα αλλά δημιουργούνται επί τόπου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λόγω ηλεκτροδιάλυσης της θυσιαζόμενης ανόδου από Al, Fe ή Mg. Μέσω αυτής γίνεται επιτυχής απομάκρυνση ρύπων οι οποίοι δεν απομακρύνονται μέσω φιλτραρίσματος ή χημικών διεργασιών με συνηθέστερους τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες και τα τοξικά μέταλλα. Σήμερα, η ηλεκτροκροκίδωση εφαρμόζεται αποτελεσματικά στην διαχείριση υδατικών αποβλήτων βαφείων, ελαιουργείων, διυλιστηρίων, βιοκαυσίμων, βυρσοδεψείων, χαρτοποιίας, κατεργασίας μετάλλων και επιμεταλλωτηρίων, επιτυγχάνοντας μείωση των ρύπων σε επίπεδο mg/L .

Η ηλεκτροκροκίδωση είναι μια διεργασία που βασίζεται στην ηλεκτροδιάλυση της ανόδου και στην δημιουργία κατιόντων μετάλλου από αυτή, εξαιτίας της ηλεκτροχημικής οξειδωσης που υφίσταται. Παράλληλα, υπάρχει παραγωγή αερίου υδρογόνου στην κάθοδο (Arroyo et al., 2009). Περιλαμβάνει πολλά φυσικά και χημικά φαινόμενα, όπως η αποφόρτιση, η ανοδική οξειδωση, η καθοδική αναγωγή, η κροκίδωση και η προσρόφηση (Chen, 2006). Κατά την ηλεκτροκροκίδωση σχηματίζεται επί τόπου (in situ) το απαραίτητο κροκιδωτικό, μέσω ηλεκτρολυτικής οξειδωσης του υλικού της ανόδου και τα φορτισμένα σωματίδια του κολλοειδούς διαλύματος αλληλο-εξουδετερώνονται, εξαιτίας της αμοιβαίας σύγκρουσης με αντίθετα φορτισμένα ιόντα, και καθιζάνουν ως συσσωματώματα. Έτσι, τα φορτισμένα ιόντα των τοξικών μετάλλων απομακρύνονται από υγρά απόβλητα, καθώς αντιδρούν με ιόντα αντίθετου σθένους ή με τα αιωρούμενα υδροξείδια των μετάλλων που υπάρχουν στο απόβλητο (Beagles, 2004). Στη συνέχεια ενώνονται τα ιόντα του μετάλλου M των ηλεκτροδίων με τα ιόντα OH^- και σχηματίζουν το ζελατινώδες αδιάλυτο κροκιδωτικό $M(OH)_3$ στο οποίο προσροφούνται τα συσσωματωμένα κολλοειδή και διάφοροι άλλοι ρύποι που καθιζάνουν όλα μαζί ως ίζημα ή εν μέρει προσκολλούνται στις φυσαλίδες υδρογόνου και ανέρχονται στην επιφάνεια λόγω ηλεκτροεπίπλευσης (electroflotation). Έτσι το βιομηχανικό απόβλητο νερό απαλλάσσεται από τους διάφορους οργανικούς και ανόργανους ρύπους, καθαρίζεται, αποχρωματίζεται και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί (Wikipedia). Το υγρό που επεξεργάζεται δεν εμπλουτίζεται με ανιόντα, ούτε αυξάνεται η περιεκτικότητά του σε άλατα, όπως συμβαίνει με τη χημική καθίζηση μετάλλων. Και αυτό συνεισφέρει στην παραγωγή μειωμένης ποσότητας ιζήματος μεταλλικών ενώσεων (Meunier et al., 2006, Βλάχου, 2011).

Πλεονεκτήματα (Rajeshwar & Ibanez, 1994, Wikipedia.org) :

1. Απαιτεί απλό εξοπλισμό και προσφέρει εύκολη μέθοδο λειτουργίας με συνάμα εύκολη αντιμετώπιση των προβλημάτων που μπορεί να προκύψουν.
2. Το βιομηχανικό απόβλητο νερό απαλλάσσεται από τους διάφορους οργανικούς και ανόργανους ρύπους, καθαρίζεται, αποχρωματίζεται και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.
3. Τα συσσωματώματα ως αποτέλεσμα της μεθόδου είναι παρόμοια με αυτά της χημικής κροκίδωσης, αλλά είναι πολύ μεγαλύτερα, περιέχουν λιγότερο δεσμευμένο νερό, είναι πιο σταθερά και διαχωρίζονται εύκολα μέσω διήθησης.
4. Τα διαλυμένα ολικά στερεά TDS που βρίσκονται στα λύματα που παράγονται είναι λιγότερα σε σύγκριση με χημικές επεξεργασίες.
5. Με τη μη χρήση επιπρόσθετων χημικών ουσιών αποφεύγεται η επιπλέον ρύπανση και δεν απαιτείται κόστος και προσπάθεια για την εξουδετέρωσή τους.
6. Μέσω των φυσαλίδων του αερίου που παράγεται τα συσσωματώματα μεταφέρονται εύκολα στην κορυφή του διαλύματος όπου συγκεντρώνονται και απομακρύνονται.

7. Η ηλεκτροκροκίδωση μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας από τις οποίες θα γίνεται η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος (en.wikipedia.org).

Μειονεκτήματα:

1. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται φθείρονται σχετικά εύκολα με αποτέλεσμα την αναγκαία αλλαγή τους η οποία συνεπάγεται κάποιο κόστος.
2. Η υψηλή αγωγιμότητα του επεξεργαζόμενου διαλύματος είναι απαραίτητη, διαφορετικά κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη ηλεκτρολύτη.
3. Η χρήση ηλεκτρικού ρεύματος μπορεί να θεωρηθεί ως ακριβή κυρίως σε χώρες υπό ανάπτυξη.

2.7.2 Αντιδράσεις

Η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης εμπεριέχει πολλούς φυσικούς και χημικούς μηχανισμούς (Mollah et al., 2004). Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης το εκάστοτε υλικό των ηλεκτροδίων (Αλουμίνιο ή Σίδηρος) διαλύεται σχηματίζοντας κροκιδωτικά καθώς και υδροξείδια του μετάλλου με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση, κροκίδωση και ιζηματοποίηση αιωρούμενων ουσιών και ρύπων (Jiang et al., 2002).

Οι κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν στην άνοδο είναι η οξειδωση- διάλυση του μετάλλου με ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση του νερού:



ενώ στην κάθοδο, ταυτόχρονα με την ηλεκτρόλυση του νερού, λαβαίνει χώρα ηλεκτροχημική αναγωγή του μετάλλου:



Αργίλιο

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



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



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:



Τα προϊόντα της κατιονικής υδρόλυσης του αργιλίου μπορεί να αντιδράσουν με τα υδροξυλιόντα προς σχηματισμό άμορφου στερεού $\text{Al}(\text{OH})_3$ ακολουθώντας σύνθετη κινητική κατακρήμνιση. 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).



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



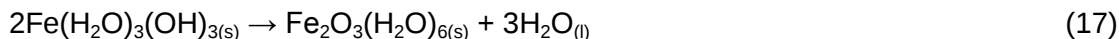
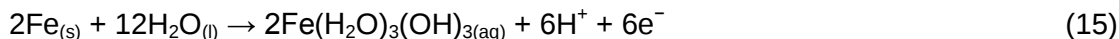
Τα συσσωματώματα υδροξειδίου του αργιλίου συμπεριφέρονται ως προσροφητικά και/ή παγιδεύουν μεταλλικά ιόντα (τοξικών μετάλλων) και άρα τα απομακρύνουν από το διάλυμα. Ταυτόχρονα παράγονται υδροξυλιόντα στην κάθοδο αυξάνοντας το pH του διαλύματος, παρακινώντας έτσι την συγκατακρήμνιση των μετάλλων με τη 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).

Σίδηρος

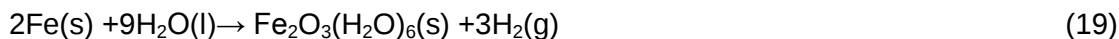
Στην περίπτωση που ως άνοδος χρησιμοποιείται ο σίδηρος είναι (Heidmann και Calmano, 2008, Βλάχου, 2011):



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 $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ($n = 2$ ή 3), με βάση τον ακόλουθο μηχανισμό (Moreno-Casillas et al., 2007).



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:



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 ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Rebhun et al., 1993, Johnson & Amirtharajah, 1983). Ανάλογα με την τιμή του pH του διαλύματος, σχηματίζονται διαφορετικά ιόντα, όπως $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{4-}$ και υδατικά σύμπλοκα. Τα αιωρούμενα στερεά υδροξείδια του αργιλίου και του σιδήρου απομακρύνουν τα τοξικά μέταλλα από το διάλυμα με μηχανισμούς ρόφησης, κατακρήμνισης, προσρόφησης, συμπαρασυρμού ή ηλεκτροστατικής έλξης, εξαιτίας της προκαλούμενης κροκίδωσης (Heidmann και Calmano, 2010). Έχει αναφερθεί σε μελέτες ότι το αρχικό pH εμφανίζει σημαντική επιρροή στην απόδοση της διεργασίας της ηλεκτροκροκίδωσης (Heidmann και Calmano, 2008, Adhoum et al., 2004).

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, αυξάνοντας 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 καταγραφή της μεθόδου ηλεκτροκροκίδωσης για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων

Η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης έχει μελετηθεί και εφαρμοστεί επιτυχώς τα τελευταία χρόνια για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων. Ενδεικτικά παρουσιάζονται έρευνες με τα αποτελέσματα τους σε αυτή τη περιοχή μελέτης:

Το 2008 μελετήθηκε από τους Heidmann και Calmano η απομάκρυνση χρωμίου από μη φυσικά-συνθετικά απόβλητα (model wastewater) με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης, εξετάζοντας παράλληλα πολλούς παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη διαδικασία όπως την επίδραση του ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου κατά την ηλεκτροκροκίδωση. Τα πειράματα έδειξαν ότι η συγκέντρωση του χρωμίου μειώθηκε ελαφρώς εφαρμόζοντας υψηλές τιμές ρεύματος (1.0–3.0A), ενώ η εφαρμογή μικρότερων τιμών (0.05–0.1 A), απομάκρυνε το χρώμιο αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/l Cr σε χρόνο 45 λεπτών. Ακόμα, αρχικές συγκεντρώσεις της τάξεως των 10-50 mg/l χρωμίου δεν επηρέασαν τους ρυθμούς απομάκρυνσης για χαμηλά ρεύματα, ενώ μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις επέφεραν μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης για υψηλότερες τιμές ρεύματος. Τελικά, η απομάκρυνση του χρωμίου ήταν μεγαλύτερη στις χαμηλότερες τιμές ρεύματος που εξετάστηκαν και η μέθοδος ηλεκτροκροκίδωσης ενδείκνυται για την απομάκρυνση χρωμίου από βιομηχανικά απόβλητα.

Το 2010 συνεχίστηκε από τους Heidmann και Calmano η έρευνα, με τη μελέτη γαλβανικού αποβλήτου από βιομηχανία στο οποίο εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως το υλικό των ηλεκτροδίων, το pH καθώς και διάφορες τιμές του ρεύματος που εφαρμόστηκαν. Τα αποτελέσματα για το γαλβανικό απόβλητο (2 g/l Ni, 2.5 g/l Cu και 0.7 g/l Cr σε pH1.5) έδειξαν ότι τα επιθυμητά επίπεδα καθαρισμού του επετεύχθησαν με συνδυασμό ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου σε ένα αρχικό pH μεγαλύτερο του 5. Ακόμα, η αύξηση του εφαρμόσιμου ρεύματος έδινε όλο και καλύτερα αποτελέσματα της μείωσης των τοξικών μετάλλων. Τελικά, για ηλεκτρόδια σιδήρου σε 0.2 A και ηλεκτρόδια αργιλίου σε 1,5 A με αρχικό pH 5, μετά από 180 λεπτά η εναπομείνασα συγκέντρωση των μετάλλων ήταν 1.5 mg/l Cr, 6.5 mg/l Cu και 65.3 mg/l Ni.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Στη συνέχεια παρατίθενται όλα τα όργανα και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν τόσο κατά τη διαδικασία των πειραμάτων όσο και για την ανάλυση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν.

3.1.1 Ανάλυση δειγμάτων μέσω ICP-MS

Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.

Η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry) συνδυασμένη με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma), ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων (μετάλλων και κάποιων αμέταλλων), είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης. Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS είναι (Στράτης, 2004):

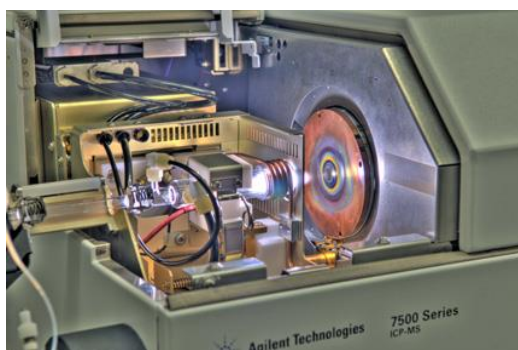
1. Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος

Το υγρό δείγμα εισάγεται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας στον εκνεφωτή με σταθερή ροή, όπου μετατρέπεται σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (aerosol).

2. Το σύστημα ατομοποίησης του ICP

Εξ' ορισμού το πλάσμα είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα. Με την εφαρμογή ραδιοσυχνότητας το αέριο αργό (Ar) θερμαίνεται επαγωγικά σε υψηλή θερμοκρασία (6000-10000 K). Επιπλέον, το αέριο εμπλουτίζεται με ηλεκτρόνια, με τη βοήθεια ενός σπινθήρα. Τα ηλεκτρόνια επιταχυνόμενα ιονίζουν τα άτομα του αργού, που με τη σειρά τους συγκρούονται και ιονίζουν άλλα άτομα αργού (συντηρώντας έτσι το πλάσμα). Τέλος, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του πλάσματος και αφορούν στο δείγμα είναι:

- Απομάκρυνση του διαλύτη από το δείγμα
- Διάσπαση των συστατικών του δείγματος
- Ατομοποίηση των στοιχείων
- Διέγερση και ιοντισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού)



Εικόνα 7: ICP

3. Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων

Τα ιόντα που δημιουργούνται στην περιοχή του πλάσματος, οδηγούνται στον αναλυτή μάζας, ως δέσμη ιόντων μέσω δυο κώνων με πολύ μικρή οπή, με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων που λειτουργούν ως φακοί ιόντων (ion lenses) στην είσοδο του αναλυτή μάζας.

4. Ο αναλυτής μάζας

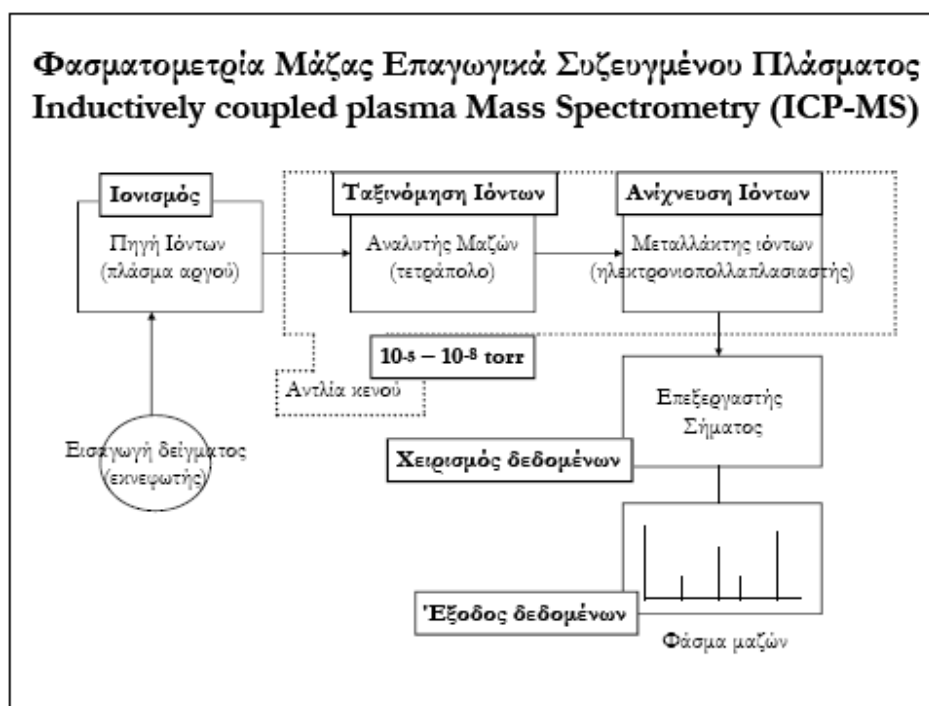
Ο αναλυτής μάζας διαχωρίζει και ταξινομεί τα ιόντα με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z , και έτσι προκύπτει τελικά ένα φάσμα μάζας που ουσιαστικά είναι η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούν σε κάθε τιμή m/z .

5. Ο ανιχνευτής ιόντων

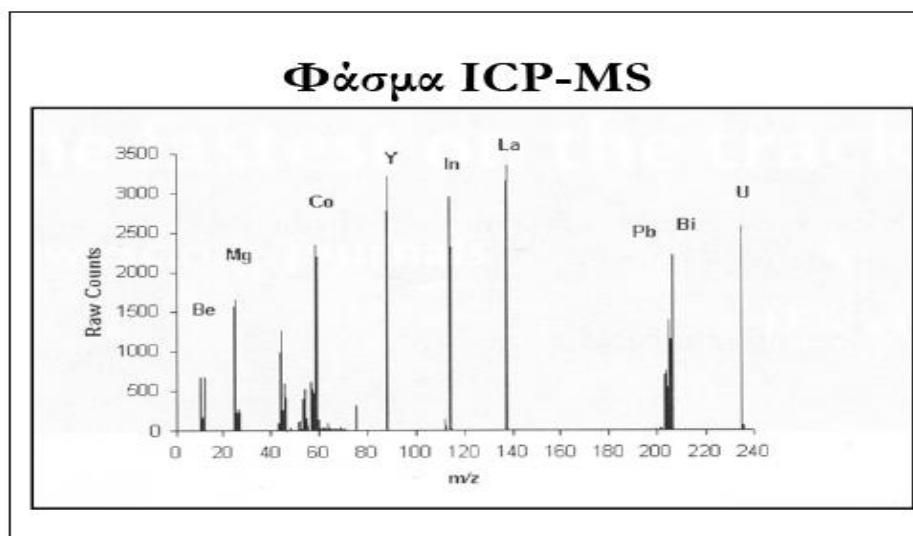
Πρόκειται για ένα πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων που ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} A. Το σήμα αυτό με μια σειρά από διαδικασίες πολλαπλασιάζεται ώστε να μπορεί να καταγραφεί.

6. Το σύστημα καταγραφής και η έξοδος των αποτελεσμάτων σε Η/Υ.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα τμήματα του ICP-MS περιγραφικά καθώς και ένα τυπικό φάσμα μάζας διαφόρων στοιχείων με τη συγκεκριμένη τεχνική.



Σχήμα 1: Φασματομετρία Μάζας



Εικόνα 8: Φάσμα ICP-MS

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS είναι (Στράτης, 2004):

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
• Ταχεία πολυστοιχειακή ανάλυση • Χαμηλά όρια ανίχνευσης • Δυνατότητα ισοτοπικής ανάλυσης • Μεγάλη γραμμική περιοχή • Απλότητα φασμάτων	• Ισοβαρείς παρεμποδίσσεις (που όμως αντιμετωπίζονται με επιλογή κατάλληλου ισοτόπου, ή/και collision/reaction mode του οργάνου) • Υψηλό κόστος λειτουργίας (εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί)

3.1.2 Τροφοδοτικό Ρεύματος

Το τροφοδοτικό είναι μια συσκευή που παρέχει ηλεκτρική ενέργεια. Η ρυθμιζόμενη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος είναι αυτή που ελέγχει την τάση εξόδου ή το ρεύμα εξόδου σε μια συγκεκριμένη τιμή. Το τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε ρυθμίστηκε στην παροχή ρεύματος σταθερής έντασης από 0.1 μέχρι 0.5 A (ρυθμίζοντας την επιθυμητή μέγιστη ένταση) και είναι της εταιρείας STATRON, 0-300V, 0-1.2A.



Εικόνα 9: Τροφοδοτικό Ρεύματος

3.1.3 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. Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο είναι το pH METER GLP21 της εταιρίας CRISON και εικονίζεται στην εικόνα 10.



Εικόνα 10: Πεχάμετρο.

3.1.4 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 κινητικότητα 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.

Η μέτρηση της αγωγιμότητας των διαλυμάτων έγινε με χρήση του αγωγιμόμετρου Conductivity meter CM 35 της εταιρίας CRISON, το οποίο φαίνεται στην εικόνα 11, που ακολουθεί.



Εικόνα 11: Αγωγιμόμετρο

3.1.5 Μαγνητικός αναδευτήρας

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε ο αναδευτήρας Heidolph MR Hei-Standard, ο οποίος φαίνεται και στην εικόνα 12, που ακολουθεί.



Εικόνα 12: Μαγνητικός αναδευτήρας

Ως ταχύτητα ανάδευσης επιλέχθηκαν τα 150-200 rpm, σχετικά χαμηλή ταχύτητα, ώστε να γίνεται ήρεμη ανάμιξη του διαλύματος.

3.1.6 Φίλτρα σύριγγας

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

Τα φίλτρα σύριγγας που χρησιμοποιήθηκαν είναι της εταιρίας Whatman διαμέτρου πόρων 0.45 μm και παρουσιάζονται στην εικόνα 13, και τα οποία προσαρμόζονται σε σύριγγα που περιέχει το δείγμα.



Εικόνα 13: Φίλτρο Whatman



Εικόνα 14: Σύριγγα δειγματοληψίας

3.1.7 Ηλεκτρόδια

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 7 cm (μήκος ηλεκτροδίου που βρίσκεται μέσα στο διάλυμα), και φαίνονται στις εικόνες 15 και 16.



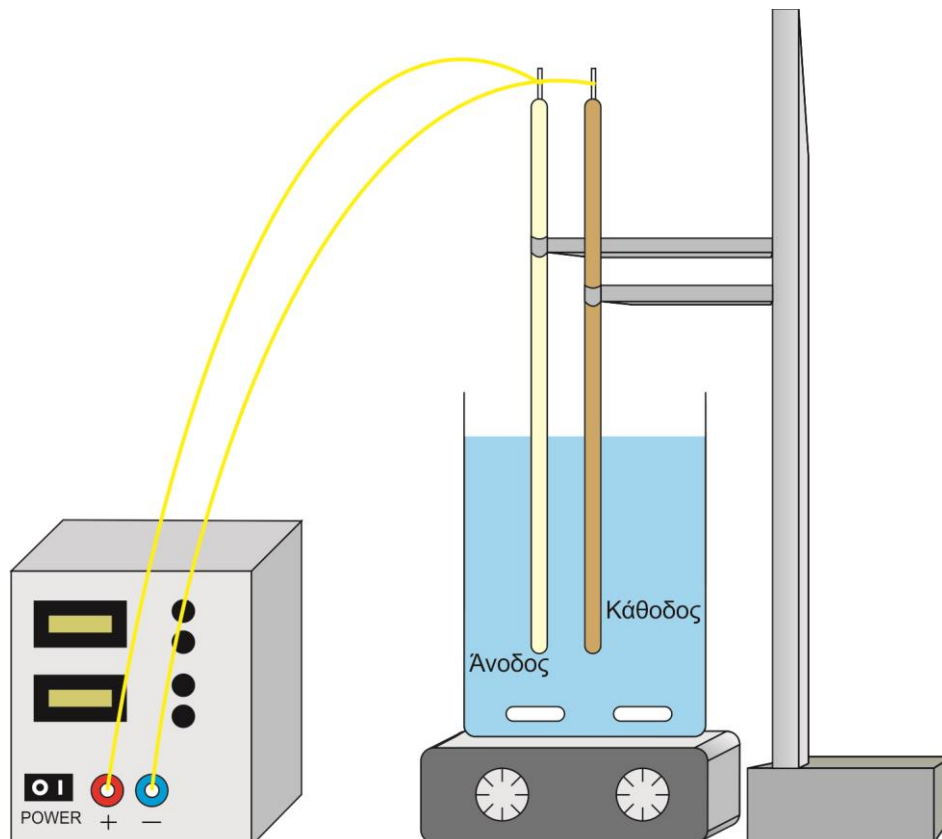
Εικόνα 15: Ηλεκτρόδια Σιδήρου



Εικόνα 16: Ηλεκτρόδια Αργιλίου

3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελείται από ένα ποτήρι ζέσεως όγκου 0,5 L, τοποθετημένο πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα. Μέσα στο ποτήρι τοποθετείται κάθε φορά 0,5 L από το υγρό απόβλητο προς εξέταση-καθαρισμό και δύο μαγνήτες για ήρεμη ανάδευση. Επίσης, μέσα στο διάλυμα βυθίζονται δύο ηλεκτρόδια, (δύο αργιλίου ή δύο σιδήρου ή ένα αργιλίου και ένα σιδήρου), στα οποία παρέχεται συνεχές ρεύμα επιθυμητής σταθερής έντασης μέσω καλωδίων. Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται μέσα στο διάλυμα προσαρμοσμένα σε ένα μεταλλικό στήριγμα, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται σταθερή απόσταση μεταξύ τους (2 ή 4 cm). Στην εικόνα 17 φαίνεται η συνδεσμολογία του τροφοδοτικού με την άνοδο και την κάθοδο.



Εικόνα 17: Πειραματική διάταξη

Διάγραμμα ροής (flow chart) πειραματικής διαδικασίας



Εικόνα 18: Διάγραμμα ροής πειράματος.

Κατά την χρονική στιγμή μηδέν ζυγίζεται το ηλεκτρόδιο που θα συνδεθεί στη θετική υποδοχή του τροφοδοτικού (άνοδος) και λαμβάνεται δείγμα (10 ml) από το υγρό απόβλητο για τον προσδιορισμό των αρχικών συνθηκών. Συγκεκριμένα μετρώνται το pH, η αγωγιμότητα και η συγκέντρωση των τοξικών μετάλλων που περιέχει το διάλυμα. Έπειτα τίθεται σε λειτουργία το τροφοδοτικό στην επιλεγμένη, ανάλογα με το πείραμα, ένταση ρεύματος (0.5, 0.3, 0.1 A) και η ανάδευση (150-200 rpm). Μετά την έναρξη, πραγματοποιείται λήψη δείγματος ποσότητας 10 ml κάθε 10 min και μέτρηση του pH, της αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης σε τοξικά μέταλλα. Σημειώνεται επίσης η τιμή της αρχικής και τελικής τάσης του ρεύματος. Όλα τα διαλύματα επεξεργάζονται για χρονικό διάστημα 1,5h. Στο τέλος της διαδικασίας, ζυγίζεται και πάλι το ηλεκτρόδιο της ανόδου.

3.3 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Το διάλυμα που εξετάστηκε ήταν φυσικό βιομηχανικό απόβλητο από τη περιοχή της Ελευσίνας του νομού Αττικής, το οποίο συλλέχθηκε από πηγάδι στο οποίο υπήρχε πρόσμειξη με θαλασσινό νερό. Στο συγκεκριμένο διάλυμα μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων χαλκού, μαγγανίου και ψευδαργύρου με τις εξής τιμές: 5ppm, 5ppm και 10ppm αντίστοιχα. Η πλειονότητα των πειραμάτων έγινε με το παραπάνω διάλυμα αλλά, στη τελευταία σειρά πειραμάτων στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων στην ηλεκτροκροκίδωση έγινε επιβάρυνση (ρύπανση) του διαλύματος με τα τοξικά μέταλλα προς εξέταση.

3.3.1 Διάλυμα Μαγγανίου

Για την παρασκευή του διαλύματος Μαγγανίου χρησιμοποιήθηκε στερεό $Mn(NO_3)_2$, MB= 179 g/mol, από το οποίο παρασκευαζόταν κάθε φορά ένα stock διάλυμα 1 L συγκέντρωσης 1000 mg/L ως εξής:

Στα 179 g $Mn(NO_3)_2$ περιέχονται 55gr Mn

x 1 g/L

$x = \frac{179}{55} = 3,25 \text{ g}$ τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Τα διαλύματα Mn που μελετήθηκαν είχαν συγκεντρώσεις 5,10 και 20 mg/L, έτσι όντας η πραγματική αρχική συγκέντρωση του μαγγανίου στο απόβλητο 5 mg/L, προστέθηκαν 5 και 15 mg/L για τη παρασκευή των επιθυμητών διαλυμάτων προς εξέταση. Ο απαραίτητος όγκος υπολογίζεται από το νόμο της αραιώσης:

$$C_{\text{stock}} \cdot V = C_{\text{Mn}} \cdot V_{\text{διαλύματος}} \Rightarrow V = \frac{C_{\text{Mn}} \cdot V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}}{C_{\text{stock}}}$$

όπου C_{stock} : η συγκέντρωση του stock διαλύματος Mn (= 1000 mg/L)

C_{Mn} : η επιθυμητή επιπλέον συγκέντρωση Mn (π.χ. 5, 15 mg/L)

$V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}$: ο όγκος του διαλύματος στο ποτήρι ζέσεως της πειραματικής διάταξης (= 0,5L)

3.3.2 Διάλυμα Χαλκού

Για την παρασκευή του διαλύματος Χαλκού χρησιμοποιήθηκε ένυδρο $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ MB= 250 g/mol, από το οποίο παρασκευαζόταν κάθε φορά ένα stock διάλυμα 1 L συγκέντρωσης 1000 mg/L ως εξής:

Στα 250g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ περιέχονται 63,5gr Cu

x 1 g/L

$x = \frac{250}{63,5} = 3,94 \text{ g}$ τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Τα διαλύματα Cu που μελετήθηκαν είχαν συγκεντρώσεις 5,10 και 20 mg/L, έτσι όντας η πραγματική αρχική συγκέντρωση του χαλκού στο απόβλητο 5 mg/L, προστέθηκαν 5 και 15 mg/L για τη παρασκευή των επιθυμητών διαλυμάτων προς εξέταση. Ο απαραίτητος όγκος υπολογίζεται από το νόμο της αραιώσης:

$$C_{\text{stock}} \cdot V = C_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{διαλύματος}} \Rightarrow V = \frac{C_{\text{Cu}} \cdot V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}}{C_{\text{stock}}}$$

όπου C_{stock} : η συγκέντρωση του stock διαλύματος Cu (= 1000 mg/L)

C_{Cu} : η επιθυμητή επιπλέον συγκέντρωση Cu (π.χ. 5, 15 mg/L)

$V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}$: ο όγκος του διαλύματος στο ποτήρι ζέσεως της πειραματικής διάταξης (= 0,5L)

3.3.3 Διάλυμα Ψευδαργύρου

Για την παρασκευή του διαλύματος Ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε ένυδρο $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ $MB = 297 \text{ g/mol}$, από το οποίο παρασκευαζόταν κάθε φορά ένα stock διάλυμα 1 L συγκέντρωσης 1000 mg/L ως εξής:

Στα $297 \text{ g } N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ περιέχονται 65 gr Zn

x 1 g/L

$x = \frac{297}{65} = 4,57 \text{ g}$ τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Τα διαλύματα Zn που μελετήθηκαν είχαν συγκεντρώσεις 10 , 20 και 40 mg/L , έτσι όντας η πραγματική αρχική συγκέντρωση του Ψευδαργύρου στο απόβλητο 10 mg/L , προστέθηκαν 10 και 30 mg/L για τη παρασκευή των επιθυμητών διαλυμάτων προς εξέταση. Ο απαραίτητος όγκος υπολογίζεται από το νόμο της αραιώσης:

$$C_{\text{stock}} \cdot V = C_{Zn} \cdot V_{\text{διαλύματος}} \Rightarrow V = \frac{C_{Zn} \cdot V_{\delta/\text{τος}}}{C_{\text{stock}}}$$

όπου C_{stock} : η συγκέντρωση του stock διαλύματος Zn ($= 1000 \text{ mg/L}$)

C_{Zn} : η επιθυμητή επιπλέον συγκέντρωση Zn (π.χ. 10 , 30 mg/L)

$V_{\delta/\text{τος}}$: ο όγκος του διαλύματος στο ποτήρι ζέσεως της πειραματικής διάταξης ($= 0,5 \text{ L}$)

3.4 ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Λήψη δειγμάτων

Η λήψη των δειγμάτων πραγματοποιούνταν κάθε 10 min με τη χρήση σύριγγας των 10 ml . Προσαρμόζεται στο στόμιό της το φίλτρο $0.45 \mu\text{m}$ που χρησιμοποιείται, και το περιεχόμενο σε αυτή διάλυμα φιλτράρεται ώστε να απομακρυνθούν οι στερεές ενώσεις που δημιουργήθηκαν κατά την ηλεκτροκροκίδωση. Το διαυγές πλέον δείγμα συλλέγεται σε καθαρά πλαστικά φιαλίδια όγκου 10 ml , και μετράται η τιμή του pH και της αγωγιμότητας. Στη συνέχεια, το συλλεγόμενο δείγμα οξινίζεται με νιτρικό οξύ (HNO_3) σε αναλογία $290 \mu\text{l HNO}_3/10 \text{ ml}$ δείγματος (Fluka, Nitric acid Salpetersäure, Analytical, $MB = 63.01 \text{ g/mol}$, $\text{dens.} = 1.41 \text{ g/ml}$ στους 20°C , $\geq 69\%$) και φυλάσσεται στο ψυγείο. Η προσθήκη HNO_3 είναι απαραίτητη γιατί τα τοξικά μέταλλα όταν βρεθούν σε αλκαλικό περιβάλλον ενώνονται με τα υδροξυλιόντα OH^- και καθιζάνουν ως άλατα, με άμεσο αποτέλεσμα τη λανθασμένη μέτρηση της συγκέντρωσής τους στο εξεταζόμενο δείγμα.

Καθαριότητα σκευών

Τα σκεύη που χρησιμοποιούνται στη πειραματικής διαδικασία καθαρίζονται με απορρυπαντικό, ξεπλένονται με νερό, έπειτα με απιονισμένο νερό και αφήνονται να στεγνώσουν. Τα πλαστικά μπουκαλάκια που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση των δειγμάτων, αφού πλυθούν, αφήνονται για 48 ώρες σε νιτρικό οξύ 10% , για τον πλήρη καθαρισμό τους. Ξεπλένονται με απιονισμένο νερό, αφήνονται να στεγνώσουν και είναι

έτοιμα για επαναχρησιμοποίηση. Τέλος, τα απόβλητα μετά το πέρας των πειραμάτων συλλέγονται σε δοχεία κατάλληλα προς αποθήκευση αποβλήτων.

3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου, της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος, της συνδεσμολογίας (απόσταση και είδος ηλεκτροδίων), και του pH στο ρυθμό και τη συνολική απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων μέσω της ηλεκτροκροκίδωσης. Συνολικά έγιναν 18 πειράματα. Συγκεκριμένα, έγιναν πειράματα πρώτα για την επίδραση της διαφορετικής φύσης των ηλεκτροδίων στη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης, μελετήθηκαν 4 συνδυασμοί ώστε να βρεθούν οι δυο πιο αποδοτικοί και να συνεχιστούν τα πειράματα με αυτούς. Εν συνεχεία, εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές εντάσεις ρεύματος για καθένα από τους δύο συνδυασμούς ηλεκτροδίων. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τρεις διαφορετικές τιμές αρχικού pH για κάθε συνδυασμό ηλεκτροδίων. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η απόσταση των δύο ηλεκτροδίων με διαφορετικούς συνδυασμούς ζευγών ανόδου – καθόδου. Τέλος, έγινε επιπλέον ρύπανση με τοξικά μέταλλα ώστε να πραγματοποιηθούν πειράματα για τρεις διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων σε διαφορετικούς συνδυασμούς ζευγών ανόδου – καθόδου.

3.5.1 Μελέτη επίδρασης του υλικού των ηλεκτροδίων στην απομάκρυνση μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου.

Η μελέτη επίδρασης της διάταξης πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα υγρού φυσικού βιομηχανικού αποβλήτου συγκέντρωσης 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn για ένταση ρεύματος 0.5A. Αρχικά έλαβαν χώρα τέσσερα πειράματα χρησιμοποιώντας διαφορετικό ζεύγος ηλεκτροδίων κάθε φορά, πραγματοποιώντας 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 και αργιλίου-σιδήρου με απόσταση ηλεκτροδίων 4 cm. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κατά τη γνωστή διαδικασία, ενώ μετρήθηκαν οι ίδιες παράμετροι για χρονικό διάστημα 90min.

3.5.2 Μελέτη επίδρασης της έντασης του ρεύματος στην απομάκρυνση μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου

Οι τιμές της έντασης του ρεύματος που μελετήθηκαν ήταν 0.5, 0.3 και 0.1 A για τα ηλεκτρόδια σιδήρου-σιδήρου και για το συνδυασμό αργιλίου-σιδήρου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κατά τη γνωστή διαδικασία σε απόσταση ηλεκτροδίων 2 cm ενώ μετρήθηκαν οι ίδιες παράμετροι (αγωγιμότητα, μάζα ανόδου, pH, αρχική και τελική τάση και συγκέντρωση μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου) για χρονικό διάστημα 90 min.

3.5.3 Μελέτη επίδρασης του αρχικού pH στην απομάκρυνση μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου

Οι τιμές του αρχικού pH που μελετήθηκαν ήταν 6, 4 και 2. Το αρχικό διάλυμα του φυσικού βιομηχανικού αποβλήτου προς εξέταση με συγκεντρώσεις 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn έχει pH= 6, οπότε για αυτή τη φάση της μελέτης επαναλήφθηκε δύο φορές το πείραμα με δύο ηλεκτρόδια σιδήρου και άλλες δύο φορές με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου και pH προσαρμοσμένο στις τιμές 4 και 2 το οποίο είχε επιτευχθεί με τη προσεχτική χρήση

σταγόνων HNO_3 και ταυτόχρονης ανάδευσης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κατά τη γνωστή διαδικασία, με ένταση ρεύματος 0.3 A, ενώ μετρήθηκαν οι ίδιες παράμετροι για χρονικό διάστημα 90 min.

3.5.4 Μελέτη επίδρασης της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.5.1 έγινε μια σειρά πειραμάτων του φυσικού διαλύματος προς μελέτη σε απόσταση ηλεκτροδίων 2 cm. Ακολουθώντας, εξετάζονται οι συνδυασμοί των ηλεκτροδίων σε άνοδο-κάθοδο: σίδηρος-σίδηρος και αργίλιο-σίδηρος σε απόσταση διπλάσια δηλαδή 4 cm σε σταθερή ένταση ρεύματος 0,3A. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κατά τη γνωστή διαδικασία και μετρήθηκαν οι ίδιες παράμετροι για χρονικό διάστημα 90 min.

3.5.5 Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου

Οι τιμές των αρχικών συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν είναι: για το μαγγάνιο 5,10 και 20 mg/L, για το χαλκό 5,10 και 20 mg/L και για το ψευδάργυρο 10, 20 και 40 mg/L. Το βιομηχανικό απόβλητο είχε αρχικές συγκεντρώσεις 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L, έτσι έγινε επιπλέον ρύπανση στο εργαστήριο για τη δημιουργία των επιθυμητών αρχικών συγκεντρώσεων. Για την παρασκευή τους λαμβάνονται από τα stock διαλύματα (1000 mg/L) κατάλληλες ποσότητες και αραιώνονται στο 0,5 L (ενότητες 3.3.1, 3.3.2 και 3.3.2). Για την μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων επεξεργάστηκαν τα εκάστοτε διαλύματα με ηλεκτρόδια σιδήρου, ενώ τα πειράματα επαναλήφθηκαν και για το ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου.

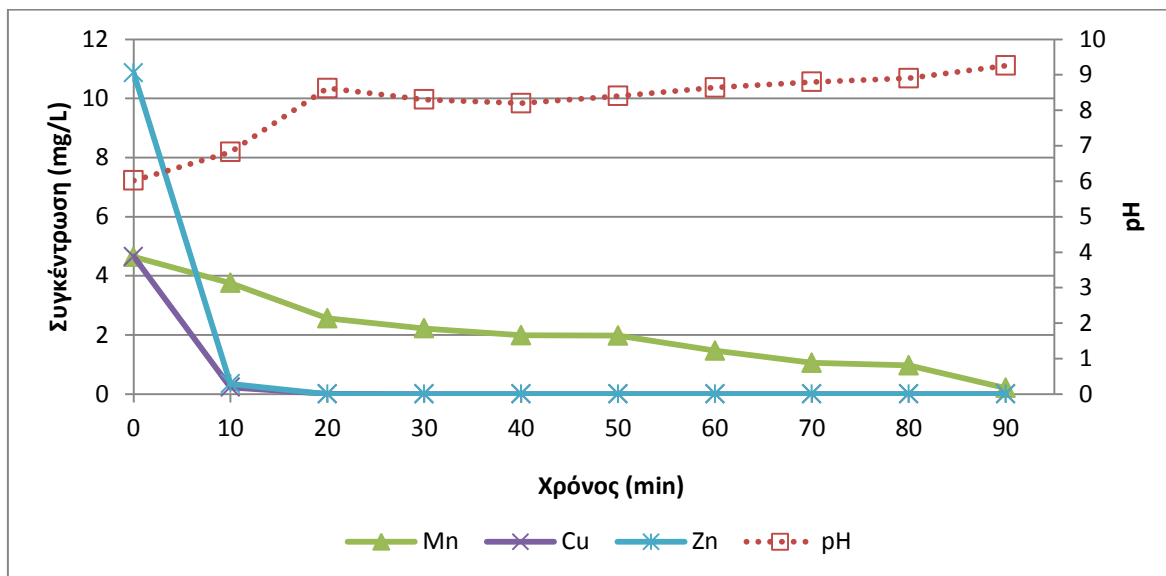
Έτσι, για ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 0.3 A και για τα δύο μέταλλα, μετρήθηκαν η αρχική αγωγιμότητα του διαλύματος, η αρχική και τελική τάση του ρεύματος, η αρχική και τελική μάζα του ηλεκτροδίου της ανόδου, καθώς επίσης, κάθε 10 min και μέχρι τα 90 min, το pH, η αγωγιμότητα και η συγκέντρωση του αντίστοιχου βαρέως μετάλλου. Η απόσταση των ηλεκτροδίων ήταν 2 cm.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των 18 πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν (με τη σειρά) κατά την εφαρμογή της μεθόδου ηλεκτροκροκίδωσης για τον καθαρισμό του φυσικού βιομηχανικού αποβλήτου. Σε όλα τα πειράματα η απόσταση των ηλεκτροδίων διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 2 cm.

Μελέτη επίδρασης του υλικού των ηλεκτροδίων (ανόδου-καθόδου)

1^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Σίδηρος-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.5 A

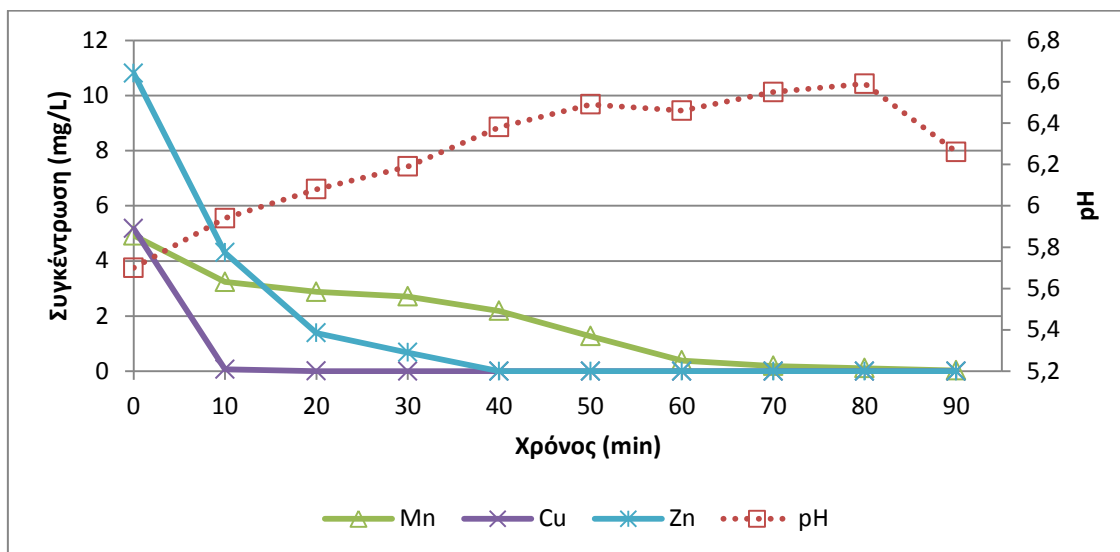


Σχήμα 2: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Πίνακας 6: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 1^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.5 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	6,02	6,02	4,64	4,65	10,86
10	6,82	5,92	3,76	0,23	0,35
20	8,62	6,98	2,56	0,01	0,00
30	8,30	5,52	2,22	0,00	0,00
40	8,20	6,74	1,99	0,00	0,00
50	8,40	4,31	1,98	0,00	0,00
60	8,64	4,71	1,47	0,00	0,00
70	8,80	5,30	1,06	0,00	0,00
80	8,90	5,10	0,97	0,00	0,00
90	9,26	4,30	0,21	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			95,47%	100,00%	100%
m _{αρχ} =30,35g		V _{αρχ} =98V			
m _{τελ} =29,42g		V _{τελ} =33V			

2^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Αργίλιο-Αργίλιο σε ένταση ρεύματος 0.5 A

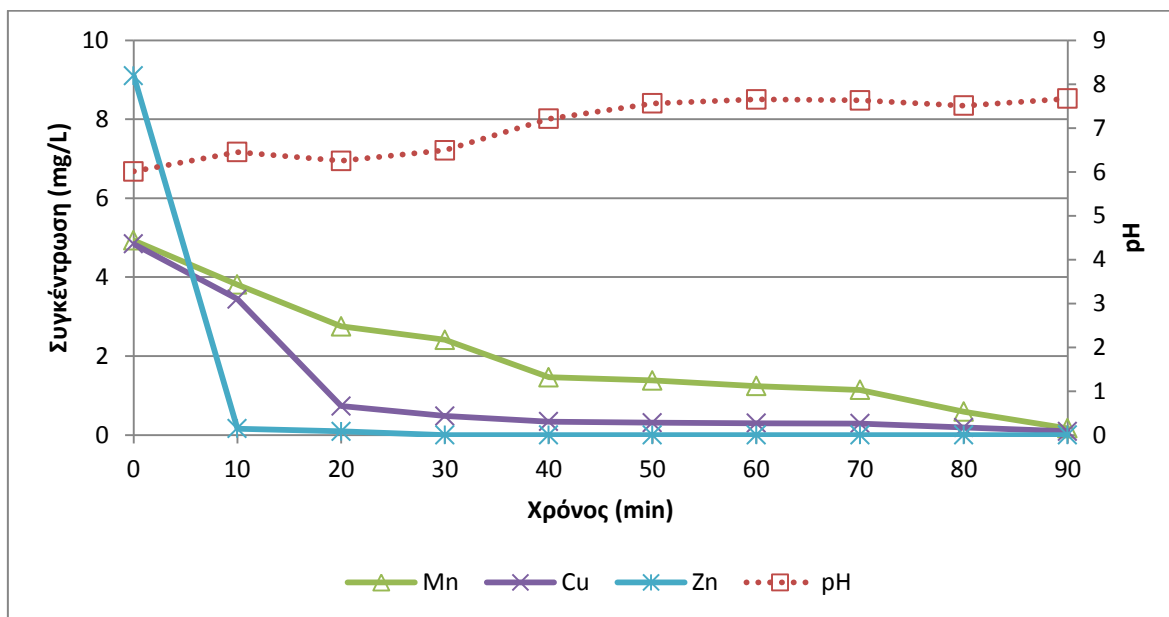


Σχήμα 3: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου.

