



# ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

**Δρ. Χρ. Τσακίρογλου**  
**Ερευνητής Α΄, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ**

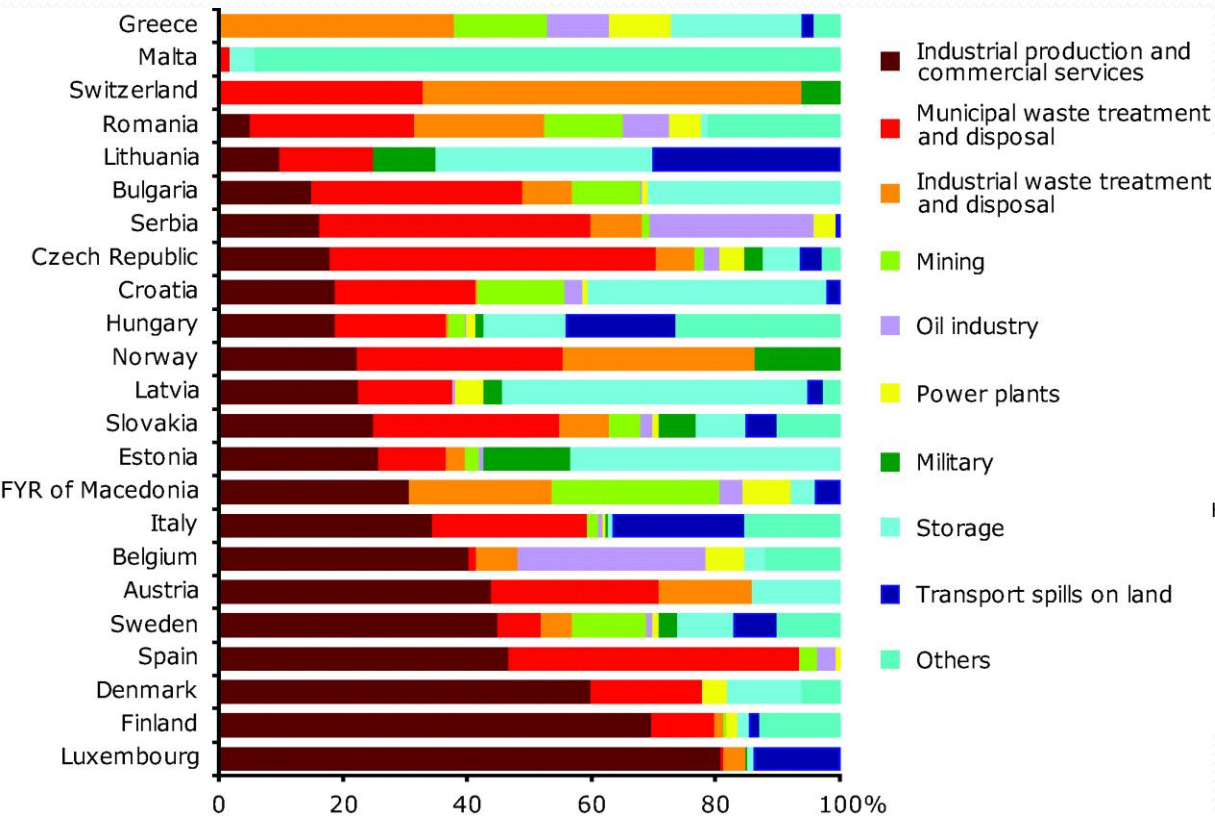
## ΣΥΝΟΨΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ

- Το πρόβλημα της ρύπανσης του υπεδάφους
- Μέθοδοι απορρύπανσης και ενδεικτικό κόστος
- Απορρύπανση (ex situ) ρυπασμένων εδαφών με μη θερμικό πλάσμα
  - Τρέχουσες δραστηριότητες
- Νανο-απορρύπανση (in situ) ρυπασμένων υπογείων υδάτων
  - Τρέχουσες δραστηριότητες

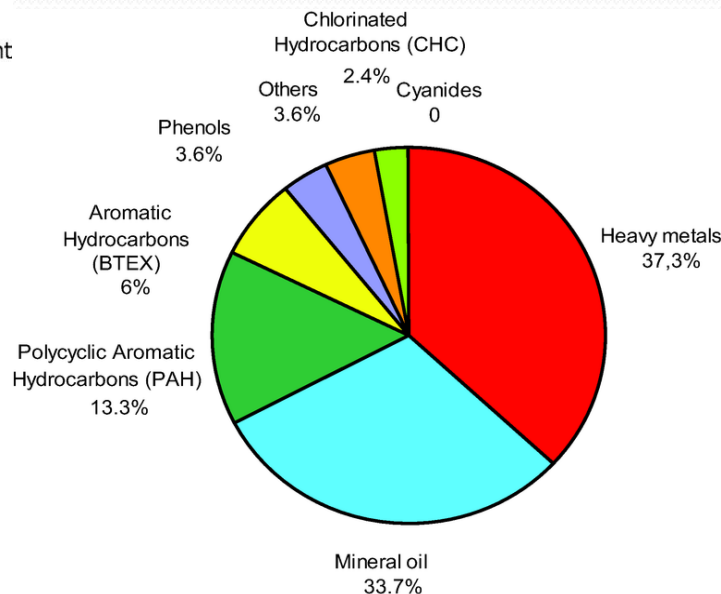
# ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ ΤΟ 2009

European Environment Agency

## Δραστηριότητες σε κάθε χώρα που ρυπαίνουν το έδαφος



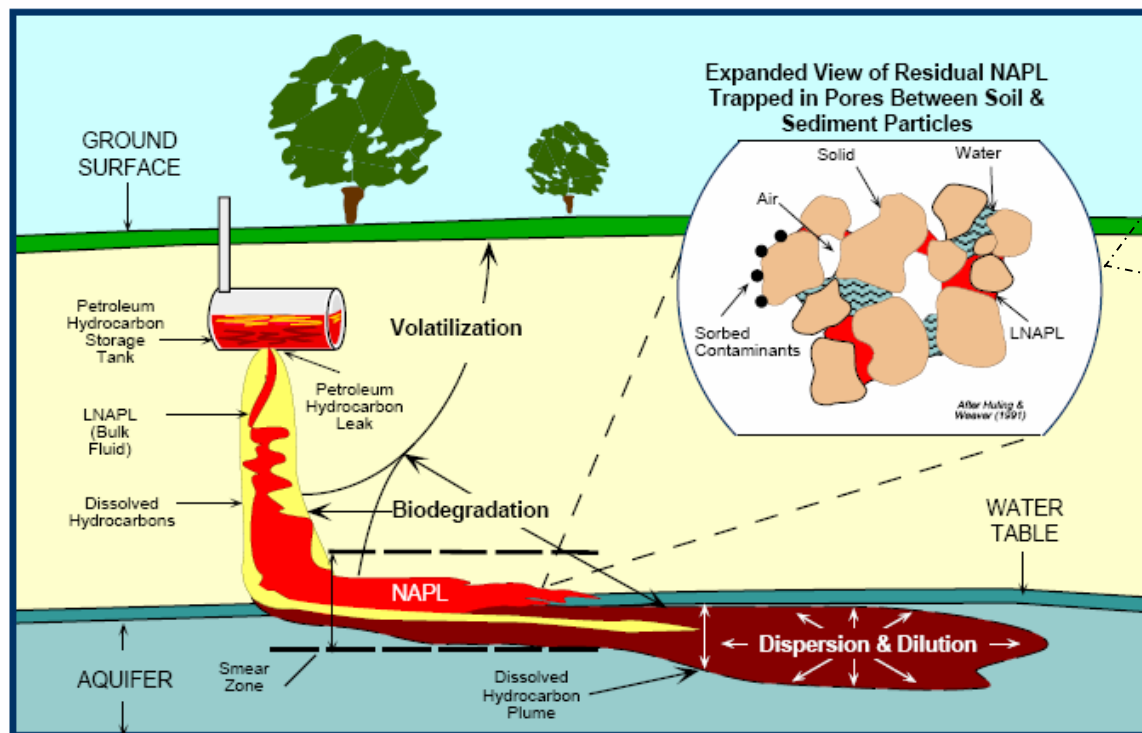
## Ουσίες ρύπανσης εδάφους



# ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ

## Κατηγορίες ρύπων

- Πετρελαιοειδή / οργανικά απόβλητα (NAPL)
- Φυτοφάρμακα / Λιπάσματα (διάχυτη ρύπανση)
- Βαρέα μέταλλα



## Μορφές ρύπων

1. Ατμός (soil gas)
2. Προσροφημένος (soil particles)
3. Διαλυμένος (pore water)
4. Ελεύθερη φάση

## Μηχανισμοί εξάπλωσης οργανικών ρύπων

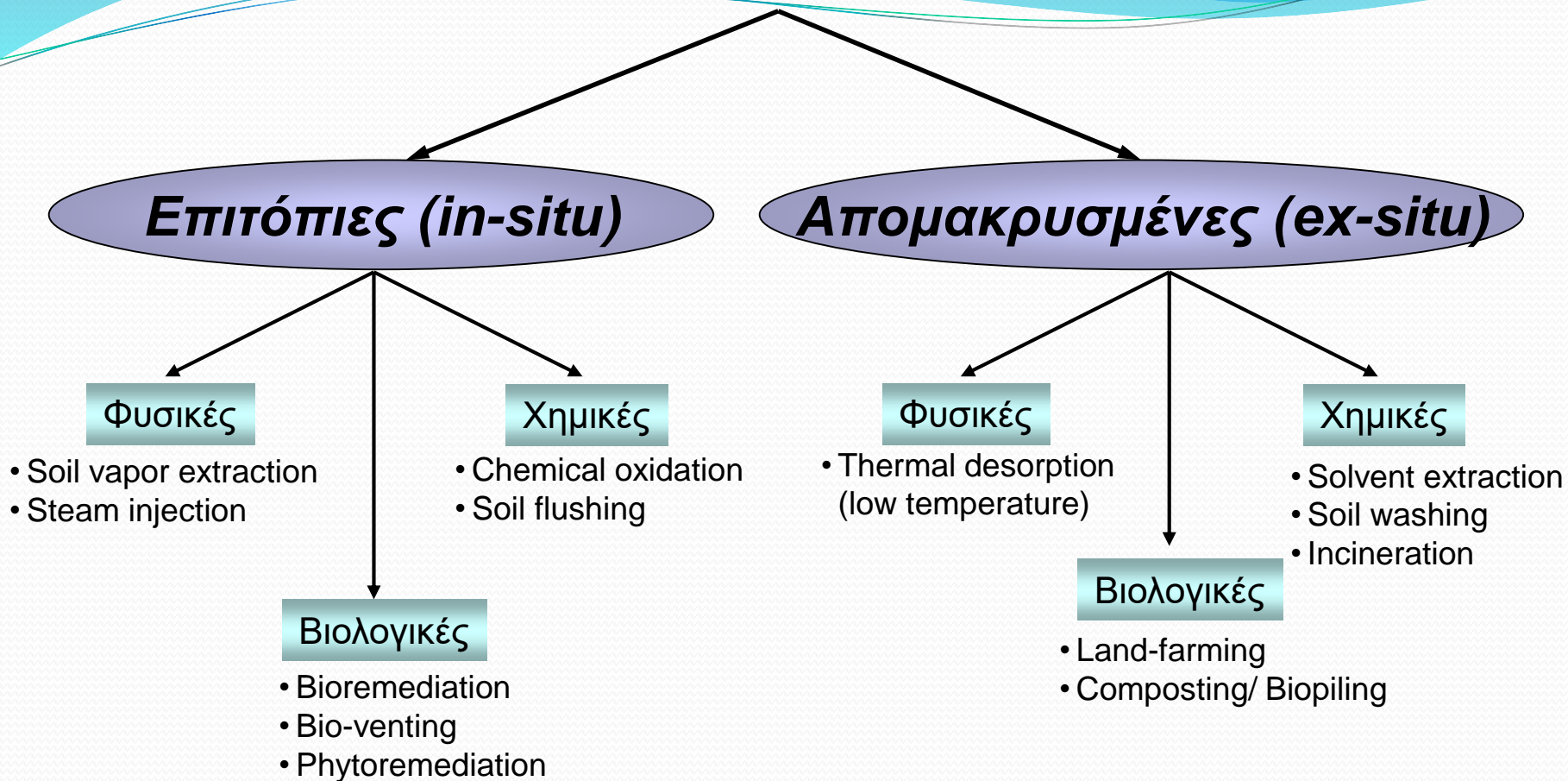
- Ροή / εκτόπιση
- Διαλυτοποίηση
- Εξάτμιση / διάχυση
- Υδροδυναμική διασπορά
- Προσρόφηση
- Βιο-αποικοδόμηση

# ΚΟΣΤΟΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΥΠΕΔΑΦΟΥΣ & ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

**Εκτίμηση του ολικού κόστους για απορρύπανση υπεδάφους και υπογείων υδάτων σε ρυπασμένες τοποθεσίες της ΕΕ (Commission of European Communities, “Thematic Strategy for Soil Protection: Impact Assessment of the Thematic Strategy on Soil Protection”, Brussels (2006))**

	<b>Number of sites</b>	<b>Costs per site</b>	<b>Average total costs</b>
Feasibility study and remediation investigation	25 to 45% of 1 300 000 to 2 000 000 sites where main site investigation took place <i>(325 000 - 900 000 sites)</i>	€ 19 500 to 73 500	€ 28 billion
Small scale studies (86% of the total number of sites)	0.86 x (450 000 to 630 000 contaminated sites) <i>(387 000 – 541 800 sites)</i>	€ 85 000 to 160 000	€ 57 billion
Large scale studies (14% of the total number of sites)	0.14 x (450 000 to 630 000 contaminated sites) <i>(63 000 – 88 200 sites)</i>	€ 400 000 to 500 000	€ 34 billion
<b>TOTAL</b>			<b>€ 119 billion</b>

# ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ



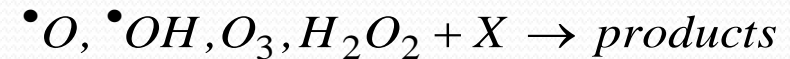
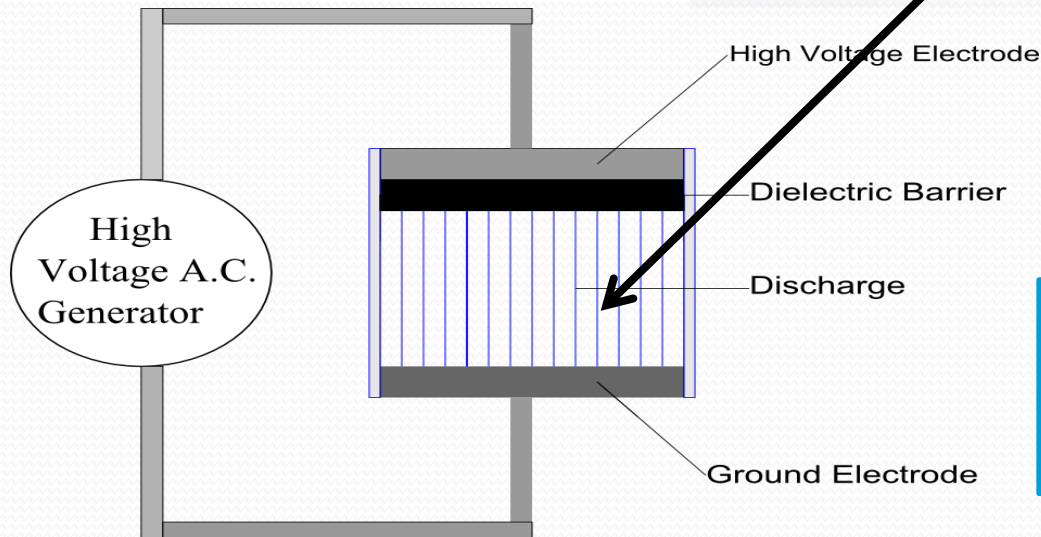
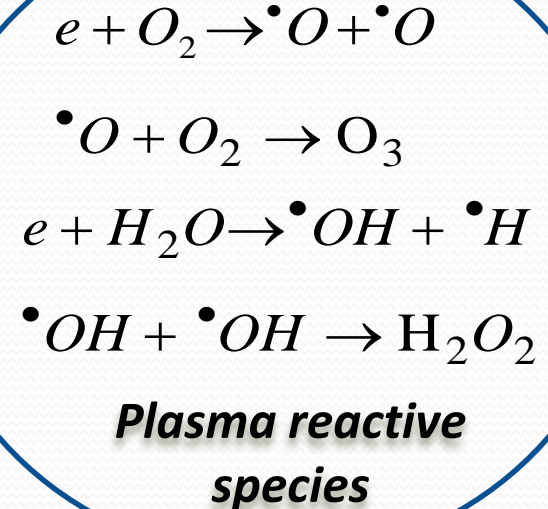
## Κόστος Απορρύπανσης

- (1) *Ex situ incineration cost ~ 90-2500 €/tn,*
- (2) *Ex situ bioremediation cost ~40-85 €/tn,*
- (3) *Ex situ thermal desorption cost ~ 40-85 €/tn,*
- (4) *In situ thermal desorption ~ 70-400 €/tn*



# ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ: ΜΗ ΘΕΡΜΙΚΟ ΠΛΑΣΜΑ

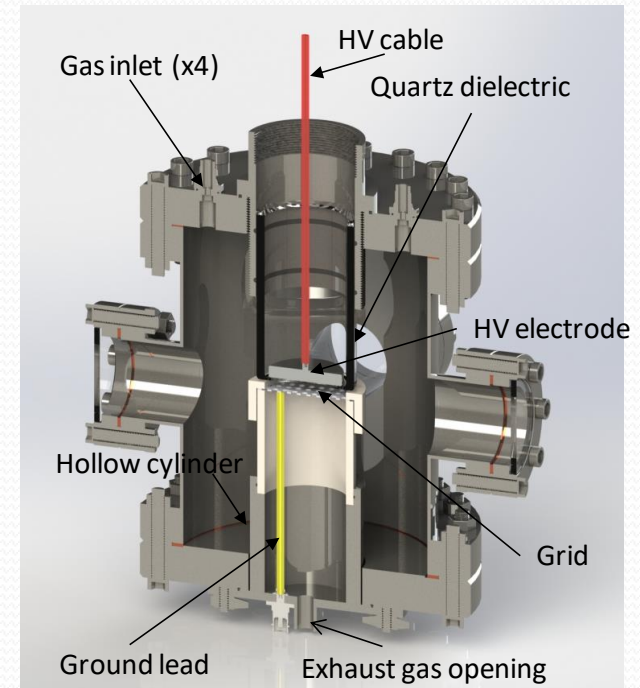
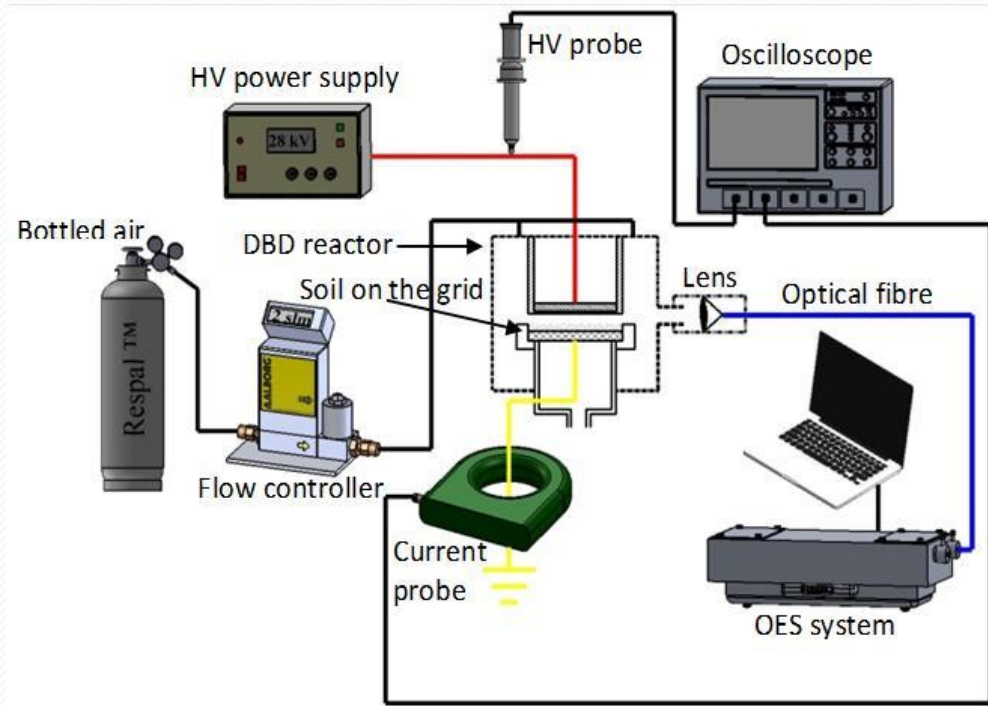
«Τέταρτη θεμελιώδης κατάσταση της ύλης»:  
Ιονισμένο αέριο που περιέχει ελεύθερα ηλεκτρόνια, ιόντα και πολύ δραστικά συστατικά (ρίζες ή μόρια και φωτόνια)



*Τα παραγόμενα συστατικά του DBD είναι ικανά να οξειδώσουν τους οργανικούς ρύπους X*

Πλάσμα διηλεκτρικού φράγματος (*Dielectric Barrier Discharge DBD*)

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΜΗ ΘΕΡΜΙΚΟ ΠΛΑΣΜΑ



3<sup>ος</sup> Διαγωνισμός «Η Ελλάδα Καινοτομεί!» Eurobank-ΣΕΒ

2<sup>ο</sup> Βραβείο Εφαρμοσμένης Έρευνας (23/2/2016)

Τίτλος εργασίας: “Συσκευή Ψυχρού Πλάσματος για την Ταχεία, Αποτελεσματική και Φθηνή Απορρύπανση Ισχυρά Ρυπασμένων Εδαφών”

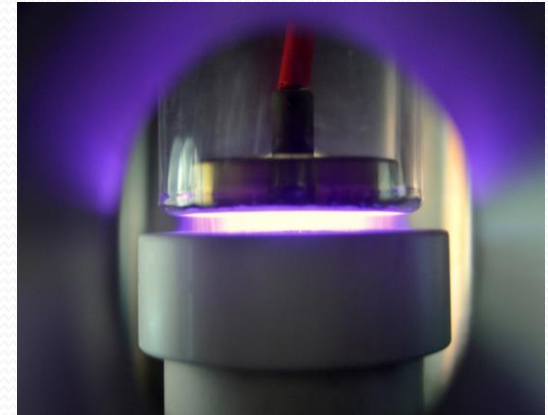
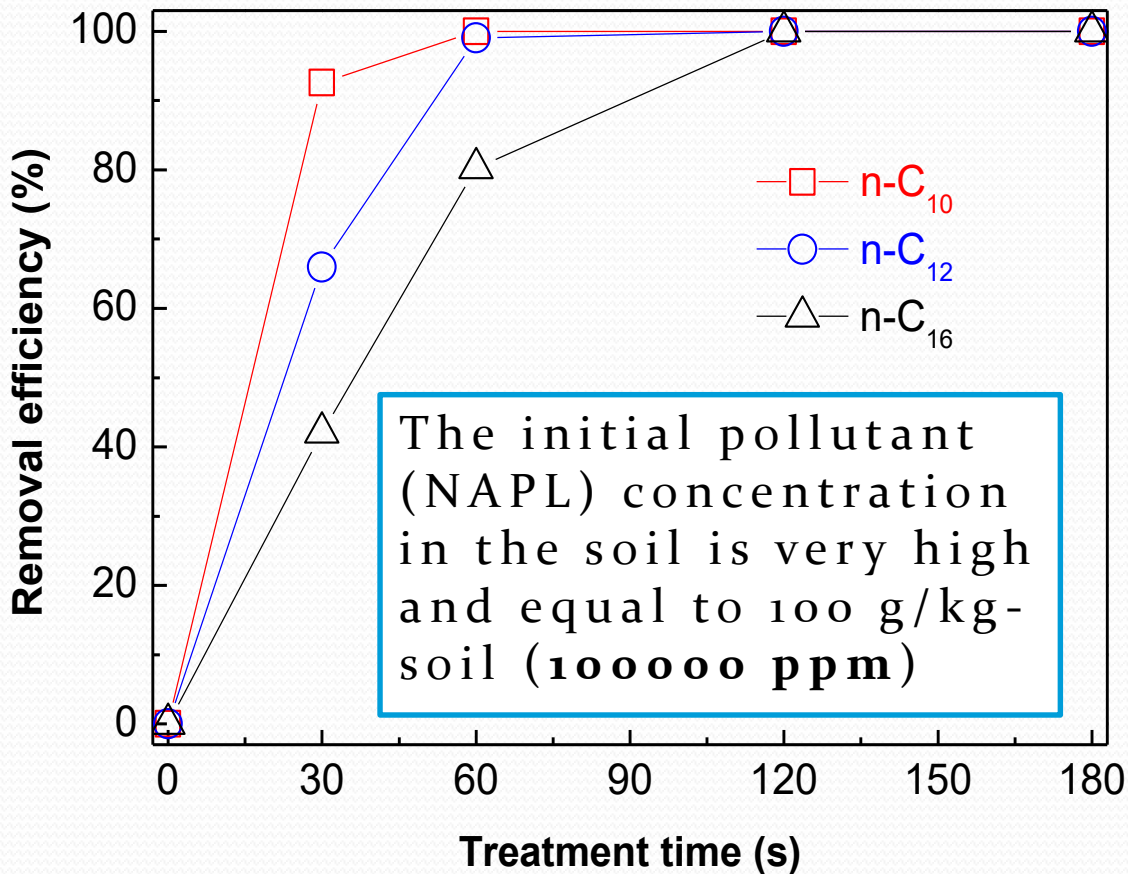
Ερευνητική Ομάδα

