

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ
ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕ ΤΗΝ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΧΡΗΣΗ
ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ
ΟΡΥΚΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του **ΑΝΔΡΙΑ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ**

Επιβλέπουσα: **Καθηγήτρια Λοϊζίδου Μαρία**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους συνετέλεσαν στην εκπόνησή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών κα. Λοϊζίδου Μαρία για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί της.

Επίσης ευχαριστώ θερμά την υποψήφια διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Κάτσου Ευαγγελία και τον Δρ Μαλαμή Συμεών για την άψογη συνεργασία, την ηθική υποστήριξη, το χρόνο που αφιέρωσαν, καθώς και για την καθοδήγησή τους κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π τόσο για το φιλικό κλίμα εντός του εργαστηρίου όσο και για την συνεργασία και την βοήθειά τους.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συμφοιτητή και φίλο μου Πίτσα Αθανάσιο για την εξαιρετική συνεργασία και την βοήθεια που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά ιδιαίτερος την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράστασή της καθ'όλη την διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|---------|
| ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ | σελ. 2 |
| ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ | σελ. 3 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | σελ. 10 |
| ABSTRACT | σελ. 13 |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | σελ. 16 |
| <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ</u> | |
| 1.1 Ανάκτηση υγρών αποβλήτων και επαναχρησιμοποίηση..... | σελ. 18 |
| 1.2 Επαναχρησιμοποίηση στην Ελλάδα..... | σελ. 19 |
| 1.3 Εναλλακτικές δυνατότητες αξιοποίησης των υγρών απόβλητων..... | σελ. 20 |
| 1.3.1 Αγροτική χρήση..... | σελ. 21 |
| 1.3.2 Αστική χρήση..... | σελ. 21 |
| 1.3.3 Βιομηχανική χρήση..... | σελ. 22 |
| 1.3.4 Φόρτιση υπόγειων υδροφορέων που δεν χρησιμοποιούνται για ύδρευση.. | σελ. 22 |
| 1.3.5 Επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς ύδρευσης..... | σελ. 23 |
| 1.4 Τεχνικές απαιτήσεις για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων..... | σελ. 24 |
| 1.5 Ανασκόπηση θεσμικού πλαισίου για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων.... | σελ. 25 |
| 1.5.1 Οδηγίες και Κανονισμοί διεθνών οργανισμών..... | σελ. 25 |
| 1.5.2 Το νομικό πλαίσιο στην Ελλάδα..... | σελ. 29 |
| <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ</u> | |
| 2.1 Εισαγωγή..... | σελ. 32 |

| | |
|---|---------|
| 2.2 Ιστορική αναδρομή..... | σελ. 34 |
| 2.3 Κατηγορίες μεμβρανών..... | σελ. 35 |
| 2.4 Υλικά Κατασκευής Μεμβρανών..... | σελ. 37 |
| 2.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR..... | σελ. 39 |
| 2.6 Αρχή Λειτουργίας Συστήματος MBR..... | σελ. 39 |
| 2.7 Κατηγορίες ροής στις διεργασίες των μεμβρανών..... | σελ. 43 |
| 2.8 Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Μεμβρανών..... | σελ. 44 |
| 2.8.1 Λειτουργικές παράμετροι..... | σελ. 44 |
| 2.9 ΈμφραξηΜεμβρανών..... | σελ. 51 |
| 2.9.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη | σελ. 53 |
| 2.10 Τρόποι μείωσης της έμφραξης και της συγκέντρωσης πόλωσης | σελ. 54 |
| 2.10.1 Καθαρισμός Μεμβρανών..... | σελ. 56 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ, ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ.....

| | |
|---------------------------------|---------|
| 3.1.Ορυκτά | σελ. 60 |
| 3.1.1 Πυριτικά Ορυκτά..... | σελ. 61 |
| 3.1.2 Μπεντονίτης..... | σελ. 62 |
| 3.1.2.1 Δομή και Ιδιότητες..... | σελ. 63 |
| 3.1.3 Ζεόλιθος..... | σελ. 65 |
| 3.1.3.1 Δομή και Ιδιότητες..... | σελ. 65 |
| 3.1.4 Βερμικουλίτης..... | σελ. 70 |
| 3.1.4.1 Δομή και Ιδιότητες..... | σελ. 71 |