Πίνακας 7: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 2^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.5 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	5,7	8,23	4,92	5,17	10,80
10	5,94	11,03	3,24	0,07	4,30
20	6,08	9,14	2,88	0,01	1,39
30	6,19	8,62	2,71	0,00	0,68
40	6,38	8,76	2,19	0,00	0,00
50	6,49	9,74	1,27	0,00	0,00
60	6,46	7,88	0,39	0,00	0,00
70	6,55	7,31	0,19	0,00	0,00
80	6,59	8,86	0,11	0,00	0,00
90	6,26	7,31	0,03	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			99,07%	100,00%	100%
m _{αρχ} =13,45g		V _{αρχ} =8V			
m _{τελ} =11,54g		V _{τελ} =9V			

3^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Σιδήρος-Αργίλιο σε ένταση ρεύματος 0.5 A

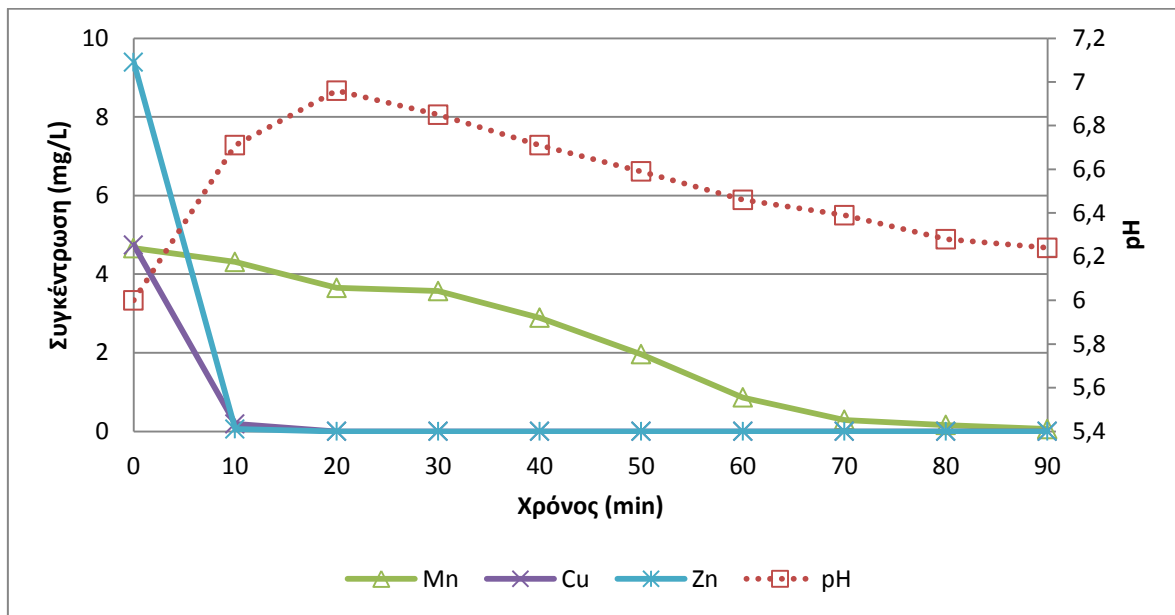


Σχήμα 4: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου- αργιλίου.

Πίνακας 8: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 3^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.5 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	6,01	9,11	4,93	4,84	9,10
10	6,45	8,26	3,81	3,44	0,16
20	6,25	11,02	2,75	0,73	0,09
30	6,49	7,7	2,41	0,48	0,00
40	7,21	7,89	1,46	0,34	0,00
50	7,56	7,55	1,38	0,31	0,00
60	7,65	10,76	1,24	0,30	0,00
70	7,63	8,1	1,14	0,29	0,00
80	7,51	11,2	0,59	0,19	0,00
90	7,67	8,61	0,17	0,09	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			96,55%	100,00%	100%
m _{αρχ} =30,35g		V _{αρχ} =47V			
m _{τελ} =29,69g		V _{τελ} =34V			

4^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Αργίλιο-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.5 A



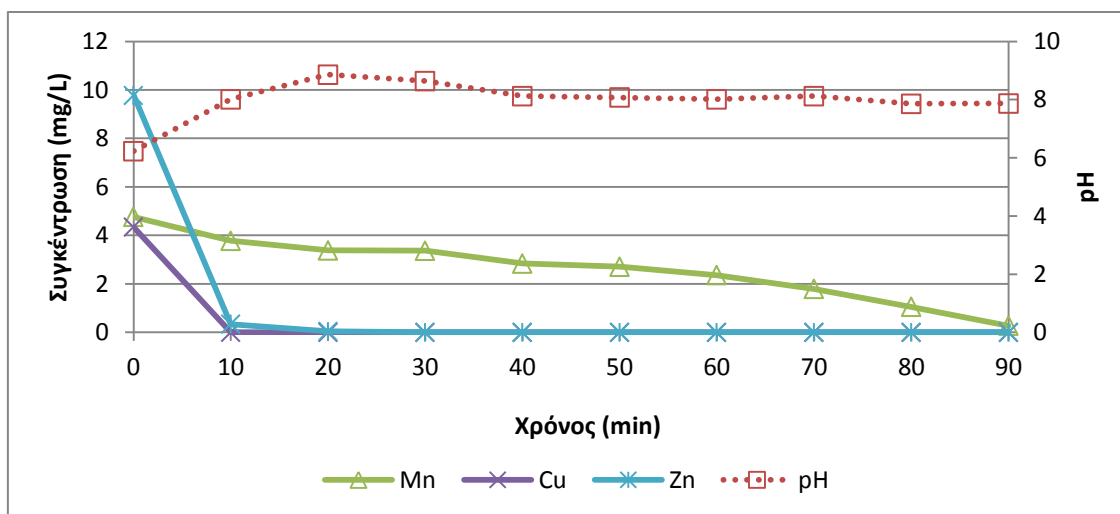
Σχήμα 5: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Πίνακας 9: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 4^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.5 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	6,02	8,02	4,66	4,74	9,39
10	6,71	6,73	4,31	0,19	0,06
20	6,96	11,62	3,65	0,00	0,00
30	6,85	7,91	3,57	0,00	0,00
40	6,71	8,64	2,89	0,00	0,00
50	6,59	7,11	1,96	0,00	0,00
60	6,46	8,56	0,86	0,00	0,00
70	6,39	6,71	0,29	0,00	0,00
80	6,28	10,63	0,16	0,00	0,00
90	6,24	7,38	0,06	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			98,71%	100,00%	100%
m _{αρχ} =13,45g		V _{αρχ} =10V			
m _{τελ} =11,51g		V _{τελ} =10V			

Μελέτη επίδρασης της έντασης του ρεύματος

5^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Σιδήρος-Σιδήρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A

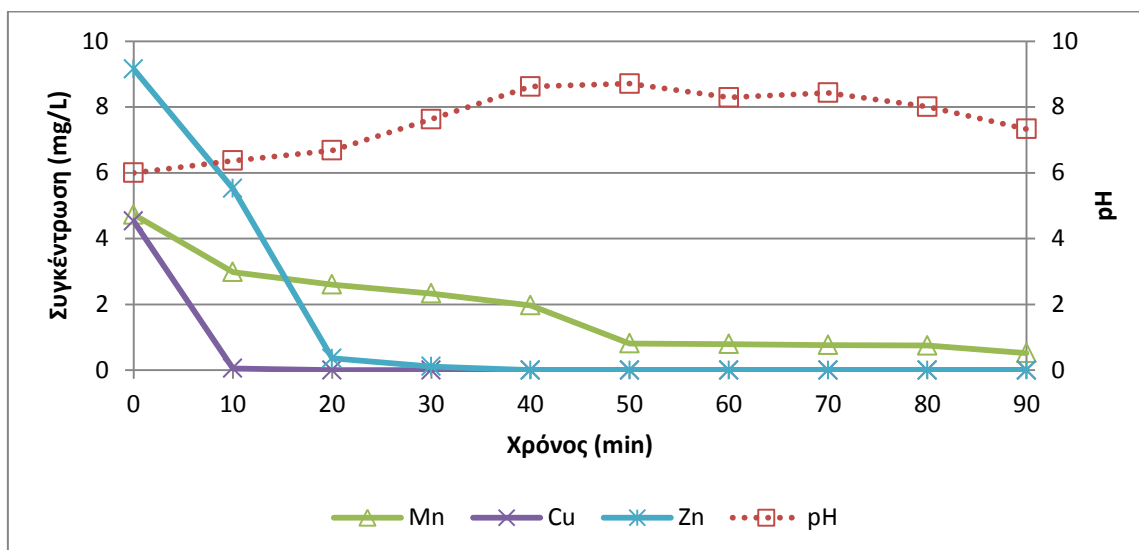


Σχήμα 6: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Πίνακας 10: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 5^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	6,23	7,30	4,76	4,34	9,77
10	8,01	6,72	3,78	0,00	0,34
20	8,86	5,96	3,38	0,00	0,04
30	8,64	7,36	3,37	0,00	0,00
40	8,12	7,59	2,84	0,00	0,00
50	8,07	7,16	2,71	0,00	0,00
60	8,01	9,01	2,36	0,00	0,00
70	8,12	6,79	1,79	0,00	0,00
80	7,86	5,70	1,05	0,00	0,00
90	7,87	5,00	0,27	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			94,33%	100,00%	100%
m _{αρχ} =30,35g		V _{αρχ} =32V			
m _{τελ} =29,49g		V _{τελ} =24V			

6^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Σιδήρος-Σιδήρος σε ένταση ρεύματος 0.1 A

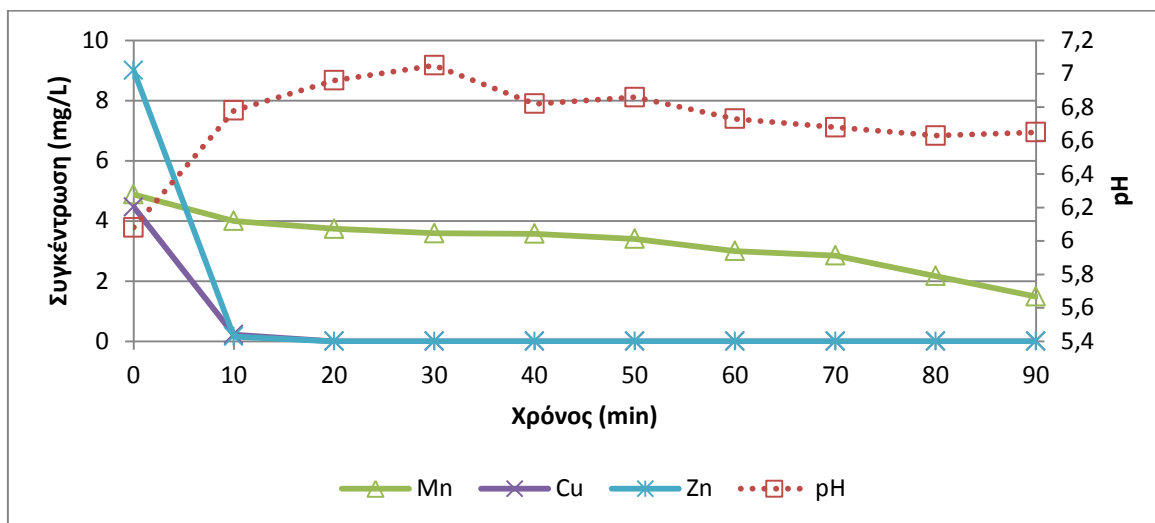


Σχήμα 7: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Πίνακας 11: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 6^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.1 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	6	5,58	4,73	4,53	9,15
10	6,37	6,12	2,98	0,05	5,52
20	6,68	5,62	2,60	0	0,36
30	7,63	6,11	2,33	0	0,11
40	8,62	5,94	1,97	0	0,00
50	8,71	8,25	0,81	0	0,00
60	8,29	5,12	0,79	0	0,00
70	8,43	8,51	0,76	0	0,00
80	8,01	9,02	0,75	0	0,00
90	7,33	7,21	0,52	0	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			89,01%	100,00%	100%
m _{αρχ} =30,35g		V _{αρχ} =7V			
m _{τελ} =29,85g		V _{τελ} =10V			

7^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Αργίλιο-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A

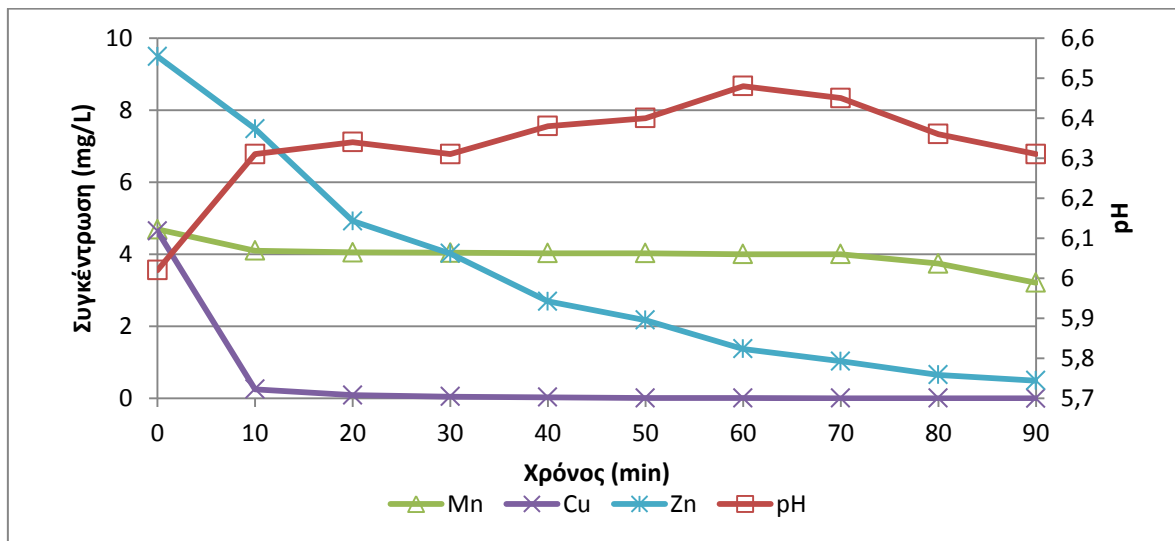


Σχήμα 8: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Πίνακας 12: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 7^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	6,08	7,1	4,88	4,46	9,78
10	6,78	9,86	4,56	0,22	0,16
20	6,96	6,71	3,74	0	0
30	7,05	7,91	3,59	0	0
40	6,82	6,34	3,57	0	0
50	6,86	7,93	3,40	0	0
60	6,73	10,42	3,00	0	0
70	6,68	6,62	2,85	0	0
80	6,63	6,31	2,17	0	0
90	6,65	9,31	1,49	0	0
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			69,46%	100,00%	100%
m _{αρχ} =13,45g		V _{αρχ} =6V			
m _{τελ} =11,92g		V _{τελ} =6V			

8^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Αργίλιο-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.1 A



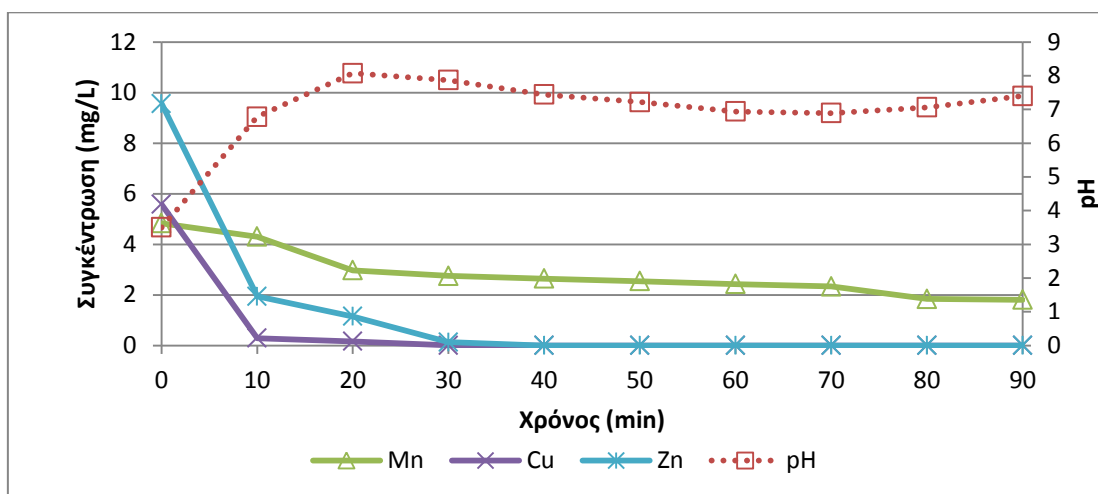
Σχήμα 9: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Πίνακας 13: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 8^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.1 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	6,02	6,4	4,69	4,64	9,49
10	6,31	6,96	4,10	0,25	7,48
20	6,34	7,81	4,05	0,09	4,92
30	6,31	6,76	4,04	0,05	4,02
40	6,38	7,49	4,03	0,03	2,69
50	6,4	7,11	4,03	0,01	2,17
60	6,48	6,1	4,00	0,01	1,37
70	6,45	6,26	4,00	0,00	1,03
80	6,36	6,87	3,74	0,00	0,65
90	6,31	6,96	3,21	0,00	0,49
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			31,56%	100,00%	94,84%
m _{αρχ} =13,45g		V _{αρχ} =3V			
m _{τελ} =11,83g		V _{τελ} =3V			

Μελέτη επίδρασης του αρχικού pH

9^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Σιδήρος-Σιδήρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A σε αρχικό pH=4

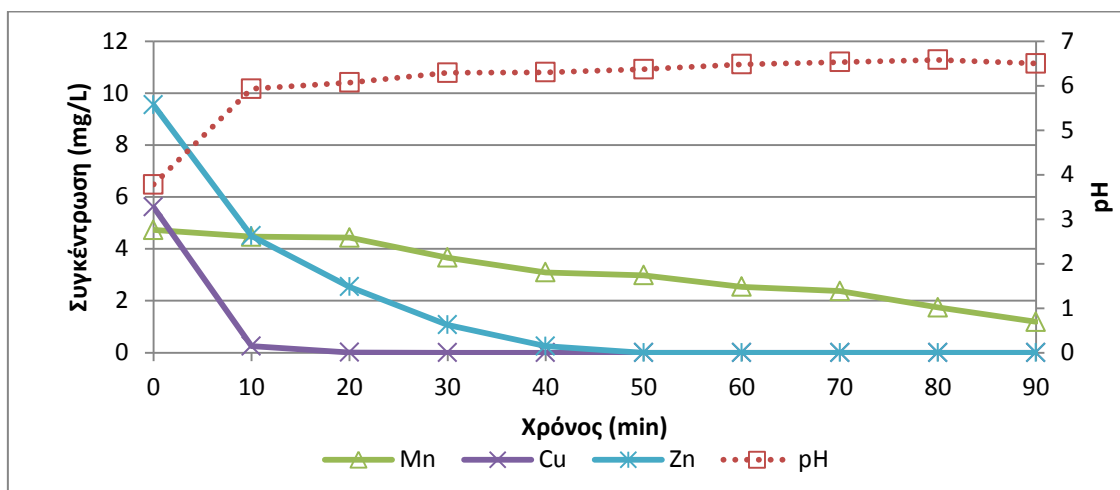


Σχήμα 10: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Πίνακας 14: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 9^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	4,06	6,21	4,83	5,58	9,56
10	6,78	6,03	4,30	0,29	1,94
20	8,07	7,21	2,97	0,16	1,15
30	7,87	6,63	2,75	0,01	0,13
40	7,44	7,12	2,64	0,00	0,00
50	7,22	8,56	2,54	0,00	0,00
60	6,94	9,71	2,43	0,00	0,00
70	6,89	8,14	2,33	0,00	0,00
80	7,06	6,36	1,84	0,00	0,00
90	7,4	7,61	1,81	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			62,53%	100,00%	100%
m _{αρχ} =30,35g		V _{αρχ} =10V			
m _{τελ} =29,58g		V _{τελ} =24V			

10^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Αργίλιο-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A σε αρχικό pH=4

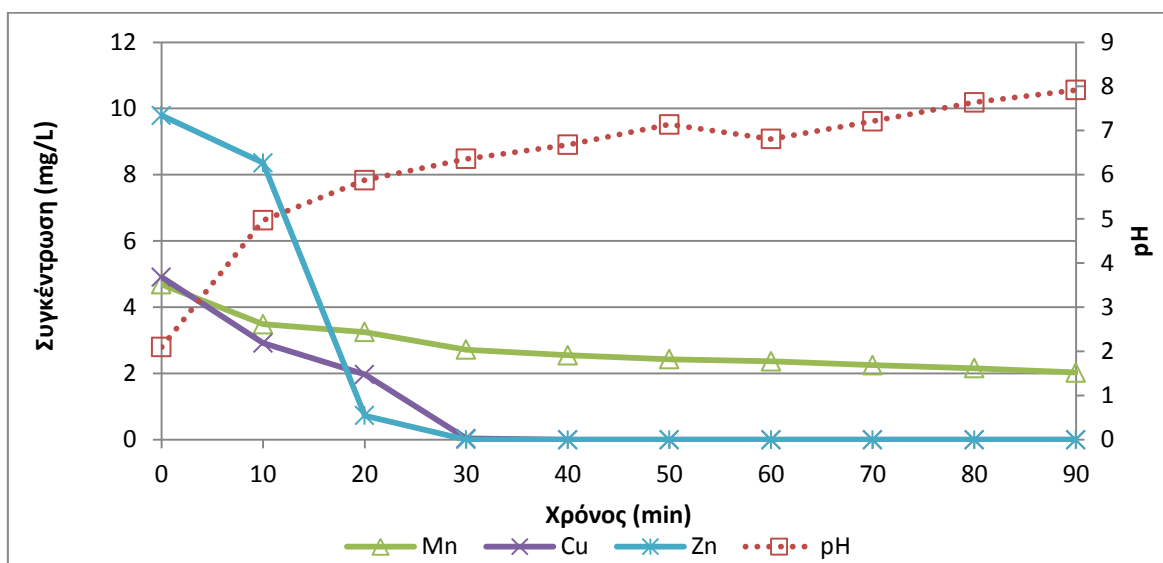


Σχήμα 11: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Πίνακας 15: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 10^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	3,98	5,61	4,73	5,61	9,54
10	5,93	6,11	4,47	0,25	4,50
20	6,07	6,29	4,43	0,01	2,54
30	6,29	6,46	3,66	0,00	1,07
40	6,3	6,08	3,09	0,00	0,25
50	6,37	6,39	2,98	0,00	0,00
60	6,48	6,42	2,54	0,00	0,00
70	6,53	6,62	2,37	0,00	0,00
80	6,58	6,36	1,74	0,00	0,00
90	6,5	6,29	1,19	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			74,84%	100,00%	100%
m _{αρχ} =13,45g		V _{αρχ} =6V			
m _{τελ} =11,69g		V _{τελ} =7V			

11^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Σίδηρος-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A σε αρχικό pH=2

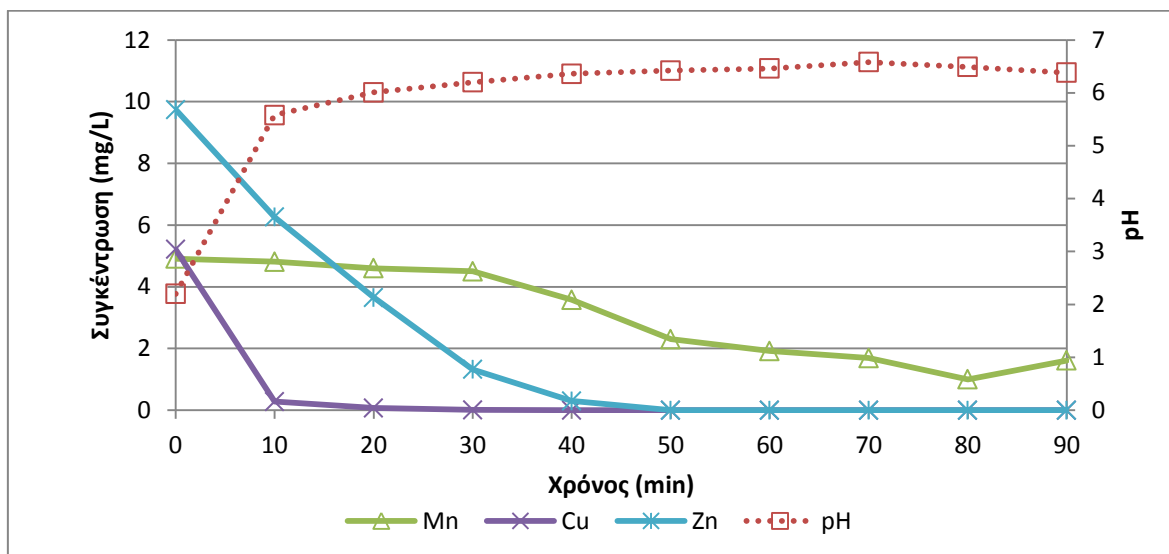


Σχήμα 12: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Πίνακας 16: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 11^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	2,1	4,84	4,69	4,91	9,79
10	4,97	4,86	3,49	2,92	8,36
20	5,88	4,96	3,25	1,97	0,73
30	6,36	5,05	2,72	0,04	0,01
40	6,68	5,94	2,55	0,00	0,00
50	7,14	5,67	2,43	0,00	0,00
60	6,81	6,36	2,37	0,00	0,00
70	7,21	5,22	2,25	0,00	0,00
80	7,64	5,47	2,16	0,00	0,00
90	7,92	5,87	2,03	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			56,72%	100,00%	100%
m _{αρχ} =30,35g		V _{αρχ} =11V			
m _{τελ} =29,74g		V _{τελ} =29V			

12^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Αργίλιο-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A σε αρχικό pH=2



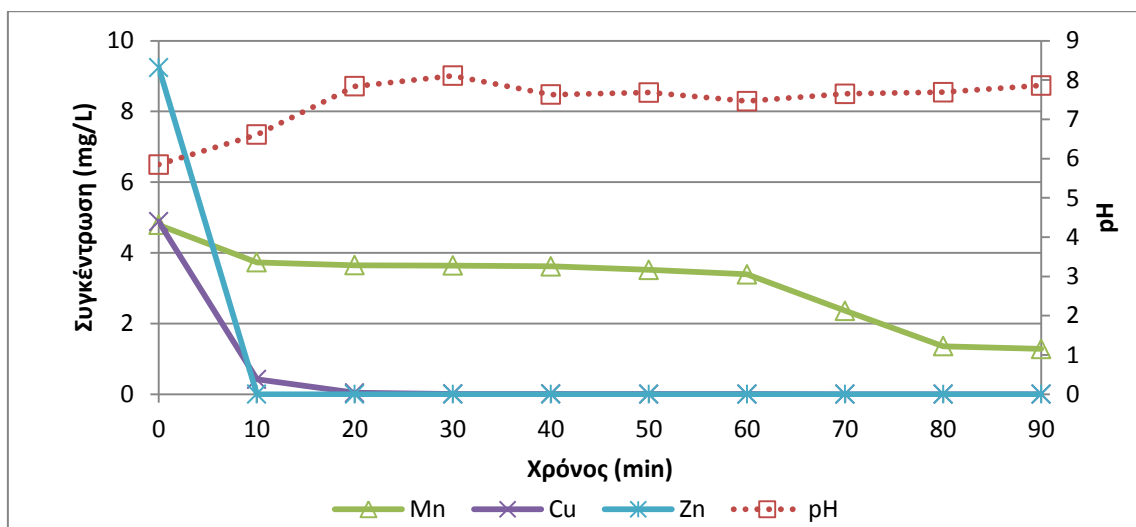
Σχήμα 13: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Πίνακας 17: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 12^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	2,07	5,04	4,91	5,21	9,74
10	5,58	5,72	4,81	0,28	6,26
20	6,01	5,97	4,60	0,07	3,65
30	6,2	5,81	4,50	0,01	1,32
40	6,36	5,76	3,58	0,00	0,30
50	6,42	5,84	2,30	0,00	0,00
60	6,46	5,96	1,92	0,00	0,00
70	6,58	5,77	1,69	0,00	0,00
80	6,49	5,83	1,64	0,00	0,00
90	6,38	5,76	1,61	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			67,21%	100,00%	100%
m _{αρχ} =13,45g		V _{αρχ} =7V			
m _{τελ} =11,67g		V _{τελ} =7V			

Μελέτη επίδρασης της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων

13^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Σίδηρος-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A σε Απόσταση ηλεκτροδίων 4 cm

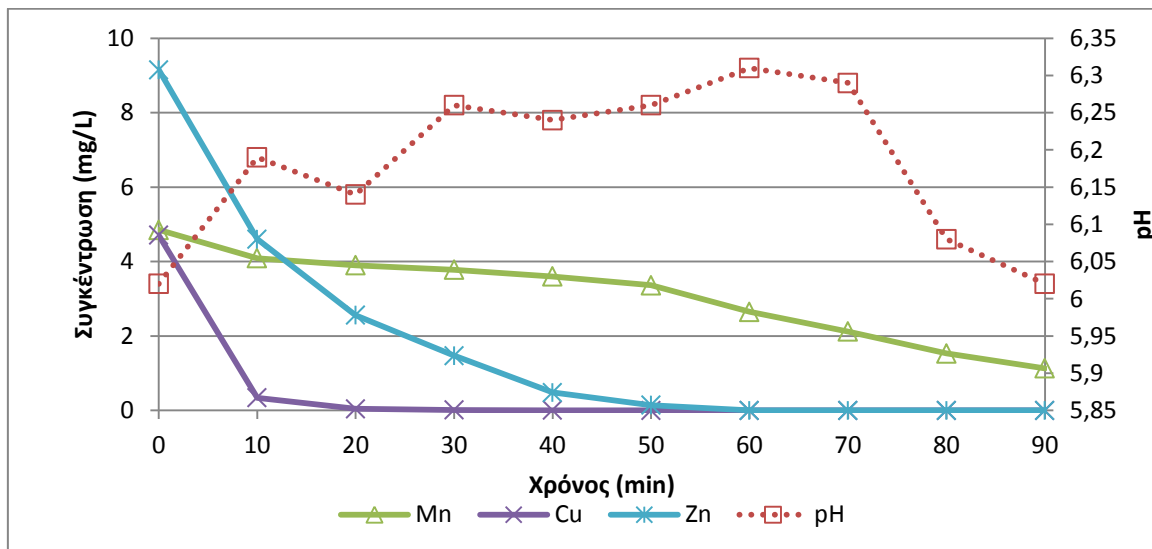


Σχήμα 14: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Πίνακας 18: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 13^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	5,85	4,45	4,79	4,88	9,24
10	6,61	4,91	3,73	0,42	0
20	7,84	4,99	3,65	0,04	0
30	8,11	5,12	3,64	0,01	0
40	7,63	5,32	3,62	0,01	0
50	7,68	4,93	3,52	0,01	0
60	7,46	4,99	3,39	0,00	0
70	7,65	5,31	2,36	0,00	0
80	7,69	5,01	1,36	0,00	0
90	7,86	5,26	1,28	0,00	0
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			73,28%	100,00%	100%
m _{αρχ} =30,35g		V _{αρχ} =10V			
m _{τελ} =29,67g		V _{τελ} =50V			

14^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Αργίλιο-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A σε
Απόσταση ηλεκτροδίων 4 cm



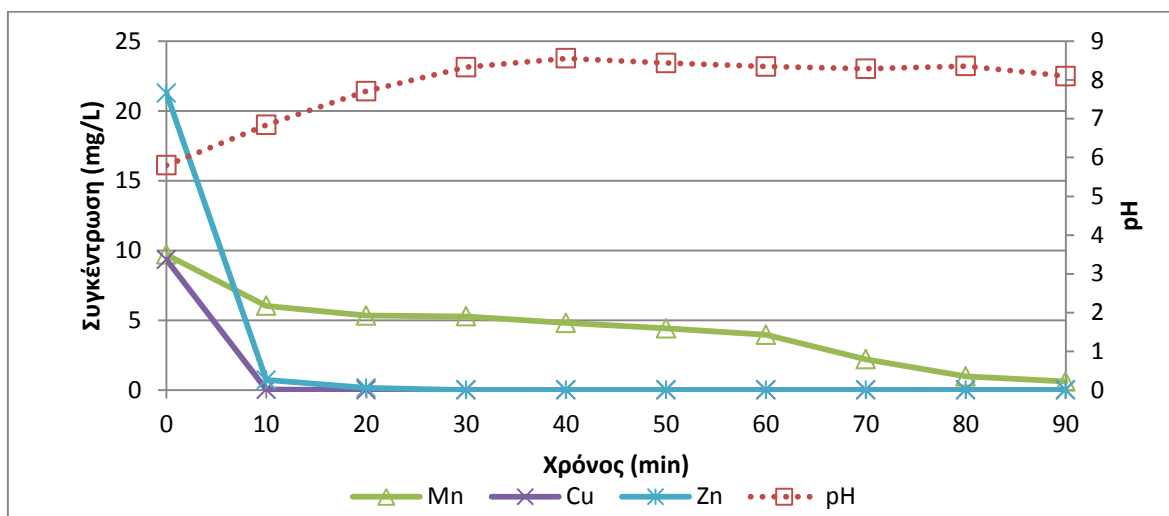
Σχήμα 15: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Πίνακας 19: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 14^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	6,02	6,04	4,85	4,71	9,15
10	6,19	7,87	4,09	0,34	4,60
20	6,14	6,89	3,90	0,04	2,56
30	6,26	7,11	3,78	0,01	1,47
40	6,24	7,03	3,60	0,01	0,48
50	6,26	7,36	3,36	0,00	0,14
60	6,31	7,62	2,65	0,00	0,00
70	6,29	7,46	2,12	0,00	0,00
80	6,08	7,11	1,53	0,00	0,00
90	6,02	6,99	1,13	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			76,70%	100,00%	100%
m _{αρχ} =13,45g		V _{αρχ} =7V			
m _{τελ} =11,54g		V _{τελ} =6V			

Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων

15^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Σίδηρος-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A με συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων διπλάσιες από τις αρχικές

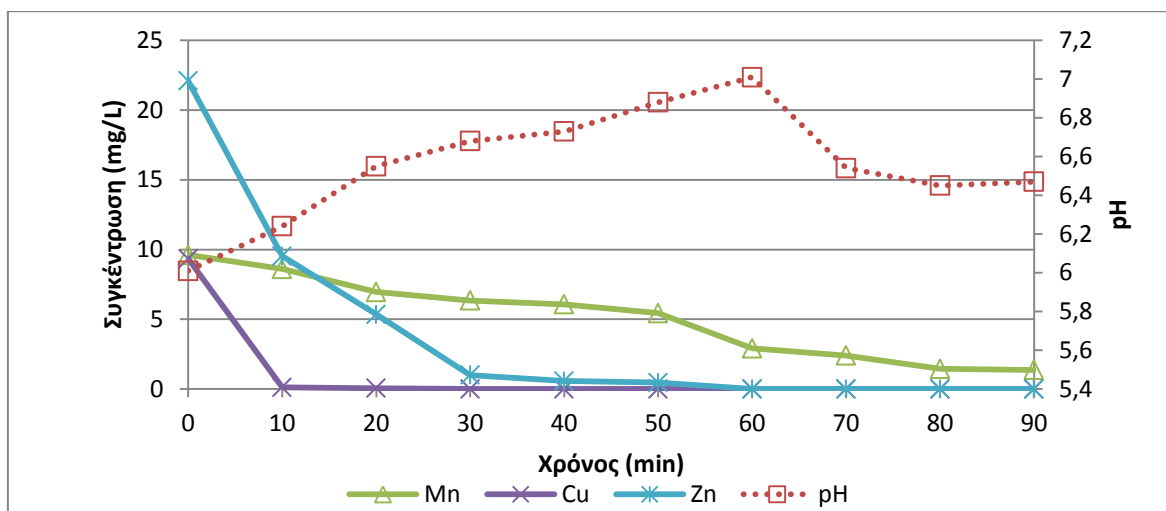


Σχήμα 16: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Πίνακας 20: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 15^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	5,8	4,51	9,71	9,35	21,28
10	6,84	4,89	6,04	0,03	0,73
20	7,71	4,76	5,34	0	0,15
30	8,33	4,91	5,28	0	0
40	8,56	4,97	4,81	0	0
50	8,44	4,94	4,42	0	0
60	8,35	5,03	3,96	0	0
70	8,29	5,08	2,20	0	0
80	8,36	5,11	0,98	0	0
90	8,1	4,96	0,61	0	0
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			93,72%	100,00%	100%
m _{αρχ} =30,35g		V _{αρχ} =12V			
m _{τελ} =29,86g		V _{τελ} =37V			

16^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Αργίλιο-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A με συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων διπλάσιες από τις αρχικές

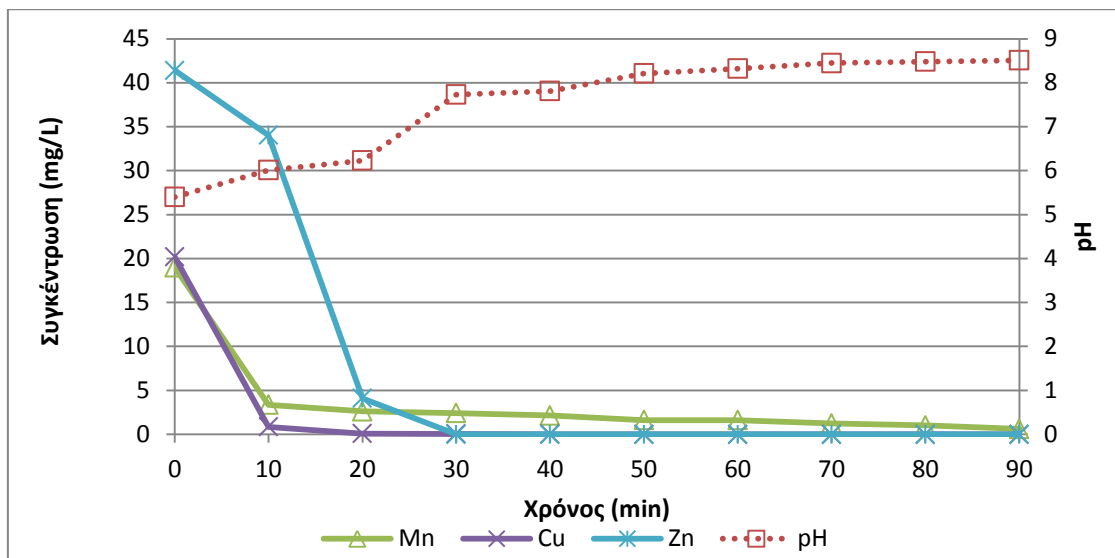


Σχήμα 17: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Πίνακας 21: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 16^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	6,01	6	9,61	9,34	22,10
10	6,24	6,37	8,61	0,11	9,52
20	6,55	6,21	6,95	0,05	5,35
30	6,68	6,12	6,34	0,00	0,99
40	6,73	5,87	6,07	0,00	0,57
50	6,88	6,32	5,44	0,00	0,45
60	7,01	6,3	2,91	0,00	0,00
70	6,54	6,28	2,39	0,00	0,00
80	6,45	6,34	1,44	0,00	0,00
90	6,47	6,82	1,36	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			85,85%	100,00%	100%
m _{αρχ} =13,45g		V _{αρχ} =6V			
m _{τελ} =11,89g		V _{τελ} =7V			

17^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Σίδηρος-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A με συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων τετραπλάσιες από τις αρχικές

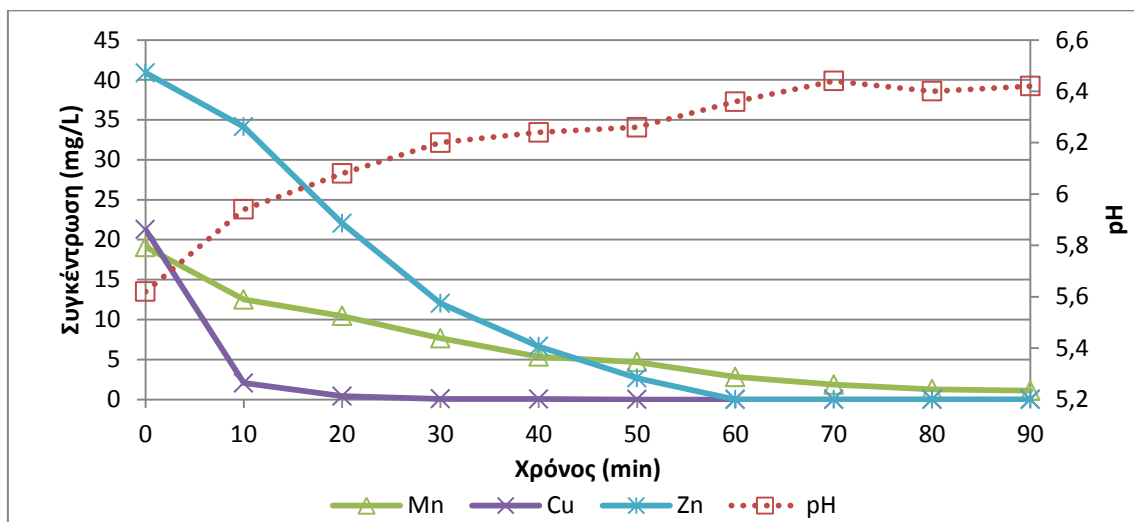


Σχήμα 18: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Πίνακας 22: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 17^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	5,4	4,42	19,00	20,19	41,41
10	6,01	4,3	3,37	0,85	34,02
20	6,23	4,71	2,61	0,09	4,09
30	7,73	4,96	2,42	0,05	0,00
40	7,81	4,71	2,14	0,01	0,00
50	8,21	4,89	1,62	0,00	0,00
60	8,32	4,94	1,61	0,00	0,00
70	8,45	4,87	1,23	0,00	0,00
80	8,48	4,91	1,02	0,00	0,00
90	8,51	5,06	0,61	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			96,79%	100,00%	100%
m _{αρχ} =30,35g		V _{αρχ} =18V			
m _{τελ} =29,62g		V _{τελ} =30V			

18^ο Πείραμα: Ηλεκτρόδια Αργίλιο-Σίδηρος σε ένταση ρεύματος 0.3 A με συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων τετραπλάσιες από τις αρχικές



Σχήμα 19: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Πίνακας 23: Διακύμανση χημικών ιδιοτήτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, συγκέντρωση μετάλλου) του βιομηχανικού αποβλήτου κατά το 18^ο Πείραμα.

Ένταση Ρεύματος=0.3 A			Συγκέντρωση (mg/L)		
Time (min)	pH	Αγωγιμότητα (mS)	Mn	Cu	Zn
0	5,62	4,61	19,09	21,27	40,88
10	5,94	6,12	12,52	2,05	34,14
20	6,08	5,11	10,46	0,42	22,06
30	6,2	4,89	7,66	0,08	12,03
40	6,24	5,06	5,37	0,05	6,65
50	6,26	4,97	4,69	0,00	2,67
60	6,36	5,37	2,81	0,00	0,00
70	6,44	5,33	1,86	0,00	0,00
80	6,4	4,89	1,28	0,00	0,00
90	6,42	5,29	1,09	0,00	0,00
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ			94,29%	100,00%	100%
m _{αρχ} =13,45g		V _{αρχ} =6V			
m _{τελ} =11,73g		V _{τελ} =7V			

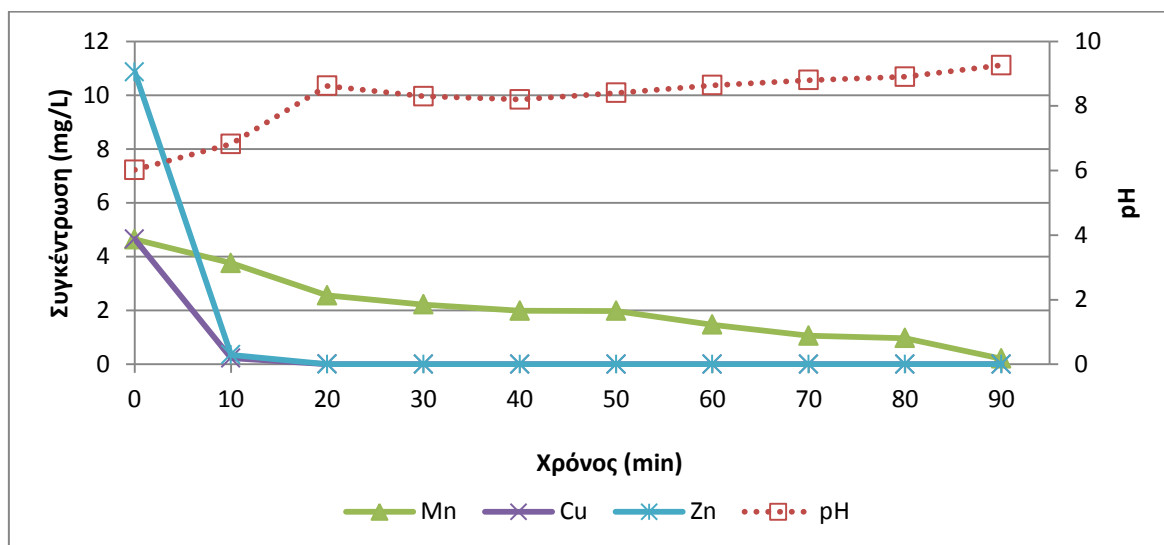
4.1 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΥ ΖΕΥΓΟΥΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που διεξήχθησαν για τη μελέτη απόδοσης της μεθόδου της ηλεκτροκροκίδωσης για τον καθαρισμό βιομηχανικού αποβλήτου με συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων και σταθερή ένταση ρεύματος 0.5A, προκύπτουν τα διαγράμματα και οι πίνακες που ακολουθούν.