Χρ. Αγγελόπουλος (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Π. Σβάρνας (Παν/μιο Πατρών)

Χρ. Τσακίρογλου (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ)



# ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΚΑΘΕ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ (n-C10, n-C12, n-C16)

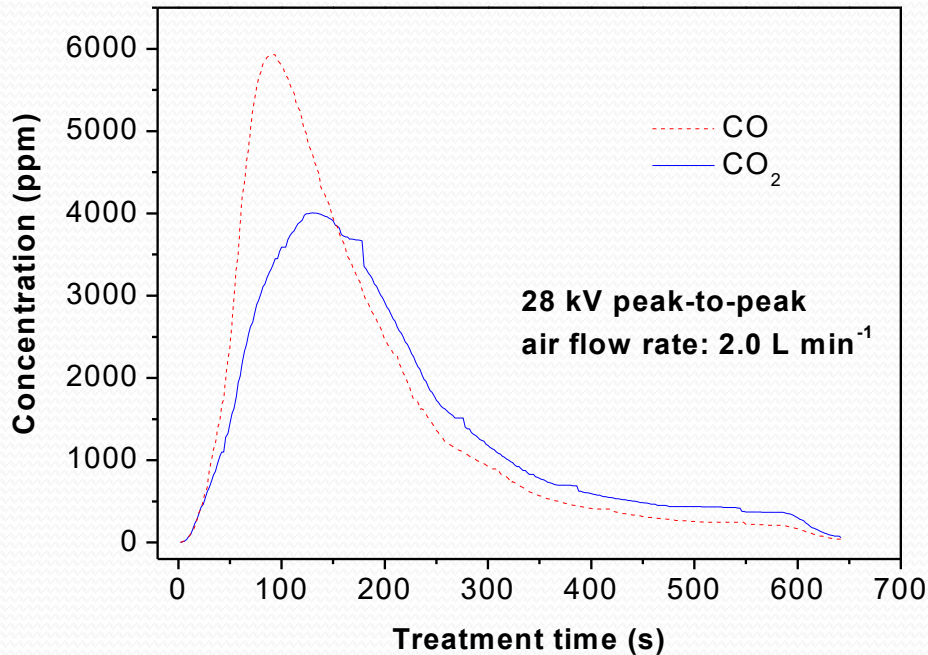


Aggelopoulos et al., *Chem. Eng. J.* **270**, 428-436 (2015)

# ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΑΕΡΙΩΝ

Gas	Concentration (ppm)
O <sub>3</sub>	30
NO	2.3
NO <sub>2</sub>	200.6

Transient evolution of CO and CO<sub>2</sub> concentration in exhaust gas



$$S = \frac{Q M}{m_c^i} \int_0^t C(t) dt$$

- The total carbon content is 25% in CO and 14% in CO<sub>2</sub>
- 60% of the initial NAPL is released as volatile organic compounds (VOCs) in the gas phase

Aggelopoulos et al., *Chem. Eng. J.*  
**301**, 353-361 (2016)

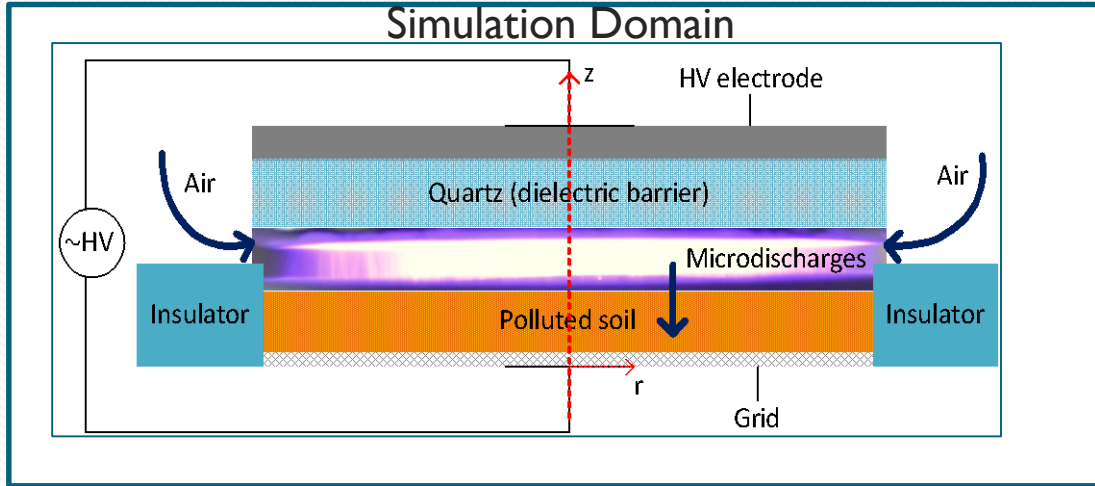
## ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ

Method	Cost/tn-soil (€/tn)
<b>Ex situ plasma</b>	<b>15-30</b>
Steam injection	35-320
Hot air injection	45-70
Smoldering	220-280
Ex situ thermal desorption	40-85
In situ thermal desorption	35-300
Ex situ incineration	90-2500

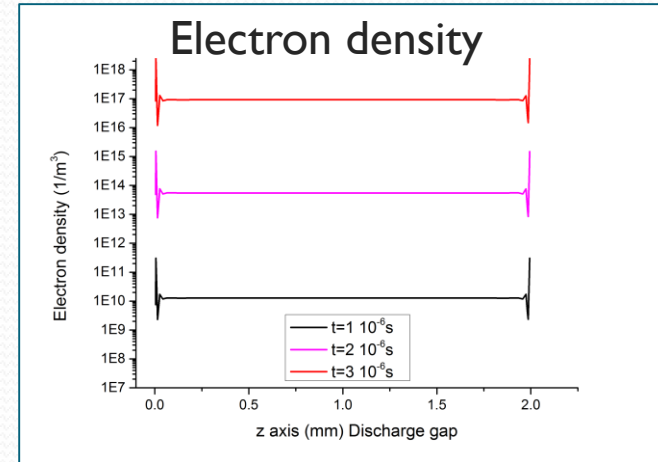
Vidonish et al., *Engineering 2*, 428-437 (2016)

# ΙΕΡΑΡΧΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Συνεργασία με την ομάδα Δρ. Β. Μπουργανού

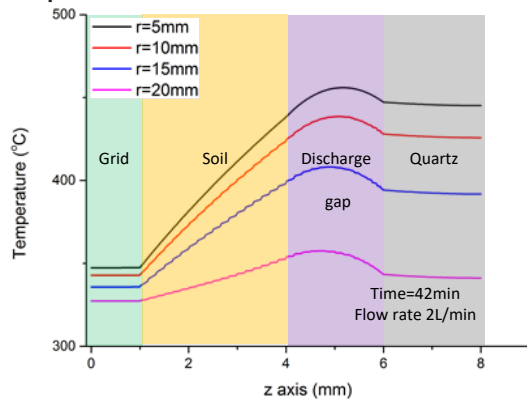


## I. SIMULATION IN MICRO-TIMESCALE

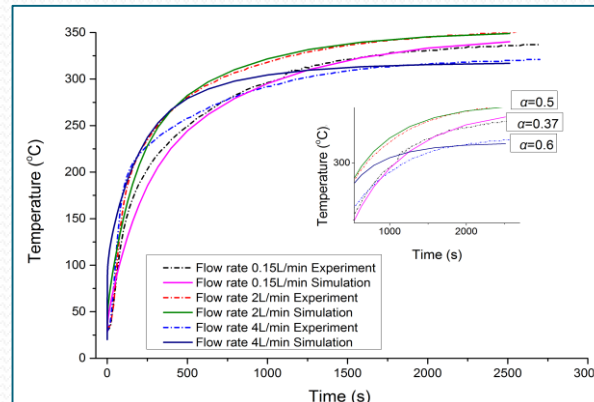


## 2. SIMULATION IN MACRO-TIMESCALE

Temperature distribution inside DBD reactor

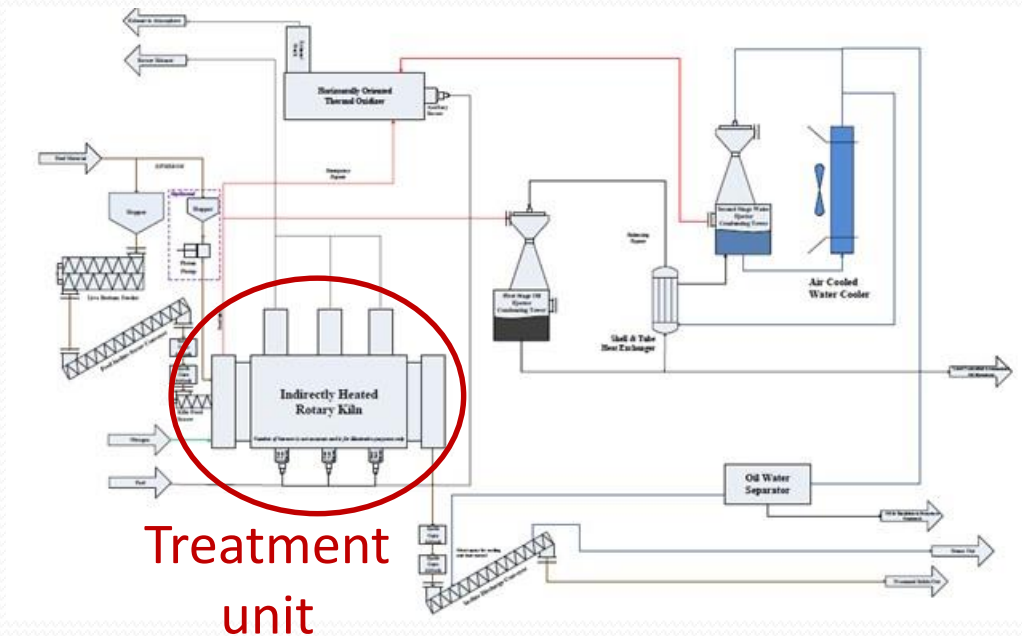


## 3. VALIDATION WITH EXPERIMENTAL DATA



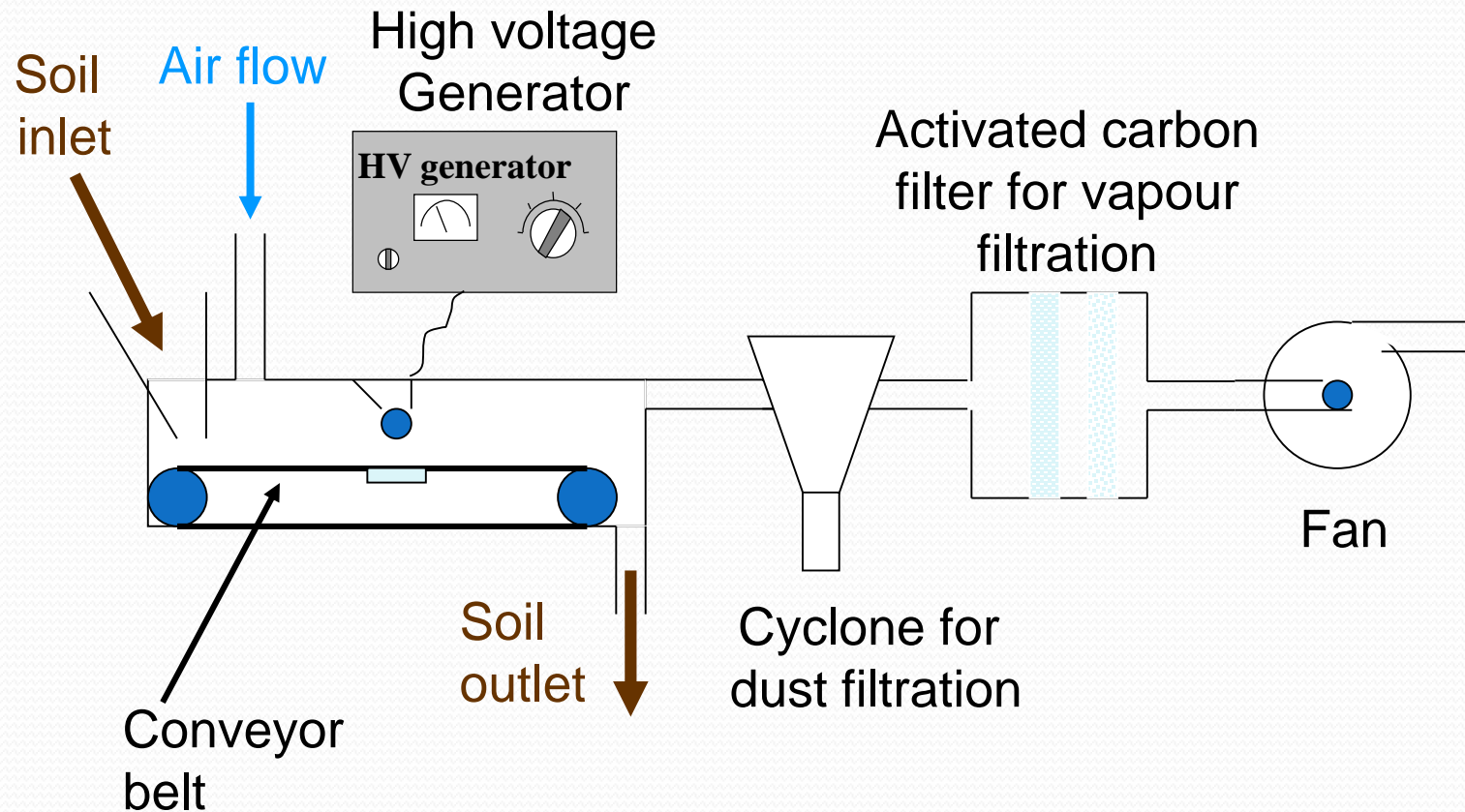
N. Bali, C. A. Aggelopoulos, E. D. Skouras, C. D. Tsakiroglou, V.N. Burganos, "Hierarchical modeling of plasma and transport phenomena in a Dielectric Barrier Discharge reactor", *J. Phys. D: Appl. Phys.* (submitted)

# ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΣΕ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ



Treatment  
unit

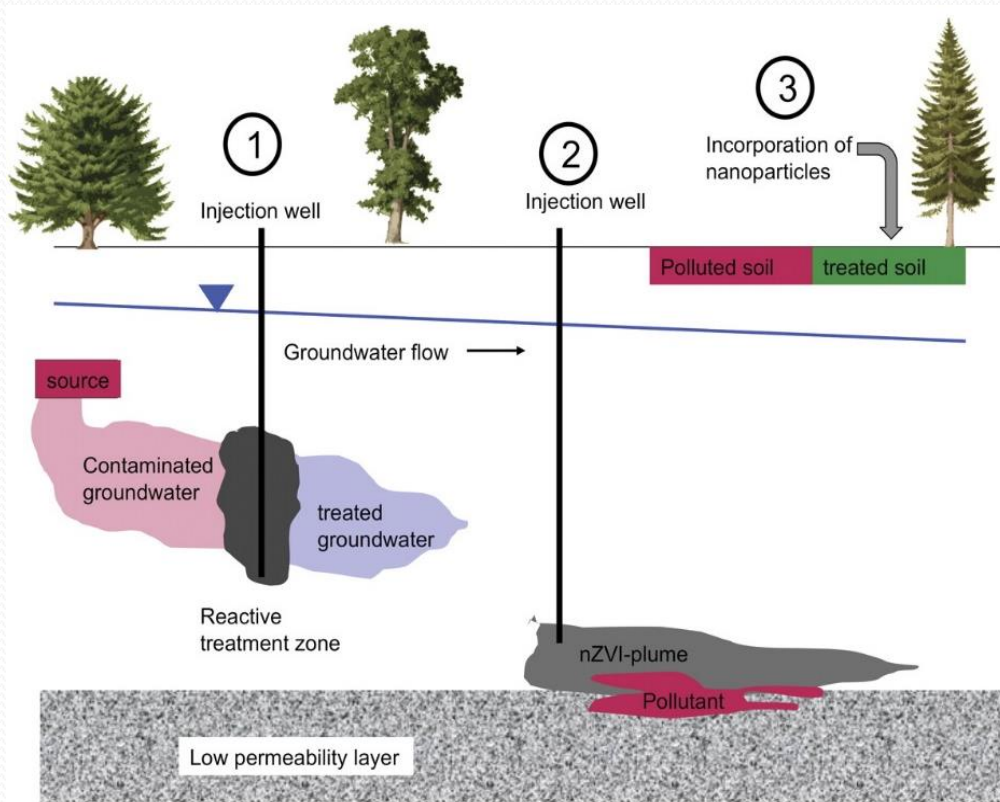
# ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ / ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ





# ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΙΤΟΠΙΑΣ (IN SITU) ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

*nZVI=Zero Valent Iron nanoparticles*

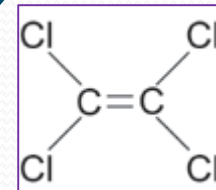


Mueller and Nowack, *Elements* (2010) 6, 363-368

*DNAPLs = Dense non aqueous phase liquids*



**PCE**

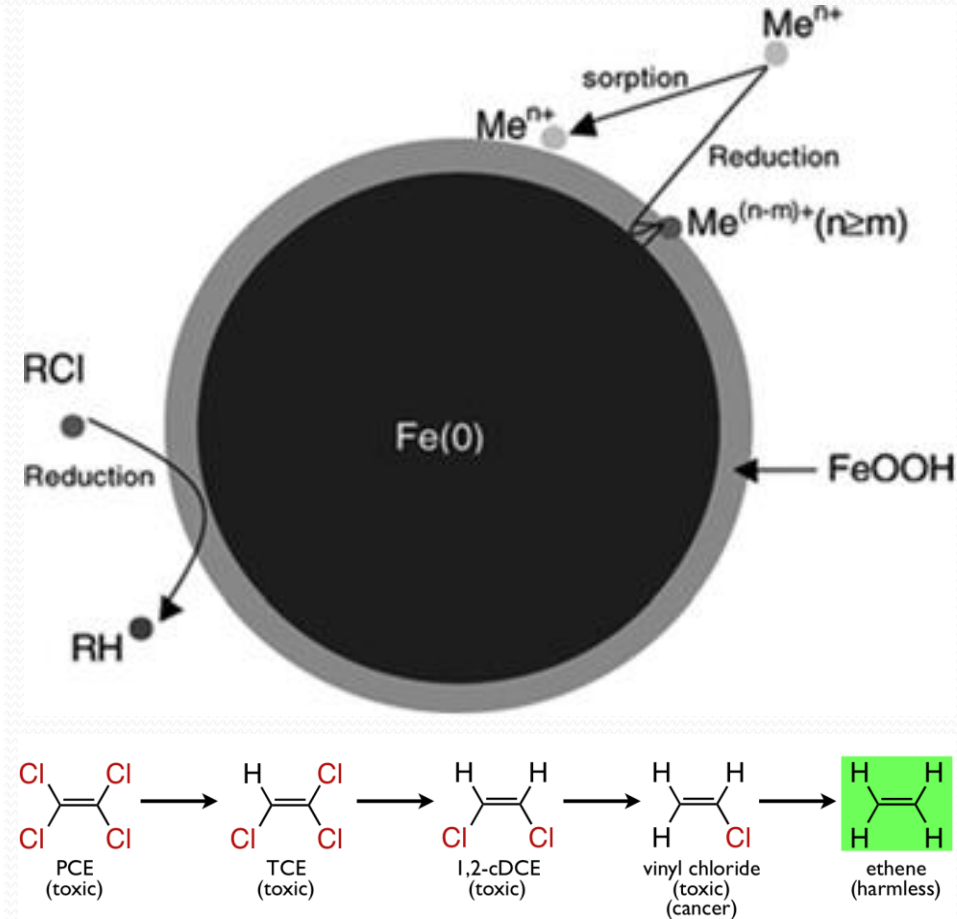
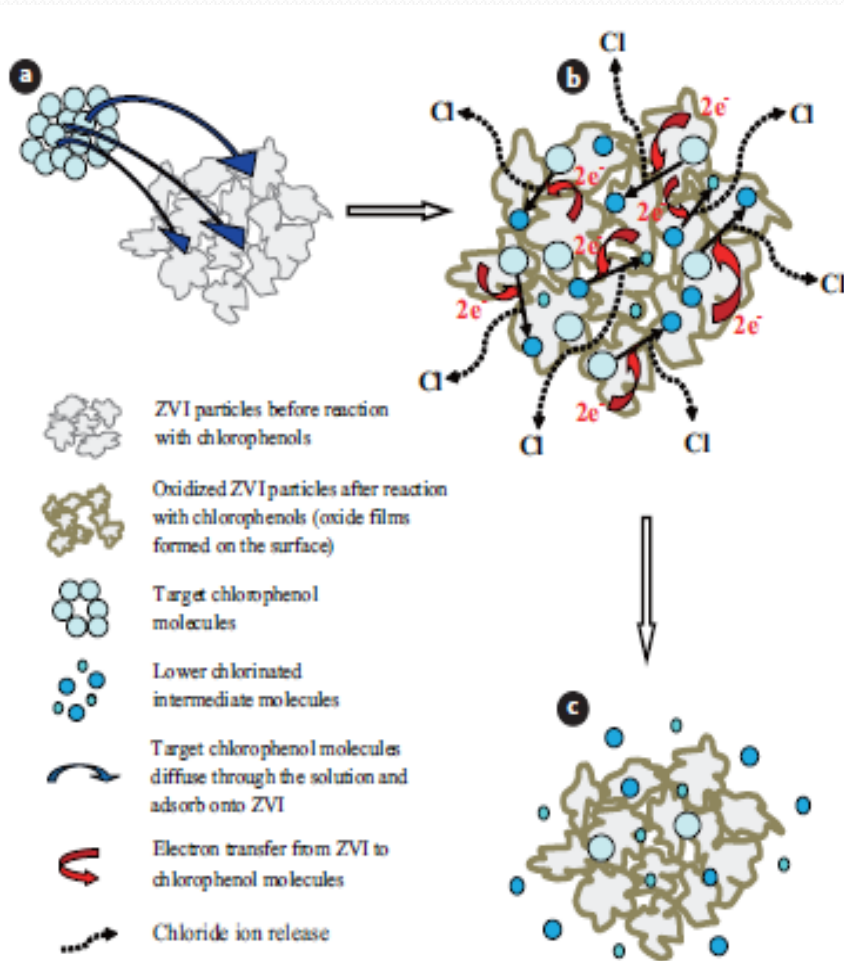


# ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΚΙΝΗΤΡΑ ΝΑΝΟ-ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ

Τεχνολογία αποκατάστασης	Κόστος απορρύπανσης (\$)
Παραδοσιακές μέθοδοι αποκατάστασης χρησιμοποιώντας <b>άντληση και επεξεργασία (pump and treat, χωρίς χρήση νανοϋλικών)</b>	<b>5,000,000</b>
Παραδοσιακές μέθοδοι αποκατάστασης π.χ. <b>διαπερατά αντιδρώντα φράγματα (PRBs)</b>	<b>3,400,000</b>
Μέθοδοι νανο-αποκατάστασης χρησιμοποιώντας <b>νανοσίδηρο μηδενικού σθένους (nZVI)</b>	<b>600,000</b>