| | |
|--|---------|
| 3.2. Βαρέα μέταλλα.....σελ. | 73 |
| 3.2.1 Τοξική δράση βαρέων μετάλλων.....σελ. | 76 |
| 3.2.2 Χαλκός.....σελ. | 77 |
| 3.2.2.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....σελ. | 77 |
| 3.2.2.2 Χρήσεις | σελ. 79 |
| 3.2.2.3 Ανθρωπογενείς πηγές | σελ. 82 |
| 3.2.2.4 Συγκεντρώσεις χαλκού στο περιβάλλον.....σελ. | 83 |
| 3.2.2.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις χαλκού στο νερό.....σελ. | 85 |
| 3.2.2.6 Επίδραση στους ανθρώπους.....σελ. | 86 |
| 3.2.3 Ψευδάργυρος.....σελ. | 87 |
| 3.2.3.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....σελ. | 89 |
| 3.2.3.2 Χρήσεις | σελ. 90 |
| 3.2.3.3 Ανθρωπογενείς πηγές.....σελ. | 91 |
| 3.2.3.4 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο περιβάλλον.....σελ. | 92 |
| 3.2.3.5 Συγκέντρωση ψευδαργύρου στο νερό.....σελ. | 93 |
| 3.2.3.6 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό | σελ. 93 |
| 3.2.3.7 Επίδραση στους ανθρώπους.....σελ. | 95 |
| 3.2.4 Νικέλιο.....σελ. | 97 |
| 3.2.4.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....σελ. | 98 |
| 3.2.4.2 Χρήσεις.....σελ. | 99 |
| 3.2.4.3 Ανθρωπογενείς πηγές.....σελ. | 100 |
| 3.2.4.4 Συγκεντρώσεις νικελίου στο περιβάλλον.....σελ. | 102 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.4.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις νικελίου στο νερό.....σελ. | 103 |
| 3.2.4.6 Επίδραση στους ανθρώπους.....σελ. | 104 |
| 3.2.5 Μόλυβδος.....σελ. | 105 |
| 3.2.5.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....σελ. | 106 |
| 3.2.5.2 Χρήσεις.....σελ. | 108 |
| 3.2.5.3 Ανθρωπογενείς πηγές.....σελ. | 110 |
| 3.2.5.4 Συγκεντρώσεις μολύβδου στο περιβάλλον.....σελ. | 111 |
| 3.2.5.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις μολύβδου στο νερό.....σελ. | 113 |
| 3.2.5.6 Επίδραση στους ανθρώπους.....σελ. | 115 |
| 3.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση απομάκρυνσης Ni, Cu, Pb και Zn.....σελ. | 116 |
| <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ</u> | |
| 4.1 Συνοπτική Περιγραφή.....σελ. | 136 |
| 4.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....σελ. | 137 |
| 4.3 Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης.....σελ. | 140 |
| 4.4 Προσδιορισμός των αρχικών χαρακτηριστικών της ιλύος.....σελ. | 142 |
| 4.4.1 Επίδραση των MLSS στην απομάκρυνση ιόντων Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II).....σελ. | 143 |
| 4.4.2 Χρόνος Επαφήςσελ. | 145 |
| 4.4.3 Επίδραση του pH της ενεργού ιλύος.....σελ. | 147 |
| 4.4.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου.....σελ. | 148 |
| 4.5 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης – ορυκτών.....σελ. | 149 |

| | |
|---|----------|
| 4.5.1 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου (one stage process).....σελ. | 151 |
| 4.5.2 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών σε διεργασία 2 σταδίων (two stage process).....σελ. | 152 |
| 4.6 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας ισοθέρμων προσρόφησης | σελ. 153 |
| 4.6.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας ισόθερμων προσρόφησης μετ άλλων σε περιβάλλον ενεργού ιλύος.....σελ. | 154 |
| 4.6.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας ισόθερμων προσρόφησης μετάλλου με χρήση ορυκτών σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος.....σελ. | 155 |
| 4.6.3 Θεωρία Κινητικών ρόφησης και Ισόθερμων προσρόφησης.....σελ. | 155 |
| 4.6.3.1 Κινητικές Ρόφησης.....σελ. | 155 |
| 4.6.3.1.1 Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης.....σελ. | 156 |
| 4.6.3.1.2 Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.....σελ. | 156 |
| 4.6.3.1.3 Μοντέλο Elovich.....σελ. | 156 |
| 4.6.3.2 Μοντέλα Διάχυσης.....σελ. | 157 |
| 4.6.3.2.1 Μοντέλο Reichenberg.....σελ. | 159 |
| 4.6.3.2.2 Μοντέλο McKay.....σελ. | 159 |
| 4.6.3.2.3 Μοντέλο Vermeulen.....σελ. | 160 |
| 4.6.3.3 Ισόθερμες Προσρόφησης.....σελ. | 160 |
| 4.6.3.3.1 Ισόθερμη Langmuir.....σελ. | 161 |
| 4.6.3.3.2 Ισόθερμη Freundlich.....σελ. | 162 |

| | |
|---|-----|
| 4.6.3.3.3 Μοντέλο Dubinin – Radushkevich.....σελ. | 163 |
| 4.6.3.3.4 Ισόθερμη Temkin.....σελ. | 165 |
| 4.6.3.4 Σφάλμα Ανάλυσης.....σελ. | 166 |
| 4.7 Χημικός Καθαρισμός Μεμβρανών.....σελ. | 166 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....