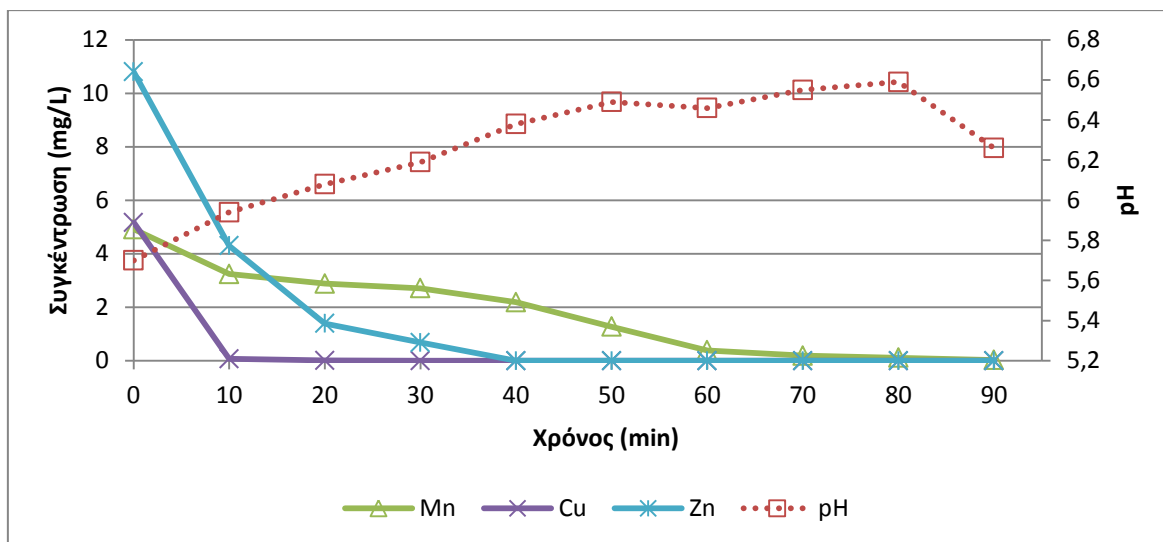
4.1.1 Επίδραση συνδυασμού ζεύγους ηλεκτροδίων απόστασης 2 cm στην απομάκρυνση μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου.

Στο **Σχήμα 20** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου ($I=0.5A$, αρχική συγκέντρωση: 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn, αρχικό pH=6). Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων. Συγκεκριμένα, για το Mn από 4.64 σε 0.21mg/L, για το Cu από 4.65 σε 0 mg/L και για το Zn από 10.86 σε 0 mg/L, ενώ παράλληλα σημειώνεται αύξηση του pH από 6.02 σε 9.26.

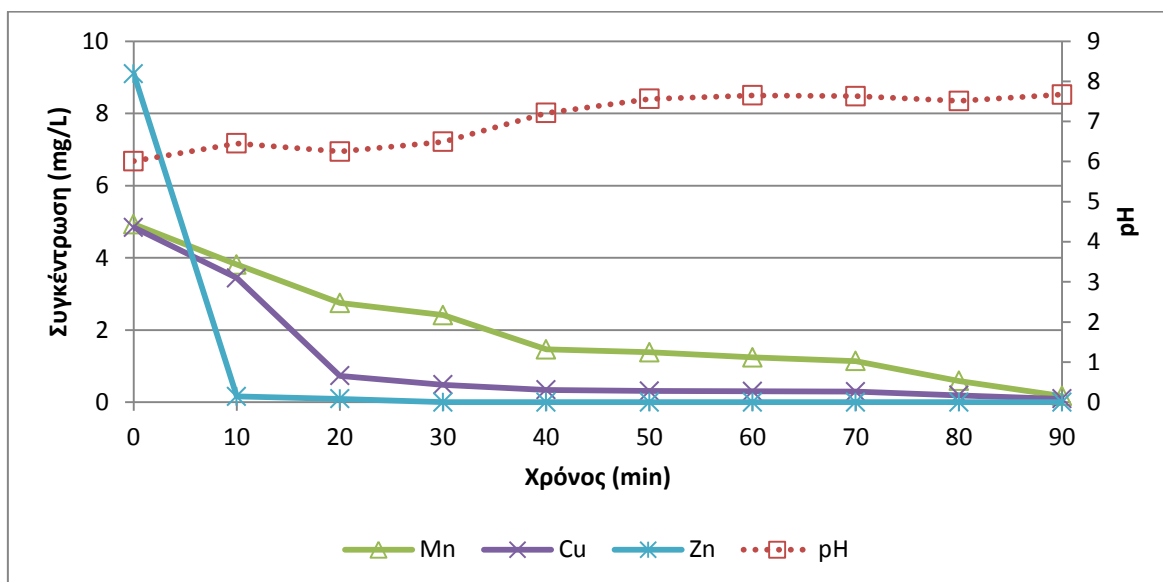
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα **Σχήματα 21, 22, 23** στα οποία παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης και του pH με το χρόνο κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης χρησιμοποιώντας ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου, ζεύγους σιδήρου-αργιλίου και ζεύγος αργιλίου-σιδήρου, αντίστοιχα ($I=0.5A$, αρχική συγκέντρωση: 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn, αρχικό pH=6).



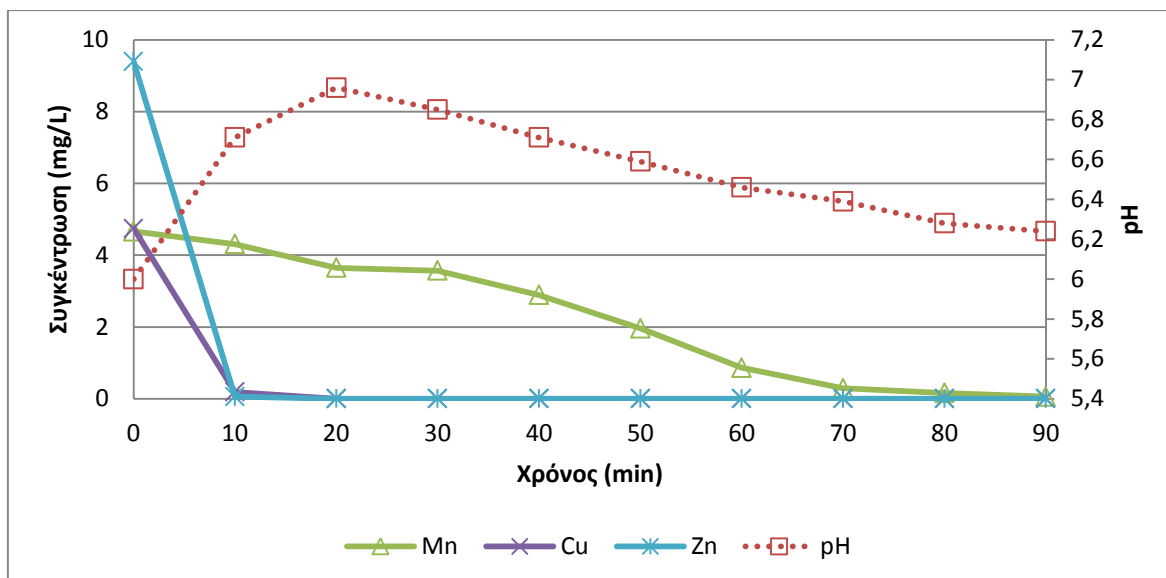
Σχήμα 20: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Fe-Fe.



Σχήμα 21: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Al-Al.



Σχήμα 22: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Fe-Al.

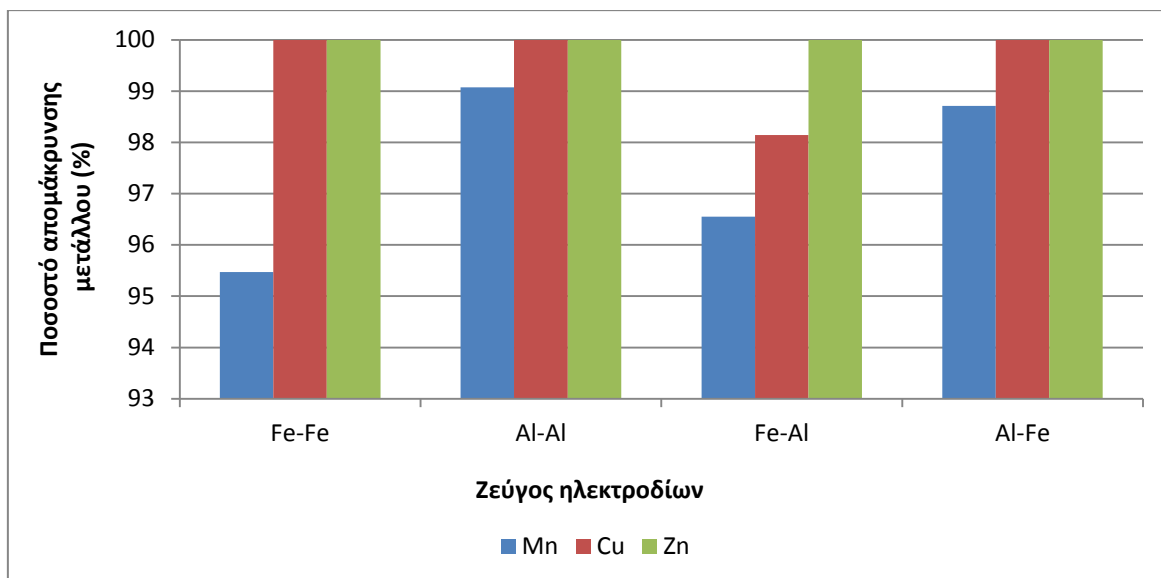


Σχήμα 23: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Μαγγανίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και pH με το χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Al-Fe.

Μια καλή σύγκριση των τεσσάρων περιπτώσεων ζεύγους ηλεκτροδίων παρουσιάζεται στον **Πίνακα 24** και στο **Σχήμα 24**, τα οποία απεικονίζουν το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης του μαγγανίου, του χαλκού και του ψευδαργύρου.

Πίνακας 24: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων μετά από 90 min.

Μέταλλο	Ποσοστό Απομάκρυνσης(%)			
	Fe-Fe	Al-Al	Fe-Al	Al-Fe
Mn	95.47	99.07	96.55	98.71
Cu	100	100	98.14	100
Zn	100	100	100	100



Σχήμα 24: Ραβδόγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων μετά από 90 min.

Όπως διαπιστώνεται, τα ποσοστά απομάκρυνσης του χαλκού και του ψευδαργύρου αγγίζουν το 100% για όλους τους συνδυασμούς των ηλεκτροδίων (να επισημανθεί ότι η αρχική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο βιομηχανικό απόβλητο είναι διπλάσια από αυτή του χαλκού και του μαγγανίου). Όσον αφορά τα ποσοστά απομάκρυνσης του μαγγανίου, αυτά κυμαίνονται εξίσου σε υψηλές τιμές από 95-99% με το υψηλότερο ποσοστό να εμφανίζεται στο ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου.

4.1.2 Ρυθμός απομάκρυνσης

Από την κλίση της καμπύλης της απομάκρυνσης του μαγγανίου σε $\mu\text{mol/L}$ συναρτήσει του ηλεκτρικού φορτίου ($\text{A} \cdot \text{s/L}$) υπολογίζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης του μαγγανίου ($\mu\text{mol/A} \cdot \text{s}$). 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 το ρυθμό απομάκρυνσης καταγράφονται στον παρακάτω **Πίνακα 25**. Για το μαγγάνιο το ζεύγος ηλεκτροδίων αργίλιο-σίδηρος παρουσίασε το μεγαλύτερο ρυθμό απομάκρυνσης, για το χαλκό το ζεύγος σίδηρος-αργίλιο ενώ για το ψευδάργυρο το ζεύγος αργίλιο-αργίλιο αντίστοιχα.

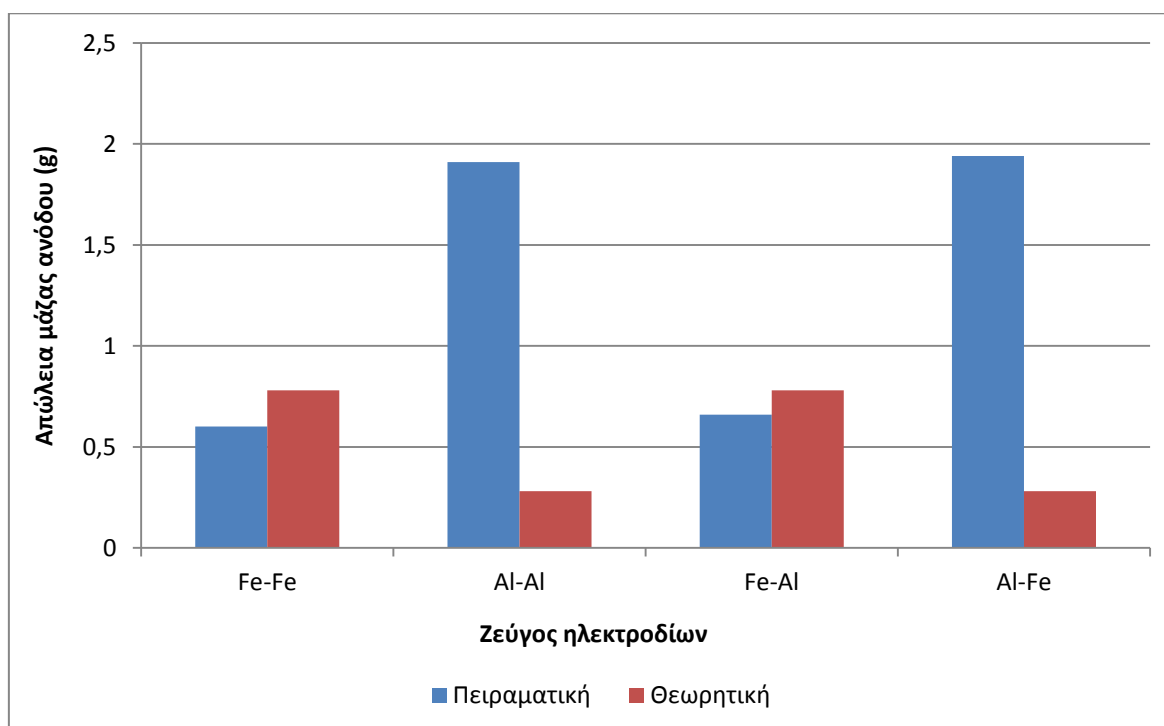
Πίνακας 25: Ρυθμός απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων μετά από 90 min.

Μέταλλο	Ρυθμός Απομάκρυνσης ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)			
	Fe-Fe	Al-Al	Fe-Al	Al-Fe
Mn	7.63	9.63	8.50	10.63
Cu	4.15	4.49	6.51	4.20
Zn	9.29	12.63	7.74	7.87

4.1.3 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 (90 λεπτά) και υπολογίζεται από το Νόμο του Faraday.

Για όλες τις περιπτώσεις των ζευγών που χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή της ηλεκτροκροκίδωσης με άνοδο είτε σίδηρο, είτε αργίλιο, κατασκευάζεται το ραβδόγραμμα που ακολουθεί το οποίο δείχνει την απώλεια της μάζας της ανόδου για ένταση ρεύματος 0.5A. Θεωρητικά το ηλεκτρόδιο της καθόδου δεν παίζει ρόλο στη διάβρωση του ηλεκτροδίου της ανόδου. Στο **σχήμα 25** παρόλα αυτά, φαίνεται ότι η μάζα της ανόδου που απομακρύνεται επηρεάζεται από την κάθοδο που χρησιμοποιείται, κυρίως επειδή αυτό επηρεάζει και την αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων όπως παρουσιάζεται παραπάνω. Επίσης, παρατηρείται απόκλιση από τη θεωρητική απώλεια μάζας για όλες τις περιπτώσεις.



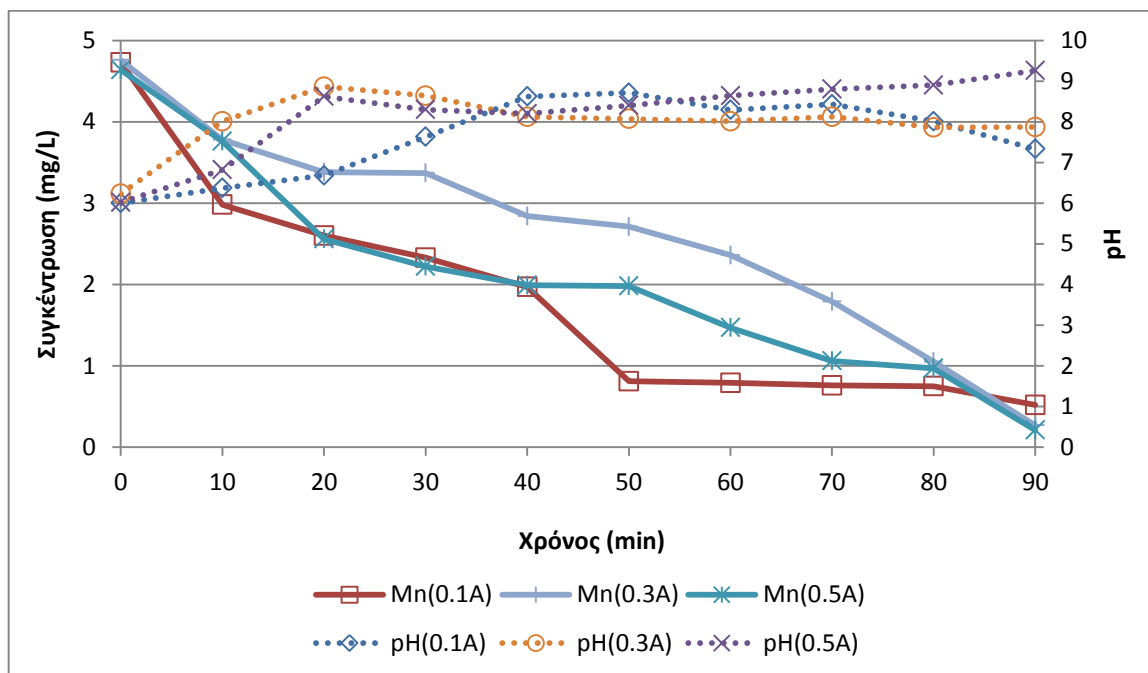
Σχήμα 25: Ραβδόγραμμα απώλειας μάζας ηλεκτροδίων ανόδου για διαφορετικούς συνδυασμούς μετά από 90 min.

❖ Η περαιτέρω πορεία των πειραμάτων λαμβάνει χώρα με την εξέταση δύο ζευγών ηλεκτροδίων από τα τέσσερα που εξετάστηκαν πριν. Τα επιλεγμένα ζεύγη είναι: σίδηρος-σίδηρος και αργίλιο-σίδηρος. Αρχικά, αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα ζεύγη ηλεκτροδίων επέφεραν απομάκρυνση των εξεταζόμενων τοξικών μετάλλων της τάξεως σχεδόν του 100%, έτσι όλα κρίνονται ικανά για τον πρωτεύοντα στόχο δηλαδή την απομάκρυνση των μετάλλων. Σκοπός ήταν η εξέταση της ανόδου τόσο με σίδηρο όσο και με αργίλιο και αφού η μεταβολή στο ποσοστό απομάκρυνσης ήταν μικρή και καμία ουσιαστική διαφορά δεν παρατηρήθηκε για όλους τους συνδυασμούς το βάρος της επιλογής κατευθύνθηκε στο υλικό της καθόδου. Σε αυτό το σημείο, αξίζει να επισημανθεί ότι τα ηλεκτρόδια σιδήρου είναι πιο φθηνά στην αγορά τους από τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια αργιλίου και τα ηλεκτρόδια αργιλίου αν και έχουν μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση (το οποίο θα φανεί παρακάτω) φθείρονται αρκετά γρήγορα με αποτέλεσμα να χρειάζεται συχνή αλλαγή τους στο πεδίο το οποίο συνεπάγεται και αυξημένο κόστος. Έτσι, αποφασίστηκε η σειρά των επόμενων πειραμάτων να διεξαχθεί με την επιλογή ηλεκτροδίων σιδήρου στην κάθοδο.

4.2 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

4.2.1 Απομάκρυνση Μαγγανίου

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

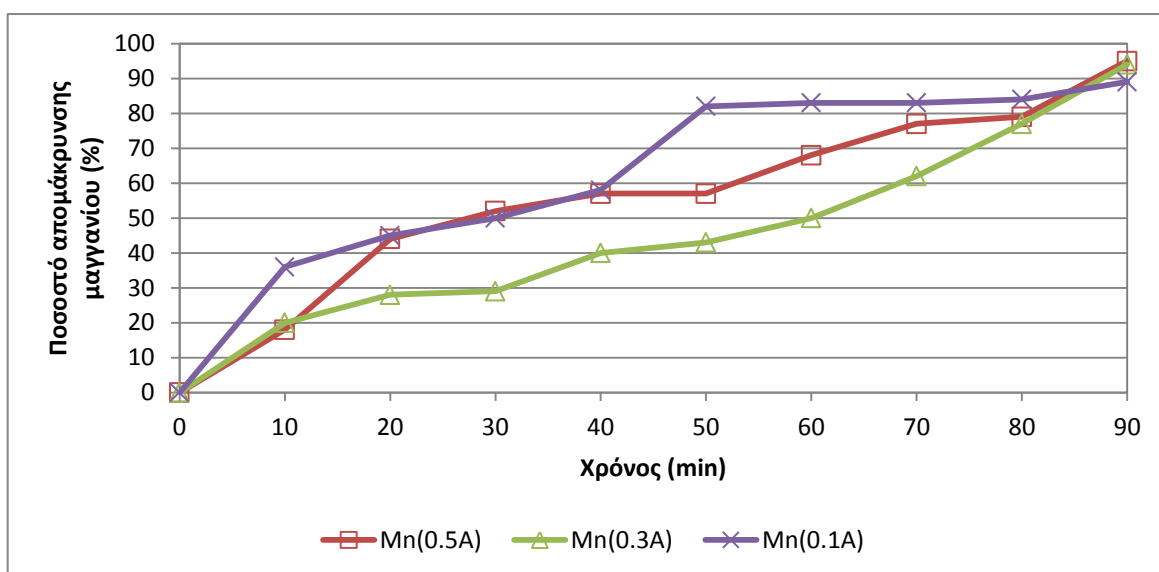


Σχήμα 26: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγγανίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Στο **Σχήμα 26** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιομηχανικού αποβλήτου σε μαγγάνιο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων = 2 cm, αρχική συγκέντρωση = 5 mg/L, αρχικό pH = 6). Στο συγκεκριμένο σχήμα παρατηρείται μείωση της

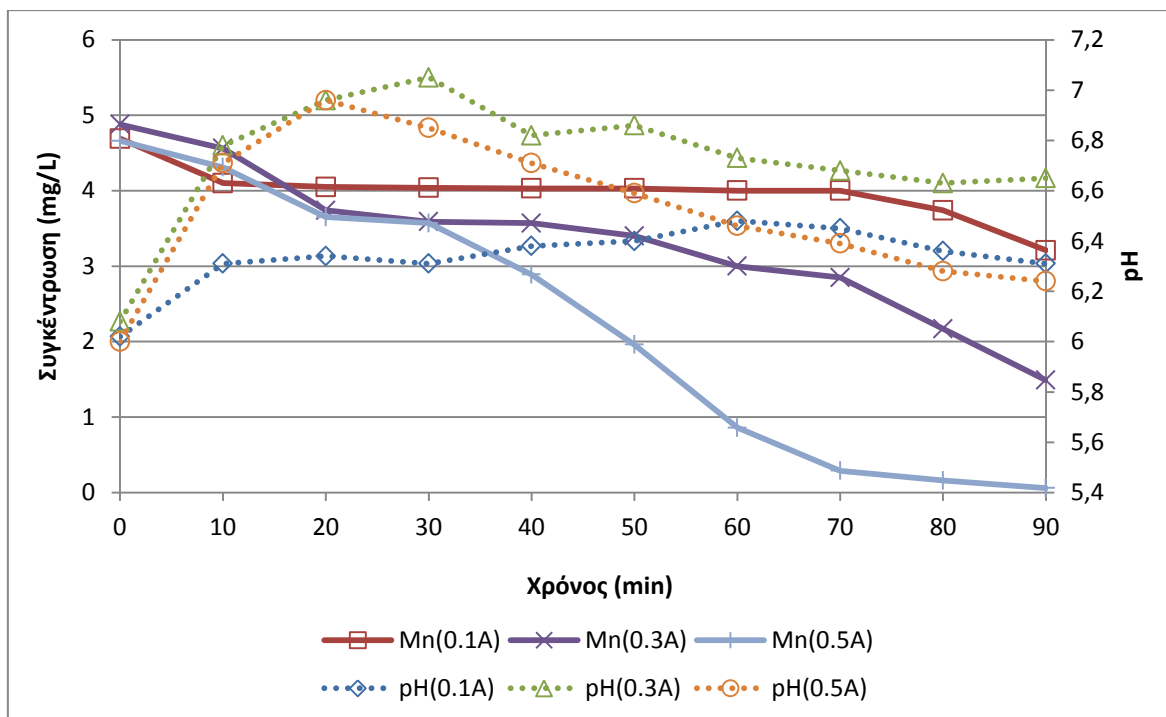
συγκέντρωσης του μαγγανίου και στις τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάζονται και συγκεκριμένα η τελική τιμή της συγκέντρωσης είναι: 0.21, 0.27 και 0.52 mg/L για τις αντίστοιχες εντάσεις ρεύματος 0.5A, 0.3A και 0.1A. Ταυτόχρονα πραγματοποιείται αύξηση στο pH από 6 που ήταν αρχικά σε 7.33, 7.87 και 9.26, αντίστοιχα.

Επειδή η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου δεν είναι ακριβώς η ίδια (ελάχιστες αποκλίσεις) και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος, το διάγραμμα του **Σχήματος 27**, δίνει πιο ευκρινή αποτελέσματα, εμφανίζοντας τη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης του μαγγανίου με το χρόνο. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρείται μετά από 90 λεπτά επεξεργασίας είναι 95 και 94% για ένταση ρεύματος 0.5 και 0.3A αντίστοιχα. Όπως προκύπτει από τα πειράματα που διεξήχθησαν, υπάρχει μια σχέση μεταξύ του ποσοστού απομάκρυνσης του μετάλλου και της έντασης του ρεύματος που εφαρμόστηκε στο σύστημα, σύμφωνα με την οποία μία αύξηση στην ένταση του ρεύματος μπορεί να επιφέρει μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης του μετάλλου το οποίο απεικονίζεται πιο εμφανές παρακάτω με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.



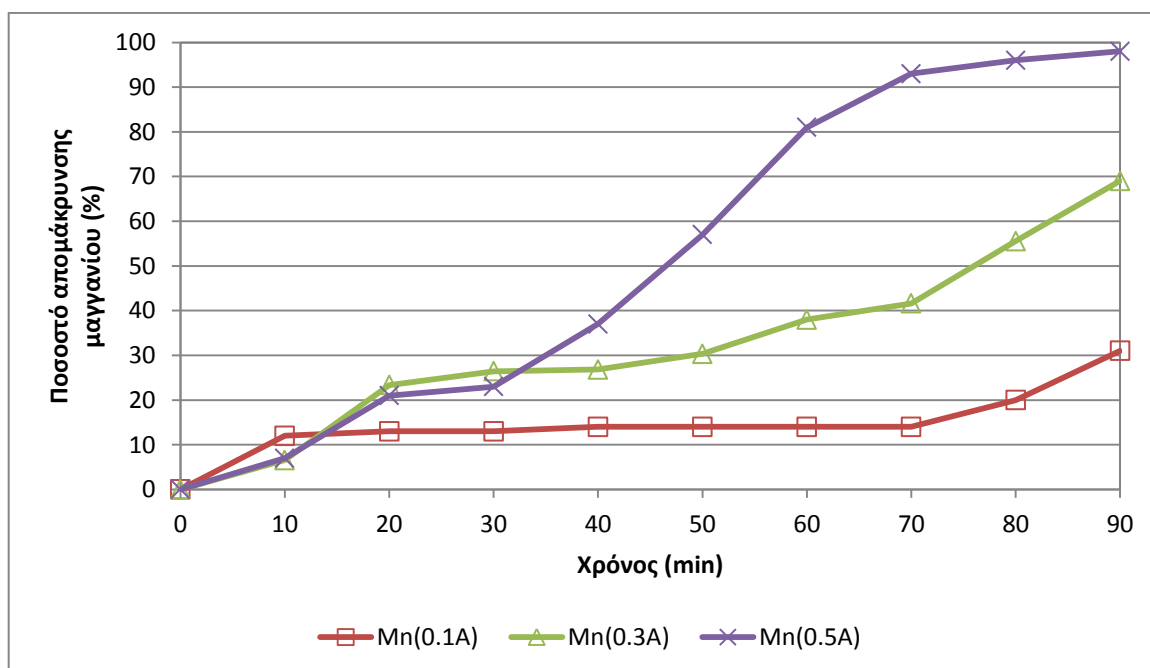
Σχήμα 27: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης μαγγανίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Στο **Σχήμα 28** παρατίθεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του μαγγανίου και του pH του βιομηχανικού αποβλήτου με το χρόνο κατά την ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, αρχική συγκέντρωση=5 mg/L, αρχικό pH=6). Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και αύξηση του pH με το χρόνο και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάζονται και συγκεκριμένα η τελική τιμή της συγκέντρωσης είναι 0.06, 1.49 και 3.21 mg/L για τις αντίστοιχες εντάσεις ρεύματος 0.5A, 0.3A και 0.1A. Ταυτόχρονα πραγματοποιείται αύξηση στο pH από 6 που ήταν αρχικά σε 6.24 με 6.65.



Σχήμα 28: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγγανίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Στο **Σχήμα 29** που ακολουθεί, είναι το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του μαγγανίου με το χρόνο, όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτυγχάνεται με τη μεγαλύτερη εξεταζόμενη ένταση ρεύματος δηλαδή την ένταση των 0.5A.



Σχήμα 29: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης μαγγανίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης μαγγανίου εμφανίζονται συγκεντρωτικά στο **Πίνακα 26**. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζεται με χρήση ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου και ένταση ρεύματος 0.5A και είναι 98% , ενώ εξίσου μεγάλη παρουσιάζεται η απομάκρυνση με ηλεκτρόδια σιδήρου η οποία είναι σε ποσοστό 95% για ένταση ρεύματος 0.5A. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης με ηλεκτρόδια σιδήρου είναι παρόμοια και αρκετά υψηλά και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάστηκαν (μικρή μείωση στα ποσοστά καθώς μειώνεται η ένταση του ρεύματος), ενώ για το συνδυασμό ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου υπάρχει δραματική μείωση στα ποσοστά απομάκρυνσης καθώς μειώνεται η εξεταζόμενη ένταση ρεύματος.

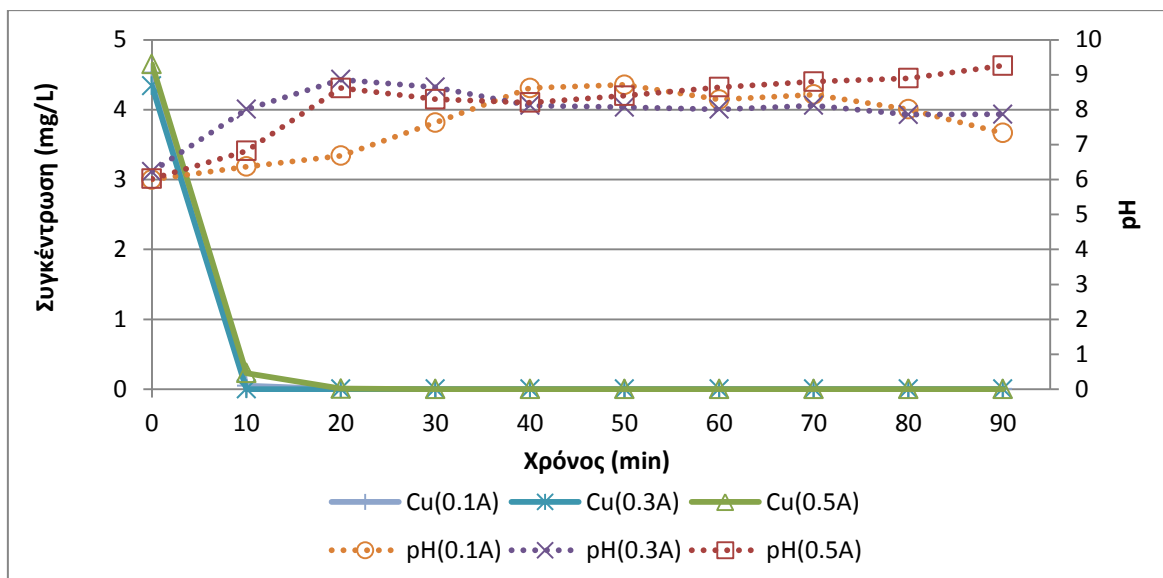
Πίνακας 26: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου για ζεύγη ηλεκτροδίων σίδηρος-σίδηρος και αργίλιο-σίδηρος για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 90 min.

Ένταση Ρεύματος (A)	Ποσοστό Απομάκρυνσης Mn (%)	
	Fe-Fe	Al-Fe
0.5	95,47	98,71
0.3	94,33	69,46
0.1	89,01	31,56

4.2.2 Απομάκρυνση Χαλκού

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

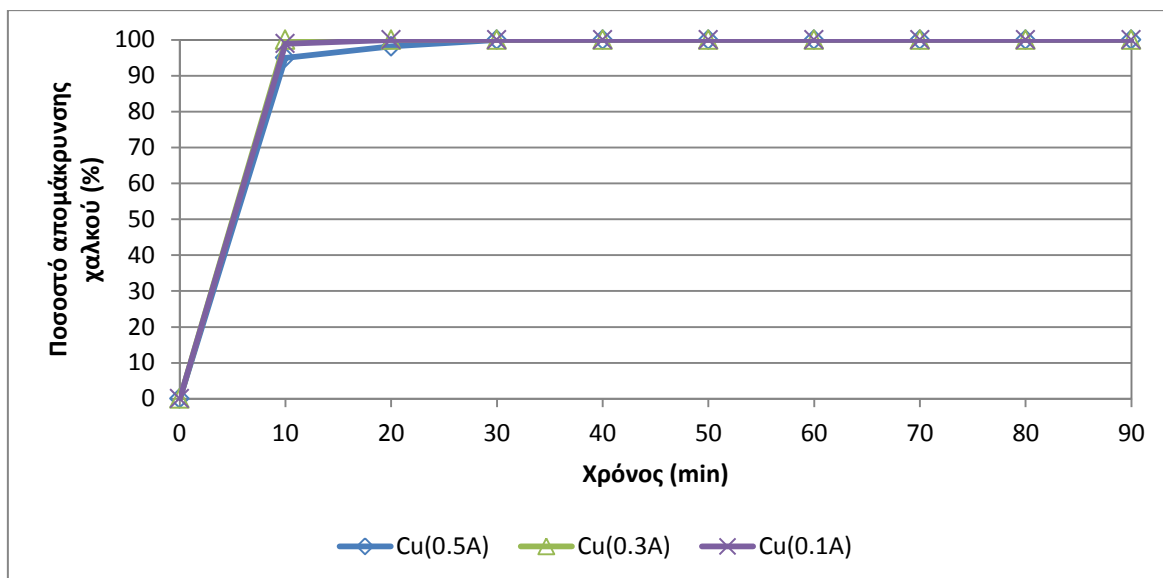
Στο σχήμα 31 φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του βιομηχανικού αποβλήτου σε χαλκό με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων = 2 cm, αρχική συγκέντρωση =5 mg/L, αρχικό pH =6).



Σχήμα 30: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χαλκού και pH με το χρόνο για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού και για τις τρεις εξεταζόμενες εντάσεις ρεύματος που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, η τελική τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού είναι και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος 0mg/L το οποίο δείχνει ότι στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα εξέτασης του πειράματος ο χαλκός απομακρύνεται πλήρως, με όλες τις εξεταζόμενες εντάσεις να κρίνονται επιτυχής για αυτό το σκοπό. Όσον αφορά το τελικό pH, υπάρχει μια διαφοροποίηση μεταξύ των πειραμάτων. Για εντάσεις ρεύματος 0.3 και 0.1A το τελικό pH είναι 7,87 και 7,33 αντίστοιχα, ενώ για ένταση ρεύματος 0.5A η τιμή του καταλήγει σε 9,26. Εδώ παρατηρείται το φαινόμενο ότι όταν η ένταση ρεύματος μειώνεται τότε μειώνεται εξίσου και το τελικό pH του αποβλήτου για ηλεκτρόδια σιδήρου.

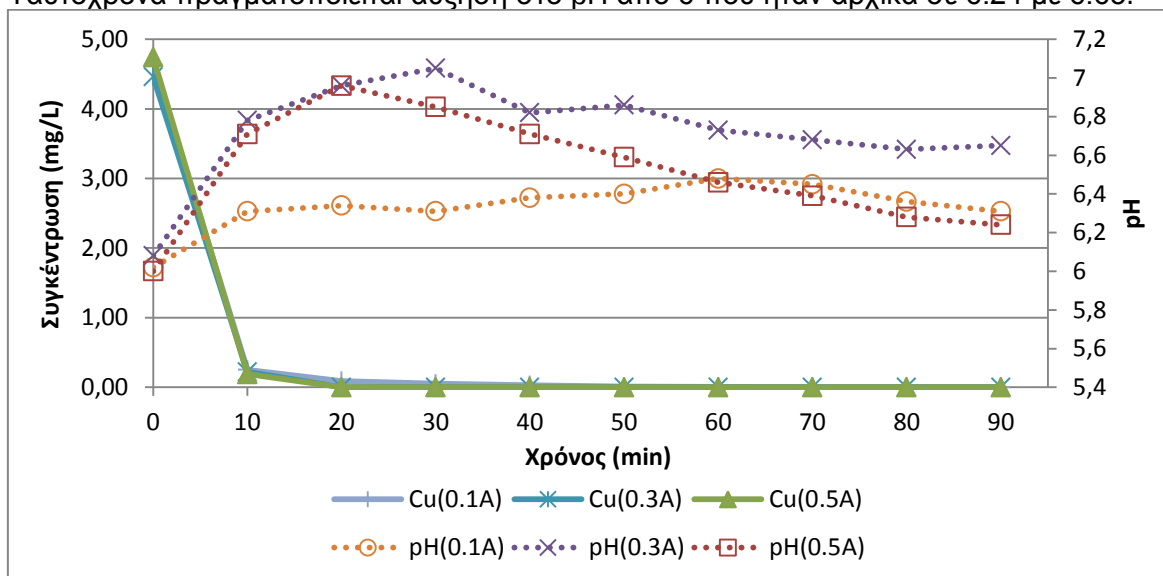
Το **Σχήμα 31** δείχνει το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του χαλκού με το χρόνο για την περίπτωση ηλεκτροδίων σιδήρου. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός της επί της εκατό απομάκρυνσης του χαλκού (κλίση διαγράμματος) είναι περίπου ίδιος και για τις τρεις εξεταζόμενες εντάσεις ρεύματος. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που επετεύχθη μετά το πέρας των 90 λεπτών λειτουργίας είναι 100% και για τις τρεις εντάσεις που εφαρμόστηκαν.



Σχήμα 31: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

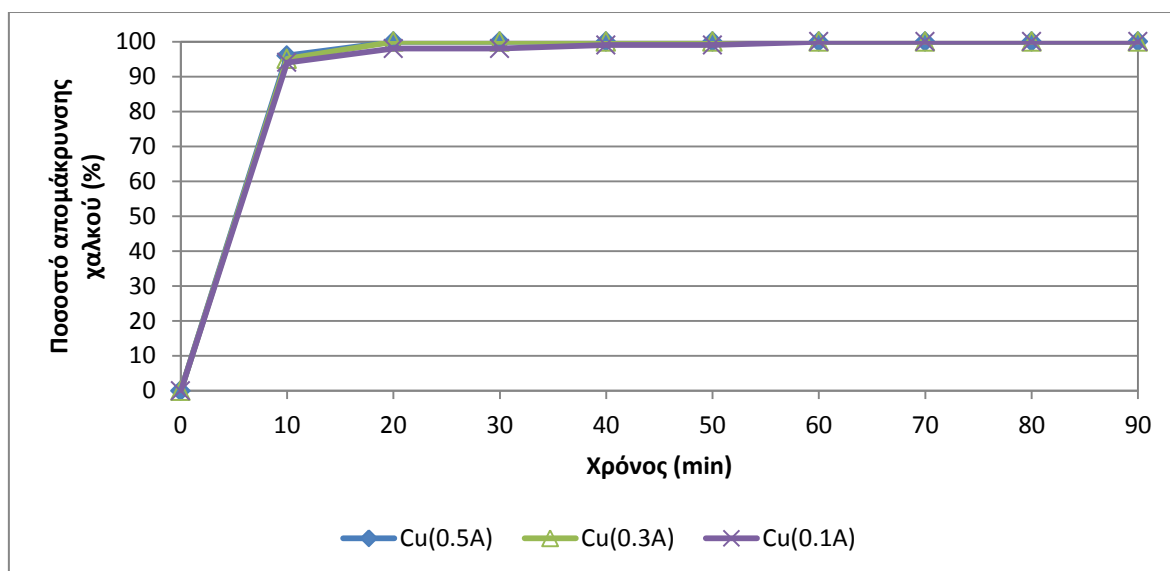
Όπως προκύπτει, τα ηλεκτρόδια σιδήρου πραγματοποιούν πλήρη απομάκρυνση του χαλκού (100%) ανεξαρτήτως της έντασης του ρεύματος που εφαρμόστηκε. Το ίδιο διαπιστώθηκε και στην εξέταση απομάκρυνσης του μαγγανίου όπου και στις τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάστηκαν το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν εξίσου μεγάλο και παρόμοιο και στις τρεις περιπτώσεις (από 89- 95%).

Στο **Σχήμα 32** παρατίθεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού και το pH του βιομηχανικού αποβλήτου με το χρόνο κατά την ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, αρχική συγκέντρωση=5 mg/L, αρχικό pH=6). Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και αύξηση του pH με το χρόνο και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάζονται και συγκεκριμένα η τελική τιμή της συγκέντρωσης είναι 0mg/L και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος 0.5, 0.3 και 0.1A. Ταυτόχρονα πραγματοποιείται αύξηση στο pH από 6 που ήταν αρχικά σε 6.24 με 6.65.



Σχήμα 32: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Στο **Σχήμα 33** εμφανίζεται το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του χαλκού με το χρόνο, κατά την επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτρόδια αργιλίου-σίδηρου. Το ποσοστό απομάκρυνσης είναι εξίσου μεγάλο και ίδιο και για τις τρεις εξεταζόμενες εντάσεις ρεύματος και ισούται με 100%. Το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα 90 λεπτών εφαρμογής της μεθόδου ηλεκτροκροκίδωσης είναι επαρκές για την απομάκρυνση του χαλκού από το απόβλητο.



Σχήμα 33: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σίδηρου.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης χαλκού εμφανίζονται συγκεντρωτικά στο **Πίνακα 27**. Όπως φαίνεται, και οι τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάστηκαν των 0.5, 0.3 και 0.1 A καθώς και οι δύο συνδυασμοί ηλεκτροδίων σίδηρος-σίδηρος και αργίλιο-σίδηρος, κρίθηκαν ικανοί για την πλήρη απομάκρυνση του χαλκού από το απόβλητο σε χρονικό διάστημα 90 λεπτών εφαρμογής της ηλεκτροκροκίδωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο μειώνεται η ένταση του ρεύματος ναι μεν το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης παραμένει 100% αλλά επιτυγχάνεται πιο αργά (χρονικά) σε σχέση με τη μεγαλύτερη ένταση που εξετάστηκε.

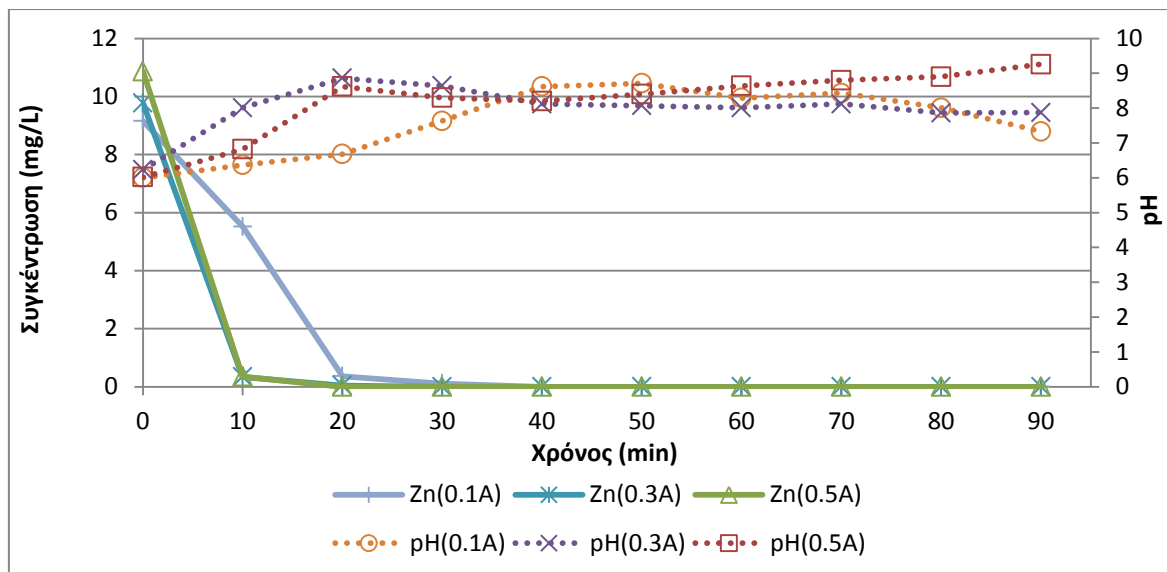
Πίνακας 27: Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού για ζεύγη ηλεκτροδίων σίδηρος-σίδηρος και αργίλιο-σίδηρος για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 90 min.