Tratnyek and Johnson, *Nanotoday* 1, 44-48 (2006)

# ΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ nZVI

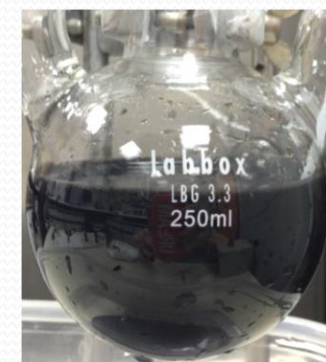
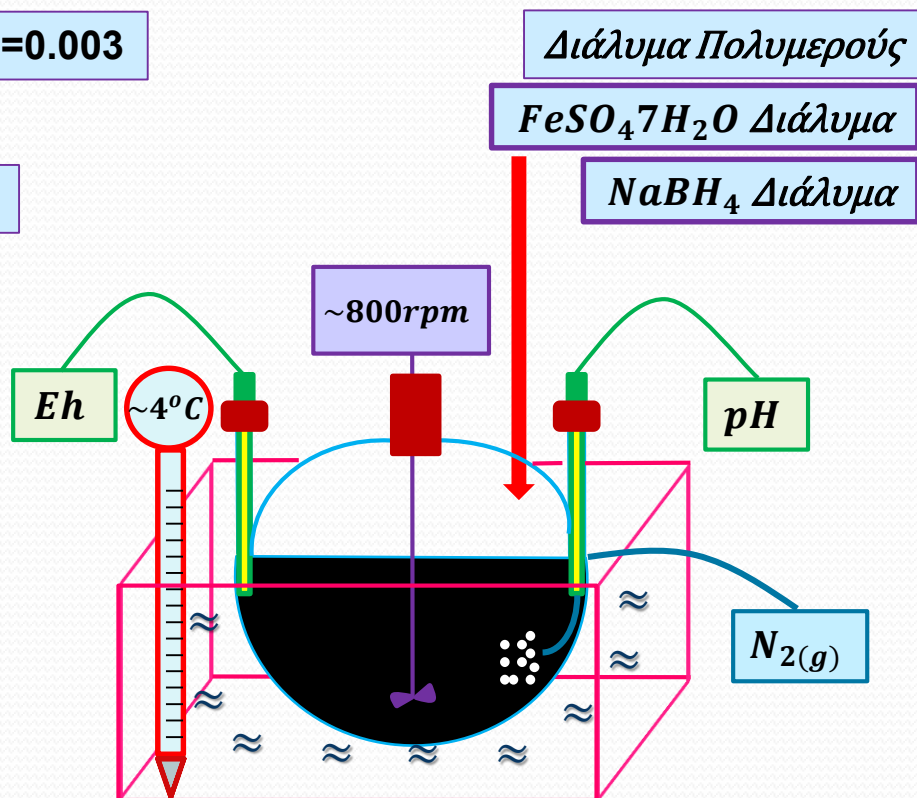


Gunawardana et al., *Env. Eng. Res* (2011) **16**, 187-203

# ΣΥΝΘΕΣΗ CMC-COATED NZVI

Πολυμερές/Σίδηρο=0.003

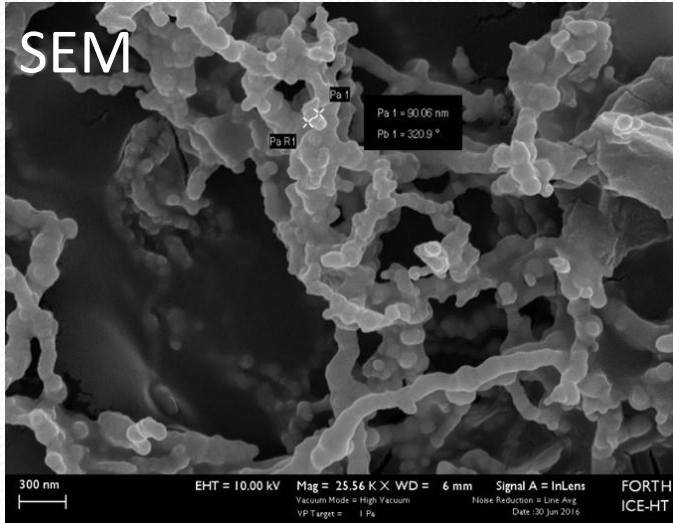
$\text{NaBH}_4/\text{Fe} = 2$



He et al., J. Colloid Interface Sci. 334, 96–102 (2009)

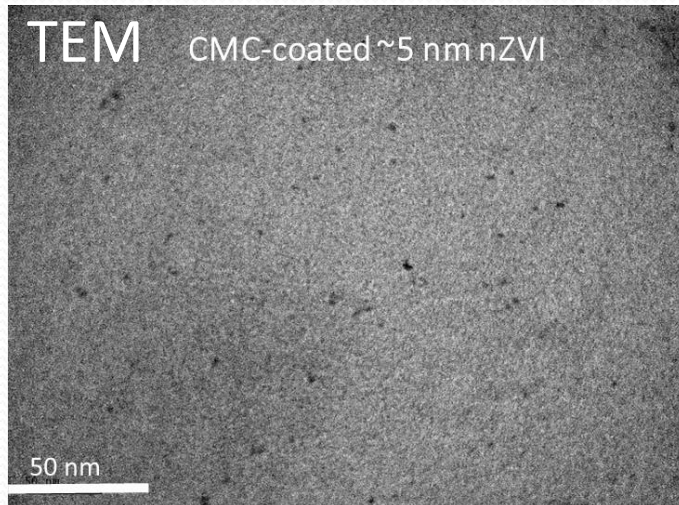


# ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ nZVI



Προστασία

- Συσσωμάτωση
- Οξυγόνο

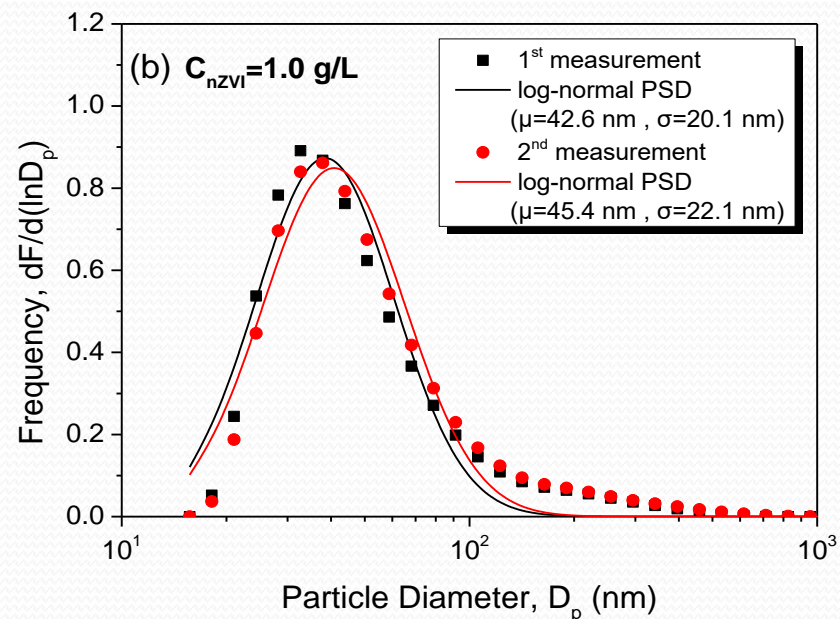




# ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ CMC – COATED nZVI

## Dynamic Light Scattering - DLS

Iron concentration	0.1 g/L	1.0 g/L
pH	8.4	8.3
Eh (mV)	-500	-498
Size Distribution by Volume (nm)	14.86	61.27
Zeta Potential (mV)	-43.1	-49
BET Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	-	29.2

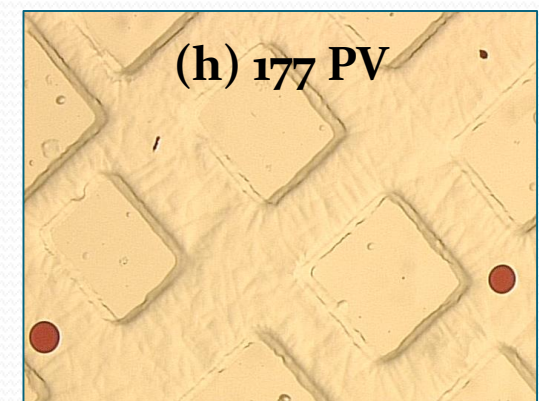
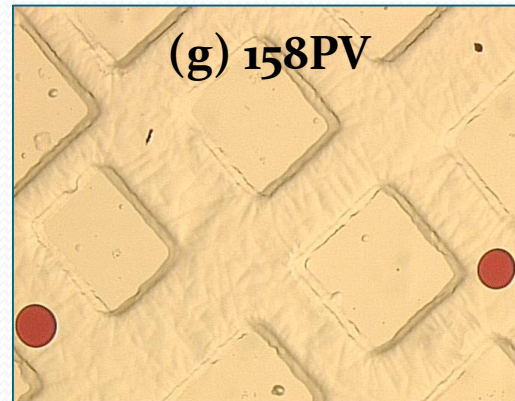
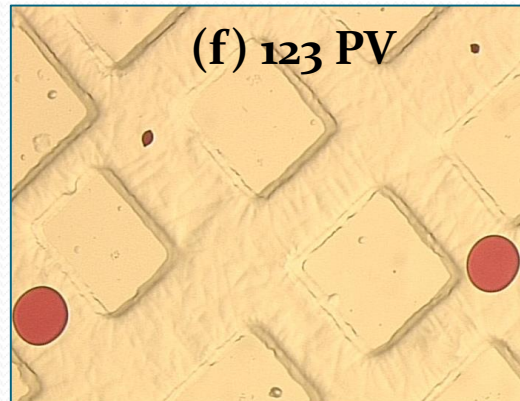
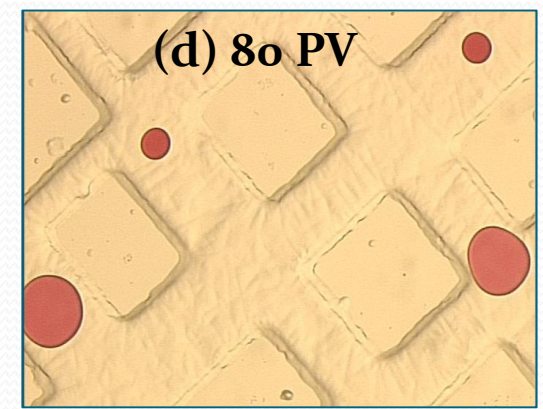
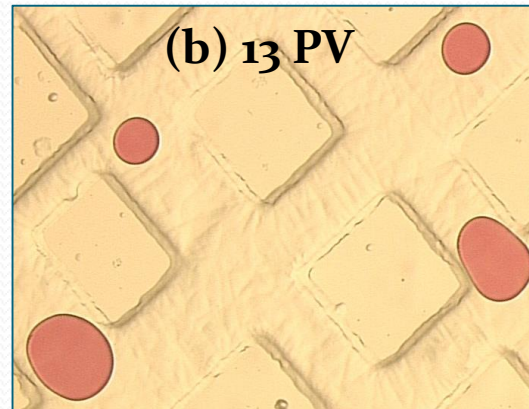
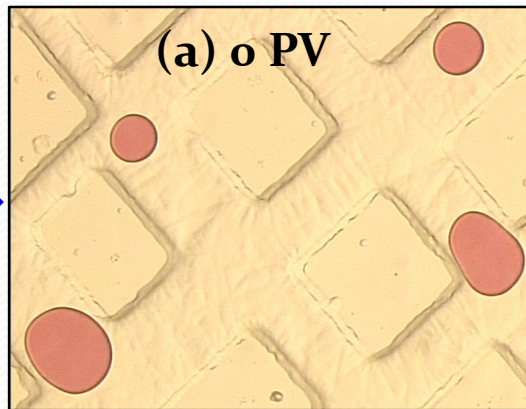





# ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΓΑΓΓΛΙΩΝ PCE

Distilled water,  $Q=0.05$  mL/min,  $t=50$  hrs

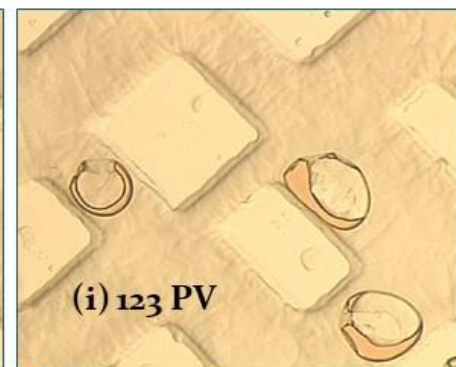
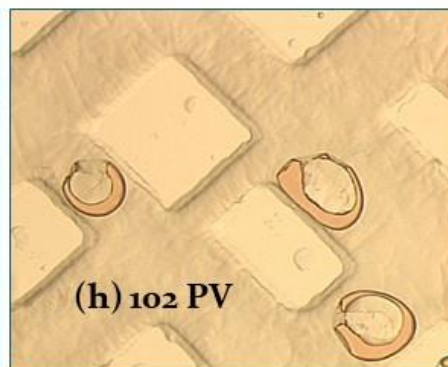
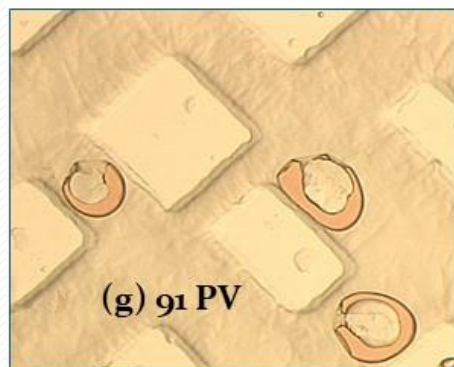
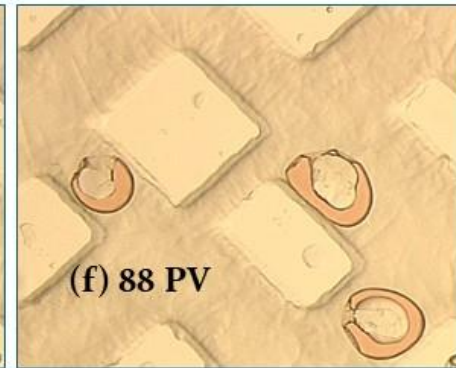
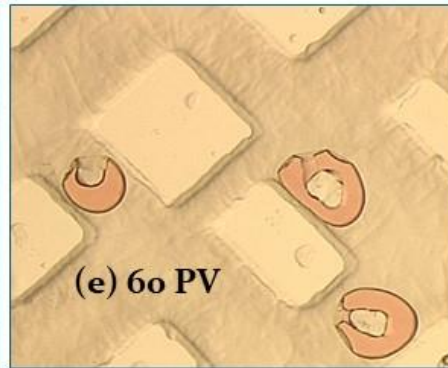
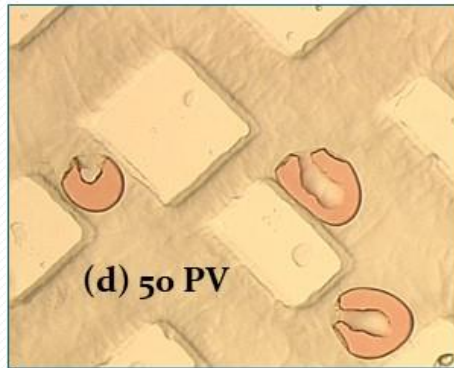
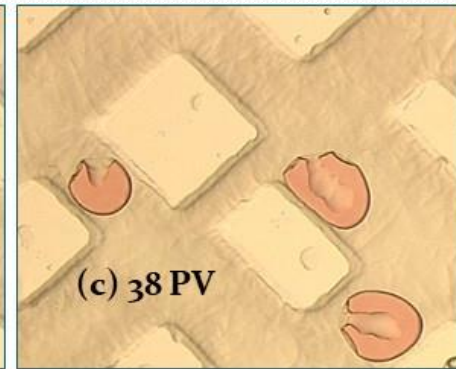
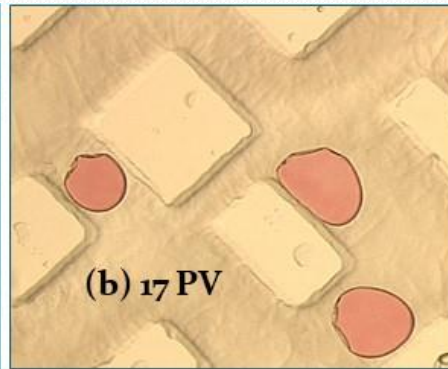
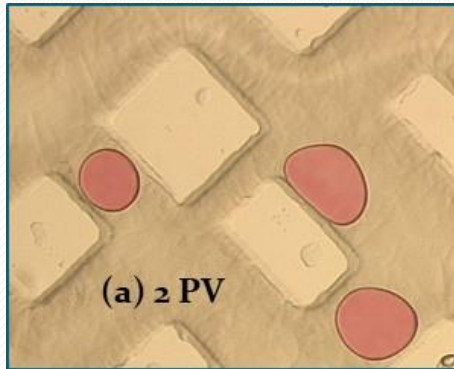
$H_2O$



# ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΡΣΕ ΑΠΟ nZVI

CMC-coated nZVI; Q=0.05mL/min; t=52 h

nZVI  
→





# ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ & ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ nZVI ΜΕ ΡΥΠΟΥΣ

Advection-Dispersion-Dissolution-Reaction equations:

- nZVI: 
$$\frac{\partial(\varepsilon_m S_w c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b s)}{\partial t} = -\frac{\partial(u_d c)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_m S_w D_L \frac{\partial c}{\partial x} \right) - k_r \alpha_{nZVI/PCE} c_p c$$
- PCE (aq): 
$$\frac{\partial(\varepsilon_m S_w c_p)}{\partial t} = -\frac{\partial(u_d c_p)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_m S_w D_L \frac{\partial c_p}{\partial x} \right) - k_r c_p c + k_m (c_{sol} - c_p)$$

Rate of NAPL dissolution:

$$\frac{\partial(\rho_{NAPL} \varepsilon S_{nw})}{\partial t} = -k_m (c_{sol} - c_p)$$

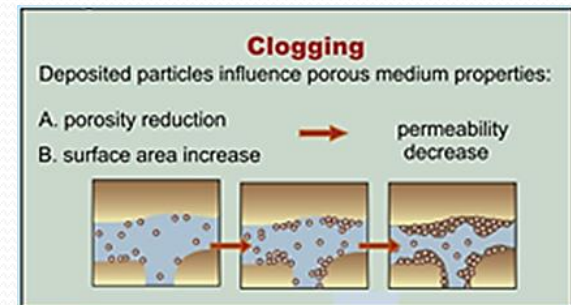
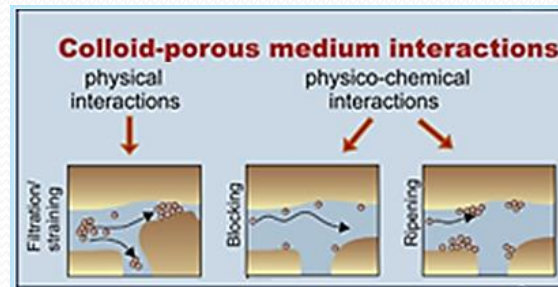
Deposition interaction sites of nZVI:

$$\frac{\partial(\rho_b s_1)}{\partial t} = \varepsilon_m k_{a,1} (1 + A_1 s^{\beta_1}) c - \rho_b k_{d,1} s_1$$

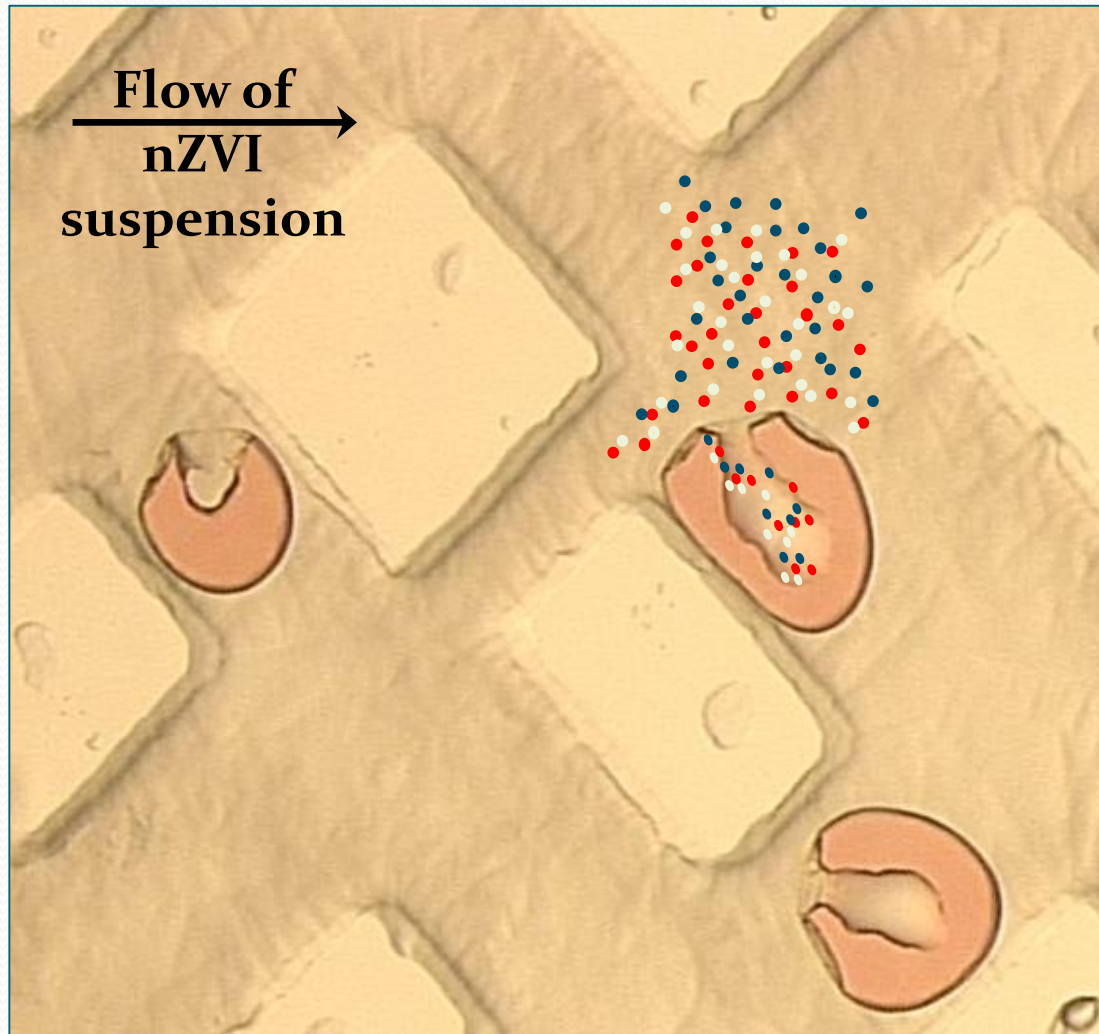
$$\frac{\partial(\rho_b s_2)}{\partial t} = \varepsilon_m k_{a,2} \left( 1 + \frac{x}{d_{50}} \right)^{\beta_2} c - \rho_b k_{d,2} s_2$$

Darcy's Law:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{\mu}{k(s(t))k_{rw}} \cdot u_d$$