| | |
|---|-----|
| 5.1. Χαρακτηριστικά βιομάζας.....σελ. | 168 |
| 5.2 Εξέταση απομάκρυνσης μετάλλων.....σελ. | 169 |
| 5.2.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) (Πολυστοιχειακό διάλυμα).....σελ. | 169 |
| 5.2.2 Επίδραση της τιμής του pH στην απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) σε πολυστοιχειακό διάλυμα.....σελ. | 172 |
| 5.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης των MLSS στην απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) σε πολυστοιχειακό διάλυμα.....σελ. | 177 |
| 5.2.4. Χρόνος Επαφής.....σελ. | 181 |
| 5.3 Ισόθερμες Προσρόφησης.....σελ. | 210 |
| 5.3.1 Ισόθερμες Προσρόφησης Ni(II) σε διάλυμα PS.....σελ. | 211 |
| 5.3.2 Ισόθερμες Προσρόφησης Zn(II) σε διάλυμα PS.....σελ. | 217 |
| 5.3.3 Ισόθερμες Προσρόφησης Cu(II) σε διάλυμα PS.....σελ. | 223 |
| 5.3.4 Ισόθερμες Προσρόφησης Pb(II) σε διάλυμα PS.....σελ. | 230 |
| 5.4 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών.....σελ. | 237 |
| 5.4.1 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου (one stage process).....σελ. | 237 |

| | |
|---|----------|
| 5.4.1.1 Απομάκρυνση Ni(II) από διάλυμα PS σε διεργασία 1 στάδιο.....σελ. | 237 |
| 5.4.1.2 Απομάκρυνση Zn(II) από διάλυμα PS σε διεργασία 1 στάδιο.....σελ. | 240 |
| 5.4.1.3 Απομάκρυνση Cu(II) από διάλυμα PS σε διεργασία 1 στάδιο.....σελ. | 242 |
| 5.4.1.4 Απομάκρυνση Pb(II) από διάλυμα PS σε διεργασία 1 στάδιο.....σελ. | 245 |
| 5.4.2 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών σε διεργασία 2 σταδίων (one stage process).....σελ. | 248 |
| 5.4.2.1 Απομάκρυνση Ni(II) από διάλυμα PS σε διεργασία 2 σταδίων.....σελ. | 248 |
| 5.4.2.2 Απομάκρυνση Zn (II) από διάλυμα PS σε διεργασία 2 σταδίων.....σελ. | 250 |
| 5.4.2.3 Απομάκρυνση Cu(II) από διάλυμα PS σε διεργασία 2 σταδίων.....σελ. | 253 |
| 5.4.2.4 Απομάκρυνση Pb(II) από διάλυμα PS σε διεργασία 2 σταδίων.....σελ. | 255 |
| 5.4.3 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου και διεργασίας 2 σταδίων.....σελ. | 258 |
| 5.4.3.1 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου-2 σταδίων για την απομάκρυνση Ni(II) από διάλυμα PS.....σελ. | 258 |
| 5.4.3.2 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου-2 σταδίων για την απομάκρυνση Zn(II) από διάλυμα PS | σελ. 261 |
| 5.4.3.3 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου-2 σταδίων για την απομάκρυνση Cu(II) από διάλυμα PS | σελ. 264 |
| 5.4.3.4 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου-2 σταδίων για την απομάκρυνση Pb(II) από διάλυμα PS | σελ. 267 |
| <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>σελ. | 270 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑσελ. | 279 |

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της απομάκρυνσης μετάλλων από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση αντιδραστήρα μεμβρανών υπερδιήθησης και διαφορετικών προσροφητικών υλικών. Τα υπό εξέταση μέταλλα είναι το Νικέλιο, ο Ψευδάργυρος, ο Χαλκός και ο Μόλυβδος. Η απομάκρυνσή τους διερευνήθηκε στην περίπτωση παρουσίας άλλων ανταγωνιστικών μετάλλων στα υγρά απόβλητα (πολυστοιχειακό διάλυμα Ni, Zn, Cu, Pb). Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεργασία της προσρόφησης των μετάλλων είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικο υίτης, ενώ η ιλύς που συλλέχθηκε από σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών αποτελεί το μέσο που χρησιμοποιήθηκε για τη διεργασία της βιοπροσρόφησης. Η απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα εξετάστηκε με τη συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης – ορυκτών, όπου τα ορυκτά προστίθενται απευθείας στην ιλύ του συστήματος και ακολουθεί διήθηση του μίγματος διαμέσου των μεμβρανών (διεργασία ενός σταδίου). Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση του κάθε προσροφητικού μέσου στην απομάκρυνση των μετάλλων ξεχωριστά με τη διενέργεια πειραμάτων όπου αρχικά πραγματοποιείται βιοπροσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ και στη συνέχεια προσρόφηση στα ορυκτά των μετάλλων που έχουν παραμείνει στην εκροή του συστήματος ιλύος-μεμβρανών υπερδιήθησης (διεργασία δύο σταδίων).