Ένταση Ρεύματος (A)	Ποσοστό Απομάκρυνσης Cu (%)	
	Fe-Fe	Al-Fe
0.5	100	100
0.3	100	100
0.1	100	100

4.2.3 Απομάκρυνση Ψευδαργύρου

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

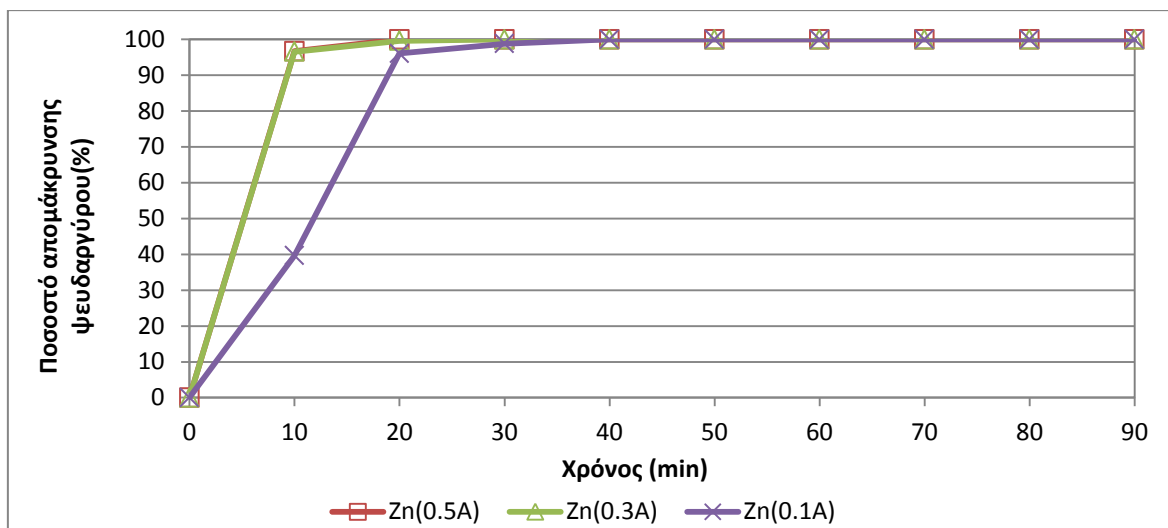
Στο **Σχήμα 34** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του βιομηχανικού αποβλήτου σε ψευδάργυρο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων = 2 cm, αρχική συγκέντρωση = 10 mg/L, αρχικό pH = 6).



Σχήμα 34: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου και για τις τρεις εξεταζόμενες εντάσεις ρεύματος που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, η τελική τιμή της συγκέντρωσης του μετάλλου είναι και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος 0mg/L το οποίο δείχνει ότι στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα εξέτασης του πειράματος ο ψευδάργυρος απομακρύνεται πλήρως, με όλες τις εξεταζόμενες εντάσεις να κρίνονται επιτυχής για αυτό το σκοπό. Όσον αφορά το τελικό pH, υπάρχει μια διαφοροποίηση μεταξύ των πειραμάτων. Για εντάσεις ρεύματος 0.3 και 0.1A το τελικό pH είναι 7,87 και 7,33 αντίστοιχα, ενώ για ένταση ρεύματος 0.5A η τιμή του καταλήγει σε 9,26. Εδώ ίσως φαίνεται ότι όταν η ένταση ρεύματος μειώνεται τότε μειώνεται εξίσου και το τελικό pH του αποβλήτου για ηλεκτρόδια σιδήρου.

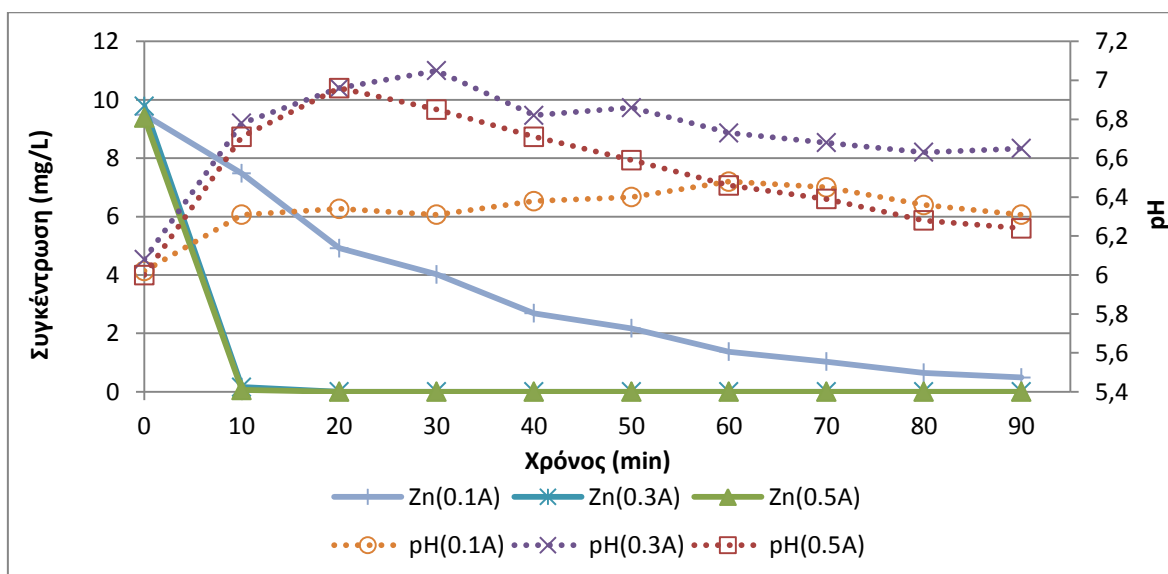
Το **Σχήμα 35** δείχνει το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του ψευδαργύρου με το χρόνο για τη περίπτωση ηλεκτροδίων σιδήρου. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που επετεύχθη μετά το πέρας των 90 λεπτών λειτουργίας είναι 100% και για τις τρεις εντάσεις που εφαρμόστηκαν.



Σχήμα 35: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

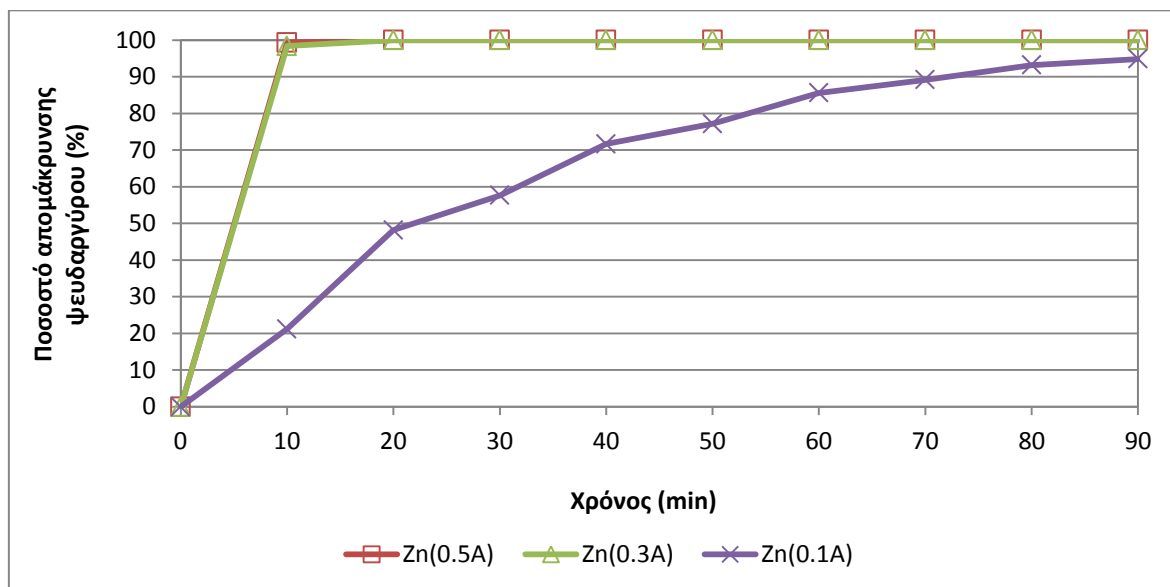
Όπως φαίνεται τα ηλεκτρόδια σιδήρου πραγματοποιούν πλήρη απομάκρυνση του ψευδαργύρου (100%) ανεξαρτήτως της έντασης του ρεύματος που εφαρμόστηκε. Το ίδιο προέκυψε και στην εξέταση απομάκρυνσης του μαγγανίου και του χαλκού όπου και στις τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάστηκαν το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν εξίσου μεγάλο και παρόμοιο και στις τρεις.

Στο **Σχήμα 36** παρατίθεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου και pH του βιομηχανικού αποβλήτου με το χρόνο κατά την ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, αρχική συγκέντρωση=10 mg/L, αρχικό pH=6). Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και αύξηση του pH με το χρόνο και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάζονται και συγκεκριμένα η τελική τιμή της συγκέντρωσης είναι 0mg/L και για τις δύο εντάσεις ρεύματος 0.5, 0.3 και 0,49mg/L για ένταση 0.1A. Ταυτόχρονα πραγματοποιείται αύξηση στο pH από 6 που ήταν αρχικά σε 6.24 με 6.65.



Σχήμα 36: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Στο **Σχήμα 37** εμφανίζεται το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του ψευδαργύρου με το χρόνο, κατά την επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου. Το ποσοστό απομάκρυνσης είναι εξίσου μεγάλο και για τις τρεις εξεταζόμενες εντάσεις ρεύματος και κυμαίνεται από 94,84 μέχρι 100%. Το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα 90 λεπτών εφαρμογής της μεθόδου ηλεκτροκροκίδωσης είναι επαρκές για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου από το απόβλητο.



Σχήμα 37: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης ψευδαργύρου εμφανίζονται συγκεντρωτικά στο **Πίνακα 28**. Όπως φαίνεται, και οι τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάστηκαν των 0.5, 0.3 και 0.1 A καθώς και οι δύο συνδυασμοί ηλεκτροδίων σίδηρος-σίδηρος και αργίλιο-σίδηρος, κρίθηκαν ικανοί για την πλήρη απομάκρυνση του ψευδαργύρου από το απόβλητο σε χρονικό διάστημα 90 λεπτών εφαρμογής της ηλεκτροκροκίδωσης (με μόνη διαφορά παρέκκλισης το ποσοστό 94,84% απομάκρυνσης για ένταση ρεύματος 0.1A η οποία κρίνεται εξίσου μεγάλη). Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο μειώνεται η ένταση του ρεύματος ναι μεν το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης είναι 100% αλλά επιτυγχάνεται πιο αργά χρονικά σε σχέση με τη μεγαλύτερη ένταση που εξετάστηκε.

Πίνακας 28: Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου για ζεύγη ηλεκτροδίων σίδηρος-σίδηρος και αργίλιο-σίδηρος για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 90 min.

Ένταση Ρεύματος (A)	Ποσοστό Απομάκρυνσης Zn (%)	
	Fe-Fe	Al-Fe
0.5	100	100
0.3	100	100
0.1	100	94.84

4.2.4 Ρυθμός Απομάκρυνσης

Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 29) περιλαμβάνει τον υπολογιζόμενο ρυθμό απομάκρυνσης μαγγανίου για τα δύο ζεύγη ηλεκτροδίων που εξετάστηκαν σε αντιστοιχία με τις εντάσεις ρεύματος που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 29: Ρυθμός απομάκρυνσης μαγγανίου για ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου και για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 90 min.

Ένταση Ρεύματος (A)	Ρυθμός Απομάκρυνσης Mn ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	Fe-Fe	Al-Fe
0.5	7,63	10,63
0.3	7,79	5,92
0.1	7,55	1,79

Παρατηρείται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης στην περίπτωση που εφαρμόστηκαν τα ηλεκτρόδια σιδήρου, παρέμεινε σχεδόν ίδιος και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάστηκαν. Αντίθετα, ο ρυθμός απομάκρυνσης για την περίπτωση των ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου έδειξε ανάλογη συμπεριφορά με την ένταση του ρεύματος, δηλαδή όταν η ένταση του ρεύματος μειωνόταν, μειωνόταν παράλληλα και ο ρυθμός απομάκρυνσης. Γενικά όμως, ο ρυθμός απομάκρυνσης εξαρτάται και από τους τρεις παράγοντες: ένταση ρεύματος, χρόνος και απομάκρυνση μmol μετάλλου.

Ο Πίνακας 30 περιλαμβάνει τον υπολογιζόμενο ρυθμό απομάκρυνσης του χαλκού για τα δύο ζεύγη ηλεκτροδίων που εξετάστηκαν σε αντιστοιχία με τις εντάσεις ρεύματος που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 30: Ρυθμός απομάκρυνσης χαλκού για ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου και για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 90 min.

Ένταση Ρεύματος (A)	Ρυθμός Απομάκρυνσης Cu ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	Fe-Fe	Al-Fe
0.5	4,15	4,20
0.3	3,73	3,95
0.1	3,92	4,20

Παρατηρείται ότι αντίθετα με το μαγγάνιο, ο χαλκός παρουσιάζει σχεδόν ίδια αποτελέσματα στο ρυθμό απομάκρυνσης και τα τους δύο συνδυασμούς ηλεκτροδίων που εξετάστηκαν, δηλαδή ηλεκτρόδια σιδήρου και ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου. Ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές εμφανίστηκαν για την μεγαλύτερη ένταση ρεύματος δηλαδή 0.5A.

Ο Πίνακας 31 περιλαμβάνει τον υπολογιζόμενο ρυθμό απομάκρυνσης του ψευδαργύρου για τα δύο ζεύγη ηλεκτροδίων που εξετάστηκαν σε αντιστοιχία με τις εντάσεις ρεύματος που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 31: Ρυθμός απομάκρυνσης ψευδαργύρου για ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου και για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος μετά από 90 min.

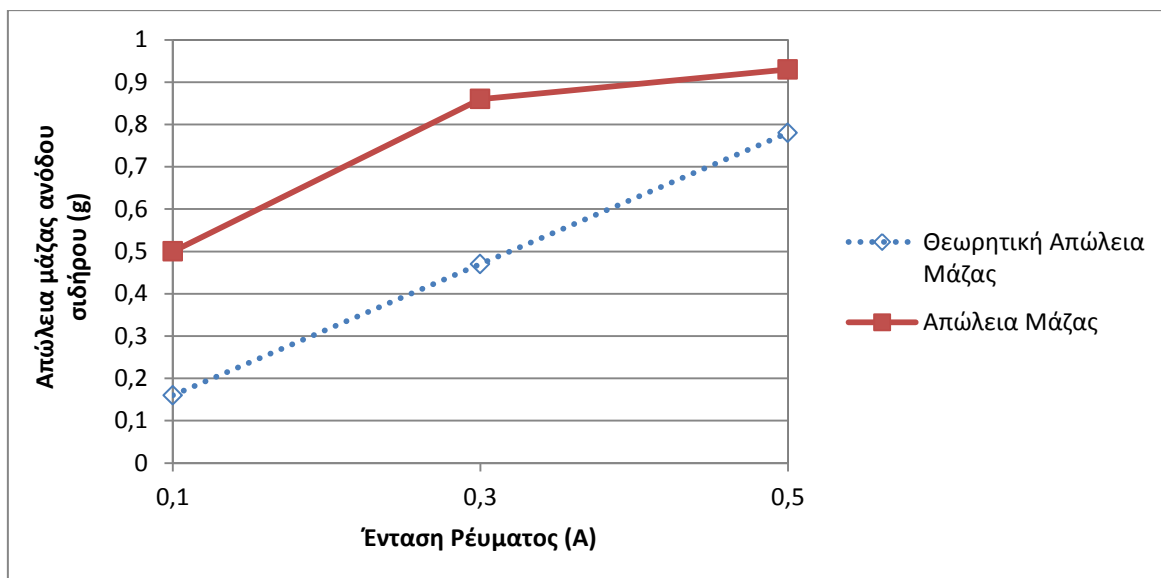
Ένταση Ρεύματος (A)	Ρυθμός Απομάκρυνσης Zn ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	Fe-Fe	Al-Fe
0.5	9,29	7,80
0.3	8,39	8,26
0.1	11,41	14,53

Παρατηρείται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης για τον ψευδάργυρο παρουσίασε αντίθετη συμπεριφορά και καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα άλλα δυο μέταλλα. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός απομάκρυνσης του ψευδαργύρου είχε τις μεγαλύτερες τιμές του στην μικρότερη εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος δηλαδή των 0.1A και στους δύο συνδυασμούς ηλεκτροδίων που εξετάστηκαν.

4.2.5 Μάζα Ανόδου

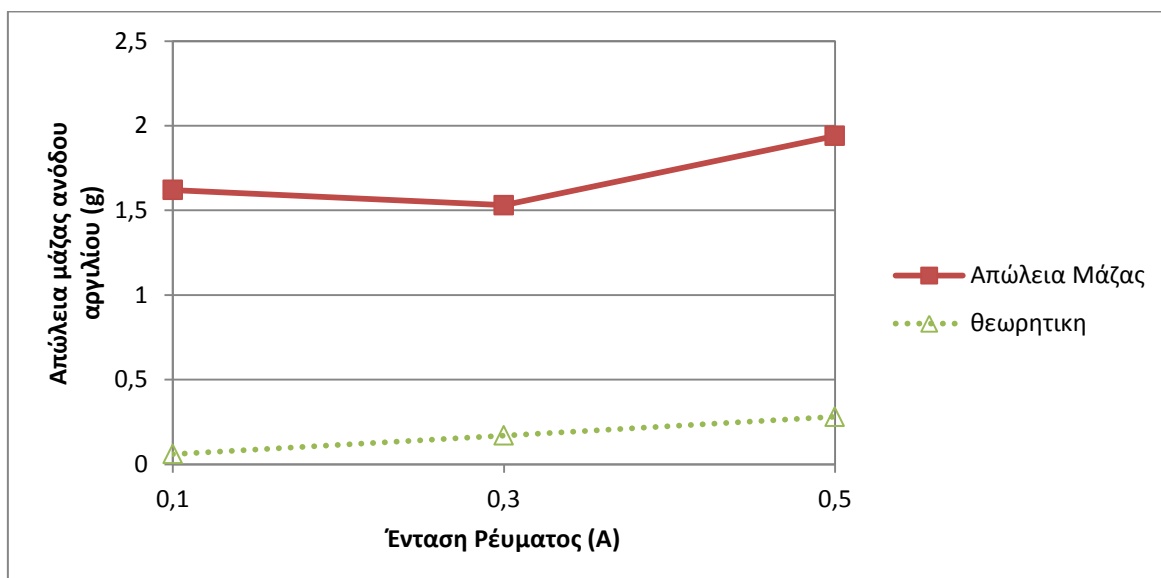
Για την περίπτωση που το ζεύγος ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται κατά την ηλεκτροκροκίδωση είναι σίδηρος-σίδηρος, κατασκευάζεται το διάγραμμα που ακολουθεί. Το συγκεκριμένο διάγραμμα, δείχνει τη μεταβολή της απώλειας μάζας της ανόδου συναρτήσει της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος.

Από τις καμπύλες του **Σχήματος 38** φαίνεται ότι υπάρχει μια απόκλιση ανάμεσα στην πειραματική θυσιαζόμενη μάζα ανόδου και στη θεωρητική υπολογιζόμενη από το νόμο του Faraday. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο νόμο, η θυσιαζόμενη μάζα είναι ανάλογη της έντασης του ρεύματος και αυτό φαίνεται καθαρά στο σχήμα, αφού αύξηση της έντασης του ρεύματος οδηγεί σε αύξηση της θυσιαζόμενης μάζας. Όσον αφορά την πειραματική απώλεια μάζας, αυτή παρουσιάστηκε μεγαλύτερη σε σχέση με τη θεωρητική και ενώ αρχικά φαίνεται ότι έχει γραμμική τάση στο τέλος για ένταση ρεύματος 0.5A παρουσιάζει μείωση στην κλίση που φανερώνει ότι ίσως υπήρξε πειραματικό σφάλμα.



Σχήμα 38: Διάγραμμα μεταβολής της μάζας της θυσιαζόμενης ανόδου σιδήρου συναρτήσει της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος.

Για την περίπτωση που το ζεύγος ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται κατά τη πειραματική διαδικασία είναι αργίλιο-σίδηρος, παρουσιάζεται το επόμενο διάγραμμα (**Σχήμα 39**), στο οποίο εμφανίζεται η μεταβολή της απώλειας μάζας της ανόδου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που εφαρμόστηκε.



Σχήμα 39: Διάγραμμα μεταβολής της μάζας της θυσιαζόμενης ανόδου σιδήρου συναρτήσει της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος.

Στο συγκεκριμένο σχήμα φαίνεται ότι η απώλεια μάζας είναι σχεδόν γραμμική όμως, όπως και στα ηλεκτρόδια σιδήρου, μετρήθηκε μεγαλύτερη από την αναμενόμενη θεωρητική.

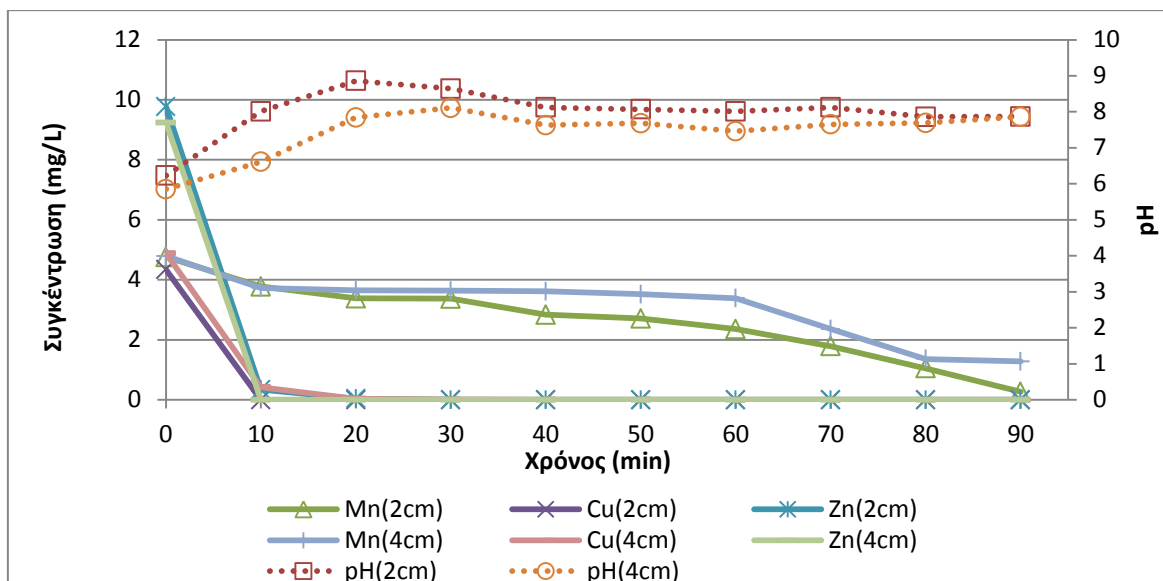
- ❖ Μετά το πέρας των παραπάνω πειραμάτων στα οποία μελετήθηκε η απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης συναρτήσει των τριών εντάσεων ρεύματος που εξετάστηκαν, έλαβαν χώρα τα επόμενα πειράματα στα οποία η εξέταση των διαφορετικών παραμέτρων κάθε φορά γίνεται σε συγκεκριμένη πλέον ένταση ρεύματος, αυτή των **0.3A**. Η επιλογή μεταξύ των τριών εντάσεων που μελετήθηκαν έγινε κατόπιν οικονομικής και αποδοτικής σύγκρισης. Συγκεκριμένα, η ένταση των 0.1A απορρίφθηκε γιατί, ενώ τα ποσοστά απομάκρυνσης για το ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου ήταν υψηλά, το ζεύγος αργίλιο-σίδηρος επέφερε αρκετά μικρά ποσοστά απομάκρυνσης για το μαγγάνιο της τάξης του 31,56%. Το συγκεκριμένο ποσοστό απομάκρυνσης είναι αρκετά χαμηλό και μη ικανοποιητικό για το κύριο στόχο της ηλεκτροκροκίδωσης ο οποίος είναι η απομάκρυνση του μετάλλου. Τώρα, όσον αφορά την ένταση 0.5A, τα αποτελέσματά της ήταν πολύ ενθαρρυντικά αφού μεταξύ των τριών εντάσεων είχε τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης (όπως ήταν αναμενόμενο) σχεδόν πλήρης 100% απομάκρυνση και για τα τρία μέταλλα αλλά, όπως θα φανεί παρακάτω, το κόστος της λειτουργίας στη συγκεκριμένη ένταση ρεύματος ήταν αρκετά υψηλό. **Έτσι, επιλέχθηκε η ένταση ρεύματος των 0.3A**. Η συγκεκριμένη τιμή έντασης ήταν πιο οικονομική σε σχέση με την ένταση των 0.5A και τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν εξίσου υψηλά αφού για το ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου το ποσοστό απομάκρυνσης του μαγγανίου ήταν 94,3% ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου άγγιξε το 70%. Οι αποδοτικές συγκρίσεις έγιναν με βάση το μαγγάνιο αφού τα άλλα δύο μέταλλα ο χαλκός και ο ψευδάργυρος είχαν πλήρη απομάκρυνση (100%) για όλες τις εξεταζόμενες εντάσεις ρεύματος.

4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που διεξήχθησαν για την απόδοση της μεθόδου της ηλεκτροκροκίδωσης στον καθαρισμό βιομηχανικού αποβλήτου με συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων με ένταση ρεύματος 0.3A, προκύπτουν τα διαγράμματα και οι πίνακες που ακολουθούν.

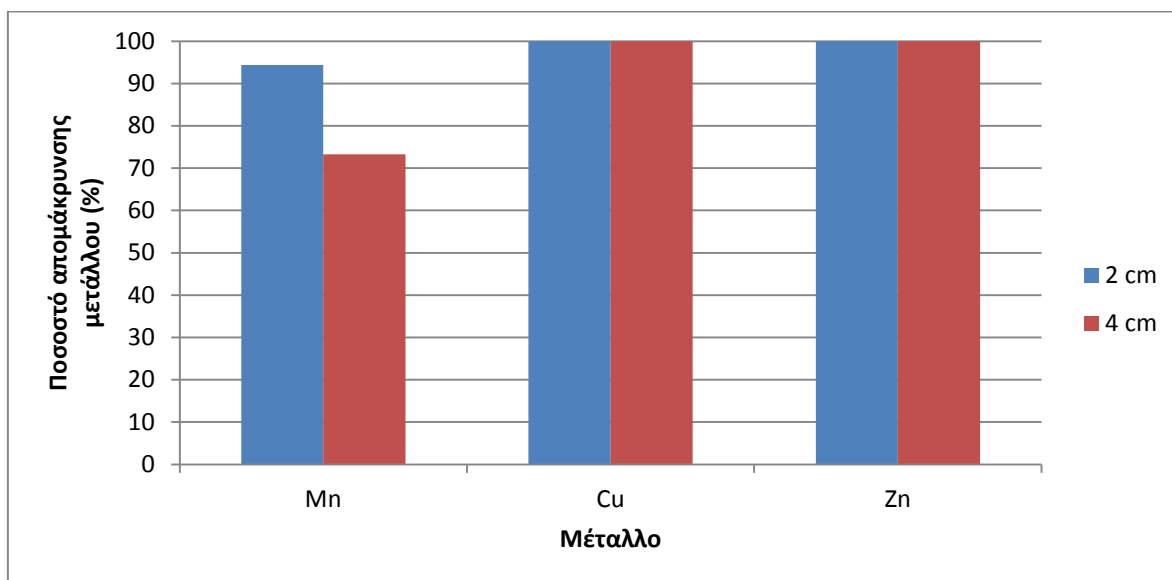
4.3.1 Μελέτη Απόστασης Ζεύγους Ηλεκτροδίων Σιδήρου

Στο **Σχήμα 40** παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλύματος σε μαγγάνιο, χαλκό και ψευδάργυρο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου απόστασης 2 και 4 cm αντίστοιχα ($I=0.3A$, αρχικό pH =6).



Σχήμα 40: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού, ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων σιδήρου.

Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και των τριών μετάλλων και για τις δύο περιπτώσεις απόστασης ηλεκτροδίων σιδήρου. Συγκεκριμένα, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος παρουσιάζουν ποσοστό απομάκρυνσης 100% και στις δύο περιπτώσεις, μένοντας ανεπηρέαστοι από το διπλασιασμό της εξεταζόμενης απόστασης ηλεκτροδίων. Αντίθετα το ποσοστό απομάκρυνσης του μαγγανίου επηρεάζεται και συγκεκριμένα μειώνεται από 94,33% σε 73,28% όταν αυξηθεί η απόσταση των ηλεκτροδίων από 2 σε 4 cm, με τελικές συγκεντρώσεις 0,27 και 1,28 mg/L, αντίστοιχα. Αυτό διακρίνεται καθαρά στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 41**) όπου γίνεται σύγκριση της τελικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης των μετάλλων που εξετάστηκαν.



Σχήμα 41: Ραβδόγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων σιδήρου μετά από 90 min.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου εμφανίζονται συγκεντρωτικά στο **Πίνακα 32**. Τα ποσοστά για το χαλκό και το ψευδάργυρο είναι ίδια (100%), γεγονός που αποδεικνύει ότι η απόσταση αυτής της τάξεως στη συγκεκριμένη μελέτη δεν επηρέασε την απομάκρυνση αυτών των δύο τοξικών μετάλλων. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο αυξάνεται η απόσταση των ηλεκτροδίων, ναι μεν το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού και ψευδαργύρου είναι 100%, αλλά επιτυγχάνεται πιο αργά χρονικά σε σχέση με τη μικρότερη απόσταση που εξετάστηκε. Αντίθετα, φάνηκε ότι μια μεταβολή της απόστασης των ηλεκτροδίων επηρεάζει την απομάκρυνση του μετάλλου μαγγανίου κατά ένα σεβαστό ποσοστό.

Πίνακας 32: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου σε διαφορετικές αποστάσεις μετά από 90 min.

Μέταλλο	Ποσοστό Απομάκρυνσης(%)	
	2cm	4cm
Mn	94.33	73.28
Cu	100	100
Zn	100	100

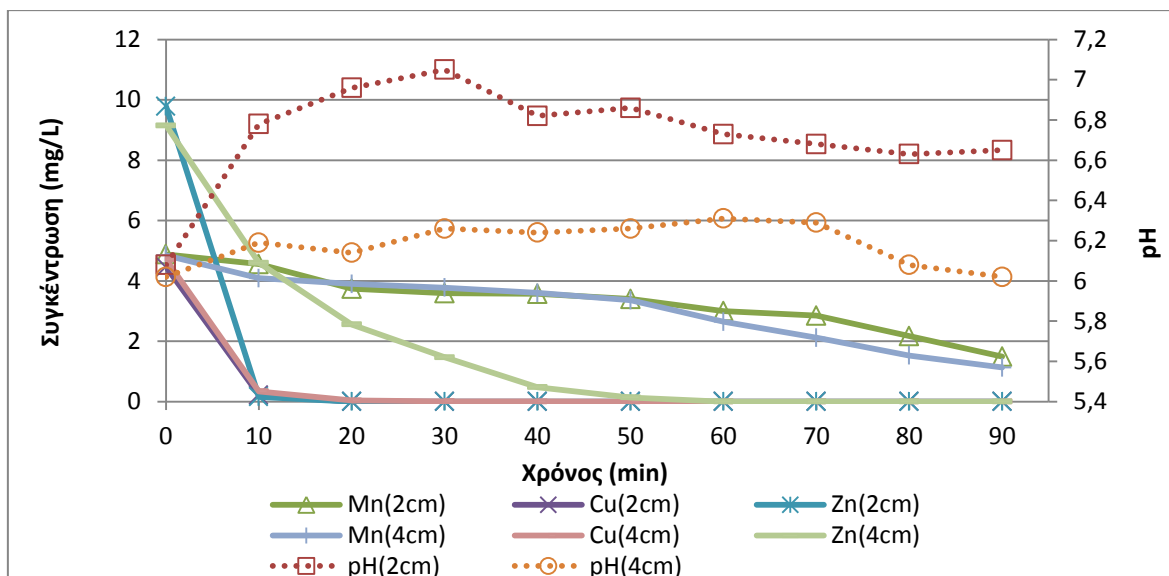
Τα ίδια ισχύουν για το ρυθμό απομάκρυνσης που φαίνεται στο **πίνακα 33**.

Πίνακας 33: Ρυθμός απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου σε διαφορετικές αποστάσεις μετά από 90 min.

Μέταλλο	Ρυθμός Απομάκρυνσης ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	2cm	4cm
Mn	7.79	6.12
Cu	3.73	4.49
Zn	8.39	7.71

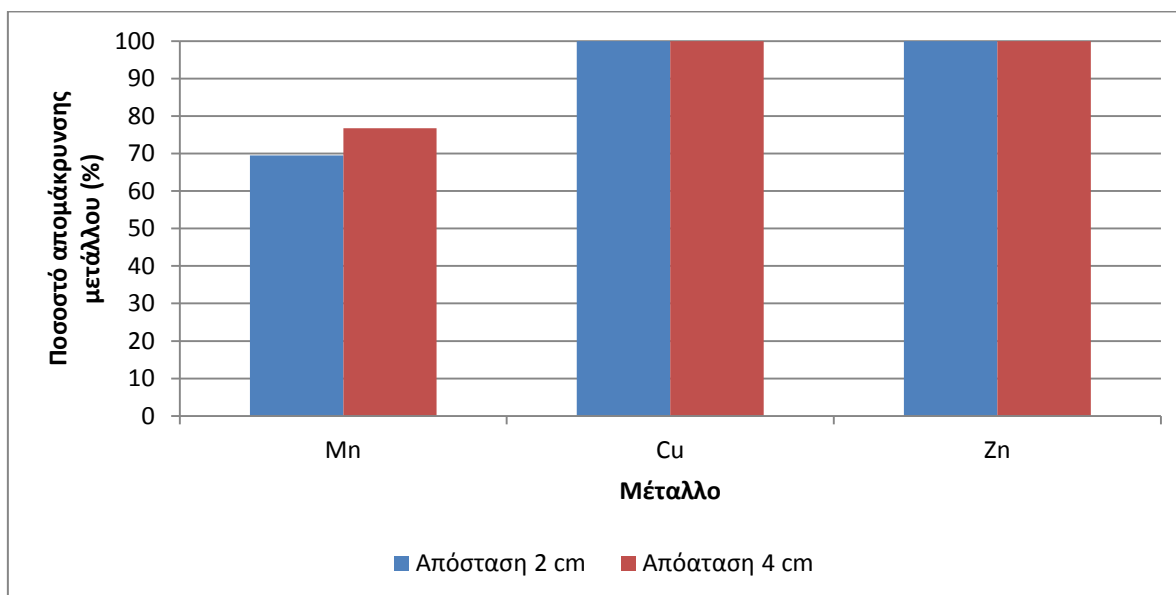
4.3.2 Μελέτη Απόστασης Ζεύγους Ηλεκτροδίων Αργιλίου-Σιδήρου

Στο **Σχήμα 42** παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλύματος σε μαγγάνιο, χαλκό και ψευδάργυρο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου απόστασης 2 και 4 cm ($I=0.3\text{A}$, αρχικό pH =6).



Σχήμα 42: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγνητίου, χαλκού, ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου.

Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και των τριών μετάλλων και για τις δύο περιπτώσεις απόστασης ηλεκτροδίων σιδήρου. Συγκεκριμένα, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος παρουσιάζουν ποσοστό απομάκρυνσης 100% και στις δύο περιπτώσεις, μένοντας ανετηρέαστοι από το διπλασιασμό της εξεταζόμενης απόστασης ηλεκτροδίων. Αντίθετα, το ποσοστό απομάκρυνσης του μαγνητίου επηρεάζεται και συγκεκριμένα αυξάνεται από 69,46% σε 76,70% όταν αυξηθεί η απόσταση των ηλεκτροδίων από 2 σε 4 cm, με τελικές συγκεντρώσεις 1,49 και 1,13 mg/L αντίστοιχα. Αυτό διακρίνεται καθαρά στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 43**) όπου γίνεται σύγκριση της τελικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης των μετάλλων που εξετάστηκαν.



Σχήμα 43: Ραβδόγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης μαγνητίου, χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου μετά από 90 min.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου εμφανίζονται συγκεντρωτικά στο **Πίνακα 34**. Τα ποσοστά για το χαλκό και το ψευδάργυρο είναι ίδια (100%), γεγονός που αποδεικνύει ότι η απόσταση αυτής της τάξεως στη συγκεκριμένη μελέτη δεν επηρέασε την απομάκρυνση αυτών των δύο τοξικών μετάλλων. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο αυξάνεται η απόσταση των ηλεκτροδίων ναι μεν το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού και ψευδαργύρου είναι 100%, αλλά επιτυγχάνεται πιο αργά χρονικά σε σχέση με τη μικρότερη απόσταση που εξετάστηκε. Όσον αφορά το μαγγάνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης δεν επηρεάστηκε παραμένοντας στο 70% (αυξήθηκε ελάχιστα, αλλά η μεταβολή είναι αμελητέα και μπορεί να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα). Γενικά, για την περίπτωση ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου τα ποσοστά είναι παρόμοια, γεγονός που αποδεικνύει ότι η απόσταση των ηλεκτροδίων στην παρούσα μελέτη (στο εύρος της απόστασης που μελετήθηκε) δεν επηρεάζει την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων.

Πίνακας 34: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου σε διαφορετικές αποστάσεις μετά από 90 min.

Μέταλλο	Ποσοστό Απομάκρυνσης(%)	
	2cm	4cm
Mn	69.46	76.70
Cu	100	100
Zn	100	100

Τα ίδια ισχύουν για το ρυθμό απομάκρυνσης που καταγράφεται στο **Πίνακα 35**.

Πίνακας 35: Ρυθμός απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου σε διαφορετικές αποστάσεις μετά από 90 min.

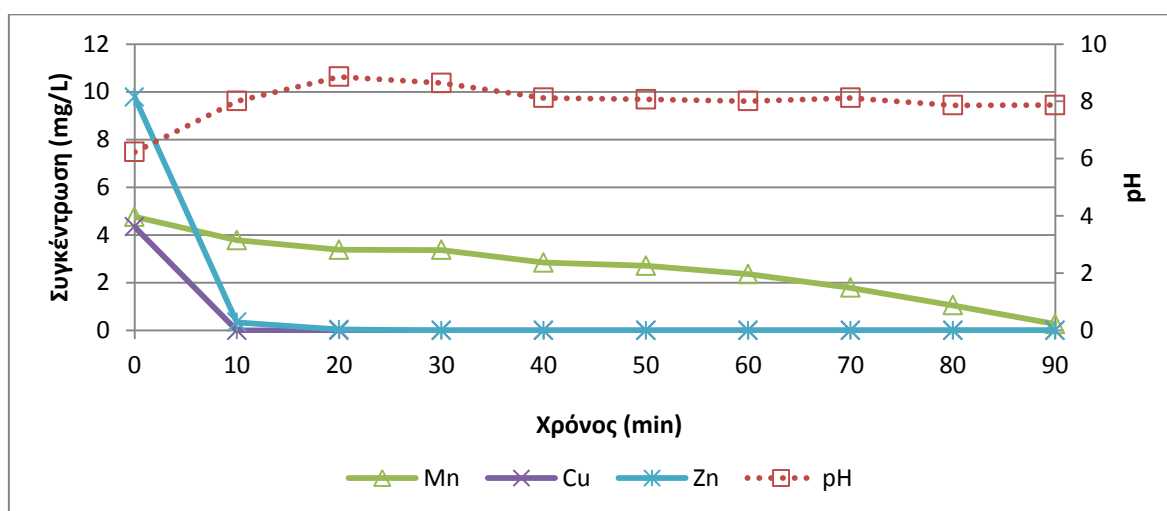
Μέταλλο	Ρυθμός Απομάκρυνσης ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	2cm	4cm
Mn	5.92	7.05
Cu	3.98	4.30
Zn	8.26	12.24

4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ pH ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που διεξήχθησαν για τη μελέτη της μεθόδου της ηλεκτροκροκίδωσης για το καθαρισμό βιομηχανικού αποβλήτου με συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς συνδυασμούς ηλεκτροδίων με ένταση ρεύματος 0.3A και διαφορετικό pH, προκύπτουν τα διαγράμματα και οι πίνακες που ακολουθούν.

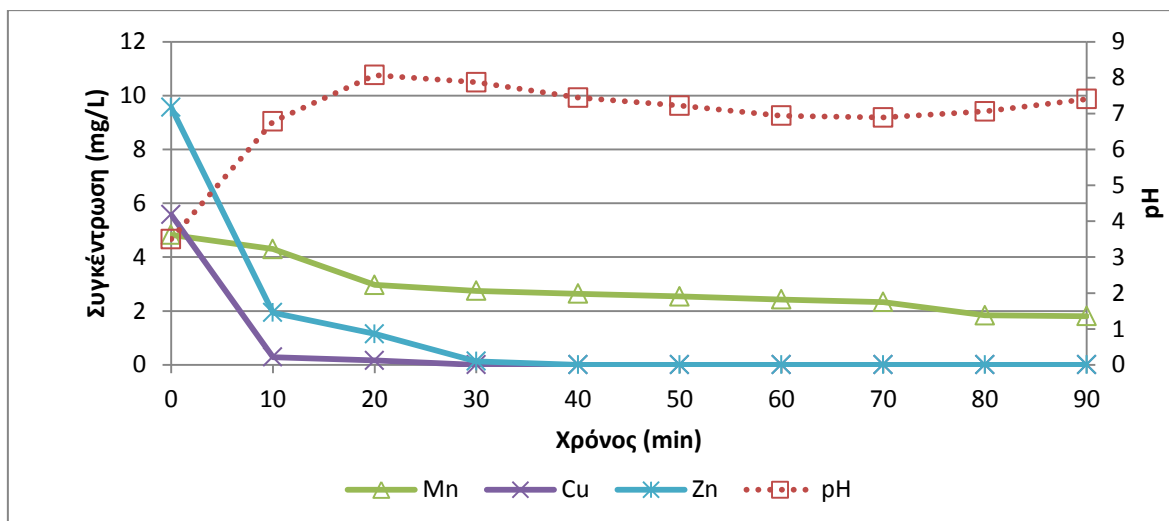
4.4.1 Απομάκρυνση Μαγγανίου, Χαλκού και Ψευδαργύρου με Ηλεκτρόδια Σιδήρου

Στο **Σχήμα 44** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και αρχικό pH 6. Η τιμή του pH είναι αυτή του πραγματικού βιομηχανικού αποβλήτου προς εξέταση με 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn. Λαμβάνει χώρα μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων, για το μαγγάνιο από 4,76 σε 0,27 mg/L, για το χαλκό από 4,34 σε 0 mg/L και για το ψευδάργυρο από 9,77 σε 0 mg/L. Το pH αυξάνεται από 6,23 σε 7,87.



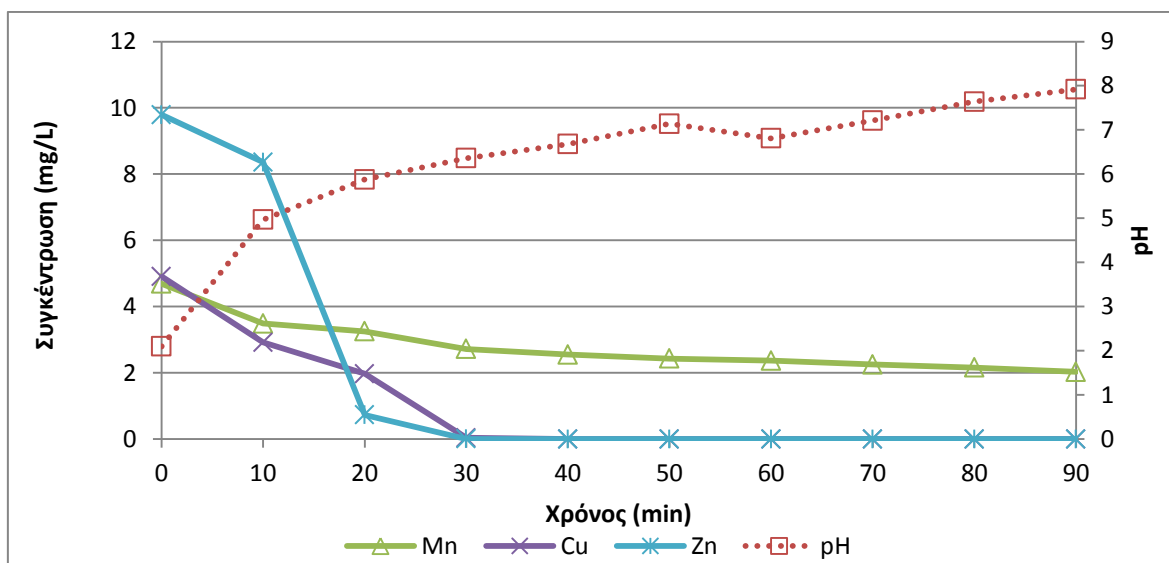
Σχήμα 44: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού, ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για αρχική τιμή pH 6, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Στο **Σχήμα 45** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και αρχικό pH 4. Λαμβάνει χώρα μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων, αλλά το όξινο περιβάλλον δεν ευνοεί την απομάκρυνση του μαγγανίου σε μεγάλο βαθμό. Η συγκέντρωση του μαγγανίου μειώνεται από 4,83 σε 1,81 mg/L, του χαλκού από 5,58 σε 0 mg/L και του ψευδαργύρου από 9,56 σε 0 mg/L. Το pH αυξάνεται από 4,06 σε 7,4.