# Μηχανισμός 1: επαυξημένη διαλυτοποίηση PCE και αντίδραση nZVI με διαλυτό ρύπο

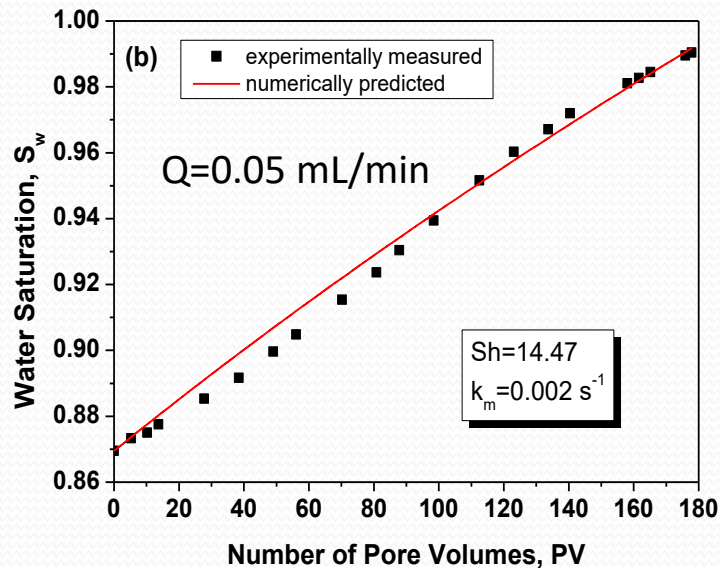
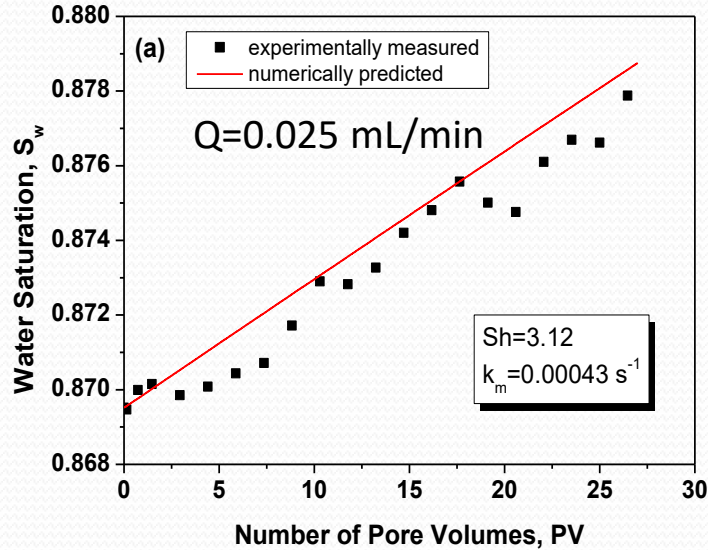


- Dissolved PCE molecules
- nZVI nanoparticles
- Products of remediation ( $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ )

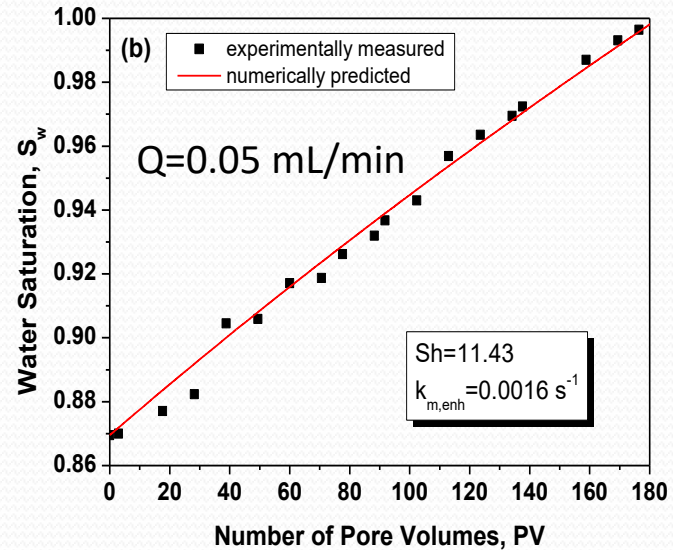
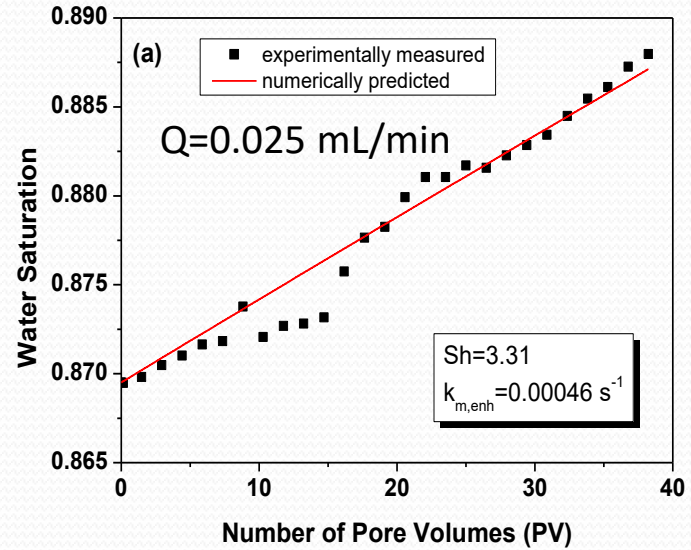
- ❖ Dissolution of PCE from NAPL to aqueous phase
- ❖ Reaction of dissolved PCE with suspended nZVI
- ❖ Advection-Dispersion of dissolved PCE, reacting / non-reacting nZVI, PCE reaction products

# ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟ 1

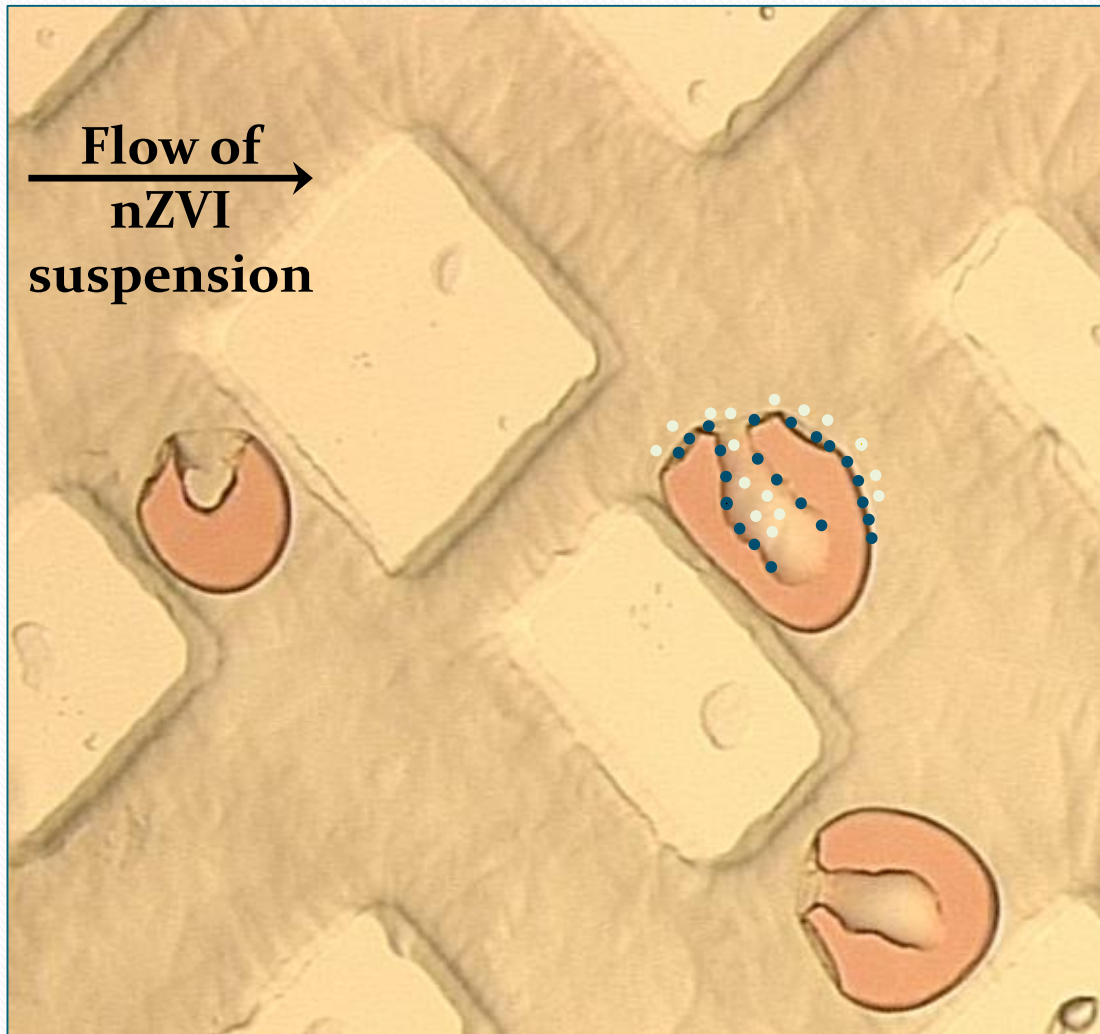
## PCE dissolution tests



## PCE remediation by nZVI injection



# Μηχανισμός 2: προσκόλληση nZVI σε διεπιφάνειες PCE/νερού και άμεση αντίδραση με γάγγλια PCE

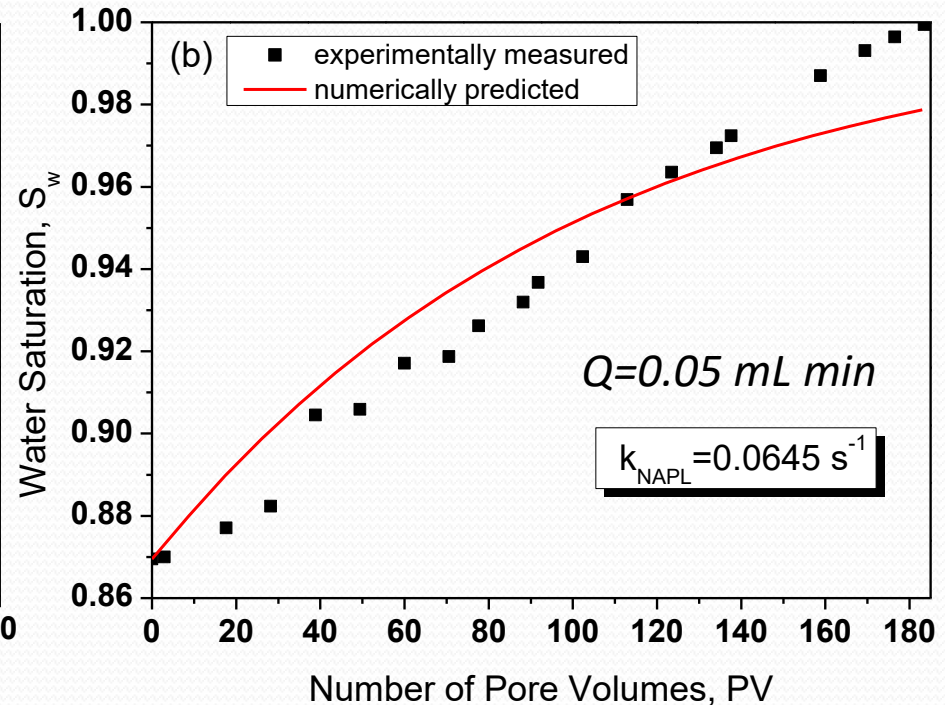
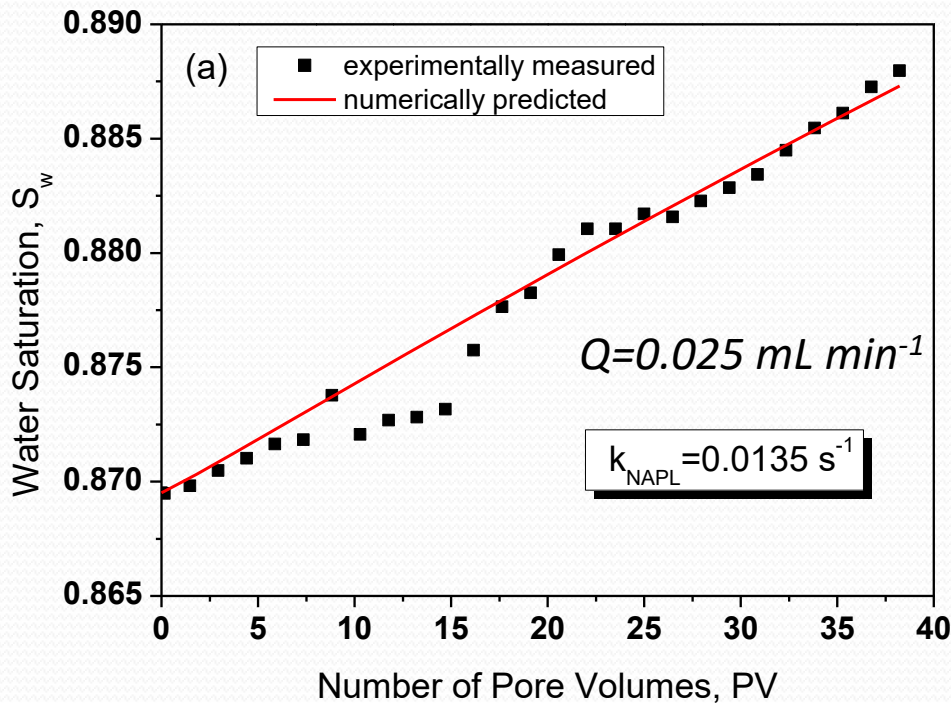