Κατα τη διάρκεια των πειραμάτων σε σύστημα αντιδραστήρα μεμβρανών υπερδιήθησης μελετήθηκε η επίδραση (i) του χρόνου επαφής της βιομάζας με το ορυκτό (μελέτη της κινητικής του συστήματος), (ii) της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων που προστίθεται, (iii) του pH και (iv) της συγκέντρωσης των MLSS. Επίσης μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης στις οποίες η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο προσροφητικό είναι ίση με την συγκέντρωση που εκροφάται. Εξετάστηκαν τέσσερις, δύο-παραμέτρων ισόθερμες προσρόφησης των μετάλλων σε ορυκτά (μέσο προσρόφησης) και σε ιλύ (μέσο βιοπροσρόφησης): (α) του Langmuir, (β) η Freundlich, (γ) την Temkin και (δ) Dubinin – Radushkevich. Σημειώνεται ότι οι ισόθερμες προσρόφησης εξετάστηκαν για τα ορυκτά σε υδατικό περιβάλλον αλλά και σε περιβάλλον ενεργού ιλύος.

Η απομάκρυνση των μετάλλων επιτεύχθηκε μέσω διάφορων διεργασιών που περιλαμβάνει την χημική κατακρήμνιση, την βιοπροσρόφηση των μετάλλων στις βιοκροκίδες της ιλύος, την ιοντοεναλλαγή – προσρόφηση των ιόντων του μετάλλου στα ορυκτά και τελικά την κατακράτηση των μετάλλων που βρίσκονται σε μη διαλυτή μορφή από τις μεμβράνες του συστήματος.

Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας έδειξαν ότι η αύξηση του pH καθώς επίσης και αύξηση της συγκέντρωσης των MLSS συνέβαλλε στην αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των ιόντων των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα.

Για το Ni στα υδατικά διαλύματα, για τα τρία ορυκτά (ζεολίθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη τιμή R^2 και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 . Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών, δεδομένου ότι το πρότυπο αυτό προϋποθέτει ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής. Στην περίπτωση της ενεργού ιλύος, χωρίς την προσθήκη ορυκτών το καλύτερο μοντέλο που ταιριάζει με τα πειραματικά δεδομένα είναι το μοντέλο Freundlich. Η ενεργός ιλύς είναι εξαιρετικά ανομοιογενής μείγμα και η χρήση του μοντέλου Freundlich έδωσε μια καλύτερη περιγραφή της διεργασίας προσρόφησης, καθώς έκρινε την ετερογένεια του απορροφητικού. Στην περίπτωση των ορυκτών σε ενεργό ιλύ το περιβάλλον του μοντέλου Langmuir κατέληξε σε πολύ χαμηλό σφάλμα και υψηλή R^2 .

Για το Zn στα υδατικά διαλύματα, για τα τρία ορυκτά (ζεολίθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη τιμή R^2 και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 . Στην περίπτωση της ενεργού ιλύος, χωρίς την προσθήκη ορυκτών το καλύτερο μοντέλο που ταιριάζει με τα πειραματικά δεδομένα είναι το μοντέλο Langmuir. Στην περίπτωση των ορυκτών σε ενεργό ιλύ το περιβάλλον του μοντέλου Langmuir κατέληξε σε πολύ χαμηλό σφάλμα και υψηλή R^2 .

Για το Cu στα υδατικά διαλύματα, για τα τρία ορυκτά (ζεολίθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη τιμή R^2 και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 . Στην περίπτωση της ενεργού ιλύος, χωρίς την προσθήκη ορυκτών το καλύτερο

μοντέλο που ταιριάζει με τα πειραματικά δεδομένα είναι το μοντέλο Langmuir. Στην περίπτωση των ορυκτών σε ενεργό ιλύ το περιβάλλον του μοντέλου Dubinin-Radushkevich κατέληξε σε πολύ χαμηλό σφάλμα και υψηλή R^2 .

Για το Pb στα υδατικά διαλύματα, για τα τρία ορυκτά (ζεολίθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη τιμή R^2 και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 . Στην περίπτωση της ενεργού ιλύος, χωρίς την προσθήκη ορυκτών, όλα τα μοντέλα ταιριάζουν ικανοποιητικά με τα πειραματικά δεδομένα εκτός από αυτό του Temkin. Στην περίπτωση των ορυκτών σε ενεργό ιλύ το περιβάλλον του μοντέλου Dubinin-Radushkevich κατέληξε σε πολύ χαμηλό σφάλμα και υψηλή R^2 .