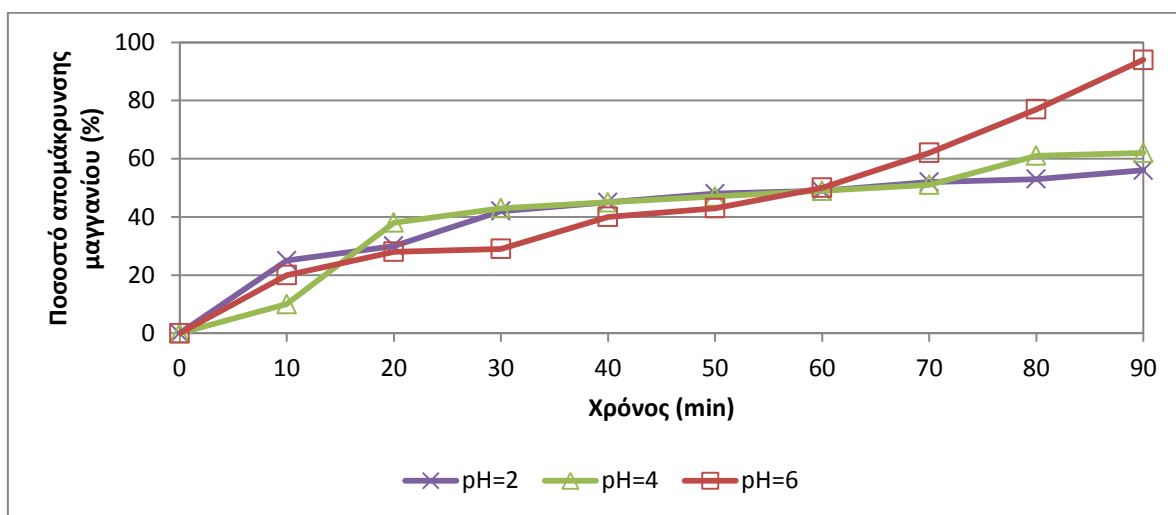
Σχήμα 45: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού, ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για αρχική τιμή pH 4, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Ακολουθεί το **Σχήμα 46** όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και αρχικό pH 2. Λαμβάνει χώρα μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων, αλλά το όξινο περιβάλλον δεν ευνοεί την απομάκρυνση του μαγγανίου. Η συγκέντρωση του μαγγανίου μειώνεται από 4,69 σε 2,03 mg/L, του χαλκού από 4,91 σε 0 mg/L και του ψευδαργύρου από 9,79 σε 0 mg/L. Το pH αυξάνεται από 2,1 σε 7,92.

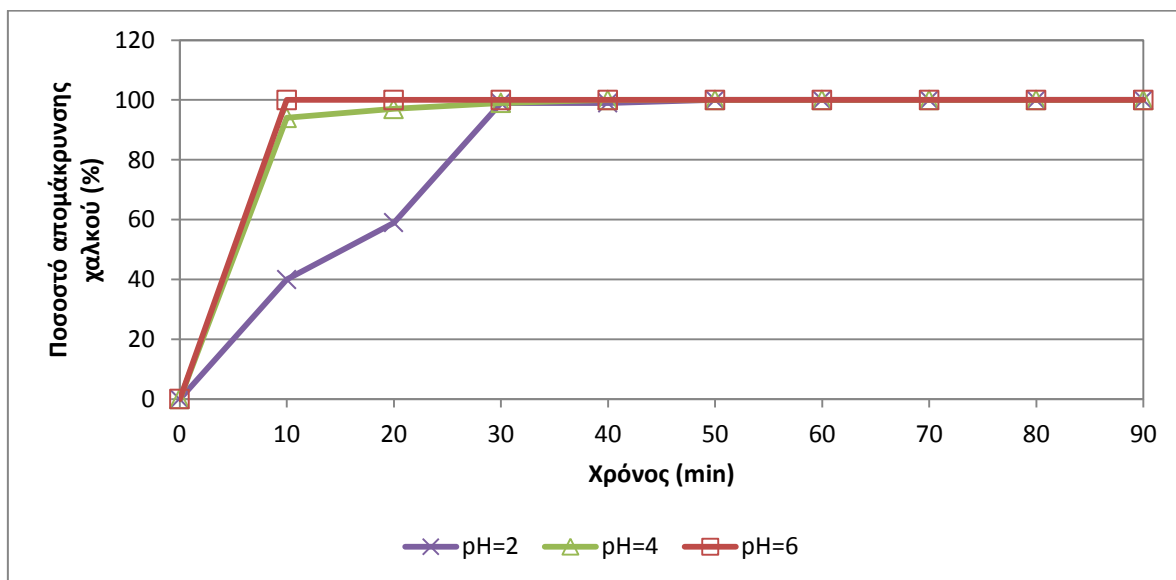


Σχήμα 46: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού, ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για αρχική τιμή pH 2, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

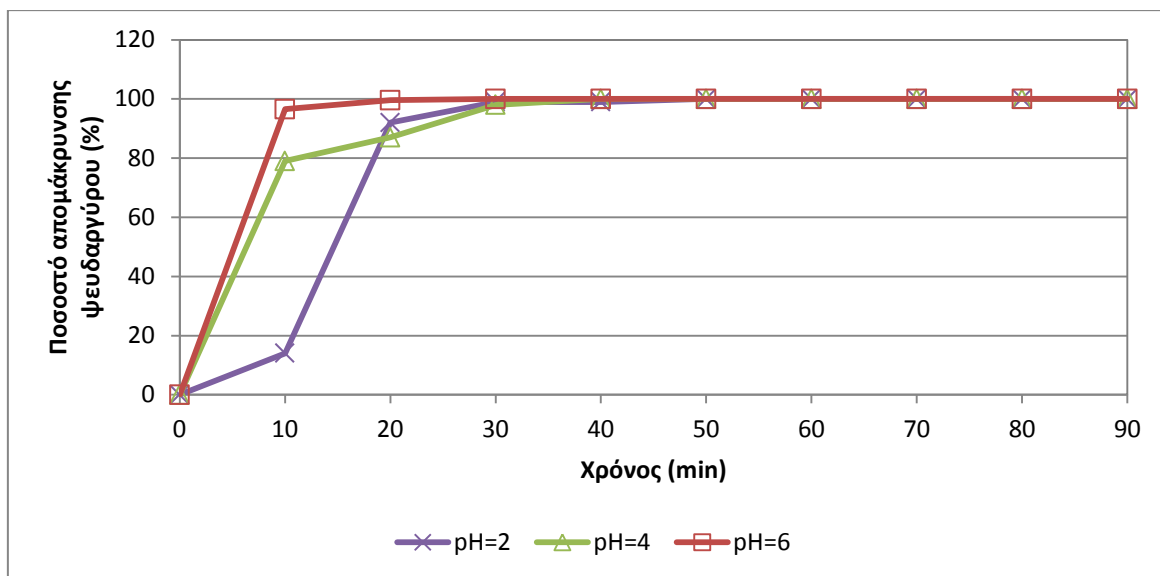
Στα **Σχήματα 47, 48 και 49** που ακολουθούν, φαίνεται η μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης με το χρόνο για το μαγγάνιο, χαλκό και ψευδάργυρο για αρχικό pH 2, 4 και 6. Και οι τρεις περιπτώσεις διαφορετικών αρχικών pH κρίθηκαν αποτελεσματικές για τη πλήρη απομάκρυνση χαλκού και ψευδαργύρου σε ποσοστό 100%. Για αυτά τα μέταλλα, το pH φαίνεται να μην επηρεάζει την απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης στις συγκεκριμένες συνθήκες (χρόνου πειράματος, έντασης ρεύματος, απόστασης ηλεκτροδίων και αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων). Όσον αφορά το μαγγάνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται αισθητά όταν το περιβάλλον γίνει όξινο, δηλαδή για τα pH 4 και 2, το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίστηκε 62% και 56% σε αντίθεση με το ποσοστό 94% για αρχικό (φυσικό) pH 6. Έτσι, για την περίπτωση του μαγγανίου, το pH φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης με χρήση ηλεκτροδίων σιδήρου.



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



Σχήμα 48: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.



Σχήμα 49: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Καλύτερη σύγκριση των τριών περιπτώσεων pH πραγματοποιείται στον **Πίνακα 36**, ο οποίος δείχνει το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης του μαγγανίου, του χαλκού και του ψευδαργύρου.

Πίνακας 36: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικό αρχικό pH μετά από 90 min.

Μέταλλο	Ποσοστό Απομάκρυνσης (%)		
	pH=2	pH=4	pH=6
Mn	56.72	62.53	94.33
Cu	100	100	100
Zn	100	100	100

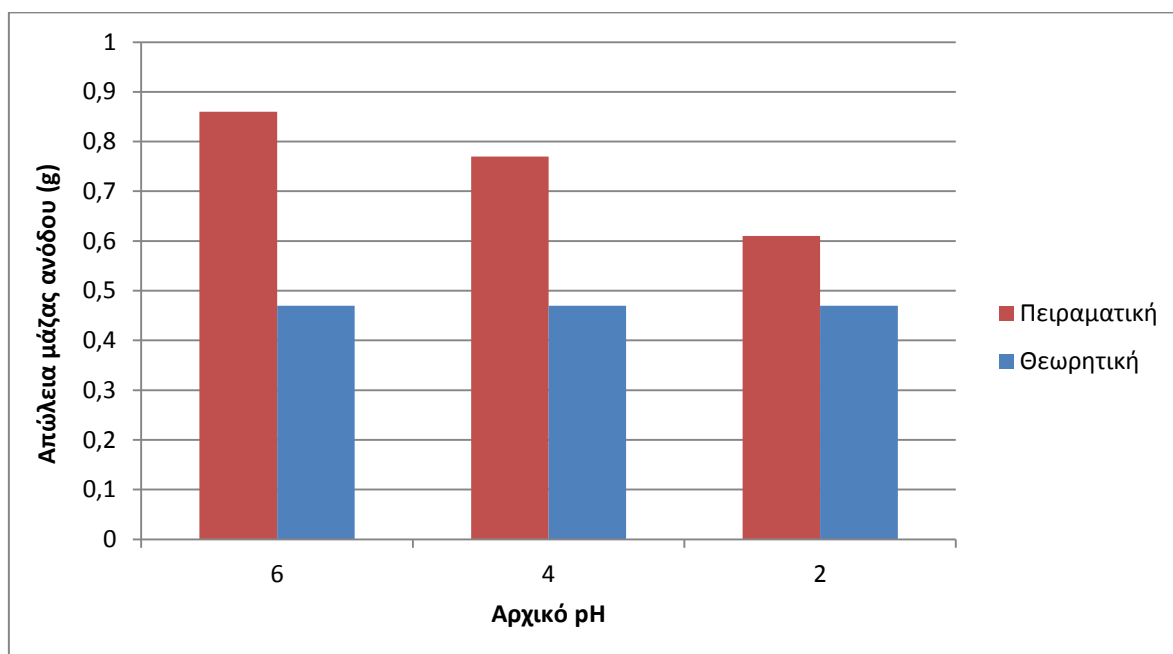
Το αρχικό pH παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων όπως του μαγγανίου κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης για ηλεκτρόδια σιδήρου. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του συγκεκριμένου μετάλλου μειώθηκε σε μεγάλο βαθμό όσο το pH γινόταν πιο όξινο. Η διαφορά μεταξύ του pH 4 και 2 είναι μικρή και δεν μειώνεται και άλλο απότομα που σημαίνει ότι σε όξινο περιβάλλον η απομάκρυνση του μαγγανίου πέφτει στο 50 -60 %. Όσον αφορά την απομάκρυνση του χαλκού και του ψευδαργύρου δεν υπέστη καμία μεταβολή με την αλλαγή του αρχικού pH. Στο **Πίνακα 37** παρουσιάζεται και ο ρυθμός απομάκρυνσης για τα τρία μέταλλα. Όπως φαίνεται, ο ρυθμός απομάκρυνσης για το μαγγάνιο μειώνεται όσο μειώνεται το αρχικό pH του αποβλήτου που δικαιολογεί και τη συμπεριφορά του μετάλλου ως προς το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης. Αντιθέτως, για τα άλλα δύο μέταλλα, το χαλκό και το ψευδάργυρο ο ρυθμός απομάκρυνσης παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά με αυτή του μαγγανίου αφού μείωση στο αρχικό pH επιφέρει αύξηση το ρυθμό απομάκρυνσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο μειώνεται το pH της ηλεκτροκροκίδωσης ναι μεν το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού και ψευδαργύρου είναι 100%, αλλά επιτυγχάνεται πιο αργά χρονικά σε σχέση με το υψηλότερο pH που εξετάστηκε. Έτσι, αν στο απόβλητο τα δύο αυτά μέταλλα είχαν μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση ώστε να μην απομακρύνονταν τόσο γρήγορα, ίσως τα τελικά ποσοστά απομάκρυνσης να ήταν μεγαλύτερα για μικρότερες αρχικές τιμές του pH.

Πίνακας 37: Ρυθμός απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικό αρχικό pH μετά από 90 min.

Μέταλλο	Ρυθμός Απομάκρυνσης ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)		
	pH=2	pH=4	pH=6
Mn	4.35	5.37	7.79
Cu	7.12	5.06	3.73
Zn	13.93	9.8	8.3

Μάζα Ανόδου

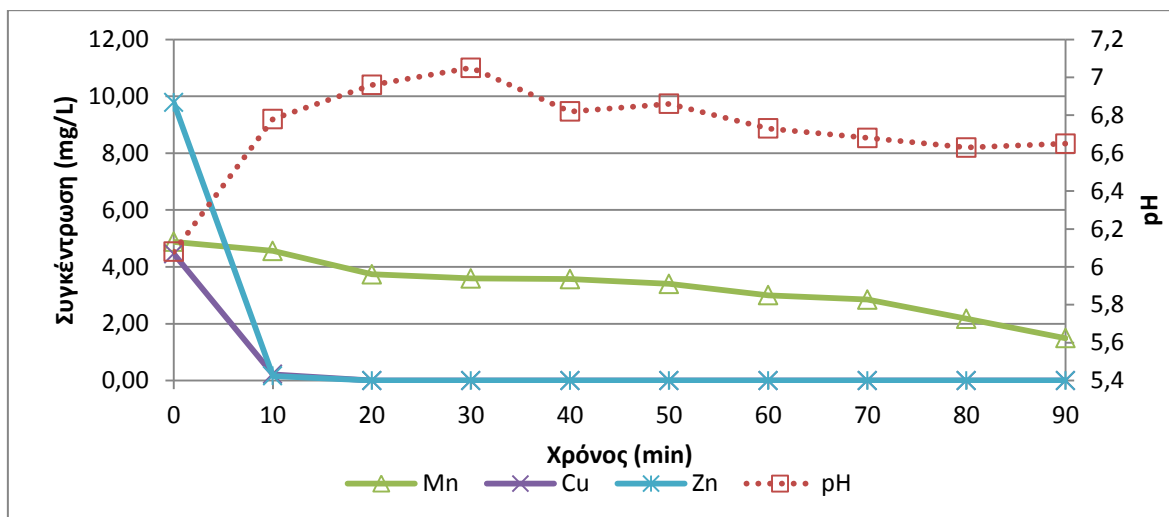
Για τις τρεις περιπτώσεις pH που εξετάζονται, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και ένταση ρεύματος 0.3 A, κατασκευάζεται το ραβδόγραμμα που ακολουθεί, το οποίο δείχνει την απώλεια της μάζας της ανόδου σε σύγκριση με την αναμενόμενη τιμή από το νόμο του Faraday. Το pH θεωρητικά δεν φαίνεται να επηρεάζει τη διάβρωση της ανόδου. Επηρεάζει όμως την αποτελεσματικότητα της μεθόδου και άρα το σίδηρο που αντιδρά με το μαγγάνιο, το χαλκό και το ψευδάργυρο για τη δημιουργία των αντίστοιχων υδροξειδίων. Στο **Σχήμα 50** φαίνεται ότι η μάζα της ανόδου που απομακρύνεται επηρεάζεται από το αρχικό pH ειδικά στην περίπτωση του pH 6. Μόνο όταν το αρχικό pH είναι 2 η πειραματική τιμή είναι κοντά με τη θεωρητική.



Σχήμα 50: Ραβδόγραμμα απώλειας μάζας ηλεκτροδίων ανόδου σιδήρου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH μετά από 90 min.

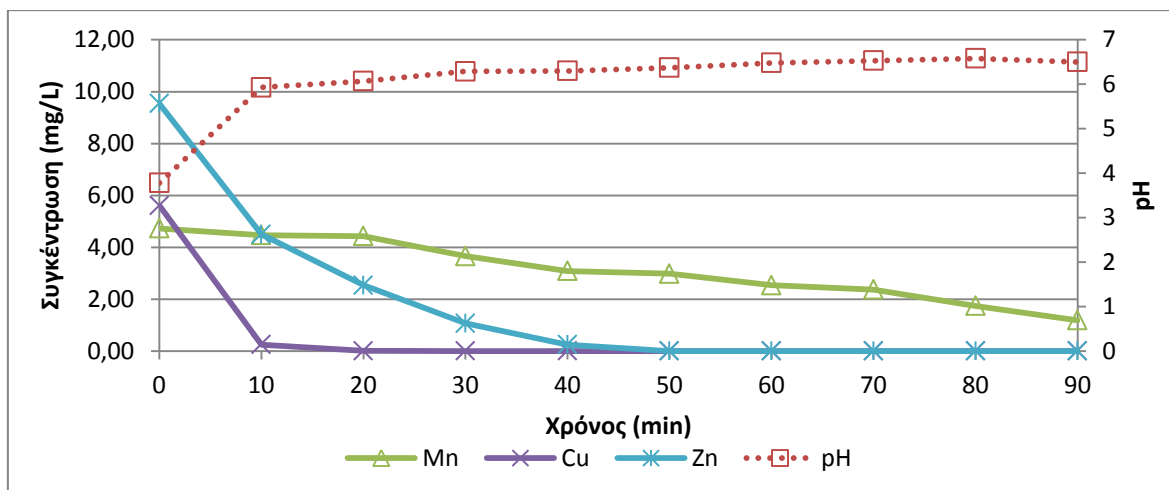
4.4.2 Απομάκρυνση Μαγγανίου, Χαλκού και Ψευδαργύρου με Ηλεκτρόδια Αργιλίου-Σιδήρου

Στο **Σχήμα 51** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου και αρχικό pH 6. Η τιμή του pH είναι αυτή του πραγματικού βιομηχανικού αποβλήτου προς εξέταση με 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn. Πραγματοποιείται μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων, για το μαγγάνιο από 4,88 σε 1,49 mg/L, για το χαλκό από 4,46 σε 0 mg/L και για το ψευδάργυρο από 9,78 σε 0 mg/L. Το pH αυξάνεται από 6,08 σε 6,65.



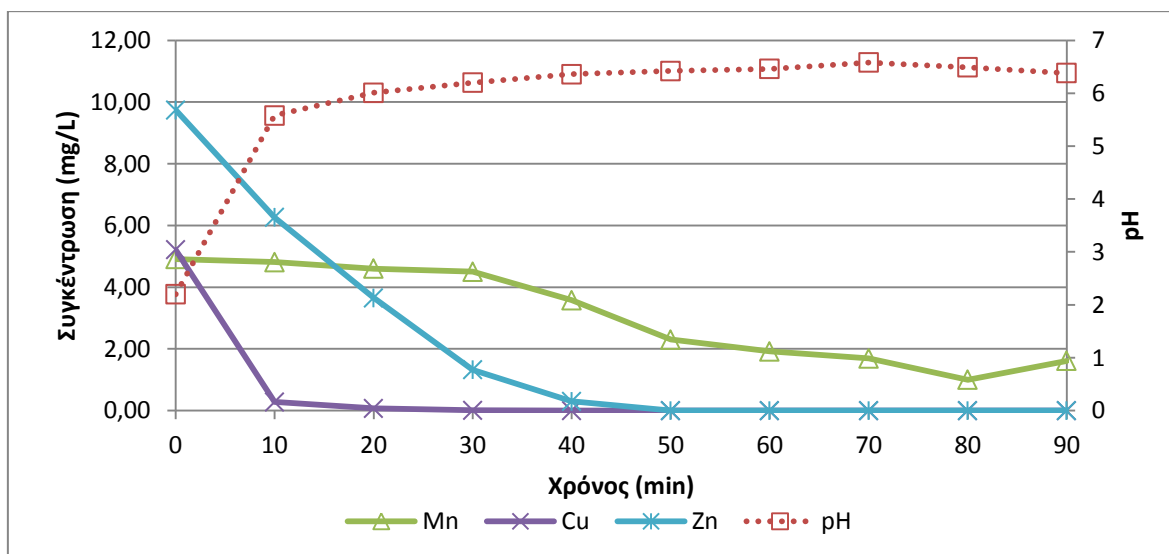
Σχήμα 51: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού, ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για αρχική τιμή pH 6, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Στο **Σχήμα 52** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου και αρχικό pH 4. Πραγματοποιείται μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων. Η συγκέντρωση του μαγγανίου μειώνεται από 4,73 σε 1,19 mg/L, του χαλκού από 5,61 σε 0 mg/L και του ψευδαργύρου από 9,54 σε 0 mg/L. Το pH αυξάνεται από 3,98 σε 6,5.



Σχήμα 52: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγνατίου, χαλκού, ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για αρχική τιμή pH 4, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

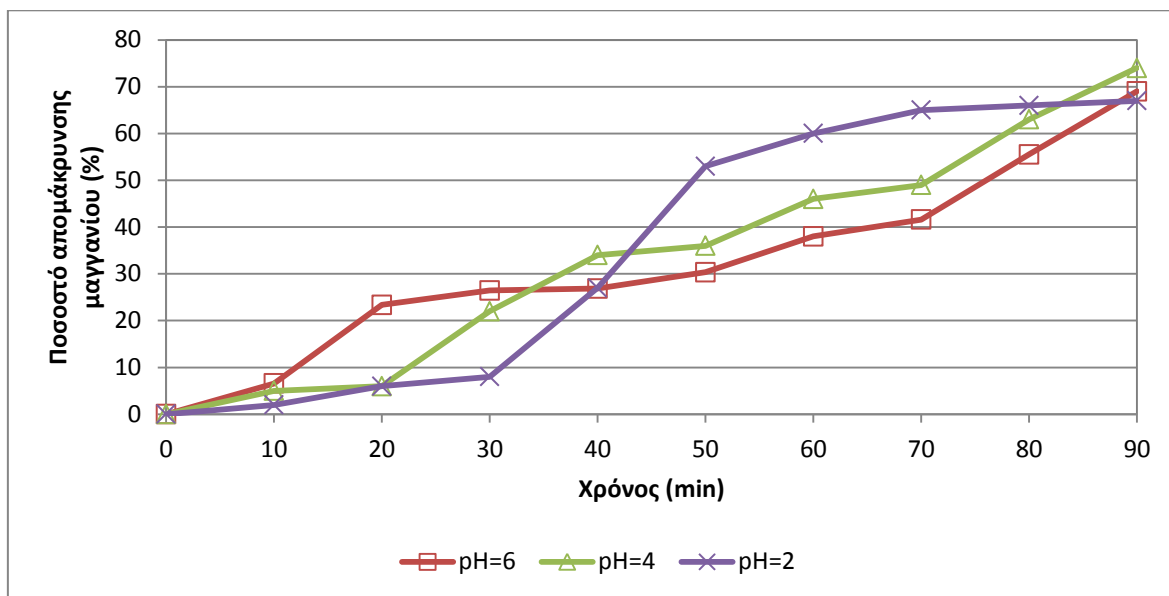
Ακολουθεί το **Σχήμα 53** όπου φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης μαγνατίου, χαλκού και ψευδαργύρου με το χρόνο, καθώς και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου και αρχικό pH 2. Πραγματοποιείται μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων. Η συγκέντρωση του μαγνατίου μειώνεται από 4,91 σε 1,61 mg/L, του χαλκού από 5,21 σε 0 mg/L και του ψευδαργύρου από 9,74 σε 0 mg/L. Το pH αυξάνεται από 2,07 σε 6,38.



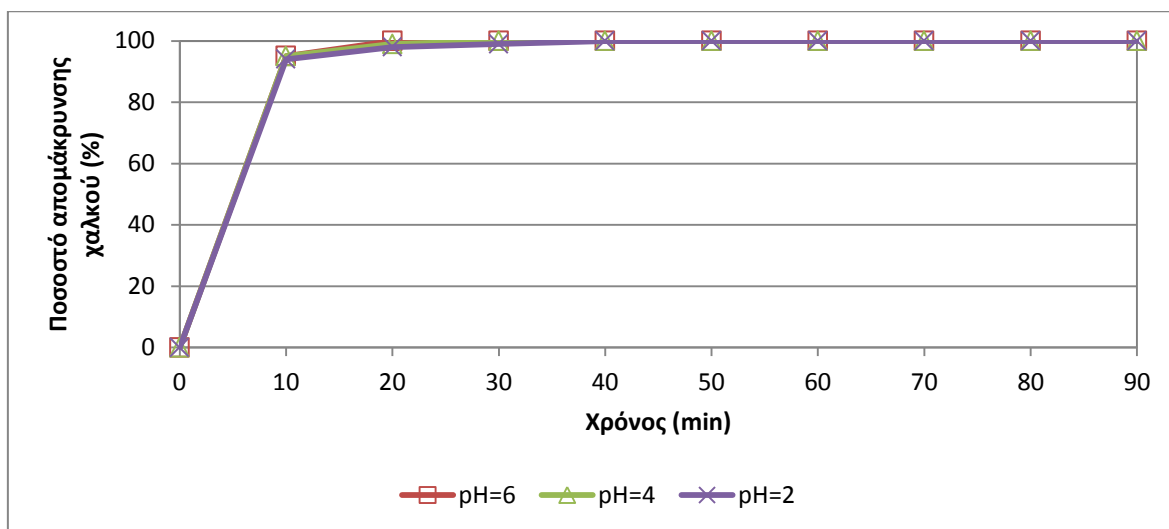
Σχήμα 53: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγνατίου, χαλκού, ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για αρχική τιμή pH 2, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Στα **Σχήματα 54, 55 και 56** που ακολουθούν, παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης με το χρόνο για το μαγγάνιο, χαλκό και ψευδάργυρο για αρχικό pH 2, 4 και 6. Και οι τρεις περιπτώσεις διαφορετικών αρχικών pH κρίθηκαν αποτελεσματικές για τη πλήρη απομάκρυνση χαλκού και ψευδαργύρου σε ποσοστό 100%. Για αυτά τα μέταλλα, το pH φαίνεται να μην επηρεάζει την απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης στις συγκεκριμένες συνθήκες (χρόνου πειράματος, έντασης ρεύματος, απόστασης ηλεκτροδίων και αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων). Όσον αφορά το μαγγάνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης παρέμεινε σε ίδια επίπεδα, δηλαδή για τα pH 4 και 2, το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίστηκε 74% και 67% παρόμοια με το ποσοστό 69% για

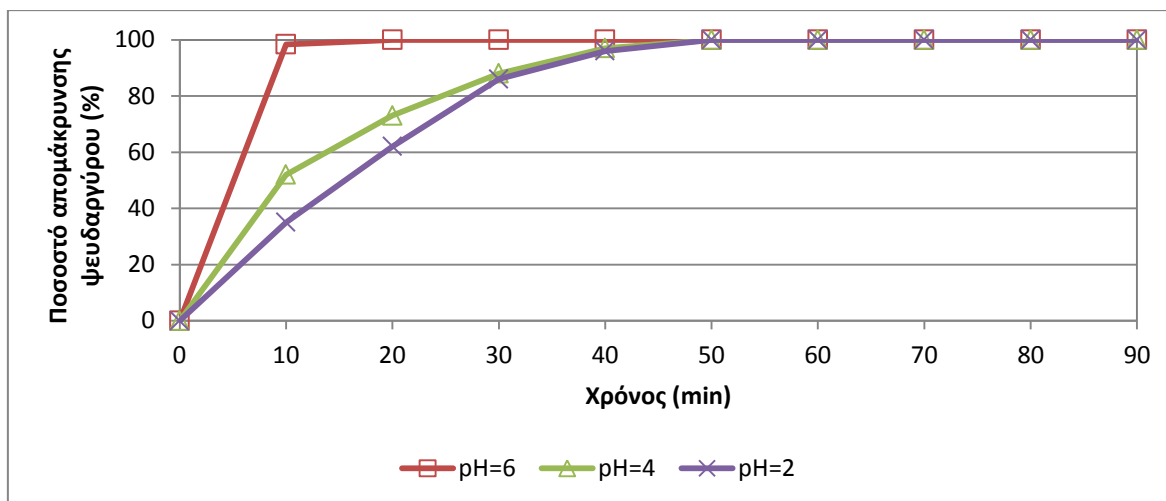
αρχικό (φυσικό) pH 6. Έτσι, για την περίπτωση του μαγγανίου, το pH φαίνεται να μην επηρεάζει την απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.



Σχήμα 54: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης μαγγανίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.



Σχήμα 55: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.



Σχήμα 56: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Καλύτερη σύγκριση των τριών περιπτώσεων pH πραγματοποιείται στον **Πίνακα 38**, ο οποίος δείχνει το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης του μαγγανίου, του χαλκού και του ψευδαργύρου.

Πίνακας 38: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικό αρχικό pH μετά από 90 min.

Μέταλλο	Ποσοστό Απομάκρυνσης (%)		
	pH=2	pH=4	pH=6
Mn	67.21	74.84	69.46
Cu	100	100	100
Zn	100	100	100

Το αρχικό pH για ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης. Συγκεκριμένα, το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του μαγγανίου (70%) παρέμεινε ίδιο όσο το αρχικό pH γινόταν πιο όξινο. Όσον αφορά την απομάκρυνση του χαλκού και του ψευδαργύρου δεν υπέστη καμία μεταβολή το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης με την αλλαγή του αρχικού pH. Η διαφορά για αυτά τα δύο μέταλλα υπήρξε στο χρόνο που επετεύχθη το συγκεκριμένο ποσοστό απομάκρυνσης του 100%. Αρχικά, με αρχικό pH 6, η πλήρη απομάκρυνση και των δύο μετάλλων έγινε μετά από 20 min λειτουργίας. Για αρχικό pH 4, ο χαλκός δεν επηρεάστηκε και απομακρύνθηκε πλήρως μετά από 20 min, ενώ ο ψευδάργυρος μετά από 50 min. Τέλος, για αρχικό pH 2 ο χαλκός μηδενίστηκε σε 30 min, ενώ ο ψευδάργυρος σε 50 min.

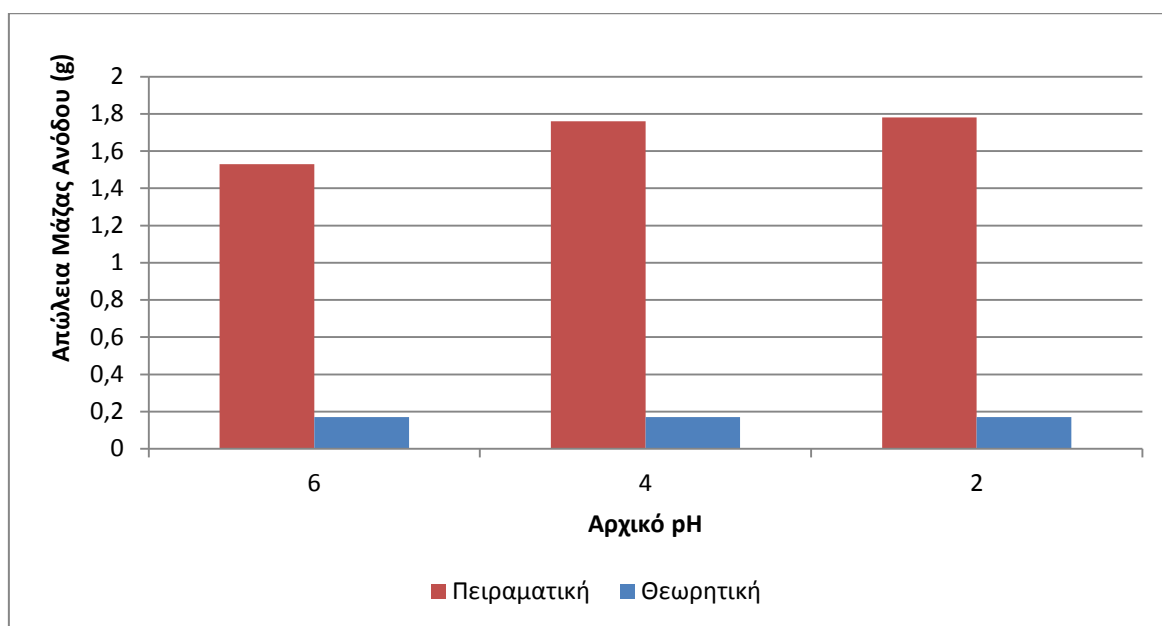
Στο **Πίνακα 39** παρουσιάζεται και ο ρυθμός απομάκρυνσης για τα τρία μέταλλα. Όπως φαίνεται, ο ρυθμός απομάκρυνσης και για τα τρία μέταλλα αυξάνεται όσο μειώνεται το αρχικό pH του αποβλήτου.

Πίνακας 39: Ρυθμός απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου για διαφορετικό αρχικό pH μετά από 90 min.

Μέταλλο	Ρυθμός Απομάκρυνσης ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)		
	pH=2	pH=4	pH=6
Mn	8.32	7.14	5.92
Cu	4.70	4.99	3.98
Zn	14.28	12.38	8.26

Μάζα Ανόδου

Για τις τρεις περιπτώσεις pH που εξετάζονται, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου και ένταση ρεύματος 0.3 A, κατασκευάζεται το ραβδόγραμμα που ακολουθεί, το οποίο δείχνει την απώλεια της μάζας της ανόδου σε σύγκριση με την αναμενόμενη τιμή από το νόμο του Faraday. Το pH θεωρητικά δεν φαίνεται να επηρεάζει τη διάβρωση της ανόδου. Επηρεάζει όμως την αποτελεσματικότητα της μεθόδου και άρα το αργίλιο που αντιδρά με το μαγγάνιο, το χαλκό και το ψευδάργυρο για τη δημιουργία των αντίστοιχων υδροξειδίων. Από το **Σχήμα 57** προκύπτει ότι η μάζα της ανόδου που απομακρύνεται επηρεάζεται από το αρχικό pH και στις τρεις περιπτώσεις που εξετάστηκαν.



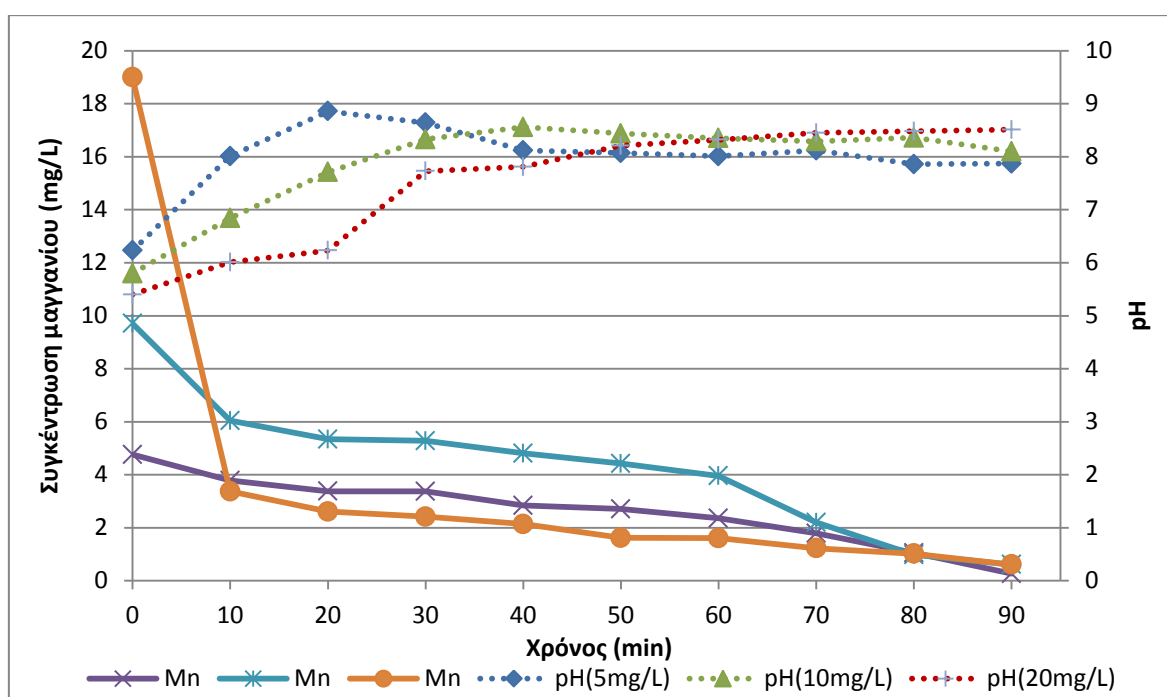
Σχήμα 57: Ραβδόγραμμα απώλειας μάζας ηλεκτροδίων ανόδου αργιλίου για διαφορετικές τιμές αρχικού pH μετά από 90 min.

4.5 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥΣ

4.5.1 Απομάκρυνση Μαγγανίου

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

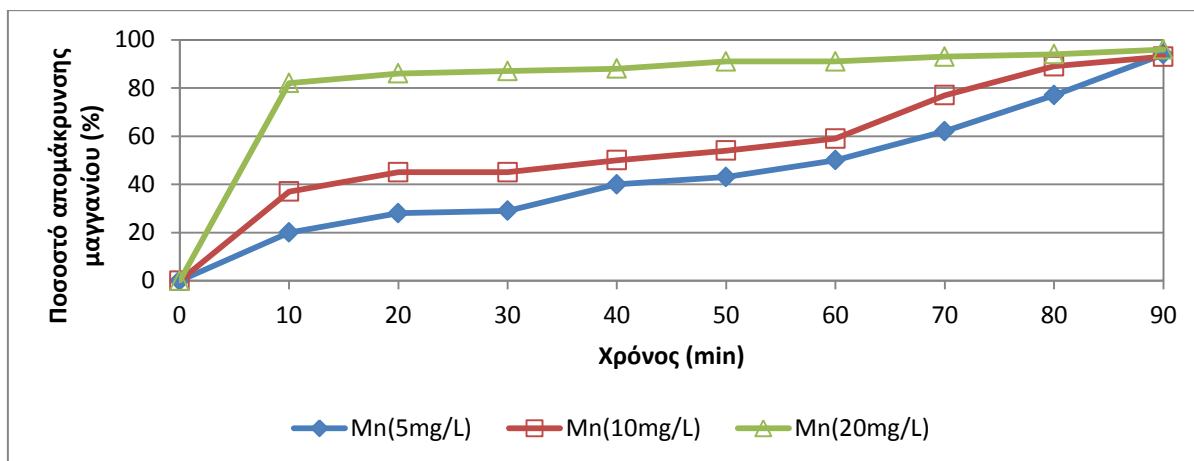
Στο **Σχήμα 58** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος σε μαγγάνιο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, $I=0.3A$, αρχικό pH = 6). Η αρχική αγωγιμότητα για τα 5, 10 και 20 mg/L αρχικής συγκέντρωσης μετρήθηκε 7.3, 4.51 και 4.42 mS αντίστοιχα.



Σχήμα 58: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγγανίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

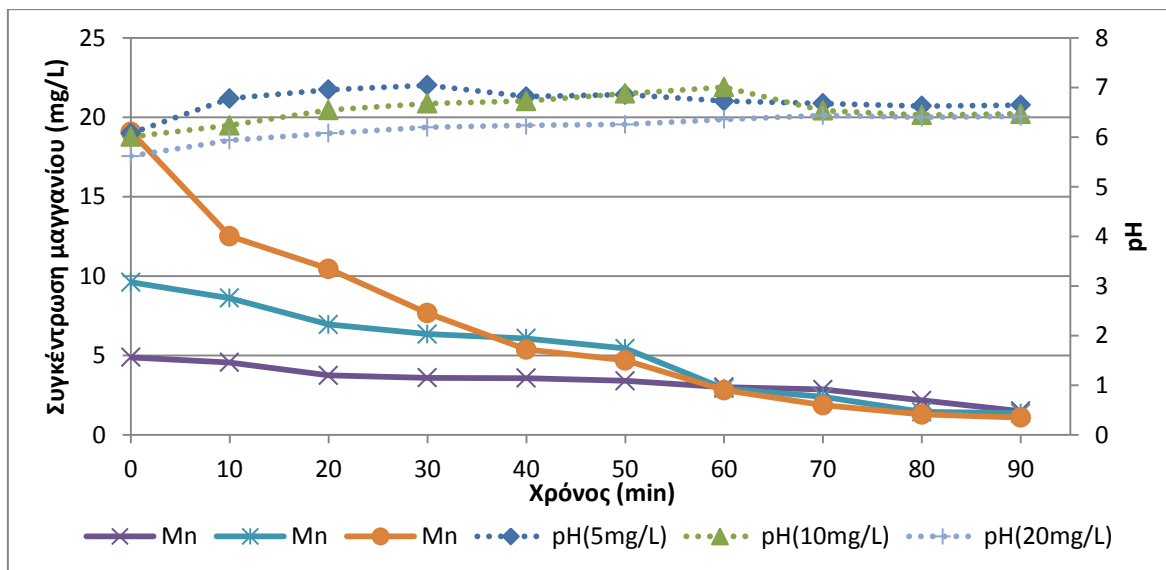
Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις αρχικής συγκέντρωσης που μελετώνται και συγκεκριμένα η τελική τιμή που επιτυγχάνεται είναι 0.27, 0.61 και 0.61 mg/L για τις αρχικές τιμές 5, 10 και 20 mg/L. Ταυτόχρονα, πραγματοποιείται αύξηση του pH από 6 που ήταν το αρχικό σε 7.9, 8.1 και 8.5, αντίστοιχα.

Στο **Σχήμα 59** προκύπτει η μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης του μαγγανίου με το χρόνο κατά την επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτρόδια σιδήρου. Ο ρυθμός ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μαγγανίου διαφέρει για τις τρεις περιπτώσεις και φαίνεται ότι αυξάνει όσο αυξάνεται και η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Όμως, το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης είναι ίδιο και για τις τρεις περιπτώσεις πάνω από 90% το οποίο δείχνει ότι η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης δρα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του μαγγανίου για τις συγκεκριμένες εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 59: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης μαγγανίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

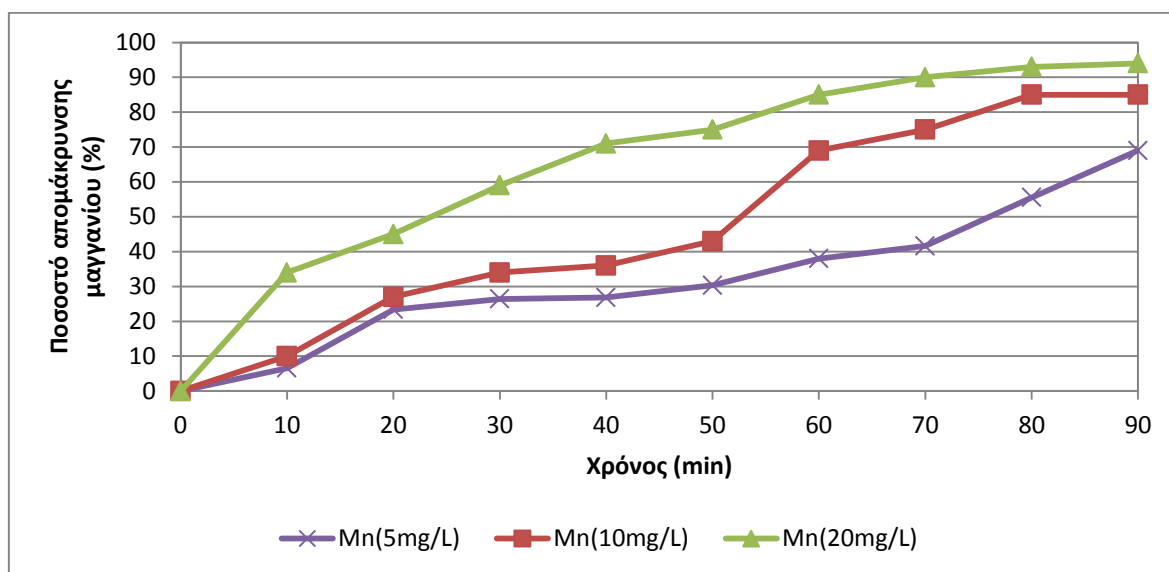
Στο **σχήμα 60** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος σε μαγγάνιο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, $I=0.3A$, αρχικό pH = 6). Η αρχική αγωγιμότητα για τα 5, 10 και 20 mg/L αρχικής συγκέντρωσης μετρήθηκε 7.1, 6 και 4.6 mS αντίστοιχα. Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις αρχικής συγκέντρωσης που μελετώνται και συγκεκριμένα η τελική τιμή που επιτυγχάνεται είναι 1.49, 1,36 και 1.09 mg/L για τις αρχικές τιμές 5, 10 και 20 mg/L. Ταυτόχρονα, πραγματοποιείται αύξηση του pH από 6 που ήταν το αρχικό σε 6.7, 6.8 και 6.4, αντίστοιχα.



Σχήμα 60: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης μαγγανίου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Στο **Σχήμα 61** φαίνεται η μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης του μαγγανίου με το χρόνο κατά την επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου. Ο ρυθμός ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μαγγανίου διαφέρει για τις τρεις περιπτώσεις και προκύπτει ότι αυξάνει όσο αυξάνεται και η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης διαφέρει και στις τρεις περιπτώσεις με ποσοστά 70, 85 και 94%

για αρχικές συγκεντρώσεις 5, 10 και 20 mg/L αντίστοιχα. Προκύπτει καθαρά ότι η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης δρα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του μαγγανίου ιδιαίτερως για τις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις (απομάκρυνση μεγαλύτερης ποσότητας μετάλλου).



Σχήμα 61: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης μαγγανίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Συνεπώς, αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης, η απομάκρυνση επιφέρει όλο και καλύτερα αποτελέσματα στο τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του μαγγανίου μετά από επεξεργασία 90 min.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης μαγγανίου εμφανίζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 40**. Η καλύτερη απομάκρυνση επιτυγχάνεται με τα ηλεκτρόδια σιδήρου, αφού και στις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις υπήρξε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση με ποσοστά άνω του 93%. Όσον αφορά τα ζεύγη ηλεκτροδίων αργίλιο-σίδηρος τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης εμφανίστηκαν για τις συγκεντρώσεις των 10 και 20 mg/L.