- nZVI nanoparticles
- Products of remediation ( $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ )

- ❖ Adsorption of nZVI on hydrophilic PCE/water interface
- ❖ Direct reaction of nZVI with PCE ganglia
- ❖ Advection-Dispersion of reacting / non-reacting nZVI, PCE reaction products



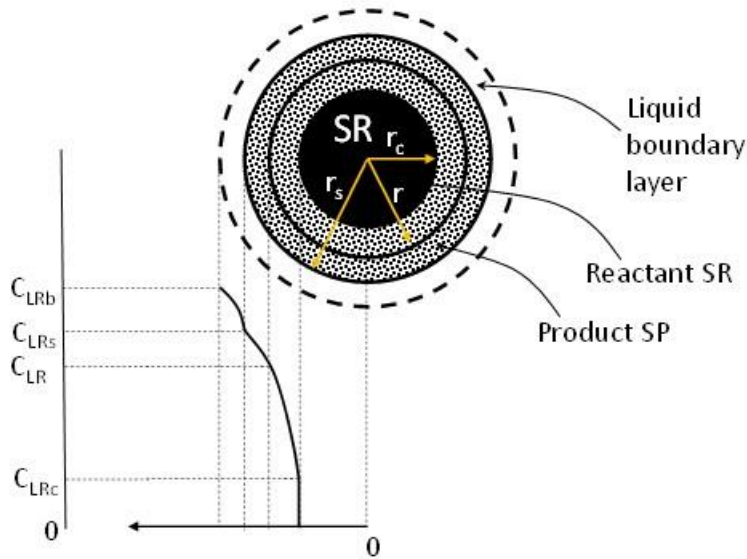
# ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟ 2



Tsakiroglou et al., *Science of the Total Environment* 563–564, 866–878 (2016).

# ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΡΥΘΜΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ nZVI/ΡΣΕ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΡΙΚΝΟΥΜΕΝΟΥ ΠΥΡΗΝΑ

## Shrinking-core model



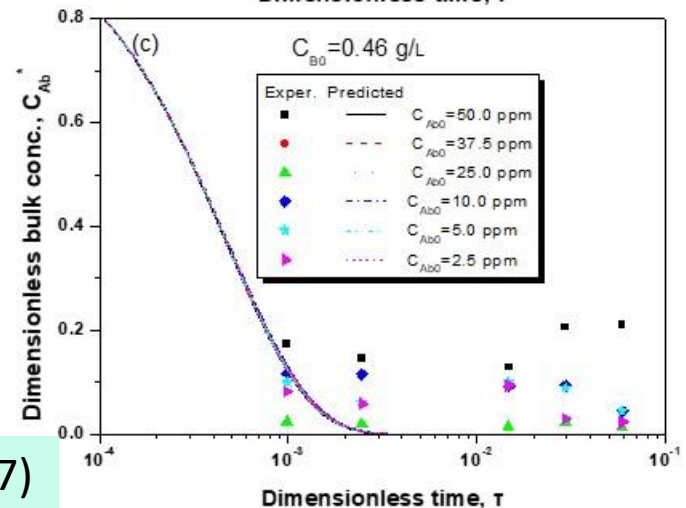
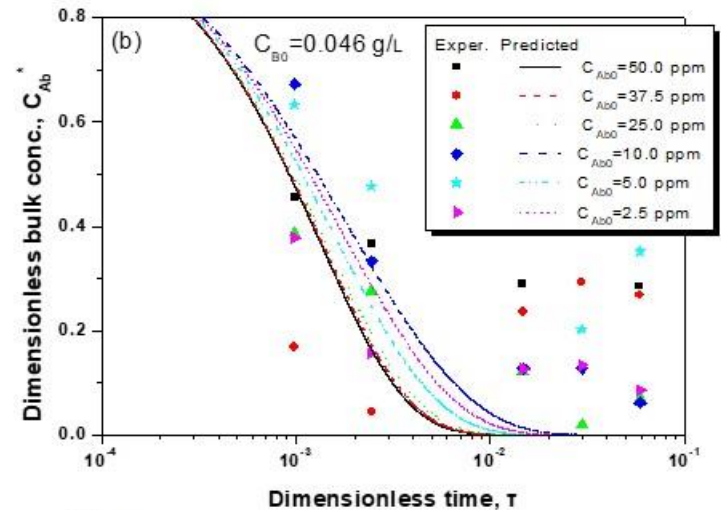
## Statistical shrinking-core model

$$\frac{dC_{LRb}^*}{d\tau} = - \left( \frac{3L^2 M_{SR} C_{SR0} k}{D_m \rho_s} \right) \int_0^\infty \frac{(C_{LRb}^* - C_{LRc}^*) r_c^{*2} f(r_s)}{r_s [r_c^{*2} (k/k_m) + r_c^* (1 - r_c^*) (k r_s^*) / (\lambda D_m)]} dr_s$$

$$\frac{dC_{SR}^*}{d\tau} = - \left( \frac{3L^2 b M_{SR} C_{LR0}^n k}{D_m \rho_s} \right) \int_0^\infty \frac{C_{LRc}^* r_c^{*2} f(r_s) dr_s}{r_s}$$

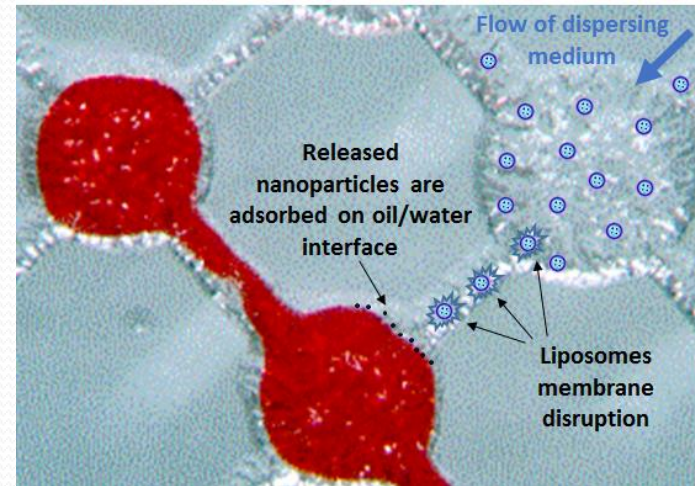
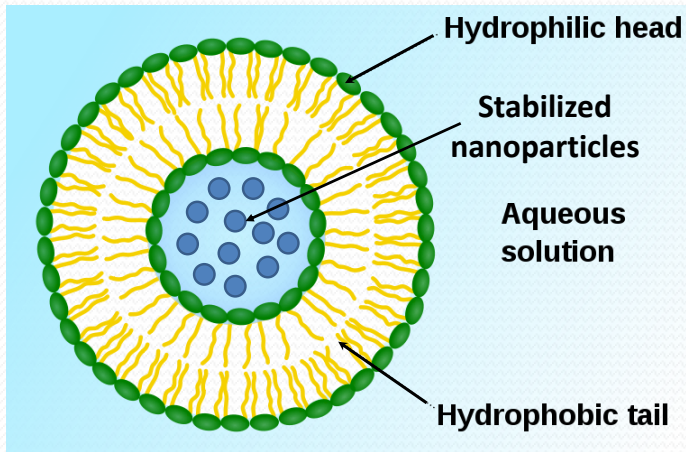
Tsakiroglou et al., *Chem. Eng. Sci.* 167, 191-203 (2017)

## Inverse modeling of batch tests

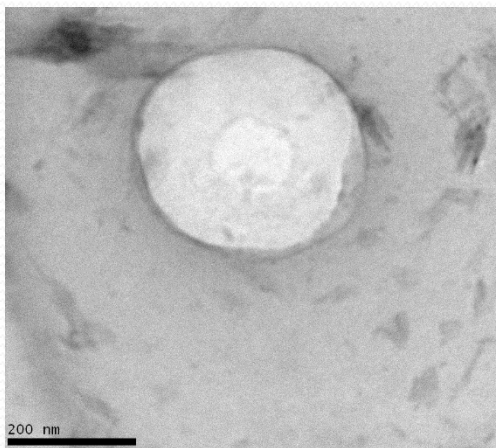


# ΕΓΚΛΩΒΙΣΜΟΣ nZVI ΣΕ ΛΙΠΟΣΩΜΑΤΑ

Συνεργασία με την ομάδα της Καθ. Σ. Αντημισιάρη



TEM



## Προβλήματα προς επίλυση

- Ανεπαρκής εγκλωβισμός στις λιποσωμικές δομές
- Διέλευση nZVI και παγίδευση λιποσωμάτων

# ΣΥΝΘΕΣΗ nZVI ΑΠΟ ΦΥΤΙΚΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ («ΠΡΑΣΙΝΟΣ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΣ»)

Χρήση φυτικών εκχυλισμάτων:

Εναλλακτική μέθοδος σύνθεσης και σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων σιδήρου

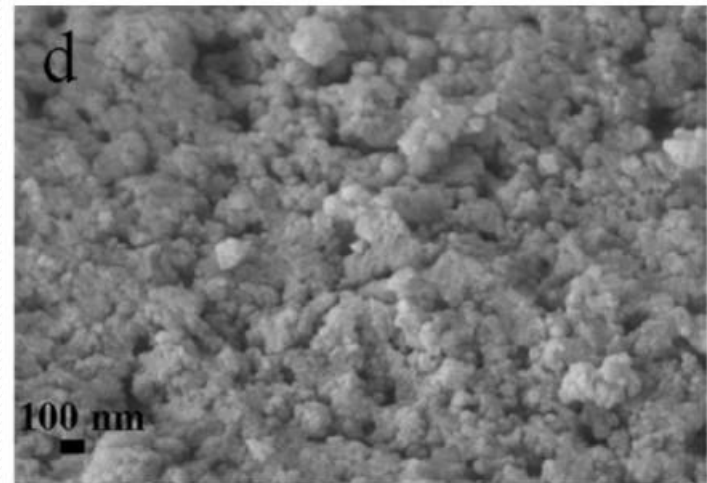
USEPA- VeruTEC (Hoag et al., 2008)

Χρησιμοποιούνται εκχυλίσματα πλούσια σε πολυφαινόλες.

- Ο σίδηρος Fe(III) ανάγεται σε Fe(0):



- Δημιουργείται προστατευτικό κάλυμμα γύρω από το νανοσίδηρο (δηλ. οι πολυφαινόλες δρουν ως σταθεροποιητές)





# ΣΥΝΘΕΣΗ ηΖVI ΑΠΟ ΦΥΤΙΚΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ

## Φυτικά Εκχυλίσματα

Πράσινο τσάι  
(GT)



Δυόσμος  
(SM)



Γαρύφαλλο  
(CL)



Ρόδι  
(PG)



### Συνεργάτες / Ερευνητική Ομάδα

Δρ. Χρ. Αγγελόπουλος, FORTH/ICE-HT

Δρ. Κ. Τερζή, USA

Κ. Hajdu, Univ. Szeged, Hungary

Α. Σικινιώτη-Lock, MSc, UK

Α. Γκέλιος, UK

### Συνεργασία με άλλες ΕΟ

Δρ. Β. Μπουργανός, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ

Δρ. Μ. Κλάπα, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ

Καθ. Σ. Αντιμισιάρη, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ & Π. Πατρών

Επ. Καθ. Π. Κλεπετσάνης, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ & Π. Πατρών

### **Projects**

**SOIL-PLASMA, Supporting Postdoctoral Researchers.**

**SOILREM, ARISTEIA II**



European Union  
European Social Fund



MINISTRY OF EDUCATION, LIFELONG LEARNING AND RELIGIOUS AFFAIRS  
MANAGING AUTHORITY

Co- financed by Greece and the European Union



Σας ευχαριστώ για τη προσοχή σας