Οι αποδόσεις απομάκρυνσης των μετάλλων στις 2 διεργασίες, έδειξαν πως η διεργασία 2 σταδίων έχει καλύτερη απόδοση από την διεργασία 1 σταδίου γιατί υπάρχει πλήρης εκμετάλλευση τόσο της βιοπροσροφητικής ικανότητας της βιομάζας όσο και της προσροφητικής ικανότητας του ορυκτού το οποίο απομακρύνει ότι συγκέντρωση μετάλλου έχει απομείνει στο διήθημά μετά την διήθηση της βιομάζας. Κατά τη διεργασία 1 σταδίου η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού είναι μειωμένη διότι βρίσκεται σε ανταγωνισμό με την ενεργό ιλύ και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην έχει διαθέσιμη όλη την συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση.

Η ικανότητα βιοπροσρόφησης σε διεργασία 1 σταδίου είναι μεγαλύτερη από ότι στην διεργασία 2 σταδίων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του μετάλλου στο διήθημα είναι μικρότερη στην περίπτωση της διεργασίας σε 2 στάδια σε σχέση με την συγκέντρωση του διηθήματος στη διεργασία 1 σταδίου.

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the removal of metals from wastewater by combined use ultrafiltration membrane reactor and different adsorbents. The metals concerned are nickel, lead, copper and zinc. The removal of them was investigated for the case of presence of competing metals in wastewater (multi-solution Ni, Zn, Cu, Pb) . The minerals used in the process of adsorption of metals, were zeolite, bentonite and vermiculite, while the sludge collected from a membrane reactor system is the means used to process bioadsorption. Metal removal from wastewater was examined by combined use of ultrafiltration membranes - minerals, where minerals are added directly to the sewage system and filter the mixture through the membrane (one-stage process). Moreover, the effect of each adsorber to remove metal separately by conducting experiments where he made adsorption metals in sludge and then adsorption to mineral minerals have remained in the effluent of the system sludge-ultrafiltration membranes (two-step process) .

During the experiments on ultrafiltration membrane reactor system was studied (i) the time of contact of biomass with minerals (study the kinetics of the system), (ii) the initial concentration of metal added, (iii) pH value and (iv) the concentration of MLSS. Also studied the adsorption isotherms in which the concentration of metal adsorbed on the adsorbent is equal to the concentration of desorbed. Four, two-parameter adsorption isothermes of metal in minerals (adsorption) and sludge (bioadsorption): (a) Langmuir, (b) the Freundlich, (c) Temkin and (d) Dubinin - Radushkevich. Noted that the adsorption isotherms were tested for minerals in an aqueous solutions and activated sludge.

Metal removal was achieved through various processes including chemical precipitation, the bioadsorption of metal in sludge, the ionexchange - adsorption of metal ions in mineral and finally retention of metal minerals are non soluble form from membranes system.

The results of this study showed that increasing the pH as well as the increasing of concentration of MLSS contribute to increasing the rate of removal of metal ions from wastewater.

For the Ni in aqueous solutions for the three minerals (zeolite, bentonite and vermiculite), the linear form of Langmuir model was the best model for adsorption, since it had the highest R^2 value and the lowest error χ^2 . To Langmuir model confirms self-stromal cover of metal ions on the minerals and the homogeneous distribution of active positions of minerals, since the model assumes that the surface is homogeneous. In case of activated sludge without adding minerals the best model that fits experimental data is the model Freundlich. The activated sludge is a highly heterogeneous mixture and the use of Freundlich model gave a better description of the adsorption process, and considered the heterogeneity of absorbents. In case of minerals in the activated sludge the Langmuir model resulted in very low error and high R^2 .

For the Zn in aqueous solutions, for the three minerals (zeolite, bentonite and vermiculite), the linear form of Langmuir model was the best model for adsorption, since it had the highest R^2 value and the lowest error χ^2 . In case of active sludge without adding minerals the best model that fits the experimental data is the model Langmuir. In the case of minerals in the activated sludge, Langmuir model resulted in very low error and very high R^2 .

For the Cu in aqueous solutions, for the three minerals (zeolite, bentonite and vermiculite), the linear form of Langmuir model was the best model for adsorption, since it had the highest R^2 value and the lowest error χ^2 . In case of active sludge without adding minerals the best model that fits the experimental data is the model Langmuir. In the case of minerals in the activated sludge, Dubinin-Radushkevich model resulted in very low error and very high R^2 .

For the Pb in aqueous solutions, for the three minerals (zeolite, bentonite and vermiculite), the linear form of Langmuir model was the best model for adsorption, since it had the highest R^2 value and the lowest error χ^2 . In case of active sludge without adding minerals all of the models fit with the experimental data except of Temkin's model. In the case of minerals in the activated sludge, Dubinin-Radushkevich model resulted in very low error and very high R^2 .