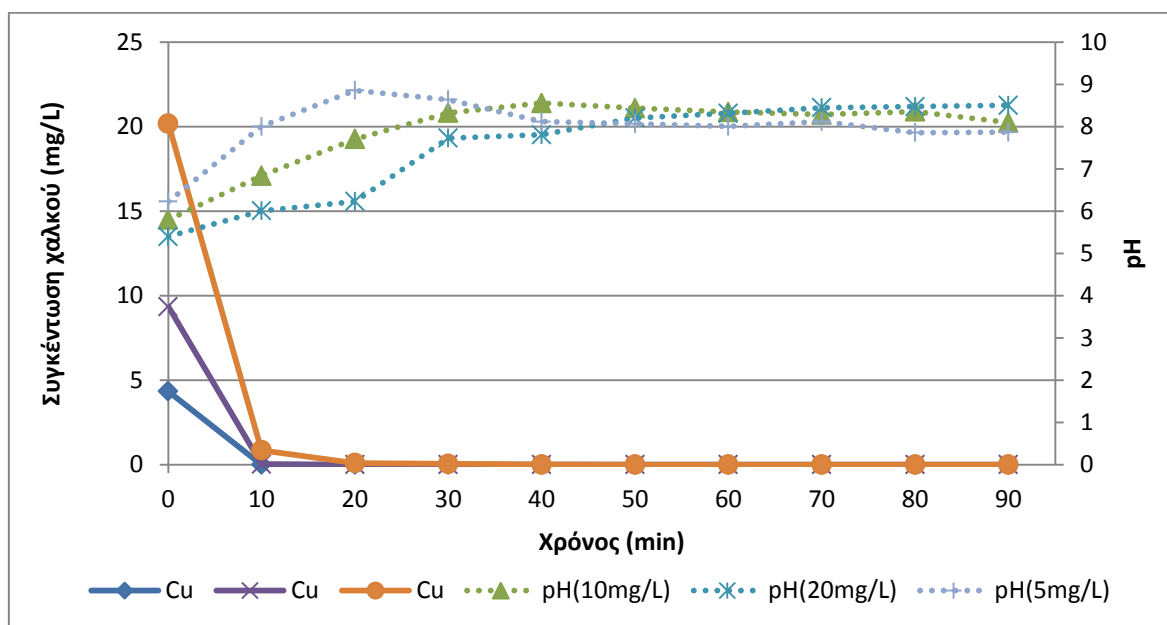
Πίνακας 40: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου για ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 90 min.

Ηλεκτρόδια	Αρχική Συγκέντρωση Mn (mg/L)	Ποσοστό Απομάκρυνσης Mn (%)
Fe-Fe	5	94.33
	10	93.72
	20	96.79
Al-Fe	5	69.46
	10	85.85
	20	94.29

4.5.2 Απομάκρυνση Χαλκού

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

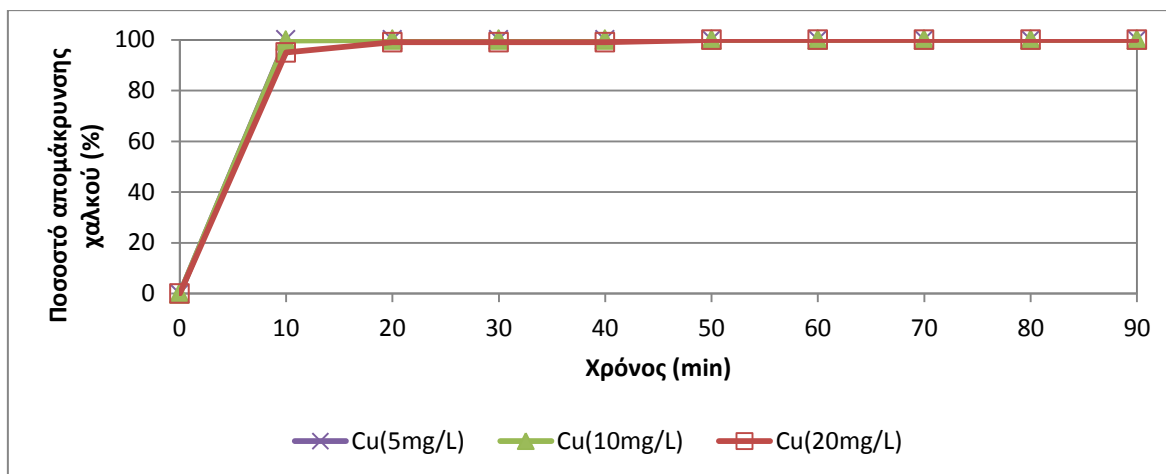
Στο **Σχήμα 62** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος σε χαλκό με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, $I=0.3A$, αρχικό pH = 6). Η αρχική αγωγιμότητα για τα 5, 10 και 20 mg/L αρχικής συγκέντρωσης μετρήθηκε 7.3, 4.51 και 4.42 mS αντίστοιχα.



Σχήμα 62: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χαλκού και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

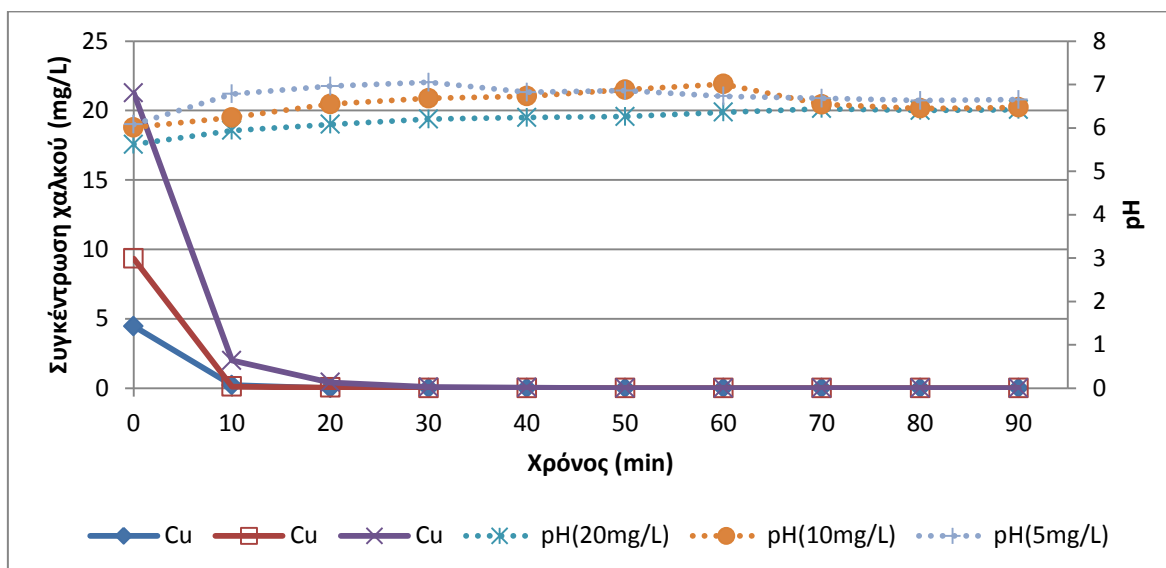
Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις αρχικής συγκέντρωσης που μελετώνται και συγκεκριμένα η τελική τιμή που επιτυγχάνεται είναι 0 mg/L για τις αρχικές τιμές 5, 10 και 20 mg/L. Ταυτόχρονα, πραγματοποιείται αύξηση του pH από 6 που ήταν το αρχικό σε 7.9, 8.1 και 8.5

Στο **Σχήμα 63** καταγράφεται η μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης του χαλκού με το χρόνο κατά την επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτρόδια σιδήρου. Ο ρυθμός ποσοστιαίας απομάκρυνσης του χαλκού είναι ίδιος και στις τρεις περιπτώσεις, όπως και το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης (100%) το οποίο δείχνει ότι η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης δρα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του χαλκού για τις συγκεκριμένες εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις.



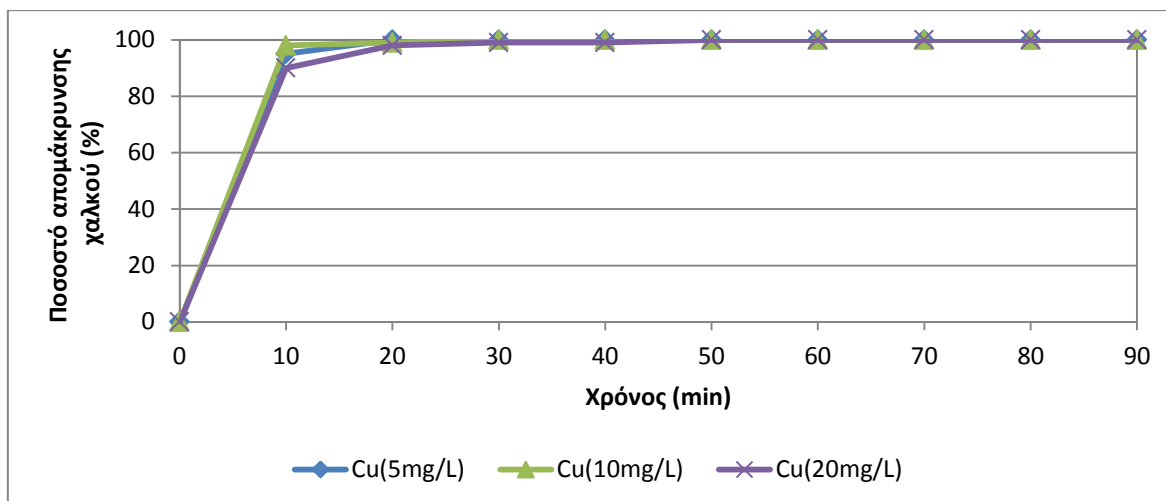
Σχήμα 63: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Στο **Σχήμα 64** διακρίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος σε χαλκό με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, $I=0.3A$, αρχικό pH = 6). Η αρχική αγωγιμότητα για τα 5, 10 και 20 mg/L αρχικής συγκέντρωσης μετρήθηκε 7.1, 6 και 4.6 mS αντίστοιχα. Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις αρχικής συγκέντρωσης που μελετώνται και συγκεκριμένα η τελική τιμή που επιτυγχάνεται είναι 0mg/L για τις αρχικές τιμές 5, 10 και 20 mg/L. Ταυτόχρονα, πραγματοποιείται αύξηση του pH από 6 που ήταν το αρχικό σε 6.7, 6.8 και 6.4



Σχήμα 64: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης χαλκού και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Στο **Σχήμα 65** φαίνεται η μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης του μαγγανίου με το χρόνο κατά την επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου. Ο ρυθμός ποσοστιαίας απομάκρυνσης του χαλκού είναι ίδιος και στις τρεις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις. Επίσης, το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης είναι ίδιο για όλες ίσο με 100%. Φαίνεται ότι η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης δρα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του χαλκού.



Σχήμα 65: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Συνεπώς, αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης, η απομάκρυνση φέρει τα ίδια καλά αποτελέσματα στο τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού μετά από επεξεργασία 90 min.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης χαλκού εμφανίζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 41**. Φαίνεται καθαρά ότι το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 100% για όλες τις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις χαλκού το οποίο σημαίνει ότι η αρχική συγκέντρωση του χαλκού δεν επηρεάζει την απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες του συγκεκριμένου πειράματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση, ναι μεν το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού ανέρχεται σε 100%, αλλά επιτυγχάνεται πιο αργά χρονικά σε σχέση με τη χαμηλότερη συγκέντρωση που εξετάστηκε. Ακόμα, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι το ίδιο αλλά απομακρύνεται μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση.

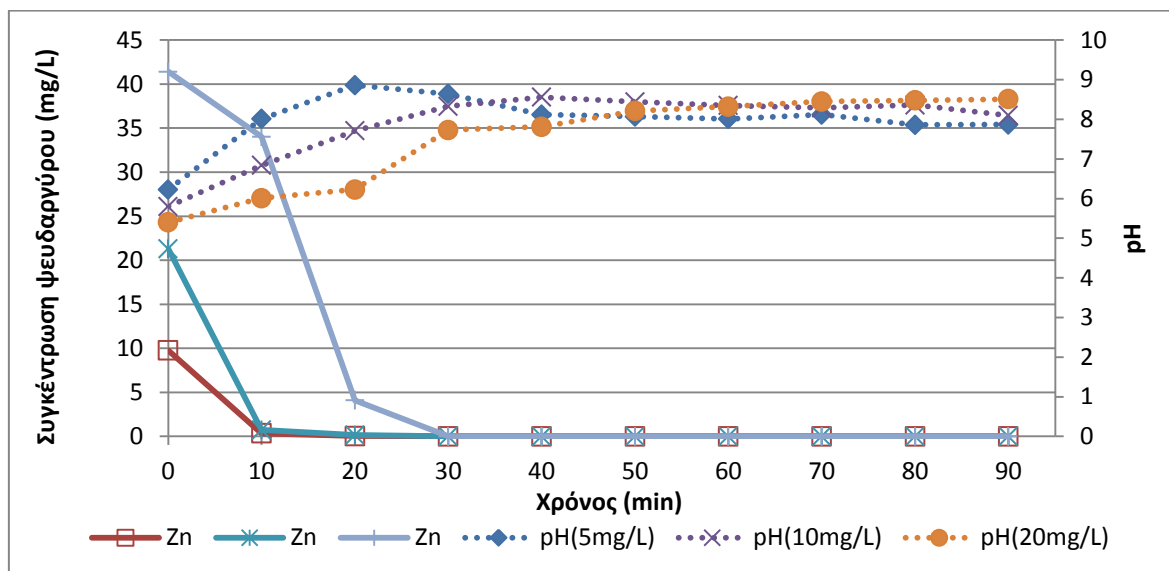
Πίνακας 41: Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού για ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 90 min.

Αρχική Συγκέντρωση(mg/L)	Ποσοστό Απομάκρυνσης (%)	
	Ηλεκτρ. Fe-Fe	Ηλεκτρ. Al-Fe
5	100	100
10	100	100
20	100	100

4.5.3 Απομάκρυνση Ψευδαργύρου

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

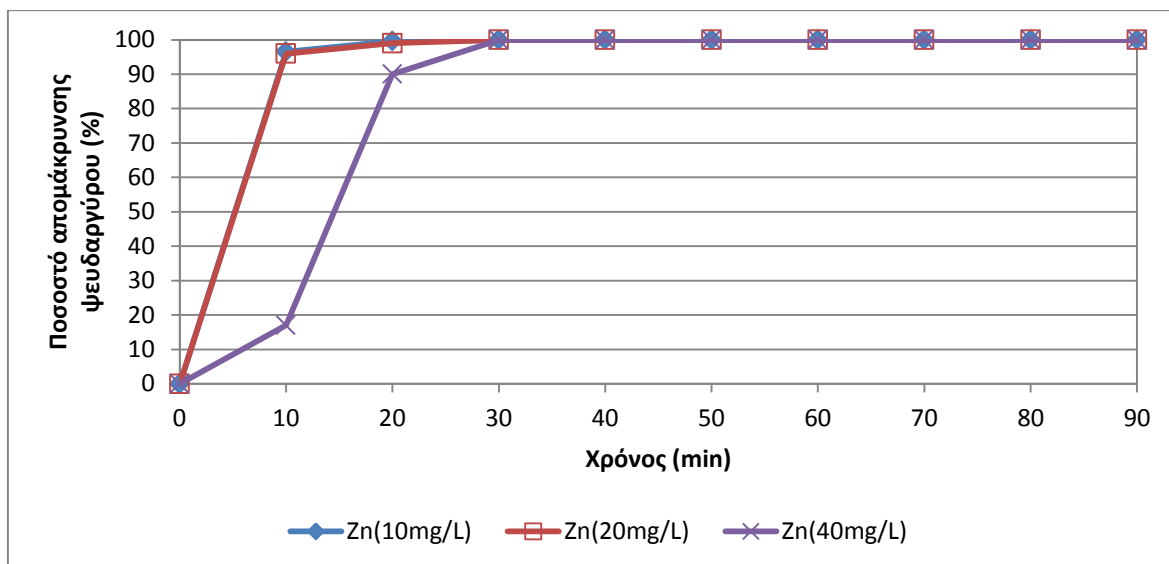
Στο **Σχήμα 66** φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος σε ψευδάργυρο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, $I=0.3A$, αρχικό pH = 6). Η αρχική αγωγιμότητα για τα 10, 20 και 40 mg/L αρχικής συγκέντρωσης μετρήθηκε 7.3, 4.51 και 4.42 mS, αντίστοιχα.



Σχήμα 66: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

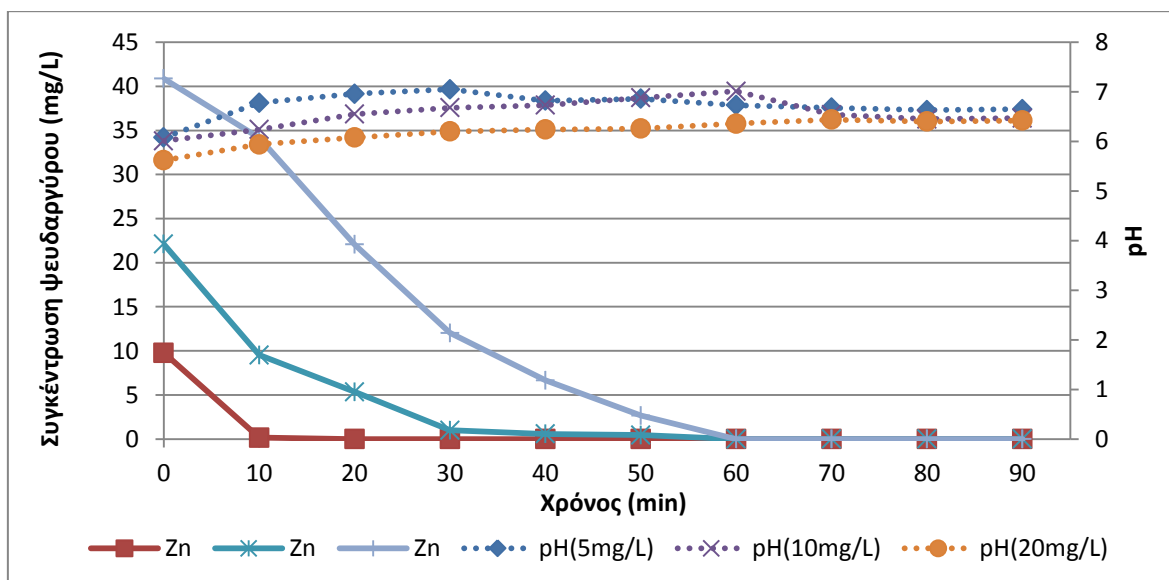
Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις αρχικής συγκέντρωσης που μελετώνται και συγκεκριμένα η τελική τιμή που επιτυγχάνεται είναι 0 mg/L για τις αρχικές τιμές 10, 20 και 40 mg/L. Ταυτόχρονα, πραγματοποιείται αύξηση του pH από 6 που ήταν το αρχικό σε 7.9, 8.1 και 8.5

Στο **Σχήμα 67** φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης του ψευδαργύρου με το χρόνο κατά την επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτρόδια σιδήρου. Ο ρυθμός ποσοστιαίας απομάκρυνσης του ψευδαργύρου είναι ίδιος για τις αρχικές συγκεντρώσεις 10 και 20 mg/L και μειώνεται για την αρχική συγκέντρωση των 40 mg/L. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης ανέρχεται σε 100% το οποίο δείχνει ότι η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης δρα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου για τις συγκεκριμένες εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις.



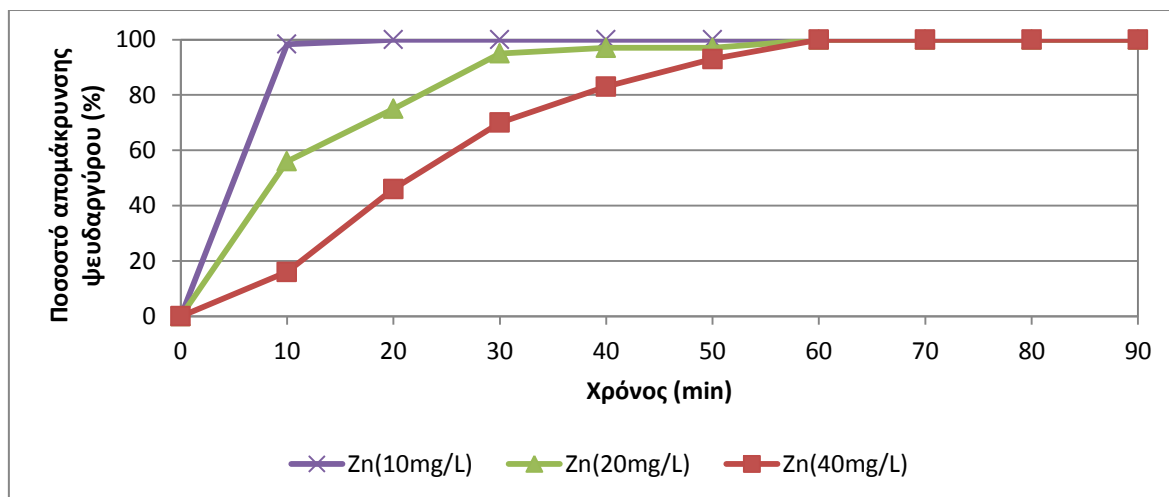
Σχήμα 67: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου.

Στο **Σχήμα 68** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος σε ψευδάργυρο με το χρόνο, αλλά και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκροκίδωσης με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου (απόσταση ηλεκτροδίων= 2 cm, $I=0.3A$, αρχικό pH = 6). Η αρχική αγωγιμότητα για τα 10, 20 και 40 mg/L αρχικής συγκέντρωσης μετρήθηκε 7.1, 6 και 4.6 mS αντίστοιχα. Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης και για τις τρεις περιπτώσεις αρχικής συγκέντρωσης που μελετώνται και συγκεκριμένα η τελική τιμή που επιτυγχάνεται είναι 0mg/L για τις αρχικές τιμές 10, 20 και 40 mg/L. Ταυτόχρονα, πραγματοποιείται αύξηση του pH από 6 που ήταν το αρχικό σε 6.7, 6.8 και 6.4



Σχήμα 68: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης ψευδαργύρου και pH με το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Στο **Σχήμα 69** φαίνεται η μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης του ψευδαργύρου με το χρόνο κατά την επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου. Ο ρυθμός ποσοστιαίας απομάκρυνσης του ψευδαργύρου διαφέρει και στις τρεις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις και συγκεκριμένα μειώνεται όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης όμως, είναι ίδιο για όλες και ίσο με 100%. Φαίνεται ότι η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης δρα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου.



Σχήμα 69: Διάγραμμα ποσοστών απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου.

Συνεπώς, αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης, η απομάκρυνση επιφέρει τα ίδια καλά αποτελέσματα στο τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του ψευδαργύρου μετά από επεξεργασία 90 min.

Όλα τα ποσοστά της συνολικής επί τοις εκατό απομάκρυνσης ψευδαργύρου εμφανίζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 42**. Φαίνεται καθαρά ότι το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 100% για όλες τις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου το οποίο σημαίνει ότι η αρχική συγκέντρωση του ψευδαργύρου δεν επηρεάζει την απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες του συγκεκριμένου πειράματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση, ναι μεν το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης είναι 100%, αλλά επιτυγχάνεται πιο αργά χρονικά σε σχέση με τη χαμηλότερη συγκέντρωση που εξετάστηκε. Ακόμα, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι το ίδιο, αλλά απομακρύνεται μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση.

Πίνακας 42: Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου για ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 90 min.

Αρχική Συγκέντρωση(mg/L)	Ποσοστό Απομάκρυνσης (%)	
	Ηλεκτρ. Fe-Fe	Ηλεκτρ. Al-Fe
10	100	100
20	100	100
40	100	100

4.5.4 Ρυθμός Απομάκρυνσης

Τα αποτελέσματα για τη περίπτωση του μαγγανίου κάνοντας χρήση ζευγών ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 43**.

Πίνακας 43: Ρυθμός απομάκρυνσης μαγγανίου για ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 90 min.

Αρχική συγκέντρωση Mn (mg/L)	Ρυθμός Απομάκρυνσης ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	Fe-Fe	Al-Fe
5	7,79	5,91
10	15,15	17,45
20	21,16	32,95

Ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης, διότι, όσο περισσότερη ποσότητα μετάλλου υπάρχει στο απόβλητο-διάλυμα, τόσο γρηγορότερα γίνεται η καθίζηση, η κροκίδωση και τα υπόλοιπα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα. Όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση τόσο ο συνδυασμός αργίλιο-σίδηρος φέρει καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με το ζεύγος σιδήρου, όσον αφορά το ρυθμό απομάκρυνσης.

Στον **Πίνακα 44** απεικονίζονται τα αποτελέσματα του ρυθμού απομάκρυνσης για το χαλκό χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου.

Πίνακας 44: Ρυθμός απομάκρυνσης χαλκού για ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 90 min.

Αρχική συγκέντρωση Cu (mg/L)	Ρυθμός Απομάκρυνσης ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	Fe-Fe	Al-Fe
5	3,73	3,95
10	8,05	8,11
20	17,95	19,85

Ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης. Τα αποτελέσματα των δύο εξεταζόμενων ζευγών είναι παρόμοια, με αυτά του αργιλίου-σιδήρου να είναι ελαφρώς καλύτερα.

Στο **Πίνακα 45** απεικονίζονται τα αποτελέσματα του ρυθμού απομάκρυνσης για το ψευδάργυρο χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου.

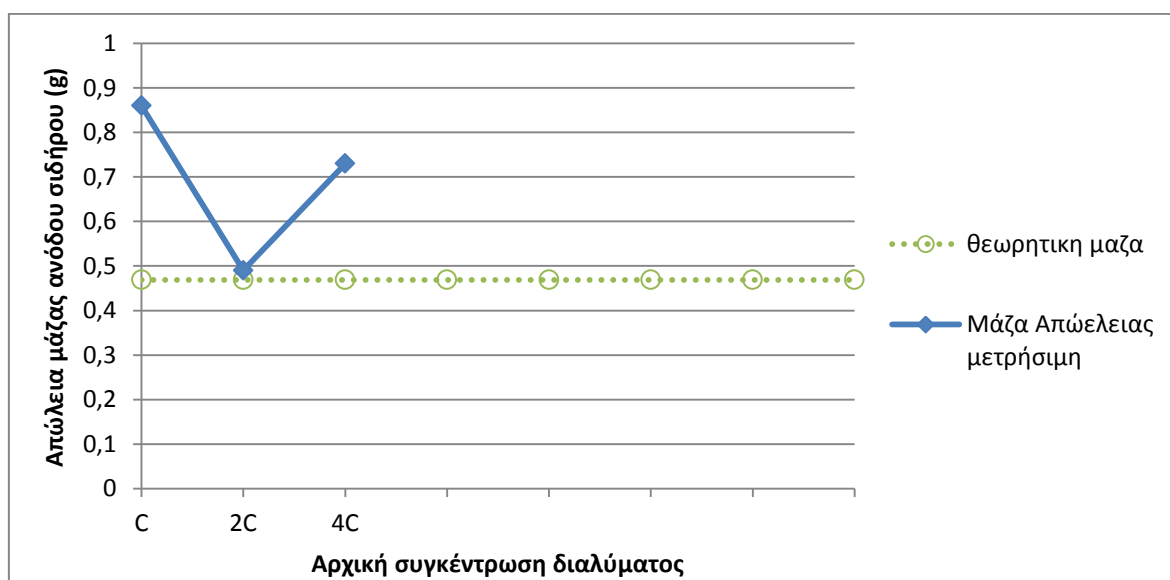
Πίνακας 45: Ρυθμός απομάκρυνσης ψευδαργύρου για ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου-σιδήρου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετά από 90 min.

Αρχική συγκέντρωση Zn (mg/L)	Ρυθμός Απομάκρυνσης ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	Fe-Fe	Al-Fe
10	8,39	8,26
20	18,30	27,38
40	58,52	70,20

Ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης. Όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση τόσο ο συνδυασμός αργίλιο-σίδηρος φέρει καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με το ζεύγος σιδήρου, όσον αφορά το ρυθμό απομάκρυνσης.

4.5.5 Μάζα Ανόδου

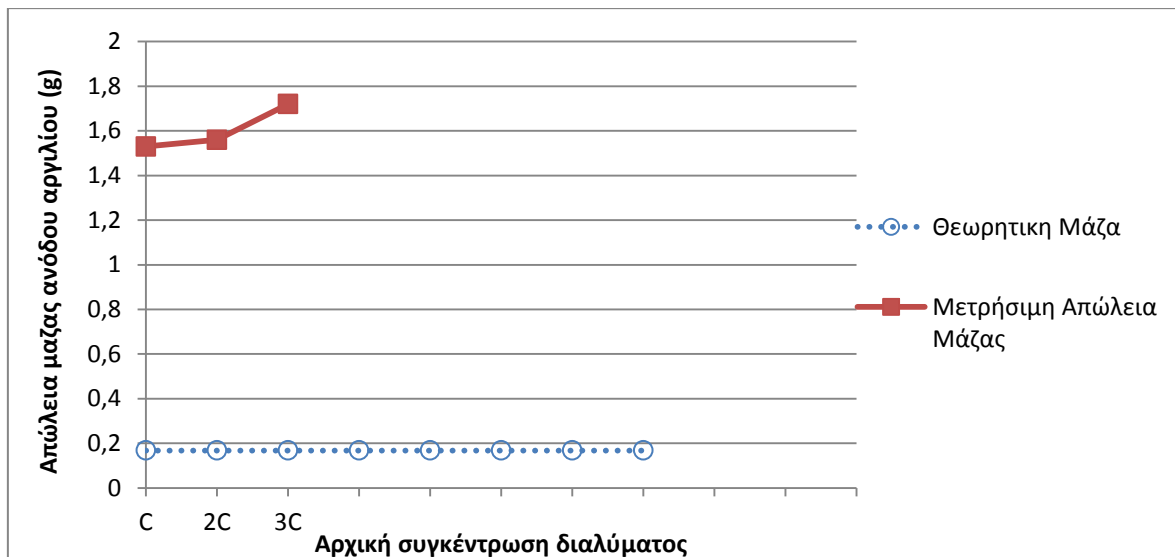
Για τη περίπτωση που το ζεύγος ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων είναι του σιδήρου, παρουσιάζεται το διάγραμμα που ακολουθεί. Το **Σχήμα 70** δείχνει τη μεταβολή της απώλειας της μάζας της ανόδου σιδήρου με αυξανόμενη την αρχική συγκέντρωση. Όπου C είναι η συγκέντρωση των μετάλλων στο αρχικό φυσικό απόβλητο με 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn. Όπου 2C είναι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο ρυπασμένο απόβλητο που κατασκευάστηκε οι οποίες είναι διπλάσιες της αρχικής συγκέντρωσής τους, δηλαδή 10 mg/L Mn, 10mg/L Cu και 20 mg/L Zn. Τέλος, όπου 4C είναι η συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα που κατασκευάστηκε με τετραπλάσιες συγκεντρώσεις από το αρχικό φυσικό απόβλητο δηλαδή 20mg/L Mn, 20mg/L Cu και 40 mg/L Zn .



Σχήμα 70: Διάγραμμα μεταβολής της μάζας της θυσιαζόμενης ανόδου σιδήρου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων. Όπου C είναι 5 mg/L Mn, 5 mg/ Cu και 10 mg/L Zn.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η απώλεια της μάζας ανόδου είναι μεγαλύτερη από την αναμενόμενη θεωρητική απώλεια μάζας (εκτός από τη 2C), αν και κανονικά η συγκέντρωση δεν θα έπρεπε να επηρεάζει την απώλεια μάζας σύμφωνα με το νόμο του Faraday.

Το **Σχήμα 71** δείχνει τη μεταβολή της απώλειας της μάζας της ανόδου αργιλίου με αυξανόμενη την αρχική συγκέντρωση.



Σχήμα 71: Διάγραμμα μεταβολής της μάζας της θυσιαζόμενης ανόδου αργιλίου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων. Όπου C είναι 5 mg/L Mn, 5 mg/ Cu και 10 mg/L Zn.

Σύμφωνα με το διάγραμμα, η απώλεια της μάζας ανόδου αργιλίου είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την αναμενόμενη θεωρητική απώλεια μάζας, αν και κανονικά η συγκέντρωση δεν θα έπρεπε να επηρεάζει την απώλεια μάζας σύμφωνα με το νόμο του Faraday.

- ❖ Αξίζει να σημειωθεί ότι το Μαγγάνιο απομακρύνεται με πιο αργό ρυθμό σε σχέση με το Χαλκό και τον Ψευδάργυρο σε όλα τα πειράματα που έλαβαν χώρα στη συγκεκριμένη εργασία. Γενικά, η κατακρήμνιση των $Mn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ και $Zn(OH)_2$ ίσως παίζει σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό απομάκρυνσης των ιόντων των μετάλλων. Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας K_{sp} των υδροξειδίων του μαγγανίου του χαλκού και του ψευδαργύρου στους $25^{\circ}C$ είναι $1.9 \cdot 10^{-13}$, $2.2 \cdot 10^{-20}$ και $1.2 \cdot 10^{-17}$ αντίστοιχα, φαινόμενο το οποίο ίσως δείχνει γιατί τα ιόντα του χαλκού και του ψευδαργύρου απομακρύνονται πιο γρήγορα από αυτά του μαγγανίου.

4.6 ΚΟΣΤΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Στη συγκεκριμένη ενότητα θα υπολογιστεί το ενεργειακό και οικονομικό κόστος της ηλεκτροκροκίδωσης για όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν και για όλες τις παραμέτρους που εξετάστηκαν.

Ηλεκτρική Ενέργεια

Η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται από την εξίσωση που ακολουθεί:

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

Όπου E: η ηλεκτρική ενέργεια (kWh/m³)

U: η τάση του ρεύματος (V)

t: ο χρόνος ηλεκτροκροκίδωσης (h)

I: η ένταση του ρεύματος (A)

V: ο όγκος του διαλύματος (L)

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και τα ποσοστά απομάκρυνσης για όλες τις περιπτώσεις που εξετάζονται. Η τιμή της κιλοβατώρας για το έτος 2013 είναι 0.10 €/kWh (ΔΕΗ, 2013). Ακόμα, παρουσιάζεται η απώλεια μάζας για κάθε ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται στην άνοδο το οποίο φθείρεται και διαβρώνεται κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης. Συν τοις άλλοις, παρατηρήθηκε και φθορά στα ηλεκτρόδια καθόδου η οποία υπολογίζεται και αυτή και προσμετρείται στο συνολικό κόστος αφού μετά το πέρας των πειραμάτων απορριπτόταν και το ηλεκτρόδιο καθόδου.

Υλικό ηλεκτροδίων

Πίνακας 46: Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

Ζεύγος Ηλεκτρ.	Ένταση ρεύματος (A)	Τάση αρχική (V)	Τάση τελική (V)	Τάση μέση (V)	Ηλεκτρική ενέργεια (kWh/m ³)	Mn %	Cu%	Zn%
Fe-Fe	0.5	98	33	65.5	98.25	95.5	100	100
Al-Al	0.5	8	9	8.5	12.75	99	100	100
Fe-Al	0.5	47	34	40.5	60.75	96.6	98.1	100
Al-Fe	0.5	10	10	10	15	98.7	100	100

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται το κόστος απώλειας μάζας των ηλεκτροδίων ανόδου-καθόδου καθώς και το συνολικό κόστος του κάθε πειράματος (ηλεκτρικής ενέργειας και απώλειας μάζας). Η τιμή για το αργίλιο είναι 1,98 €/kg και για το σίδηρο 0,62 €/kg (Metal Prices, 2013).

Πίνακας 47: Κατανάλωση ηλεκτροδίου- Συνολικό κόστος.

Ζεύγος Ηλεκτροδ.	Απώλεια μάζας ανόδου (kg/m ³)	Κόστος Απώλειας Μάζας ανοδ. (€/m ³)	Απώλεια μάζας καθόδου (kg/m ³)	Κόστος Απώλειας Μάζας καθ. (€/m ³)	Κόστος Ηλ. Ενεργ. (€/m ³)	Συνολικό κόστος (€/m ³)
Fe-Fe	1.2	0.74	2.92	1.93	9.83	12.50
Al-Al	3.82	7.56	2.64	5.23	1.28	14.07
Fe-Al	1.32	0.82	2.92	5.58	6.08	12.68
Al-Fe	3.88	7.68	0.92	0.61	1.5	9.79

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω Πίνακες 46 και 47, όλα τα ζεύγη ηλεκτροδίων επέφεραν σχεδόν πλήρη απομάκρυνση και στα τρία εξεταζόμενα μέταλλα. Όσον αφορά το κόστος, το ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου είχε την μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση και συνεπώς το μεγαλύτερο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας ανά κυβικό μέτρο. Ο συνδυασμός Al-Al ήταν και ο πιο ακριβός ως προς το συνολικό κόστος με 14.07€/m³ κυρίως λόγω της μάζας αργιλίου που καταναλώθηκε. Το συνολικό κόστος είναι το

άθροισμα του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας και της απώλειας μάζας των ηλεκτροδίων. Γενικά, το αργίλιο σαν υλικό είναι αρκετά ακριβότερο με αποτέλεσμα να υφίστανται αυτές οι διαφορές στο συνολικό κόστος της διαδικασίας. Τόσο από αποδοτικής όσο και από κυρίως οικονομικής άποψης, η καλύτερη επιλογή για τη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης φαίνεται να είναι η επιλογή ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από το συγκεκριμένο βιομηχανικό απόβλητο για τις συγκεκριμένες συνθήκες πειράματος (χαμηλότερο κόστος και ταυτόχρονα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης).

Ένταση Ρεύματος

Πίνακας 48: Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

Ζεύγος Ηλεκτρ.	Ένταση ρεύματος (A)	Τάση αρχική (V)	Τάση τελική (V)	Τάση μέση (V)	Ηλεκτρική ενέργεια (kWh/m ³)	Mn %	Cu%	Zn%
Fe-Fe	0.5	98	33	65.5	98.25	95.5	100	100
Fe-Fe	0.3	32	24	28	25.2	94.3	100	100
Fe-Fe	0.1	7	10	8.5	2.55	89.0	100	100
Al-Fe	0.5	10	10	10	15	98.7	100	100
Al-Fe	0.3	6	6	6	5.4	69.5	100	100
Al-Fe	0.1	3	3	3	0.9	31.6	100	100

Πίνακας 49: Κατανάλωση ηλεκτροδίου- Συνολικό κόστος.

Ζεύγος Ηλεκτρ.	Ένταση ρεύματος (A)	Απώλ. μάζας αν. (kg/m ³)	Κόστος Απώλ. Μάζας (€/m ³)	Απώλ. μάζας καθόδου (kg/m ³)	Κόστος Απώλ. Μάζας καθ. (€/m ³)	Κόστος Ηλ. Ενεργ. (€/m ³)	Συνολικό κόστος (€/m ³)
Fe-Fe	0.5	1.2	0.74	2.92	1.93	9.83	12.50
Fe-Fe	0.3	1.72	1.07	0.36	0.24	2.52	3.83
Fe-Fe	0.1	1	0.62	0.66	0.44	0.26	1.32
Al-Fe	0.5	3.88	7.68	0.92	0.61	1.5	9.79
Al-Fe	0.3	3.06	6.06	0.8	0.53	0.54	7.13
Al-Fe	0.1	3.24	6.41	0.74	0.49	0.09	6.99

Όπως προκύπτει από τους παραπάνω Πίνακες 48 και 49, τα ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου σε όλες τις εξεταζόμενες εντάσεις ρεύματος, παρουσίασαν καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης για τα τοξικά μέταλλα (οι διαφορές ήταν στο μαγγάνιο αφού για το χαλκό και το ψευδάργυρο τα ποσοστά ήταν 100%) και επέφεραν σχεδόν πλήρη απομάκρυνση σε σχέση με τα ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου. Στα ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου αντίθετα η απόδοση μειωνόταν καθώς μικραίνει η ένταση του ρεύματος. Όσον αφορά το κόστος, είναι φανερό ότι το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας αυξάνει καθώς εφαρμόζεται μεγαλύτερη ένταση ρεύματος. Το συνολικό κόστος περιλαμβάνει και το κόστος των ηλεκτροδίων έτσι, τα ζεύγη Al-Fe ενώ είχαν ελάχιστο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας, υπερέβησαν σε συνολικό κόστος τα ηλεκτρόδια σιδήρου λόγω διαφοράς στην τιμή αργιλίου και σιδήρου. Το ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου είχε την μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση και συνεπώς το

μεγαλύτερο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας ανά κυβικό μέτρο. Για τα ηλεκτρόδια σιδήρου προτιμότερη επιλογή έντασης είναι η 0.1A με κόστος 1,32 ευρώ ανά κυβικό μέτρο σε αντίθεση με την επιλογή των εντάσεων 0.3 και 0.5 A των οποίων το κόστος είναι κατά πολύ μεγαλύτερο. Αποδοτικά, και οι τρεις επιλογές παρουσιάζουν σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα απομάκρυνσης. Για τα ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου πιο προτιμητέα επιλογή έντασης είναι αυτή των 0.3A ως πιο οικονομική (με ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου στο 70%) αλλά ως προς τη απόδοση προτιμάται η επιλογή των 0.5A.

Γενικά, προτιμητέα επιλογή από τις άνωθεν και για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις μετάλλων, είναι η χρήση ηλεκτροδίων Fe-Fe σε ένταση ρεύματος 0.1A αφού το κόστος ανά κυβικό μέτρο είναι 1.32 ευρώ και τα ποσοστά απομάκρυνσης πολύ υψηλά (89% Mn, 100% Cu και 100% Zn).

Αρχικό pH

Πίνακας 50: Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

Ζεύγος Ηλεκτρ.	Αρχικό pH	Τάση αρχική (V)	Τάση τελική (V)	Τάση μέση (V)	Ηλεκτρική ενέργεια (kWh/m ³)	Mn %	Cu%	Zn%
Fe-Fe	6	32	24	28	25.2	94.3	100	100
Fe-Fe	4	10	24	17	15.3	62.5	100	100
Fe-Fe	2	11	29	20	18	56.7	100	100
Al-Fe	6	6	6	6	5.4	69.5	100	100
Al-Fe	4	6	7	6.5	5.85	74.8	100	100
Al-Fe	2	7	7	7	6.3	67.2	100	100

Πίνακας 51: Κατανάλωση ηλεκτροδίου- Συνολικό κόστος

Ζεύγος Ηλεκτρ.	Αρχικό pH	Απώλ. μάζας αν. (kg/m ³)	Κόστος Απώλ. Μάζας (€/m ³)	Απώλ. μάζας καθόδ. (kg/m ³)	Κόστος Απώλ. Μάζας καθ. (€/m ³)	Κόστος Ηλ. Ενεργ. (€/m ³)	Συνολ. κόστος (€/m ³)
Fe-Fe	6	1.72	1.07	0.36	0.24	2.52	3.83
Fe-Fe	4	1.54	0.95	0.44	0.29	2.49	3.73
Fe-Fe	2	1.22	0.76	0.38	0.26	1.98	3.00
Al-Fe	6	3.06	6.06	0.8	0.53	0.54	7.13
Al-Fe	4	3.52	6.97	0.76	0.50	0.59	8.06
Al-Fe	2	3.56	7.05	0.72	0.48	0.60	8.13

Όπως προκύπτει από τους παραπάνω **Πίνακες 50 και 51**, το αρχικό pH του αποβλήτου επηρεάζει σημαντικά την απόδοση απομάκρυνσης των μετάλλων (μαγγανίου) για τα ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου, ενώ για τα ζεύγη αργιλίου-σιδήρου δε προκύπτει να φέρει σημαντικές διαφορές. Για το ζεύγος Fe-Fe, είναι προτιμητέο το αρχικό pH να βρίσκεται κοντά στο 6 από θέμα απόδοσης και όσον αφορά το κόστος είναι ελάχιστα πιο ακριβό από τις άλλες δύο περιπτώσεις αρχικού pH που εξετάστηκαν. Για το ζεύγος Al-Fe, καλύτερη επιλογή φαίνεται ότι είναι και εδώ το αρχικό pH 6 αφού τα ποσοστά

απομάκρυνσης είναι παραπλήσια και για τα τρία αρχικά pH, ενώ σε σχέση με τα άλλα δύο είναι πιο οικονομικό (7.13 €/m³ σε αντίθεση των 8.10 €/m³ για τα άλλα δύο αρχικά pH). Συνεπώς, καλύτερα αποτελέσματα αποδοτικά και οικονομικά επιφέρονται για αρχικό pH αποβλήτου κοντά στο 6 (με βάση των αρχικών pH που εξετάστηκαν).

Απόσταση Ηλεκτροδίων

Πίνακας 52: Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

Ζεύγος Ηλεκτρ.	Απόσταση Ηλεκτροδ. (cm)	Τάση αρχική (V)	Τάση τελική (V)	Τάση μέση (V)	Ηλεκτρική ενέργεια (kWh/m ³)	Mn %	Cu%	Zn%
Fe-Fe	2	32	24	28	25.2	94.3	100	100
Fe-Fe	4	10	50	30	27	73.3	100	100
Al-Fe	2	6	6	6	5.4	69.5	100	100
Al-Fe	4	7	6	6.5	5.85	76.7	100	100

Πίνακας 53: Κατανάλωση ηλεκτροδίου- Συνολικό κόστος.

Ζεύγος Ηλεκτρ.	Απόστ. Ηλεκτρ. (cm)	Απώλ. μάζας αν. (kg/m ³)	Κόστος Απώλ. Μάζας (€/m ³)	Απώλ. μάζας καθόδ. (kg/m ³)	Κόστος Απώλ. Μάζας καθ. (€/m ³)	Κόστος Ηλ. Ενεργ. (€/m ³)	Συνολικό κόστος (€/m ³)
Fe-Fe	2	1.72	1.07	0.36	0.24	2.52	3.83
Fe-Fe	4	1.36	0.84	1.22	0.81	2.70	4.35
Al-Fe	2	3.06	6.06	0.8	0.53	0.54	7.13
Al-Fe	4	3.82	7.56	0.56	0.37	0.59	8.52

Όπως διαπιστώνεται από τους παραπάνω Πίνακες 52 και 53, η απόσταση των ηλεκτροδίων στο διάλυμα επηρεάζει σημαντικά την απόδοση απομάκρυνσης των μετάλλων (μαγγανίου) για τα ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και για τα ζεύγη αργιλίου-σιδήρου. Για το ζεύγος Fe-Fe, είναι προτιμητέα η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων να είναι 2cm γιατί όσον αφορά το κόστος είναι ίδιο με την περίπτωση των 4 cm αλλά ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης του μαγγανίου υπερτερεί με ποσοστό 94% σε αντίθεση με το ποσοστό του 73%. Για το ζεύγος Al-Fe, καλύτερη επιλογή προκύπτει ότι είναι και εδώ τα 2cm απόστασης αφού το κόστος είναι μικρότερο από την επιλογή των 4 cm (6,6 και 8,15 €/m³ αντίστοιχα) και ως προς τα ποσοστά απομάκρυνσης η διαφορά είναι αρκετά μικρή μεταξύ τους (69 και 76% για απόσταση 2 και 4 cm αντίστοιχα). Συνεπώς, ανάμεσα σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις, προτιμητέα θα ήταν η επιλογή ηλεκτροδίων σιδήρου σε απόσταση 2 cm τόσο οικονομικά όσο και αποδοτικά.