The performances of removal of metals in 2 processes, showed that the 2-stage process has better performance than the 1-stage process because it fully exploits both bioadsorption capacity of the sludge and the absorption capacities of the mineral that removes metal concentration that remains in the filtrate after filtration of sludge. During the 1-stage process for the adsorptive capacity of the mineral is reduced because it is in competition with activated sludge and it is consequently not available throughout the concentration of metal adsorption.

The bioadsorption ability 1 stage process is greater than the 2-stage process. This because the concentration of metal in the filtrate is less in the case of a 2-stage process in relation to the concentration of the filtrate in the process of stage 1.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΣΤΟΧΟΙ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης μετάλλων από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση αντιδραστήρα μεμβρανών υπερδιήθησης και διαφορετικών προσροφητικών υλικών. Τα υπό εξέταση μέταλλα είναι το νικέλιο, ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και ο χαλκός. Η απομάκρυνσή τους διερευνήθηκε για την περίπτωση όπου καθένα από αυτά μέταλλα βρισκόταν σε πολυστοιχειακό διάλυμα (Ni, Zn, Cu, Pb). Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεργασία της προσρόφησης των μετάλλων είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης, ενώ η ύλη που συλλέχθηκε από σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών αποτελεί το μέσο που χρησιμοποιήθηκε για τη διεργασία της βιοπροσρόφησης. Οι επιμέρους στόχοι της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι οι ακόλουθοι:

- Εξέταση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, της τιμής του pH, του χρόνου επαφής της βιομάζας με το ορυκτό (μελέτη της κινητικής του συστήματος) και της συγκέντρωσης των MLSS στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα.
- Μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης

Διάρθρωση εργασίας

Η παρούσα ερευνητική εργασία περιλαμβάνει τα εξής έξι κεφάλαια:

- Στο **πρώτο κεφάλαιο**, γίνεται μια αναφορά στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων και στις χρήσεις τους, και παρουσιάζεται το σχετικό θεσμικό πλαίσιο.
- Στο **δεύτερο κεφάλαιο**, γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των συστημάτων αντιδραστήρων μεμβρανών υπερδιήθησης και παρουσιάζονται οι διάφορες κατηγορίες των συστημάτων αυτών, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά τους και τέλος, γίνεται αναφορά στο φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών τους.
- Στο **τρίτο κεφάλαιο**, παρουσιάζονται τα προσροφητικά υλικά και ειδικότερα τα ορυκτά που θα χρησιμοποιηθούν για τις ανάγκες του πειραματικού μέρους της εργασίας, μια εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα που θα χρησιμοποιηθούν (Νικέλιο, Ψευδάργυρος, Χαλκός, Μόλυβδος) και τέλος πραγματοποιείται μια ανασκόπηση σε ερευνητικές μελέτες που πραγματεύονται την απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα με την εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων και την προσθήκη ορυκτών.
- Στο **τέταρτο κεφάλαιο**, παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων και περιγράφονται αναλυτικά οι τρόποι προσδιορισμού των παραμέτρων που διερευνήθηκαν.
- Στο **πέμπτο κεφάλαιο**, γίνεται παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων και στη συνέχεια ακολουθεί σύγκριση αυτών.
- Τέλος, στο **έκτο κεφάλαιο**, παρουσιάζονται τα βασικότερα συμπεράσματα της εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

1.1 Ανάκτηση υγρών αποβλήτων και επαναχρησιμοποίηση

Η αυξανόμενη ζήτηση νερού και η παράλληλη απόρριψη στους επιμέρους φυσικούς αποδέκτες μεγάλων ποσοτήτων ανεπεξέργαστων ή πλημμελώς επεξεργασμένων λυμάτων, έχει καταστήσει την ανάγκη χρηστής διαχείρισης κάτι περισσότερο από επιτακτική.

Τα επιφανειακά νερά αποτελούν τον κοινό αποδέκτη των υγρών αποβλήτων. Για να προστατευθεί το υδατικό περιβάλλον οι χώρες έχουν επιβάλλει μέγιστα αποδεκτά επίπεδα ρύπων για τα ποτάμια, τα ρέματα, τις λίμνες και τη θάλασσα. Σε μερικές περιπτώσεις οι μονάδες επεξεργασίας διαθέτουν το νερό που παράγουν κατευθείαν στο έδαφος ή για πότισμα γηπέδων γκολφ, για βιομηχανικό νερό ψύξης ή για επαναφορά στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Αυτές οι μορφές χρήσης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων φαίνονται δελεαστικές και τείνουν να επικρατήσουν. Σε περιοχές όπου τα αποθέματα νερού δεν επαρκούν για να καλύψουν τη ζήτηση, γίνεται φανερό ότι τα υγρά απόβλητα πρέπει να αντιμετωπίζονται όχι σαν απόβλητα, αλλά σαν πηγή νερού. Η χρήση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για το πότισμα φυτών και καλλιεργειών αποτελεί μια τάση με αυξανόμενη αποδοχή στις μέρες μας.

Οποιαδήποτε σύγχρονη μελέτη συνολικής διαχείρισης των υδάτινων πόρων μιας περιοχής, δεν είναι πλέον δυνατό να μην περιλαμβάνει και την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων.

Για την σωστή όμως αξιοποίηση των αποβλήτων και την αποφυγή αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον και στην υγεία των κατοίκων της περιοχής είναι επιβεβλημένη η τήρηση αυστηρών κριτηρίων ποιότητας.

1.2 Επαναχρησιμοποίηση στην Ελλάδα

Η Ελλάδα παρουσιάζει σοβαρό έλλειμμα νερού, ιδιαίτερα τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της χαμηλής βροχόπτωσης και των αυξημένων ζητήσεων για άρδευση και χρήση νερού. Η ζήτηση νερού στην Ελλάδα έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία πενήντα χρόνια.

Συχνά παρατηρείται σημαντική μείωση των αποθεμάτων νερού εξαιτίας των καιρικών και περιφερειακών διακυμάνσεων της βροχόπτωσης, της αυξημένης ζήτησης το καλοκαίρι και της δυσκολίας στη μεταφορά νερού μέσω των βουνών. Ως αποτέλεσμα, η ενσωμάτωση της επαναχρησιμοποίησης νερού στη διαχείριση των υδάτινων αποθεμάτων αναδεικνύεται σε πολύ καίριο ζήτημα (EPA, 2004).

Το 2000, σχεδόν 60% του πληθυσμού ήταν συνδεδεμένο σε 270 εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων, συνολικής δυναμικότητας $1.30 \text{ Mm}^3/\text{d}$ (345 mgd). Η ελάχιστη επεξεργασία των αποβλήτων είναι η δευτερογενής, συνήθως με ολοκληρωτική ή μερική απομάκρυνση αζώτου στο 80% των περιπτώσεων. Η τεταρτογενής επεξεργασία, με τη μορφή της διήθησης, εφαρμόζεται σε κάποιες εγκαταστάσεις, αλλά η διαδικασία της αναβάθμισης άλλων εγκαταστάσεων σε τεταρτογενή επεξεργασία είναι σε εξέλιξη. Λαμβάνοντας υπόψη την υφιστάμενη κατάσταση, η περιορισμένη επαναχρησιμοποίηση θεωρείται ήδη ως μια διαθέσιμη εναλλακτική σε συμμόρφωση βέβαια με αυστηρά πρότυπα (Andreadakis et al., 2003).

Μια ανάλυση της κατανομής των επεξεργασμένων οικιακών αποβλήτων έδειξε ότι περισσότερο από 83% της εκροής αποβλήτων παράγεται σε περιοχές με έλλειμμα νερού. Αυτό αποδεικνύει ότι η επαναχρησιμοποίηση νερού σε αυτές τις περιοχές θα μπορούσε να καλύψει ένα σημαντικό ποσοστό της ζήτησης σε νερό. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που ωθεί στην επαναχρησιμοποίηση του ανακτημένου νερού αποτελεί το γεγονός ότι το 88% της εκροής των αποβλήτων εντοπίζονται σε απόσταση μικρότερη των πέντε χιλιομέτρων από μια γεωργική έκταση που έχει ανάγκη από νερό άρδευσης. Γι' αυτό, το επιπλέον κόστος της άρδευσης με ανακτημένο νερό, υπολογίζεται να είναι σχετικά χαμηλό. Τα σημαντικότερα έργα επαναχρησιμοποίησης του νερού που σχεδιάζονται ή βρίσκονται στο στάδιο της υλοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Σημαντικά έργα επαναχρησιμοποίησης νερού (Πηγή: EPA)

| Εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων | Δυναμικότητα | | Χρήσεις |
|---------------------------------------|-----------------------|-------|--|
| | m ³ /ημέρα | mgd | |
| Λειβαδιά, Βοιωτία | 3500 | 0.925 | Άρδευση βαμβακιού |
| Άμφισσα, Φωκίδα | 400 | 0.106 | Άρδευση ελαιόδεντρων |
| Παλαιόκαστρο, Αρκαδία | 280 | 0.74 | Αποθήκευση, άρδευση ελαιόδεντρων |
| Χαλκίδα, Εύβοια | 13000 | 3.434 | Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων |
| Κάρυστος, Εύβοια | 1450 | 0.383 | Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων |
| Ιερισσός, Χαλκιδική | 1200 | 0.317 | Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων |
| Άγιος Κωνσταντίνος, Φθιώτιδα | 200 | 0.053 | Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων |

1.3 Εναλλακτικές δυνατότητες αξιοποίησης των υγρών απόβλητων

Κατά τον σχεδιασμό και εφαρμογή προγραμμάτων επαναχρησιμοποίησης λυμάτων, οι τύποι επαναχρησιμοποίησης καθορίζουν την απαιτούμενη επεξεργασία των λυμάτων καθώς και το βαθμό της αξιοπιστίας των μεθόδων επεξεργασίας.