Αρχική Συγκέντρωση

Πίνακας 54: Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Όπου C είναι η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων του φυσικού αποβλήτου δηλαδή 5 mg/L Mn, 5 mg/L Cu και 10 mg/L Zn.

Ζεύγος Ηλεκτρ.	Αρχική Συγκέντρ.	Τάση αρχική (V)	Τάση τελική (V)	Τάση μέση (V)	Ηλεκτρική ενέργεια (kWh/m ³)	Mn %	Cu%	Zn%
Fe-Fe	C	32	24	28	25.2	94.3	100	100
Fe-Fe	2C	12	37	17	22.1	93.7	100	100
Fe-Fe	4C	18	30	24	21.6	96.8	100	100
Al-Fe	C	6	6	6	5.4	69.5	100	100
Al-Fe	2C	6	7	6.5	5.85	85.9	100	100
Al-Fe	4C	6	7	6.5	5.85	94.3	100	100

Πίνακας 55: Κατανάλωση ηλεκτροδίου- Συνολικό κόστος

Ζεύγος Ηλεκτρ.	Αρχ. Συγκέν.	Απώλ. μάζας αν. (kg/m ³)	Κόστος Απώλ. Μάζας (€/m ³)	Απώλ. μάζας καθόδ. (kg/m ³)	Κόστος Απώλ. Μάζας καθ. (€/m ³)	Κόστος Ηλ. Ενεργ. (€/m ³)	Συνολικό κόστος (€/m ³)
Fe-Fe	C	1.72	1.07	0.36	0.24	2.52	3.83
Fe-Fe	2C	0.98	0.61	0.38	0.25	2.21	3.07
Fe-Fe	4C	1.46	0.91	0.22	0.15	2.16	3.22
Al-Fe	C	3.06	6.06	0.8	0.53	0.54	7.13
Al-Fe	2C	3.12	6.18	0.68	0.45	0.59	7.22
Al-Fe	4C	3.44	6.81	0.66	0.44	0.59	7.84

Από τους παραπάνω **Πίνακες 54 και 55**, προκύπτει καθαρά ότι η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα επηρεάζει την απόδοση απομάκρυνσης τους για τα ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου και για τα ζεύγη αργιλίου-σιδήρου. Για το ζεύγος Fe-Fe, καλύτερα αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του μαγγανίου (γιατί ο χαλκός και ο ψευδάργυρος απομακρύνονται πλήρως), φάνηκαν για την μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε δηλαδή 20mg/L Mn (4C). Ως προς το κόστος, ελάχιστα πιο οικονομικό ήταν το πείραμα με τις διπλάσιες αρχικές συγκεντρώσεις. Παρόλα αυτά, και οι τρεις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις είχαν παραπλήσια αποτελέσματα απομάκρυνσης των μετάλλων και τα κόστη επίσης ήταν παρόμοια. Έτσι, η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες, δε φαίνεται να επηρεάζει το κόστος της ηλεκτροκροκίδωσης και την απόδοση σαν ποσοστό με ηλεκτρόδια σιδήρου (αξίζει να σημειωθεί ότι, αν και τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι παρόμοια, όσο η αρχική συγκέντρωση αυξάνεται τόσο απομακρύνεται μεγαλύτερη ποσότητα των μετάλλων). Για το ζεύγος Al-Fe, τα αποτελέσματα απομάκρυνσης αυξάνονται καθώς εξετάζεται μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση, με καλύτερα αποτελέσματα για την τετραπλάσια αρχική συγκέντρωση του μαγγανίου με ποσοστό απομάκρυνσης 94% (ο χαλκός και ο ψευδάργυρος απομακρύνονται πλήρως). Αντιθέτως, πιο οικονομικά πειράματα ήταν αυτά με την μικρότερη αρχική συγκέντρωση. Συνεπώς, για ηλεκτρόδια Al-Fe φαίνεται ότι η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων αν και δεν επηρεάζει σημαντικά το κόστος, φέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης τους.

4.7 ΑΝΑΦΟΡΑ-ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΛΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ

Στις ενότητες που ακολουθούν γίνεται αναφορά σε παρόμοιες μελέτες ηλεκτροκροκίδωσης που έχουν λάβει χώρα με τα ίδια μέταλλα που εξετάστηκαν στη δικιά μας μελέτη. Πλήρης σύγκριση δεν μπορεί να επιτευχθεί γιατί οι παράμετροι των πειραμάτων δεν είναι ίδιοι για τις μελέτες που ακολουθούν. Για παράδειγμα, εξετάζονται ναι μεν τα ίδια μέταλλα αλλά τα απόβλητα δεν παρουσιάζουν συσχέτιση, αφού διαφέρουν οι αρχικές συγκεντρώσεις, το αρχικό pH, τα επιπλέον είδη των μετάλλων και άλλων ουσιών που περιέχουν, η γεωμετρία και η επιφάνεια επαφής των ηλεκτροδίων, η απόστασή τους, καθώς και πολλοί άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης.

Heidmann και Calmano (2010)

Το 2010 μελετήθηκε από τους Heidmann και Calmano η απομάκρυνση των μετάλλων νικελίου, χαλκού και χρωμίου από galvanic wastewater με την μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης. Στη παρούσα ενότητα θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων μόνο για το χαλκό, μιας και αυτός μελετήθηκε στα πειράματα της παρούσης εργασίας. Πλήρης σύγκριση δεν μπορεί να γίνει μιας και η αρχική συγκέντρωση του χαλκού ήταν περίπου 1600 mg/L ενώ στη παρούσα μελέτη 5, 10 και 20 mg/L και οι συνθήκες του πειραμάτων διαφορετικές (όπως ο χρόνος της διεργασίας και το ρεύμα που εφαρμόστηκε), αλλά ως προς τα γενικά συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν τα εξής:

Τόσο στη παρούσα εργασία όσο και σε αυτή των Heidmann και Calmano η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης επέφερε απομάκρυνση του χαλκού από το απόβλητο και συνάμα το pH αυξήθηκε. Κατά τη σύγκριση διαφορετικών ζευγών ηλεκτροδίων σύμφωνα με Heidmann και Calmano (2010), διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης ήταν αρκετά μεγάλος για το ζεύγος σιδήρου σε σχέση με τα άλλα ζεύγη ηλεκτροδίων και η ενεργειακή κατανάλωση αρκετά μικρή σε αντίθεση με τη χρήση αργιλίου στην άνοδο. Σύμφωνα με τη παρούσα μελέτη ο συνδυασμός ηλεκτροδίων σιδήρου είχε σε αντίθεση με τους Heidmann και Calmano την μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση και ο ρυθμός απομάκρυνσης ήταν παρόμοιος για όλα τα ζεύγη ηλεκτροδίων που εξετάστηκαν.

Όσον αφορά την επίδραση του αρχικού pH φάνηκε ότι όσο το αρχικό pH αυξάνει, τόσο αυξάνει και η απομάκρυνση του μετάλλου. Στην προκειμένη περίπτωση η αναφορά γίνεται για το χαλκό και το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας στην οποία φάνηκε καθαρά ότι το αρχικό pH επηρεάζει την απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης και συγκεκριμένα η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτυγχάνεται για υψηλές τιμές αρχικού pH του αποβλήτου.

Heidmann και Calmano (2008)

Το 2008 μελετήθηκαν από τους Heidmann και Calmano η απομάκρυνση των μετάλλων από συνθετικό υγρό απόβλητο με την μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης. Στη παρούσα ενότητα θα γίνει αναφορά των αποτελεσμάτων μόνο για το χαλκό καθώς το απόβλητο περιείχε μια πληθώρα άλλων μετάλλων που μελετήθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση χαλκού που χρησιμοποιήθηκε ήταν της τάξεως των 5000 mg/L σε αντίθεση με τη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία στην οποία οι συγκεντρώσεις χαλκού ήταν 5, 10 και 20 mg/L.

Τόσο στη παρούσα εργασία όσο και σε αυτή των Heidmann και Calmano η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης επέφερε απομάκρυνση του χαλκού από το απόβλητο αυξάνοντας ταυτόχρονα το pH.

Hanay και Hasar (2011)

Το 2011 μελετήθηκε από τους Hanay και Hasar η απομάκρυνση μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου από συνθετικό υγρό απόβλητο εξετάζοντας την επίδραση διαφόρων παραγόντων. Συγκεκριμένα, μελέτησαν την επίδραση του αρχικού pH του αποβλήτου στη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης καθώς και την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων.

Όσον αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης των μετάλλων, η μελέτη των Hanay και Hasar έδειξε, ότι ο τύπος του ανιόντος του μετάλλου επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό τη απομάκρυνση του από ότι η αρχική του συγκέντρωση. Ακόμα, η τάση απομάκρυνσης του χαλκού και του ψευδαργύρου είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του μαγγανίου. Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξε και η συγκεκριμένη μεταπτυχιακή έρευνα. Η αρχική συγκέντρωση του ψευδαργύρου επηρέασε σημαντικά τη συμπεριφορά της ηλεκτροκροκίδωσης σε σχέση με αυτή του μαγγανίου και του χαλκού. Γενικά, καλύτερες απομακρύνσεις εντοπίστηκαν αυξάνοντας το pH. Οι συνολικές απομακρύνσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου άγγιξαν το 100% μετά από 5 λεπτά λειτουργίας σε τιμές του pH μεγαλύτερες του 7, ενώ το μαγγάνιο παρουσίασε μείωση της τάξεως του 80-85% μετά από το πέρας των πειραμάτων -35 λεπτά. Τα ίδια συμπεράσματα προέκυψαν και από τη συγκεκριμένη έρευνα της μεταπτυχιακής μελέτης σύμφωνα με τα οποία ο χαλκός και ο ψευδάργυρος απομακρύνονται πλήρως και αρκετά γρήγορα χρονικά, ενώ το μαγγάνιο στα 90 λεπτά λειτουργίας ανέρχεται σε ποσοστά απομάκρυνσης μέχρι 90%. Αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποίησαν αρχικές συγκεντρώσεις δέκα φορές μεγαλύτερες από τη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία και εξέτασαν μόνο ηλεκτρόδια αργιλίου.

Bassam Al Aji et al (2012)

Το 2012 επεξεργάστηκε από τους Bassam Al Aji et al, συνθετικό απόβλητο με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης για τον καθαρισμό του από τα τοξικά μέταλλα χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο και μαγγάνιο. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων εξετάστηκαν διάφορες τιμές του pH, του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού ρεύματος και των αρχικών συγκεντρώσεων των τοξικών μετάλλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ηλεκτροκροκίδωση είναι πολύ αποτελεσματική για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από συνθετικό απόβλητο για αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων μέχρι της τάξεως των 250mg/L. Ο χαλκός σε 20 λεπτά είχε ποσοστό απομάκρυνσης 98% και σε σχέση με τα άλλα μέταλλα είχε τη μεγαλύτερη τάση απομάκρυνσης. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια σιδήρου και η εξέταση 2 διαφορετικών εντάσεων έδειξε ότι η υψηλότερη ένταση επέφερε πιο γρήγορα τα επιθυμητά αποτελέσματα απομάκρυνσης. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα φάνηκε και στη παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη.

Όσον αφορά την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων που εξετάστηκαν, τα συμπεράσματα των Bassam Al Aji et al έδειξαν ότι, για μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις χρειάζεται μεγαλύτερος χρόνος για την απομάκρυνση των μετάλλων. Ακόμα, όπως και στη μεταπτυχιακή εργασία, φάνηκε ότι η ηλεκτροκροκίδωση είναι πιο αποτελεσματική στην αρχή της διαδικασίας όπου οι συγκεντρώσεις είναι υψηλές, σε σχέση με το πέρας της μεθόδου όπου οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά χαμηλές.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για τα αρχικά pH, υψηλές τιμές pH είναι καταλληλότερες για την απομάκρυνση των μετάλλων. Από την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος 25 mA/cm² (η μεγαλύτερη επιλογή) επετεύχθη απομάκρυνση μεγαλύτερη του 96% για όλα τα

μέταλλα εκτός από το μαγγάνιο του οποίου η απομάκρυνση ήταν 72,6% μετά από 50 λεπτά λειτουργίας.

Ashraf Shafaei et al (2010)

Το 2010 επεξεργάστηκε συνθετικό απόβλητο από τους Ashraf Shafaei et al προς απομάκρυνση του μαγγανίου (Mn^{2+}) με ηλεκτρόδια αργιλίου. Όσον αφορά την επίδραση του αρχικού pH, φάνηκε ότι η αρχική τιμή του επιδρά στη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης και συγκεκριμένα, για μαγγάνιο συγκέντρωσης 100 mg/L μετά από 30 λεπτά λειτουργίας, τα καλύτερα αποτελέσματα (99,5% απομάκρυνση) επήλθαν για αρχικό pH κοντά στο 7. Ακόμα, διαπιστώθηκε ότι η απομάκρυνση αυξήθηκε όταν εφαρμόστηκε ρεύμα μεγαλύτερης έντασης και ο χρόνος επεξεργασίας μειώθηκε. Τέλος, αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μαγγανίου επέφερε μείωση στη απόδοση απομάκρυνσης της ηλεκτροκροκίδωσης ωστόσο μεγαλύτερη ποσότητα του μετάλλου απομακρύνθηκε σε αυτή τη περίπτωση.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η μέθοδος της ηλεκτροκροκίδωσης για τον καθαρισμό φυσικού υγρού βιομηχανικού αποβλήτου από τα τοξικά μέταλλα μαγγάνιο, χαλκό και ψευδάργυρο. Η συγκεκριμένη μέθοδος κρίνεται αρκετά αποτελεσματική στην απομάκρυνση των συγκεκριμένων μετάλλων από φυσικά βιομηχανικά απόβλητα. Γενικά, τα αποτελέσματα της ηλεκτροκροκίδωσης μπορούν να επηρεαστούν από διάφορους παράγοντες όπως: το υλικό και η απόσταση των ηλεκτροδίων, η ένταση του ρεύματος που εφαρμόζεται στο σύστημα, οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο απόβλητο, το αρχικό pH του διαλύματος και η αγωγιμότητα αυτού. Συνολικά, έλαβαν χώρα 18 πειράματα στα οποία μελετήθηκαν όλοι οι παραπάνω παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ηλεκτροκροκίδωση, τόσο ως προς την απόδοση όσο και ως προς το κόστος. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ψευδάργυρος και ο χαλκός απομακρύνθηκαν πλήρως σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν (σε αντίθεση με το μαγγάνιο), τα οποία είχαν διάρκεια 90 λεπτά, και οι αποδοτικές συγκρίσεις στηρίχτηκαν κυρίως στην συμπεριφορά απομάκρυνσης του μαγγανίου (οι οποίες ήταν εξίσου υψηλές). Η διαφορά για αυτά τα δύο μέταλλα υπήρξε στο χρόνο που χρειάστηκε για να επιτευχθεί η πλήρης απομάκρυνσή τους, αφού για χαμηλές τιμές pH, υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις, μικρές εντάσεις ρεύματος και μεγάλη απόσταση ηλεκτροδίων, ο χρόνος ολικής απομάκρυνσης αυξάνει.

Το υλικό των ηλεκτροδίων όπως φάνηκε από τα πειράματα που διεξήχθησαν, επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης. Για τη συγκεκριμένη ένταση ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε των 0.5A σε ηλεκτρόδια σιδήρου, αργιλίου, σιδήρου-αργιλίου και αργιλίου-σιδήρου, τα ποσοστά απομάκρυνσης του χαλκού και του ψευδαργύρου αγγίζουν το 100% για όλους τους συνδυασμούς των ηλεκτροδίων (να επισημανθεί ότι η αρχική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο βιομηχανικό απόβλητο είναι διπλάσια από αυτή του χαλκού και του μαγγανίου). Όσον αφορά τα ποσοστά απομάκρυνσης του μαγγανίου, αυτά κυμαίνονται εξίσου σε υψηλές τιμές από 95-99% με το υψηλότερο ποσοστό να εμφανίζεται στο ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου. Τα συγκεκριμένα ποσοστά απομάκρυνσης είναι πολύ υψηλά, καθιστώντας έτσι και τους 4 συνδυασμούς ηλεκτροδίων ικανούς για την απομάκρυνση των μετάλλων και ισάξιους αποδοτικά για την συγκεκριμένη ένταση των 0.5A.

Από τη μελέτη της επίδρασης της έντασης του ρεύματος προκύπτει ότι η αύξηση της έντασης ευνοεί την απομάκρυνση των μετάλλων. Αυτό φαίνεται κυρίως από τα πειράματα με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου όπου υπάρχει δραματική μείωση στα ποσοστά απομάκρυνσης καθώς μειώνεται η εξεταζόμενη ένταση ρεύματος αντιθέτως με τα ποσοστά απομάκρυνσης με ηλεκτρόδια σιδήρου τα οποία είναι παρόμοια (μικρή μείωση) και αρκετά υψηλά και για τις τρεις εντάσεις ρεύματος που εξετάστηκαν (μικρή μείωση στα ποσοστά καθώς μειώνεται η ένταση του ρεύματος). Συγκεκριμένα, και οι δύο συνδυασμοί ηλεκτροδίων σε ρεύμα έντασης 0.5A παρουσίασαν παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης μαγγανίου (γιατί ο χαλκός και ο ψευδάργυρος απομακρύνθηκαν πλήρως), αλλά σε μικρότερες εντάσεις ρεύματος, τα ποσοστά απομάκρυνσης για το ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου ήταν παρόμοια, ενώ για το ζεύγος αργίλιο-σίδηρος μειώνονταν αρκετά, καθιστώντας έτσι την άνοδο σιδήρου πιο αποδοτική σε σχέση με αυτή του αργιλίου για εντάσεις ρεύματος μικρότερες των 0.5 A.

Όσον αφορά την επίδραση της απόστασης των ηλεκτροδίων προέκυψε ότι επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης για το ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου ενώ ως προς το ζεύγος ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου δεν υπέστη σημαντική διαφοροποίηση στα ποσοστά απομάκρυνσης. Συγκεκριμένα, για τα ηλεκτρόδια σιδήρου φάνηκε ότι μία αύξηση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων από 2 σε 4cm, επιφέρει μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης των μετάλλων και συγκεκριμένα του μαγγανίου από 94 σε 73% σε χρονικό διάστημα λειτουργίας 90 λεπτών.

Από τη μελέτη του αρχικού pH του αποβλήτου προκύπτει ότι το αρχικό pH επηρεάζει σημαντικά την απόδοση απομάκρυνσης των μετάλλων (μαγγανίου) για τα ζεύγη ηλεκτροδίων σιδήρου, ενώ για τα ζεύγη αργιλίου-σιδήρου δε φαίνεται να φέρει σημαντικές διαφορές στην απομάκρυνση. Συγκεκριμένα, για τα ηλεκτρόδια σιδήρου καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης επετεύχθησαν για το μεγαλύτερο pH που μελετήθηκε ($\text{pH} = 6$) και παρατηρήθηκε ότι η μεταβολή της απόδοσης απομάκρυνσης μειωνόταν όταν το pH γινόταν πιο όξινο. Αυτό οφείλεται στο ότι η έντονη κατακρήμνιση των υδροξειδίων που συμβαίνει στην κάθοδο κατά την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων, δεν ευνοείται σε χαμηλές τιμές. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα πειράματα που έλαβαν χώρα το pH αυξήθηκε κατά την ηλεκτροκροκίδωση.

Τέλος, η αρχική συγκέντρωση των τοξικών μετάλλων επηρεάζει την απομάκρυνσή τους από το απόβλητο. Συγκεκριμένα, για το ζεύγος ηλεκτροδίων σιδήρου φάνηκε ότι και οι τρεις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις είχαν παραπλήσια αποτελέσματα απομάκρυνσης των μετάλλων. Έτσι, η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες, δε φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση σαν ποσοστό με ηλεκτρόδια σιδήρου (όμως για μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις, απομακρύνεται μεγαλύτερη ποσότητα μαγγανίου ενώ ο χαλκός με τον ψευδάργυρο απομακρύνονται πιο αργά). Για το ζεύγος αργίλιο-σίδηρος, τα αποτελέσματα απομάκρυνσης αυξάνονται καθώς εξετάζεται μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση, με καλύτερα αποτελέσματα για την μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μαγγανίου (ο χαλκός και ο ψευδάργυρος απομακρύνονται πλήρως). Αξίζει να σημειωθεί ότι, η ποσότητα των ηλεκτροδίων σιδήρου και αργιλίου που διαλύεται δεν επηρεάστηκε από την αρχική συγκέντρωση ιόντων μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου και σε υψηλότερη ποσότητα ιόντων των συγκεκριμένων μετάλλων, η πυκνότητα των ιόντων είναι μεγαλύτερη και συνεπώς αυτά τα ιόντα έχουν περισσότερες ευκαιρίες-πιθανότητες να παγιδευτούν-μετακινηθούν από το διάλυμα μέσω υδροξειδίων.

Όσον αφορά την οικονομική μελέτη της ηλεκτροκροκίδωσης για τον υπολογισμό του κόστους λειτουργίας, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι παράγοντες ενέργεια και απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων. Γενικά, όπως προέκυψε και από τα πειράματα, η κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του ρεύματος όπως και η απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων. Έτσι, για μεγαλύτερη ένταση ρεύματος επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση μετάλλων αλλά αυτό συνεπάγεται και αυξημένη κατανάλωση ενέργειας. Για τον υπολογισμό όμως του συνολικού κόστους λαμβάνεται υπόψη πέρα από το κόστος ενέργειας και το κόστος απώλειας μάζας των ηλεκτροδίων, με το αργίλιο σαν υλικό να είναι αρκετά ακριβότερο από το σίδηρο.

Η βέλτιστη λειτουργία της ηλεκτροκροκίδωσης (συνδυασμός κόστους και απόδοσης) όσον αφορά τα ζεύγη ηλεκτροδίων που εξετάστηκαν σε ένταση ρεύματος 0.5A, μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ηλεκτροδίων αργιλίου-σιδήρου για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από το συγκεκριμένο βιομηχανικό απόβλητο για τις συγκεκριμένες συνθήκες πειράματος. Η συγκεκριμένη επιλογή έχει το χαμηλότερο κόστος μεταξύ των τεσσάρων συνδυασμών ηλεκτροδίων που εξετάστηκαν με 9.8 €/m³ και παρόμοια υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης με τους άλλους συνδυασμούς ηλεκτροδίων (98.7% Mn, 100% Cu και 100% Zn). Σύμφωνα με τα πειράματα για την ένταση ρεύματος που μελετήθηκε, προέκυψε ότι μείωση της έντασης επέφερε μείωση στην ενέργεια που καταναλώθηκε με ταυτόχρονα όμως μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων (μαγγανίου). Η συμπεριφορά αυτή, ήταν εμφανής στα πειράματα με ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου όπου υπήρξε δραματική μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης, ενώ για τα ηλεκτρόδια σιδήρου ουσιαστική μείωση δε διαπιστώθηκε. Προτιμητέα επιλογή από τα πειράματα που διεξήχθησαν για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις μετάλλων, είναι η χρήση ηλεκτροδίων σιδήρου σε ένταση ρεύματος 0.1A αφού το κόστος ανά κυβικό μέτρο είναι 1.32 ευρώ (η οικονομικότερη επιλογή) και τα ποσοστά απομάκρυνσης πολύ υψηλά (89% Mn, 100% Cu και 100% Zn). Από τα πειράματα που μελετήθηκαν για την επίδραση του αρχικού pH στη

διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης καλύτερα αποτελέσματα αποδοτικά και οικονομικά επιφέρονται για αρχικό pH αποβλήτου κοντά στο 6 (με βάση των αρχικών τιμών pH που εξετάστηκαν). Για ηλεκτρόδια σιδήρου το κόστος ήταν 3,8€/m³ με ποσοστά απομάκρυνσης 94% Mn, 100% Cu και 100% Zn, ενώ για ηλεκτρόδια αργιλίου-σιδήρου το κόστος ήταν 7,1€/m³ με ποσοστά απομάκρυνσης 70% Mn, 100% Cu και 100% Zn. Όσον αφορά την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων για το ζεύγος σιδήρου, έχει διαπιστωθεί η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων να είναι 2cm, γιατί το κόστος είναι ίδιο με την περίπτωση των 4 cm (3.8 €/m³) αλλά και το ποσοστό απομάκρυνσης του μαγγανίου υπερτερεί με ποσοστό 94% σε αντίθεση με το ποσοστό του 73%. Για το ζεύγος αργιλιο-σίδηρος, καλύτερη επιλογή έχει προκύψει ότι είναι και εδώ τα 2cm απόστασης αφού το κόστος είναι μικρότερο από την επιλογή των 4 cm (6,6 και 8,15 €/m³, αντίστοιχα) και ως προς τα ποσοστά απομάκρυνσης η διαφορά είναι αρκετά μικρή μεταξύ τους (69 και 76% για απόσταση 2 και 4 cm, αντίστοιχα). Συνεπώς, ανάμεσα σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις, προτιμητέα θα ήταν η επιλογή ηλεκτροδίων σιδήρου σε απόσταση 2 cm από οικονομικής και αποδοτικής άποψης.

Συμπερασματικά, η ηλεκτροκροκίδωση είναι μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος επεξεργασίας διαλυμάτων με μικρό κόστος και πολύ καλά αποτελέσματα απόδοσης σε μικρά χρονικά διαστήματα λειτουργίας. Όσον αφορά την παρούσα μελέτη, τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρρυντικά για την απομάκρυνση των τριών τοξικών μετάλλων που ερευνήθηκαν από φυσικό βιομηχανικό απόβλητο. Στα θετικά στοιχεία της εργασίας καταλογίζονται ότι έγινε επεξεργασία φυσικού βιομηχανικού αποβλήτου, (γιατί αντίστοιχες μελέτες είναι ελάχιστες), έρευνα των τριών τοξικών μετάλλων μαγγανίου (το οποίο έχει μελετηθεί ελάχιστα), χαλκού και ψευδαργύρου στις μικρές πραγματικές τους συγκεντρώσεις (σε αντίθεση με συνθετικά απόβλητα όπου οι συγκεντρώσεις είναι πολύ υψηλές και μελετάται συνήθως ένας με δύο ρύπους για να μην υπάρχει αλληλεπίδραση) και η ύπαρξη χλωριούχου νατρίου το οποίο επέφερε υψηλές τιμές στην αγωγιμότητα του αποβλήτου προς μελέτη.

Μελλοντικά, ενδιαφέρον θα είχε η περαιτέρω μελέτη φυσικών αποβλήτων καθώς και η έρευνα τοξικών μετάλλων όπως το μαγγάνιο, τα οποία δεν έχουν μελετηθεί ακόμα εκτενώς. Σημαντική, θα ήταν και η μελέτη της ηλεκτροκροκίδωσης προς απομάκρυνση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) τόσο σε συνθετικά όσο και σε φυσικά απόβλητα, των οποίων η έρευνα απομάκρυνσης μέσω ηλεκτροκροκίδωσης είναι ακόμα σε περιορισμένο βαθμό.

6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

1. Adhoum, N., Monser, L., Bellahkal, N., Belgaied, J., E.. 2004. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation. J. Hazard. Mater., B112 pp. 207–213.
2. Arroyo, M., G., Perez-Herranz, V., Montanes, M., T., Garcia-Anton, J., Guinon, J., L.. 2009. Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. J. Hazard. Mater., 169. pp. 1127–1133.
3. Atsdr Toxicological Profile for Manganese (2012) U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
4. Atsdr, Toxicological Profile for Zinc August (2005), CAS#: 7440-66-6.
5. Atsdr ,Toxicological Profile for Copper September (2004) CAS#: 7440-50-8.
6. Baker J., Reeves D & Hajar S (1994) Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caeulescens* J.&C. Pres. New Phytol, 127 pp. 61-68.
7. Bassam Al Aji a, Yusuf Yavuz b,, A. Savas Koparal. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. Journal of Separation and Purification Technology 86 (2012) 248–254.
8. 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>.
9. Carmichael (ed.), CRC Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals, CRC Press, Boca Raton, FL, (1989).
10. Carson, L., Ellis,V., MCCann, L..(1986). Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans.Chelsea, Michigan: Lewis Publishers.65,71,165,297.
11. Chen, G., H.. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Sep. Purif. Technol., 38: 11 41.
12. Chen, G., H.. 2006. Cu(II) removal from lithium bromide refrigerant by chemical precipitation and electrocoagulation. Sep. Purif. Technol., 52: 191–195.
13. Emamjomeh, M., Sivakumar, M.. 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. J. Environ. Manage., 90. pp. 1663–1679.
14. El-Aziz R., Angle & Chaney L (1991) Metal tolerance of *Rhizobium meliloti* isolated from heavy-metal contaminated soils. Soil Biol. Biochem, 23:795.
15. Elsner R & Spangler J (2005) Neurotoxicity of inhaled manganese: Public health danger in the shower? Journal of Medical Hypotheses Volume 65, Issue 3, pp. 607–616.

16. 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) pp.117–123.
17. Gardea-Torresdey L., Gonzalez H., Tiemann J &Rodriquez O (1996) Biosorption of Cadmium, Chromium, Lead and Zinc by Biomass of Medicago Sativa.
18. Glanze, W., D..(1996). Mosby Medical Encyclopedia, Revised Edition. St Louis MO: C.V Mosby
19. Golder, K., Samanta, N., Ray, S.. 2007. Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. Sep. Purif. Technol., 53 (1): pp. 33–41.
20. 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: pp.572–576.
21. Heidmann, I., Calmano, W.. 2008. Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. Separation and Purification Technology, 61: pp.15–21.
22. 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: pp.308–314.
23. Holt, K., Barton, W., Mitchell, C., A.. 2004. Deciphering the science behind electrocoagulation to remove suspended clay particles from water. Water Sci. Technol., 50 (12):pp. 177–184.
24. Jiang, N. Graham, C. Andre, G.H. Kelsall, N. Brandon, Laboratory study of electrocoagulation-flotation for water treatment, Water Res. 36 (16) (2002) pp.4064–4074.
25. Johnson P, Amirtharajah A, (1983). Journal of AWWA 5 pp.232.
26. Kurniawani T, Chan G, Lo W, Babel S, (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, Chem. Eng. J. 118. pp83–98.
27. 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: pp. 215–222.
28. Meunier, N., Drogui, P., Montane, 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:pp. 581–590.
29. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, J. Hazard. Mater. 114 (1–3) pp. 199–210.
30. Moreno-Casillas, A., Cocke, L., Gomesa, G., Morkovsky, P., Parga, J., R., Peterson, E. 2007. Electrocoagulation mechanism for COD removal. Sep. Purif. Technol., 56: pp.204–211.

31. Mouedhen, G., Feki, M., Wery, P., Ayedi, F.. 2008. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. J. Hazard. Mater., 150:pp. 124–135.
32. Muyssen, B.T.A.; De Schamphelaere, K.A.C.; Janssen, C.R. (2006). Mechanisms of chronic waterborne Zn toxicity in *Daphnia magna* Aquat. Toxicol. 77(4), pp. 393-401.
33. Nanseu-Njiki C, Tchamango S, Ngom P, Darchen A, Ngameni E, (2009) Mercury (II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes, J. Hazard. Mater. 168 pp.1430–1436.
34. Schnoor, J., L. (2003). Περιβαλλοντικά Μοντέλα-Τύχη και Μεταφορά Ρύπων σε Αέρα, Νερό και Έδαφος, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
35. Shafaei A, Rezayee M, Arami M, Nikazar M. Removal of Mn^{2+} ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process. Desalination 260 (2010) pp. 23–28.
36. Rebhun M, Lurie M, (1993). Journal of Water Sci. Technol. 27 pp.1
37. Reddihota, D., Yerramilli, A.. 2007. Electrocoagulation: a cleaner method for treatment of Cr(VI) from electroplating industrial effluents. Indian J. Chem. Technol., 14: pp.240–245.
38. Rajeshwar K, Ibanez J, (1994) G.M. Swain, Electrochemistry and the environment, Journal of Appl. Electrochem. 24 pp.1077–1091.

Ελληνική Βιβλιογραφία

39. Βαλαβανίδης Αθ.(2007) «Οικοτοξικολογία και περιβαλλοντική τοξικολογία» Πανεπιστήμιο Αθηνών.
40. Βλάχου Μ. Μεταπτυχιακή Διατριβή « Απομάκρυνση των μετάλλων χρώμιο (Cr^{+6}) και νικέλιο (Ni^{+2}) από υγρό διάλυμα με τη μέθοδο της ηλεκτροκροκίδωσης».
41. ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων, Ε. Γρηγοροπούλου 2005.
42. Καραϊσκάκης Γ. (1998) Φυσικοχημεία, Αθήνα: Εκδόσεις Τραυλός.
43. Καραντώνης Α. (2010) Βασικές αρχές ηλεκτροχημείας.
44. Καρατησόγλου Α. (2009) Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων για το χαρακτηρισμό του βαθμού αποικοδόμησης υδατικών διαλυμάτων χρωμάτων υφαντουργίας με χρήση υπερήχων.
45. Λέκκας Θ (1996) Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων Technograph, Αθήνα , σελ 507.
46. Πουλιόπουλος Π. και Χατζημπαλάση Θ. (2006) Ηλεκτροχημεία Βιωσιμότητα και Πράσινη Ηλεκτροχημεία. Παρουσίαση μορφής ppt.
47. Στράτης Ι. Α., Ζαχαριάδης Γ. Α., Θεμελής Δ. Γ., Ανθεμίδης Α. Ν., Οικονόμου Α. Σ., (2004) Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, Κεφ. 3.

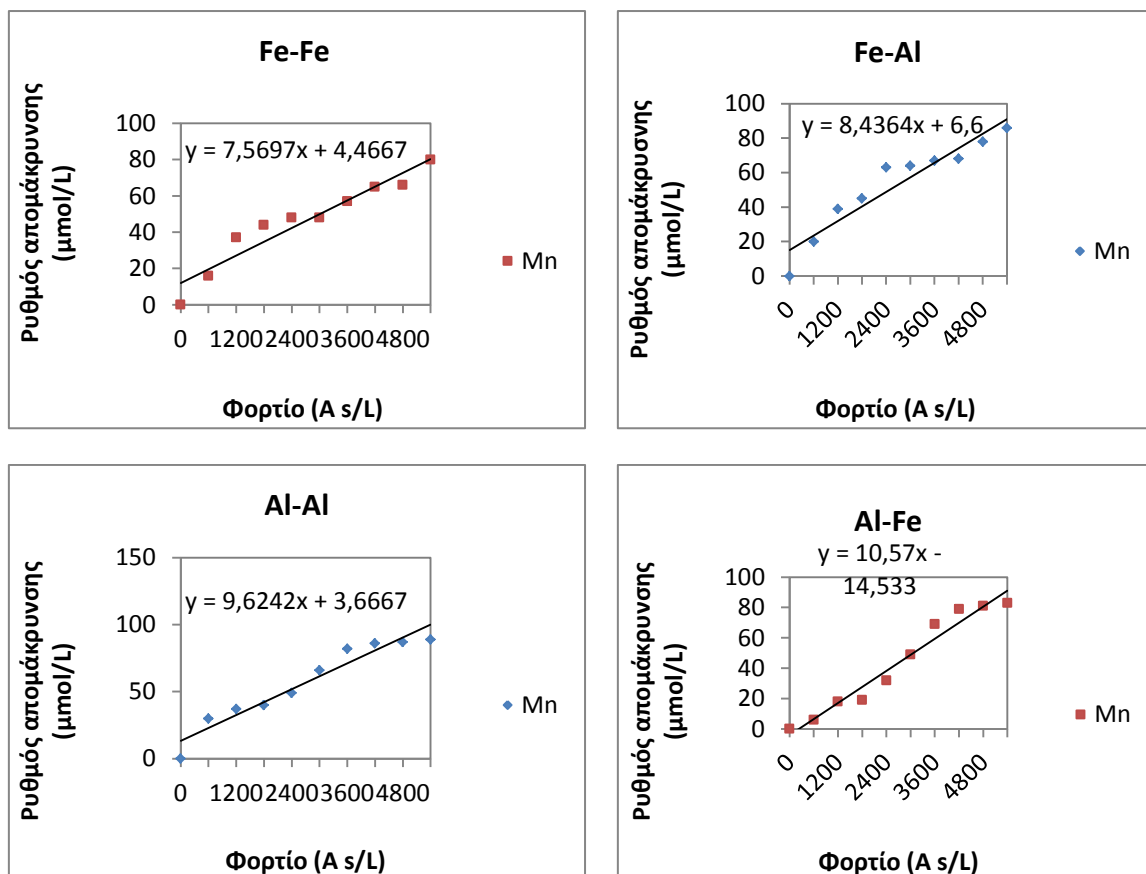
Διαδικτυακές Πηγές

48. Wikipedia, Al <[http://el.wikipedia.org/wiki/ Αργίλιο](http://el.wikipedia.org/wiki/Αργίλιο)>
49. Wikipedia, Fe <[http://el.wikipedia.org/wiki/ Σίδηρος](http://el.wikipedia.org/wiki/Σίδηρος)>
50. Wikipedia, Cu <[http://el.wikipedia.org/wiki/ Χαλκός](http://el.wikipedia.org/wiki/Χαλκός)>
51. Wikipedia (2011) Flocculation. [online]. [Accessed 11th August 2011]. Available from World Wide Web: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Flocculation>>
52. Wikipedia (2012) <[http://el.wikipedia.org/wiki/ Ηλεκτροκροκίδωση](http://el.wikipedia.org/wiki/Ηλεκτροκροκίδωση) >
53. Wikipedia, Mn <[http://el.wikipedia.org/wiki/ Μαγγάνιο](http://el.wikipedia.org/wiki/Μαγγάνιο)>
54. Geochemical Atlas of Europe <<http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>>
55. <www.qwika.com/Mn>
56. <<http://www.webelements.com/copper/>>
57. <<http://wikipedia.qwika.com/en2el/Copper>>
58. <http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Al.htm>
59. <www.ecodonet.gr>
60. Wikipedia, Zn <[http://el.wikipedia.org/wiki/ Ψευδάργυρος](http://el.wikipedia.org/wiki/Ψευδάργυρος)>

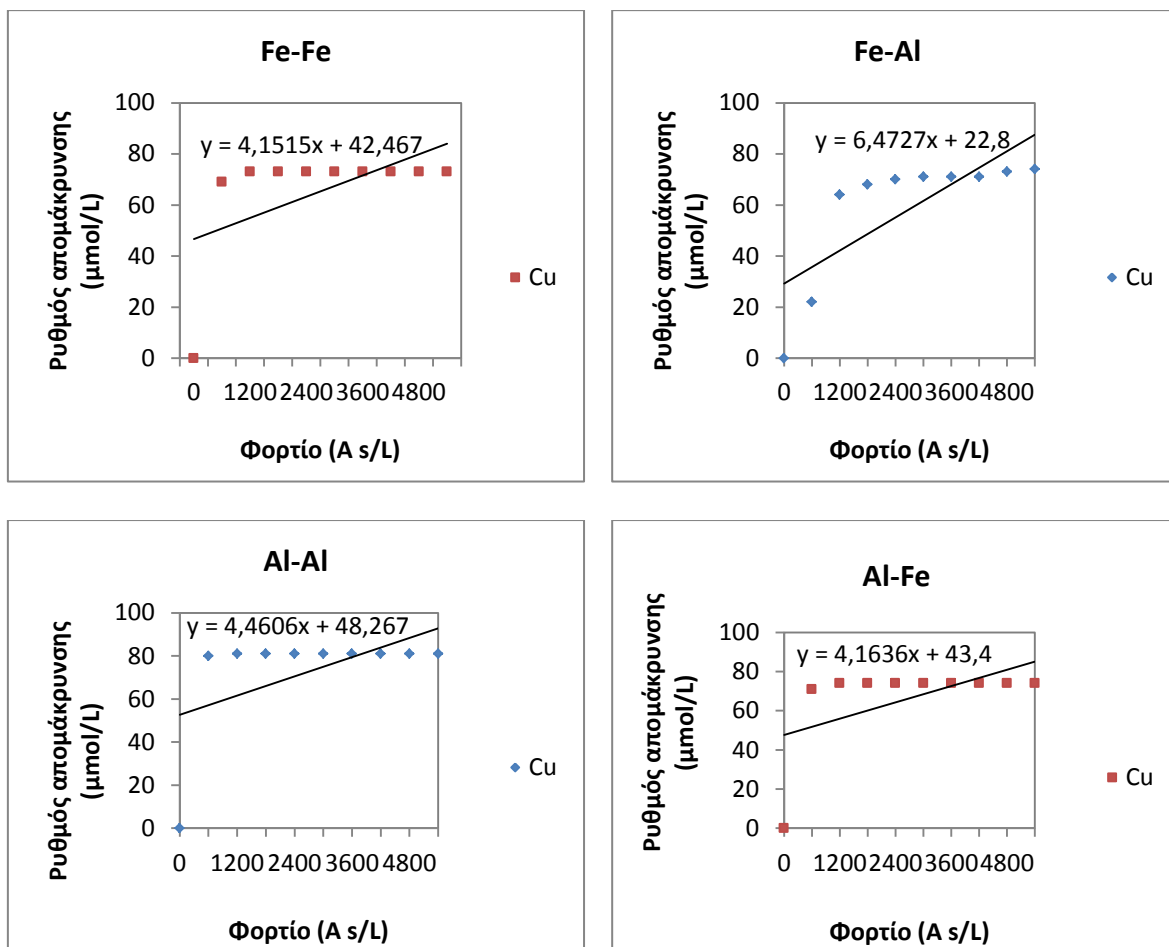
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα ανά ενότητα που παρουσιάστηκαν, για τον υπολογισμό του ρυθμού απομάκρυνσης των πειραμάτων που διεξήχθησαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκροκίδωσης.

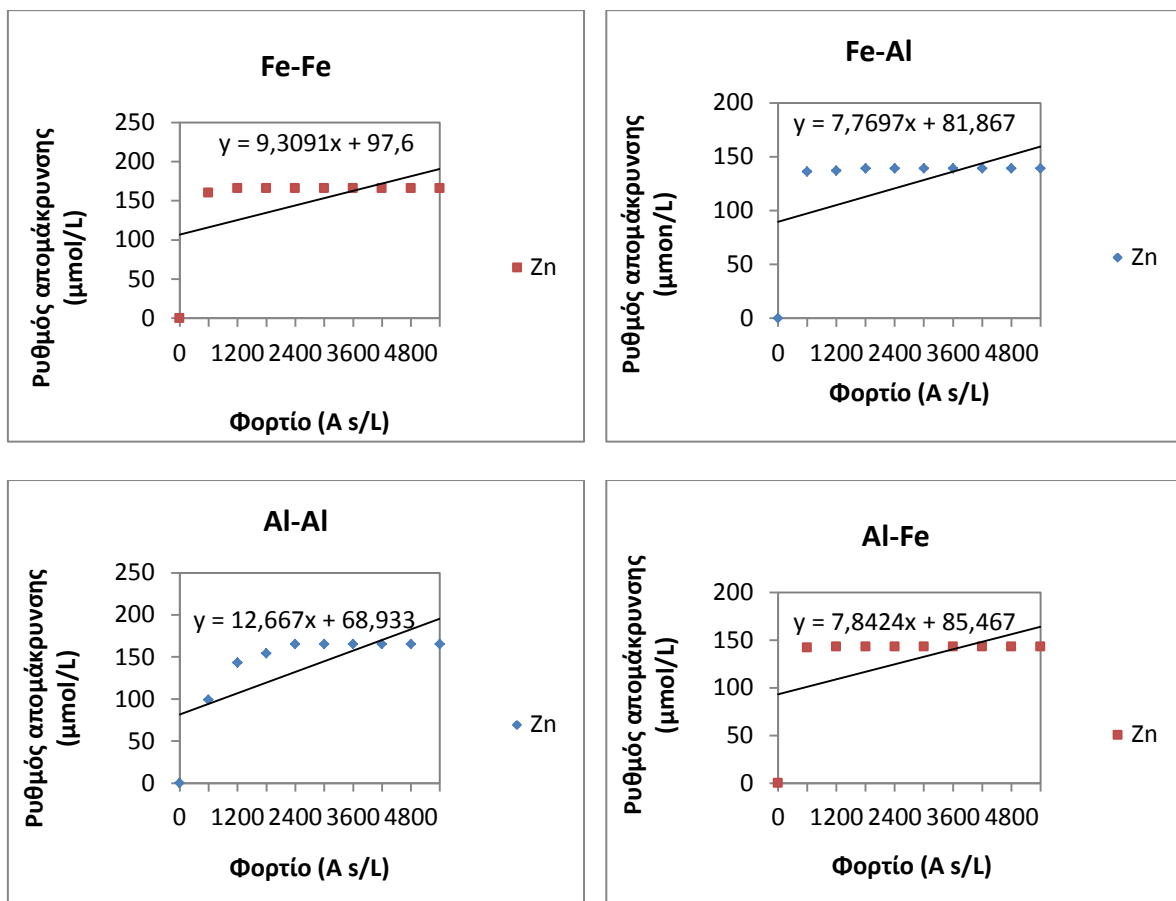
4.1.2 Ρυθμός Απομάκρυνσης



Σχήμα 72: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης μαγγανίου σε ένταση ρεύματος 0,5A, σε απόσταση ηλεκτροδίων 2cm για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe, Al-Al, Fe-Al και Al-Fe.

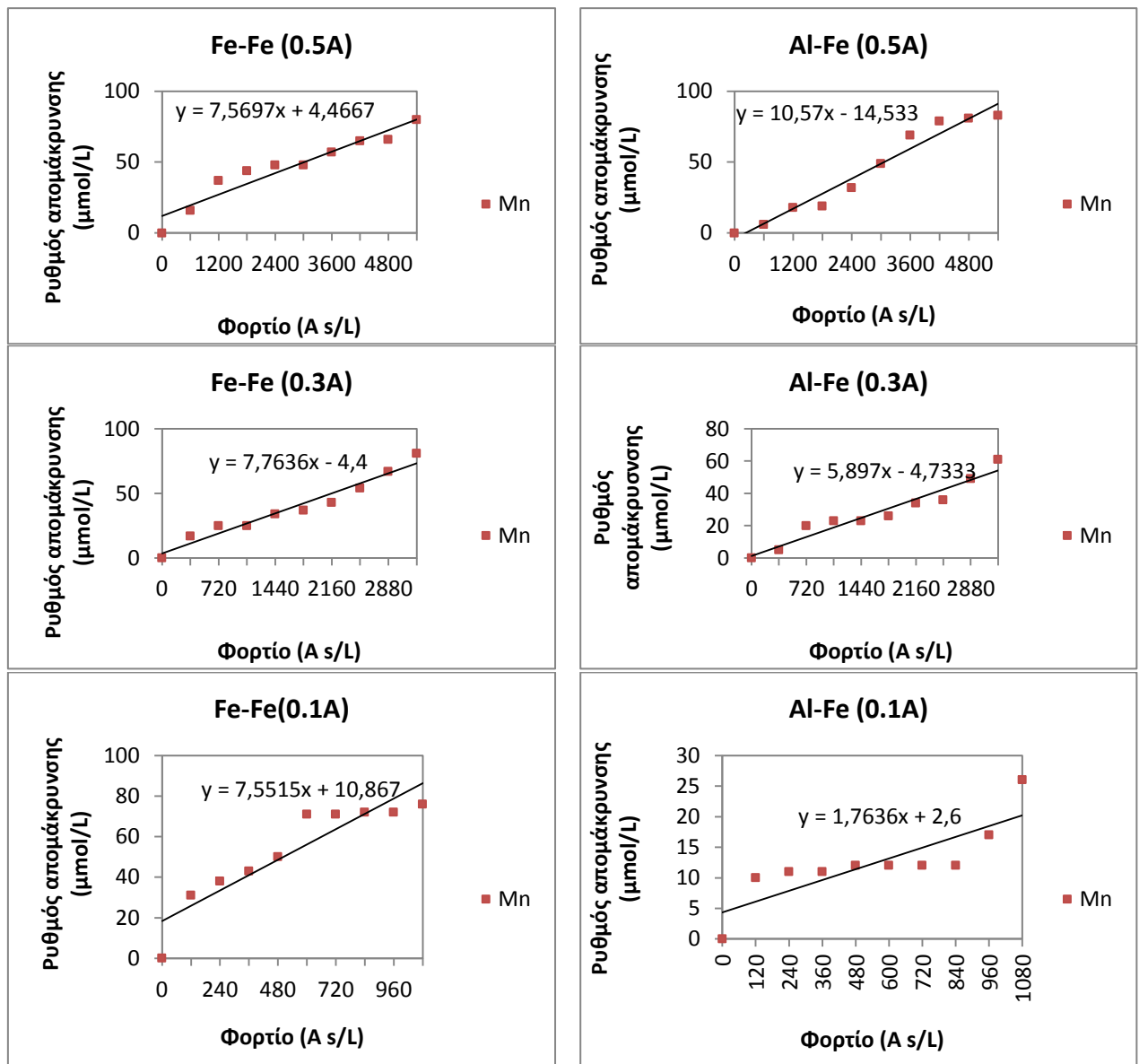


Σχήμα 73: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης χαλκού σε ένταση ρεύματος 0,5A, σε απόσταση ηλεκτροδίων 2cm για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe, Al-Al, Fe-Al και Al-Fe.

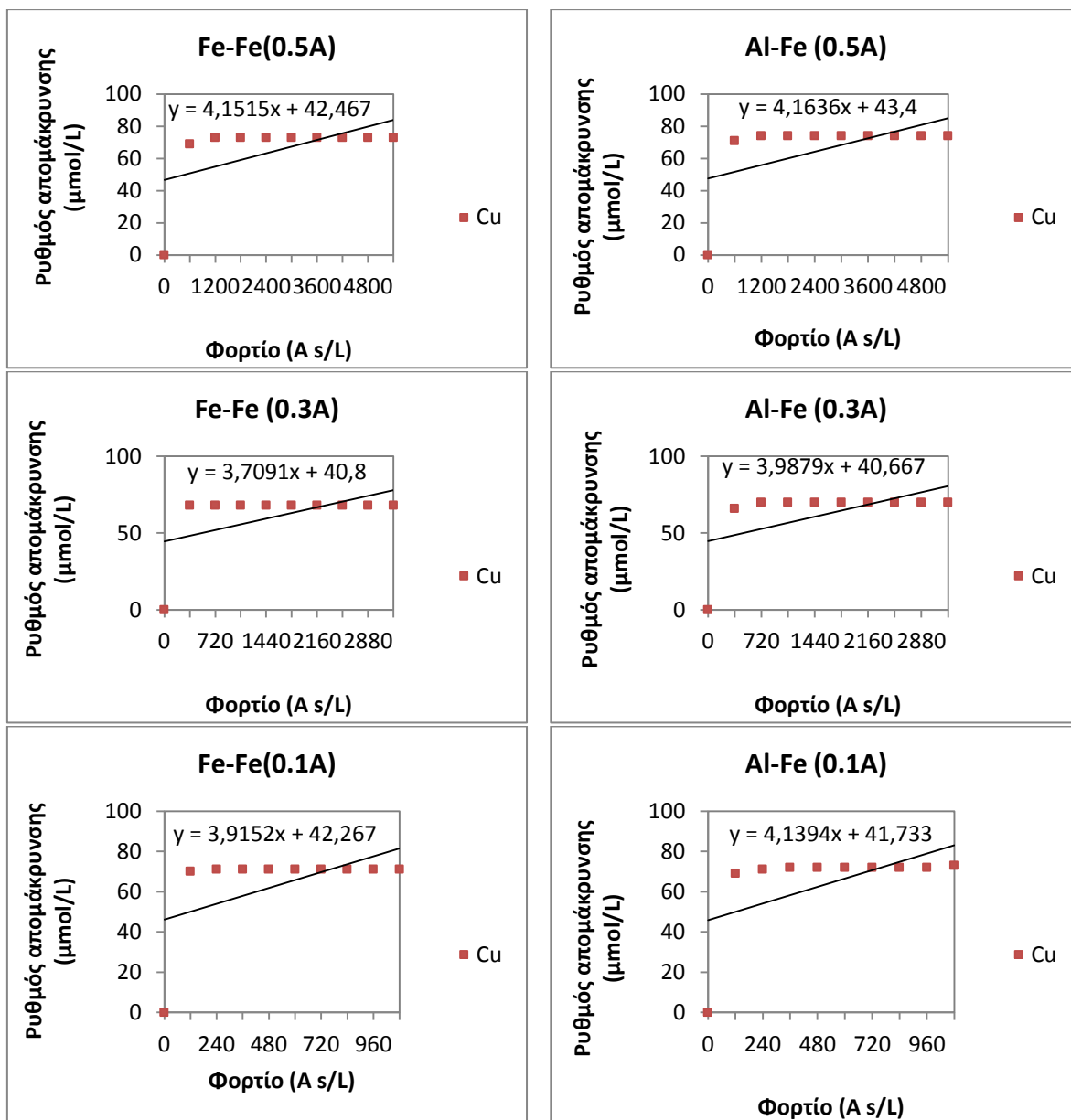


Σχήμα 74: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης ψευδαργύρου σε ένταση ρεύματος 0,5A, σε απόσταση ηλεκτροδίων 2cm για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe, Al-Al, Fe-Al και Al-Fe.

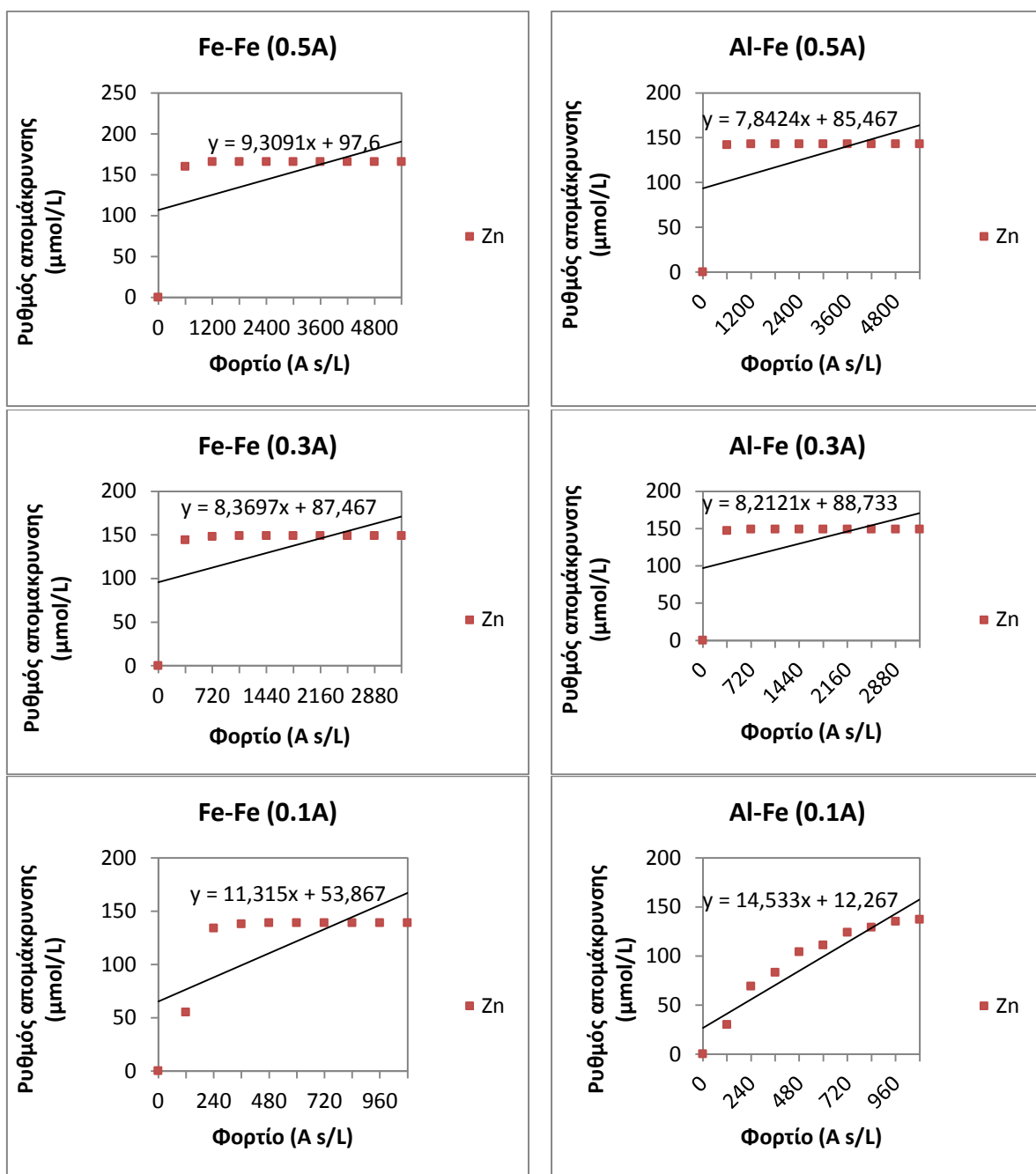
4.2.4 Ρυθμός Απομάκρυνσης



Σχήμα 75: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης μαγγανίου σε εντάσεις ρεύματος 0.5A, 0.3A και 0.1A σε απόσταση ηλεκτροδίων 2cm για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe και Al-Fe.

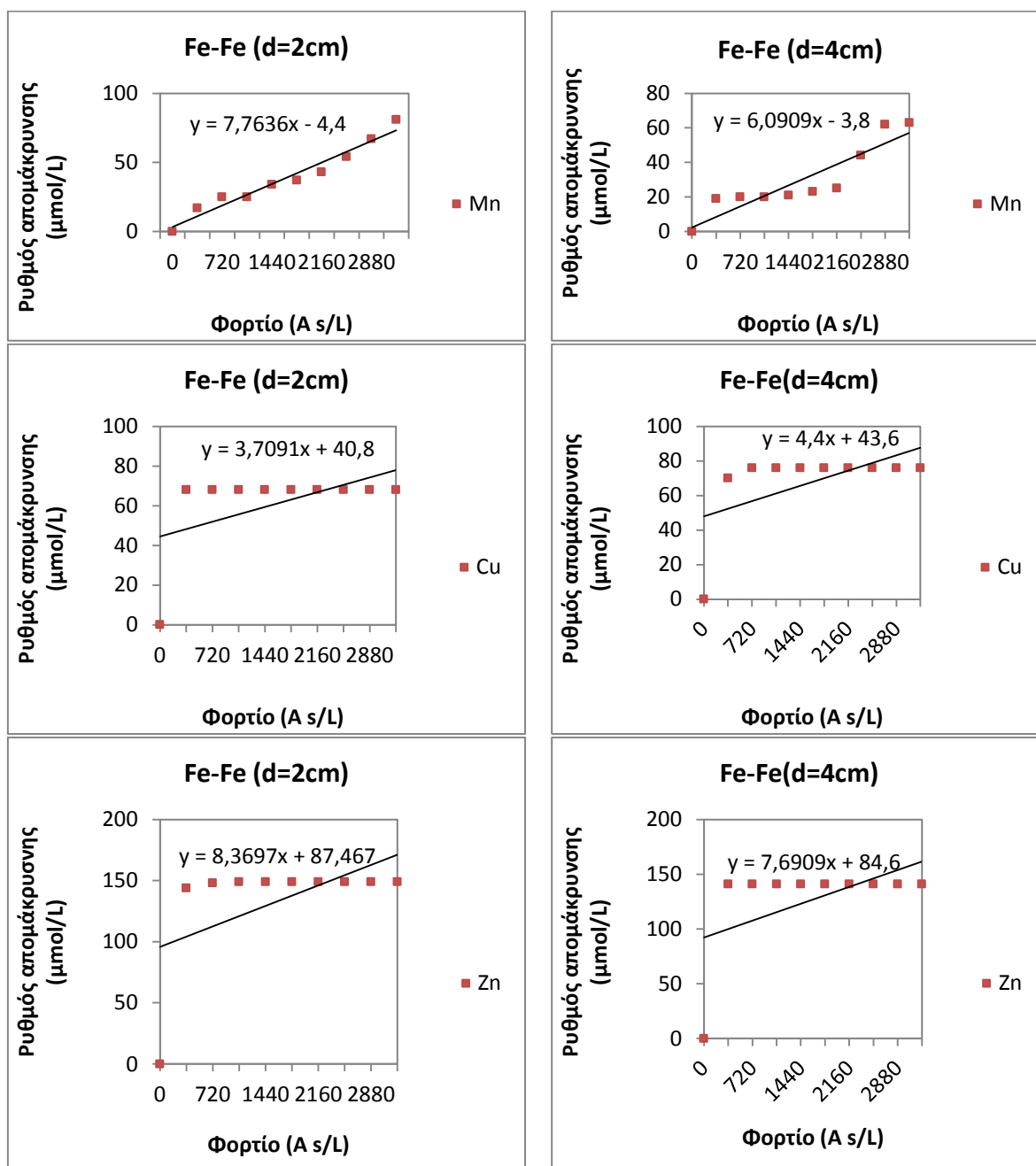


Σχήμα 76: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης χαλκού σε εντάσεις ρεύματος 0.5A, 0.3A και 0.1A σε απόσταση ηλεκτροδίων 2cm για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe και Al-Fe.



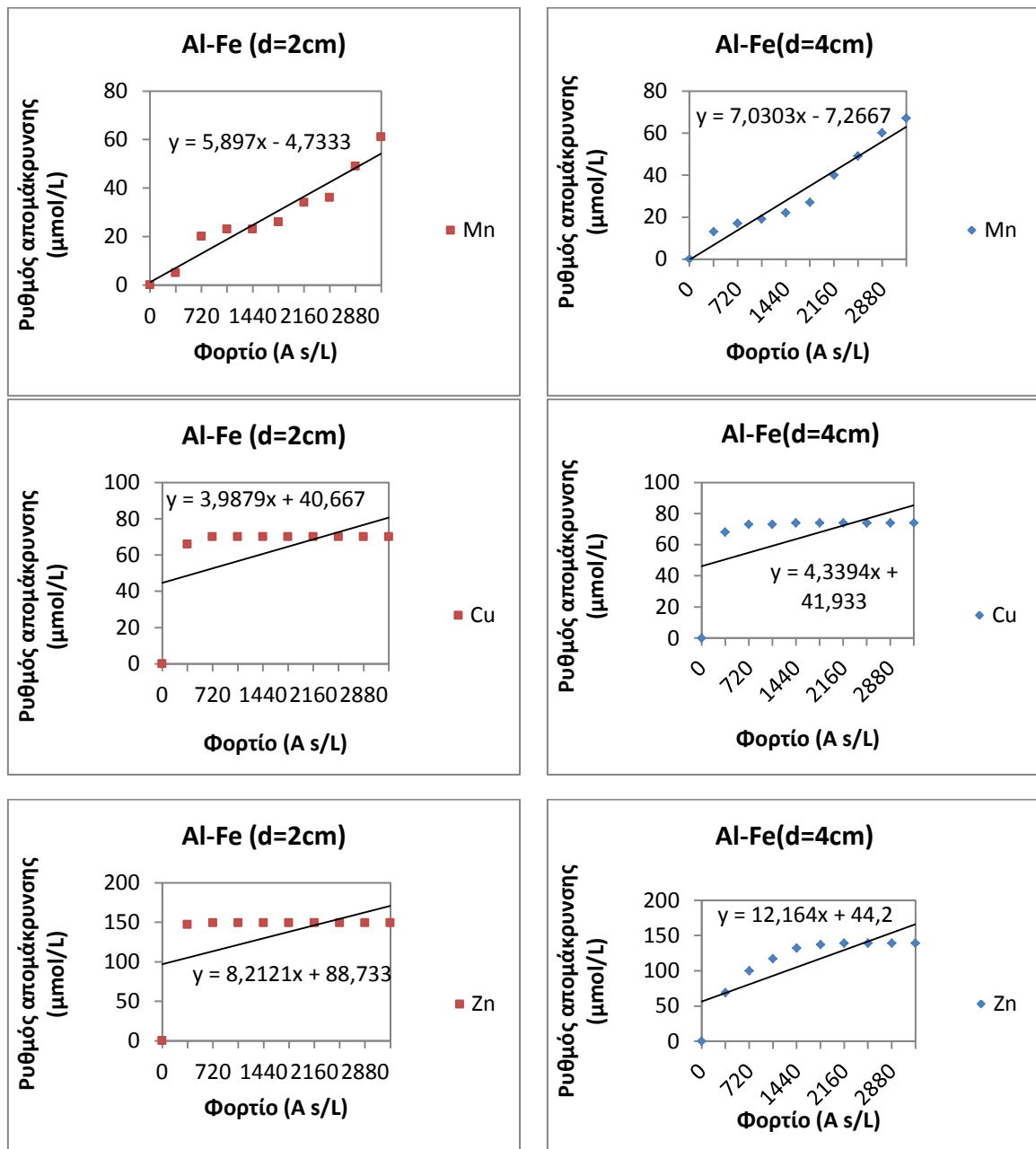
Σχήμα 77: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης ψευδαργύρου σε εντάσεις ρεύματος 0.5A, 0.3A και 0.1A σε απόσταση ηλεκτροδίων 2cm για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe και Al-Fe.

4.3.1 Ρυθμός Απομάκρυνσης



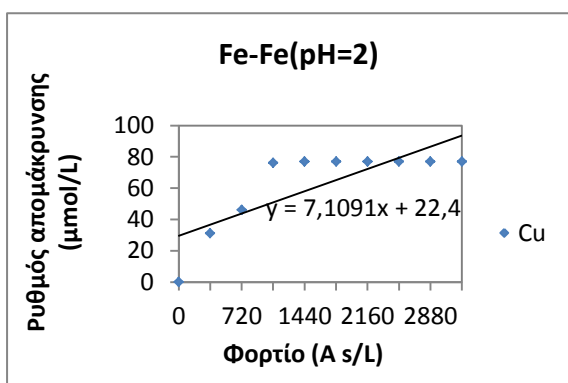
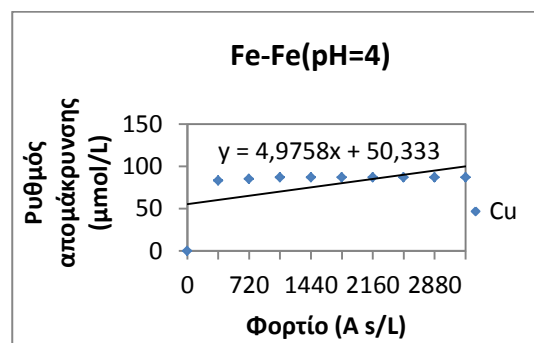
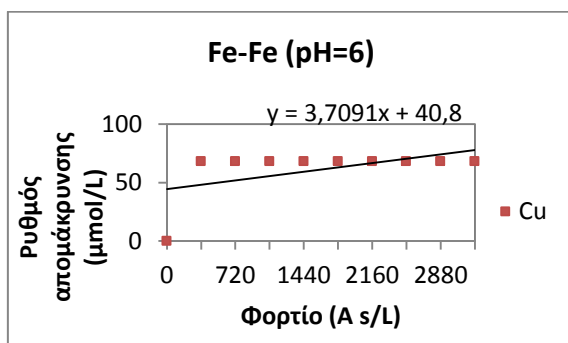
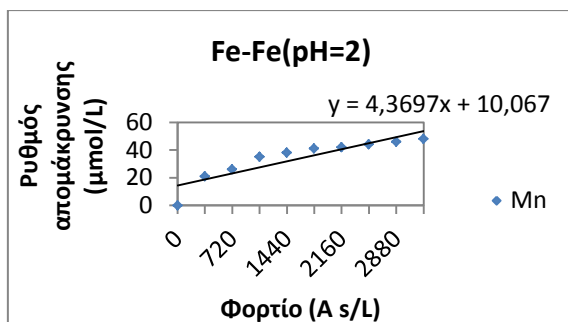
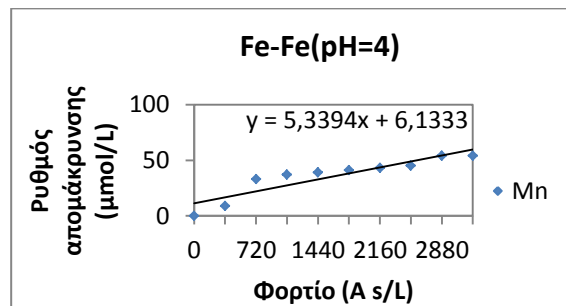
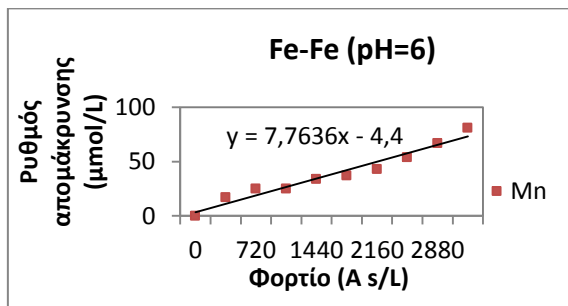
Σχήμα 78: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου σε ένταση ρεύματος 0.3A σε αποστάσεις ηλεκτροδίων 2 και 4cm για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe.

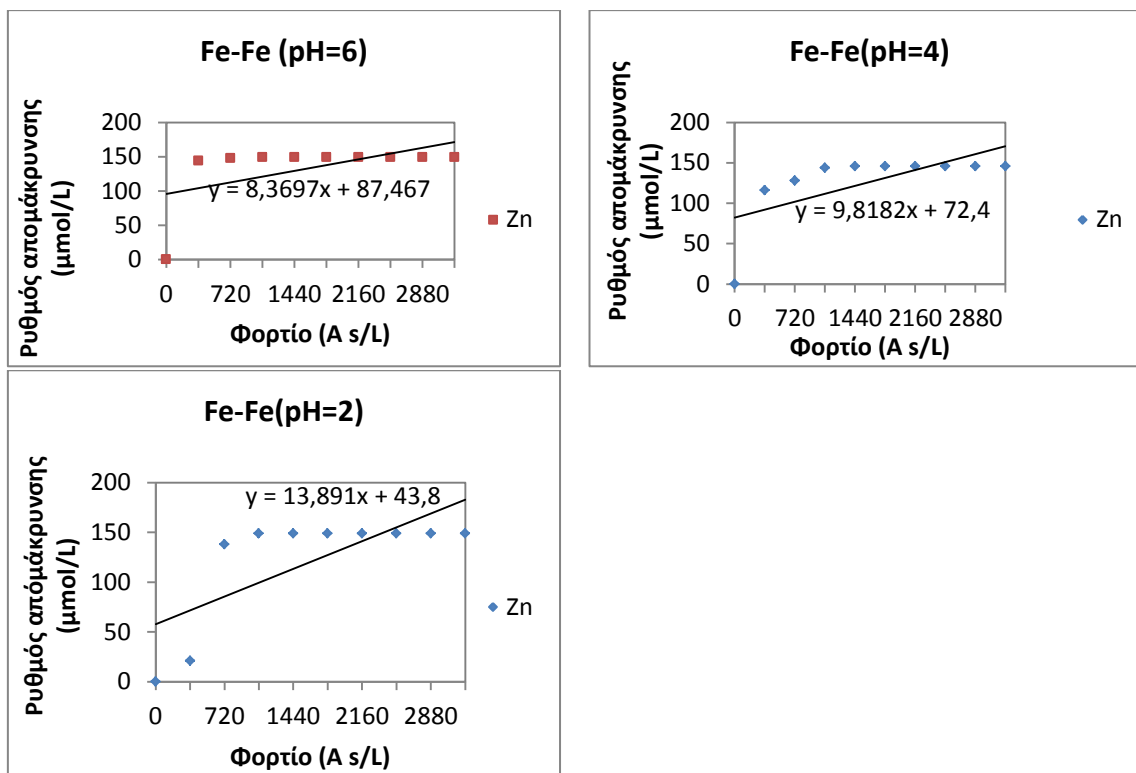
4.3.2 Ρυθμός Απομάκρυνσης



Σχήμα 79: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου σε ένταση ρεύματος 0.3A σε αποστάσεις ηλεκτροδίων 2 και 4cm για ζεύγη ηλεκτροδίων Al-Fe.

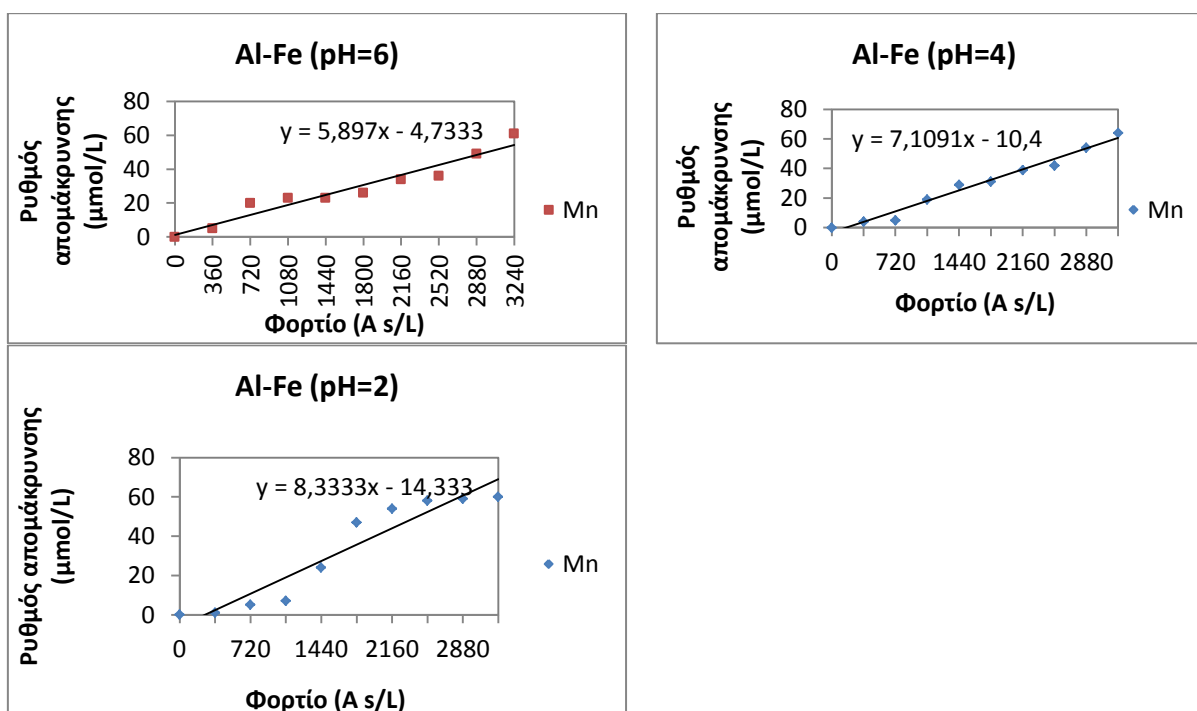
4.4.1 Ρυθμός Απομάκρυνσης

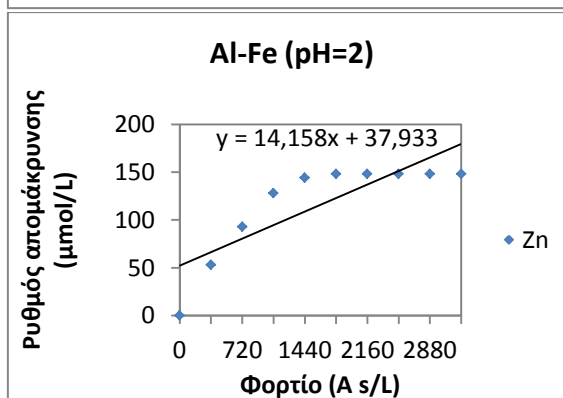
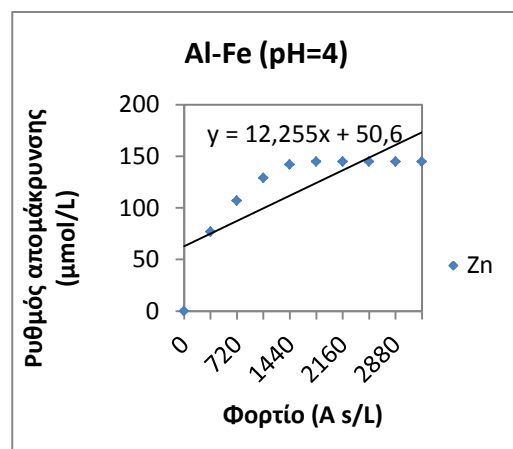
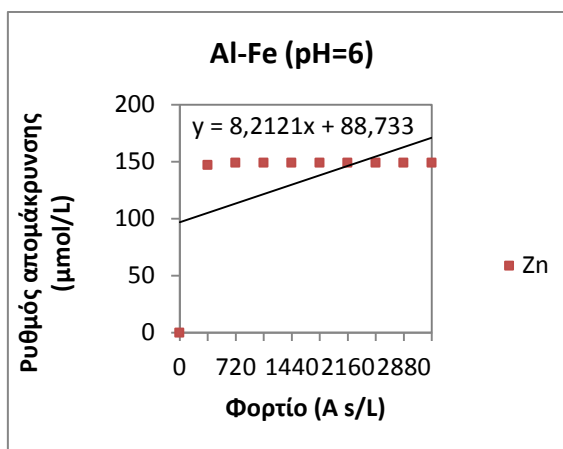
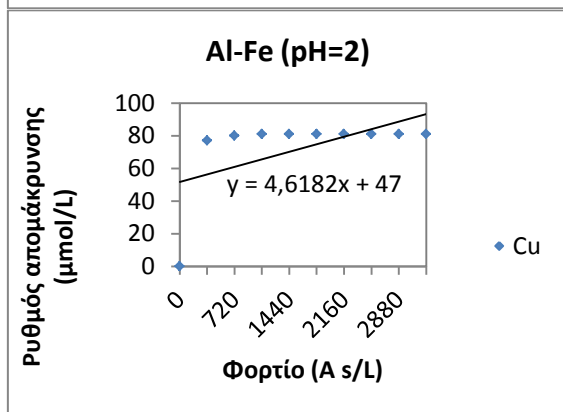
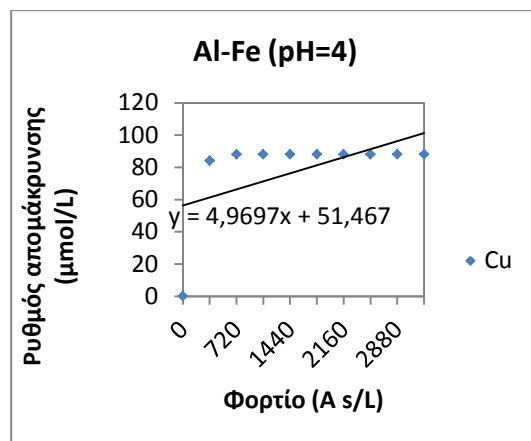
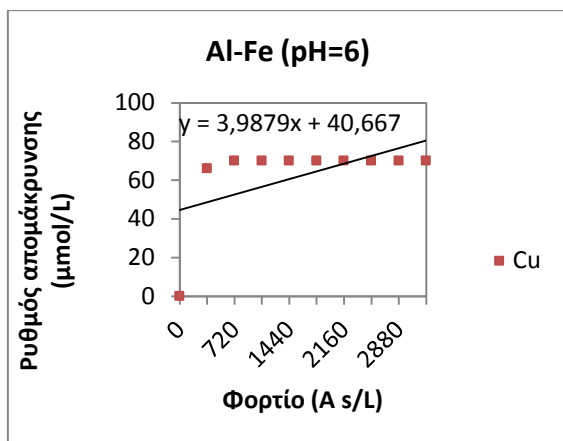




Σχήμα 80: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου σε ένταση ρεύματος 0.3A σε αρχικά pH 6, 4 και 2 για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe.

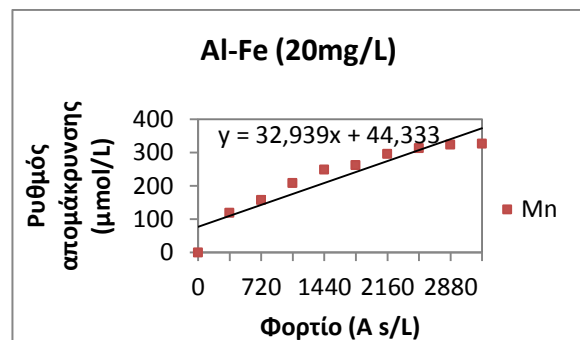
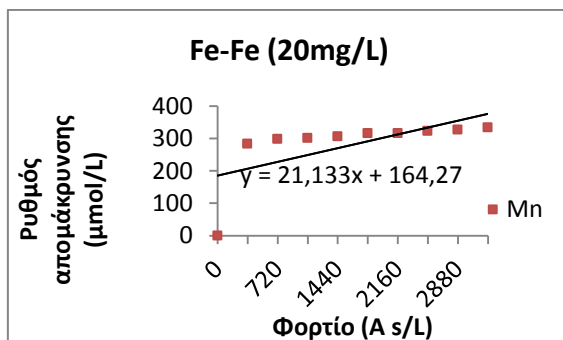
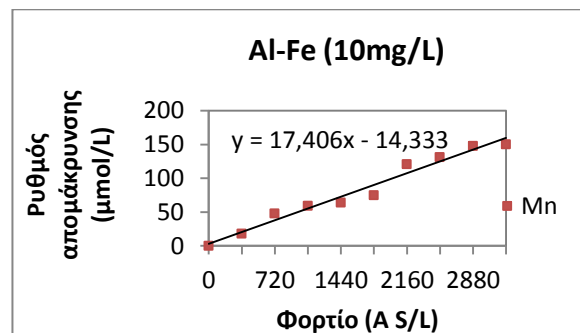
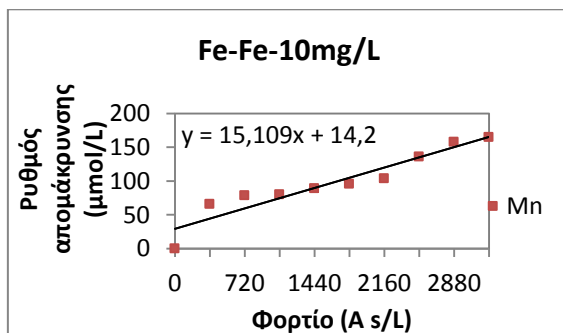
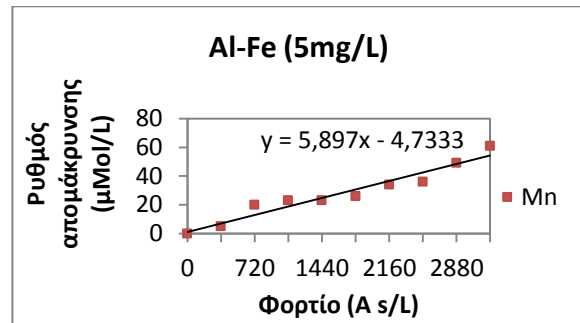
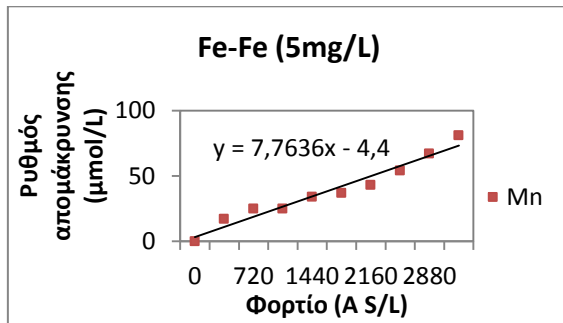
4.4.2 Ρυθμός Απομάκρυνσης



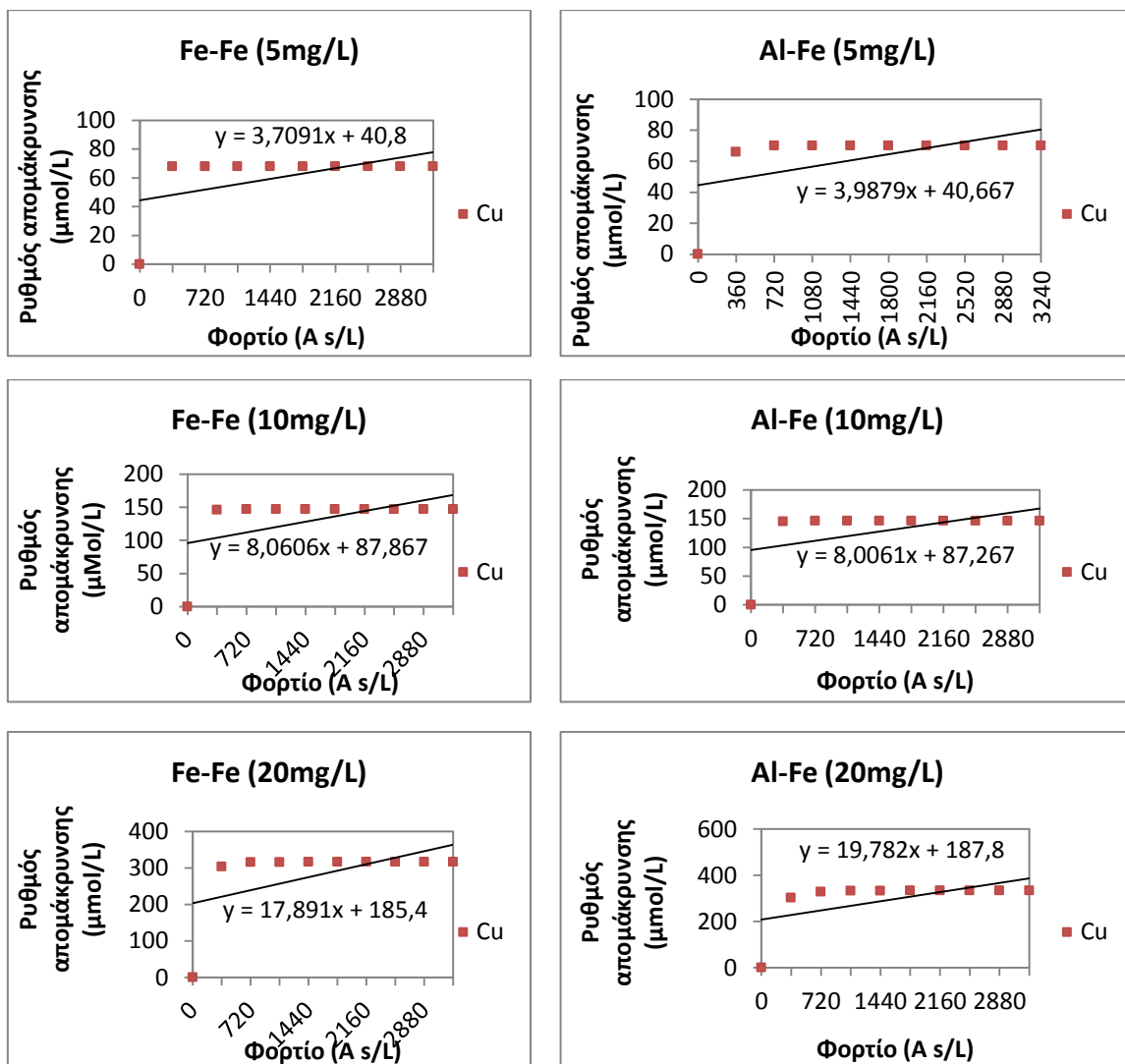


Σχήμα 81: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου σε ένταση ρεύματος 0.3A σε αρχικά pH 6, 4 και 2 για ζεύγη ηλεκτροδίων Al-Fe.

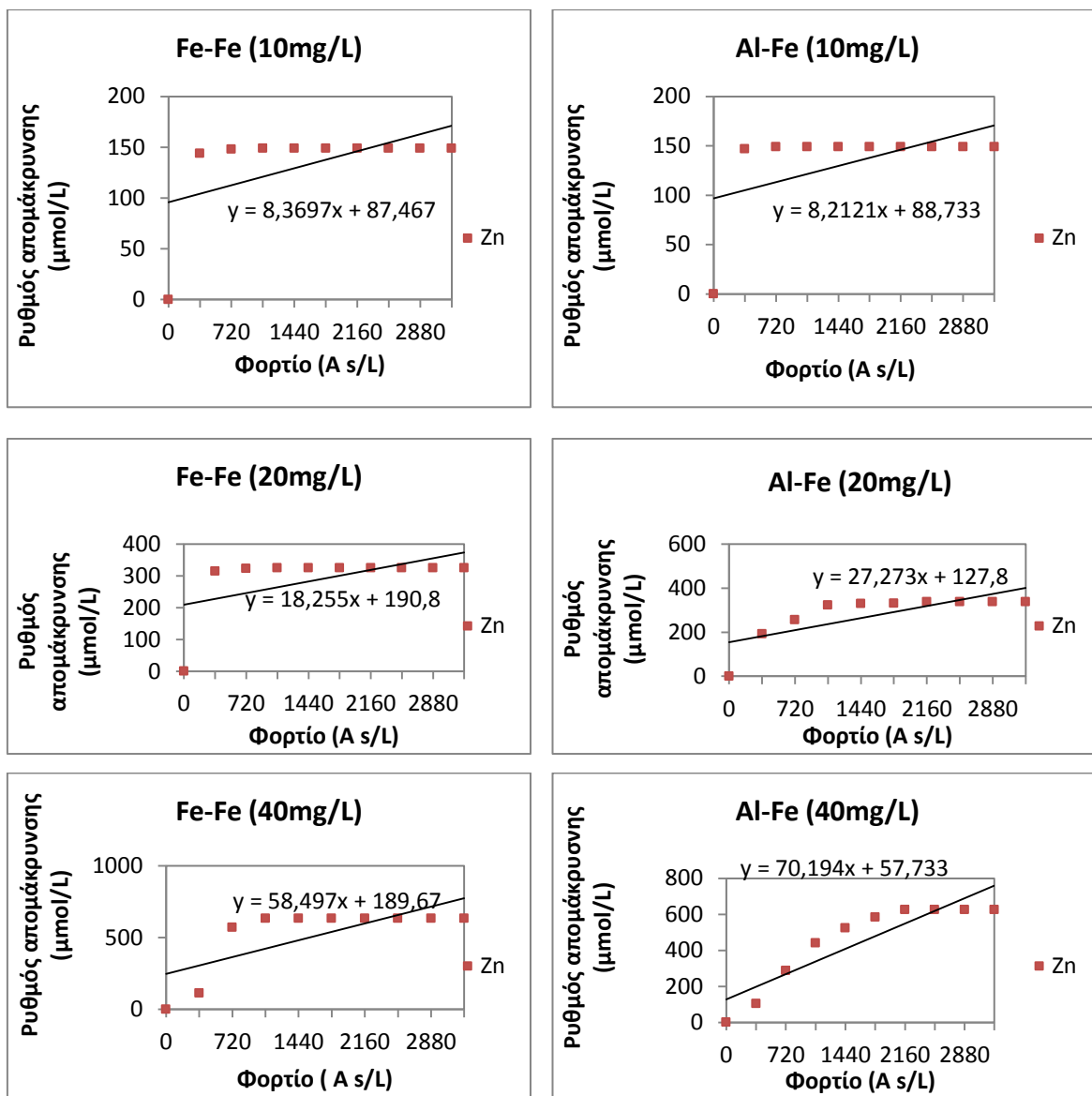
4.5.4 Ρυθμός Απομάκρυνσης



Σχήμα 82: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης μαγγανίου σε ένταση ρεύματος 0.3A σε αρχικές συγκεντρώσεις 5, 10 και 20 mg/L, για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe και Al-Fe.



Σχήμα 83: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης χαλκού σε ένταση ρεύματος 0.3A σε αρχικές συγκεντρώσεις 5, 10 και 20 mg/L, για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe και Al-Fe.



Σχήμα 84: Διαγράμματα ρυθμού απομάκρυνσης ψευδαργύρου σε ένταση ρεύματος 0.3A σε αρχικές συγκεντρώσεις 10, 20 και 40 mg/L, για ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Fe και Al-Fe.