Η αξιοποίηση των λυμάτων μπορεί να διακριθεί σε δύο βασικούς τύπους και εν συνεχεία κάθε τύπος μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους υποπεριπτώσεις όπως (Ανδρεαδάκης, 2007):

A. Επαναχρησιμοποίηση για μη πόσιμους σκοπούς:

- Αγροτική

- Αστική
- Βιομηχανική
- Φόρτιση υπογείων υδροφορέων (που δεν χρησιμοποιούνται για ύδρευση)
- Αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής

B. Επαναχρησιμοποίηση για εμπλουτισμό του δικτύου ύδρευσης:

- Έμμεση πόση (μέσω εμπλουτισμού υπόγειων υδροφορέων)
- Άμεση πόση

1.3.1 Αγροτική χρήση

Σε παγκόσμιο επίπεδο, το ποσοστό του νερού που χρησιμοποιείται για γεωργικές εφαρμογές υπερβαίνει το 70% της συνολικής κατανάλωσης νερού. Στην Ελλάδα το ποσοστό αυτό ανέρχεται περίπου στο 86%. Σε περίπτωση που οι υδατικοί πόροι μιας περιοχής δεν επαρκούν για τις αγροτικές εφαρμογές, είναι δυνατό να εμπλουτιστούν με κατάλληλα επεξεργασμένα απόβλητα. (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.3.2 Αστική χρήση

Τα συστήματα αστικής επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων παρέχουν ανακτημένο νερό για οποιαδήποτε χρήση εκτός της πόσης σε αστικές περιοχές. Αν και οι ποσότητες ανακτημένων υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται σήμερα για αστική χρήση παγκοσμίως είναι περιορισμένες και προβλέπεται ότι θα παραμείνουν σε χαμηλά επίπεδα και στο προσεχές μέλλον, οι τεχνολογικές επιτεύξεις στον τομέα αυτό έχουν μεγάλο επιστημονικό και κοινωνικό ενδιαφέρον. Μερικές μικρές κοινότητες λόγω της δυσκολίας ανάπτυξης άλλων διαθέσιμων υδατικών πόρων αναπτύσσουν και υλοποιούν μελέτες για τέτοια συστήματα. Μερικές από τις αστικές χρήσεις είναι το πότισμα δημόσιων πάρκων και κέντρων αναψυχής, αθλητικών γηπέδων, σχολικών αυλών, γηπέδων παιχνιδιού, νησίδων και κρασπέδων αυτοκινητοδρόμων, νεκροταφείων και κήπων που περιβάλλουν δημόσια κτίρια και εγκαταστάσεις, κήπων μονοκατοικιών και πολυκατοικιών, γενικό πλύσιμο και άλλες εργασίες συντήρησης, εμπορικές χρήσεις, όπως οι εγκαταστάσεις πλυσίματος οχημάτων, το πλύσιμο παραθύρων, το νερό ανάμιξης για ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα

και υγρά λιπάσματα, πυροπροστασία κλπ. Κατά τον σχεδιασμό των συστημάτων επαναχρησιμοποίησης ανακτημένων υγρών αποβλήτων για αστική χρήση, οι σημαντικότεροι παράγοντες που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι η αξιοπιστία εξυπηρέτησης και η προστασία της δημόσιας υγείας (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.3.3 Βιομηχανική χρήση

Η βιομηχανία προβλέπεται να αποτελέσει μελλοντικά σημαντικό χρήστη των ανακτημένων αστικών λυμάτων. Τα αστικά λύματα είναι κατάλληλα για πολλές βιομηχανίες που χρησιμοποιούν νερό το οποίο δεν χρειάζεται να έχει την ποιότητα του πόσιμου. Οι κύριες βιομηχανικές χρήσεις των αστικών λυμάτων είναι (Ανδρεαδάκης, 2007):

- το νερό ψύξης(παρουσιάζει την μεγαλύτερη ζήτηση)
- το νερό τροφοδοσίας λεβήτων
- το βιομηχανικό νερό.

1.3.4 Φόρτιση υπόγειων υδροφορέων που δεν χρησιμοποιούνται για ύδρευση

Ο τεχνητός εμπλουτισμός υπογείων υδροφορέων με επεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα μπορεί να έχει ως στόχο τη δημιουργία υδραυλικού φράγματος που θα παρεμποδίζει την διείσδυση και ανάμιξη του θαλάσσιου νερού με το γλυκό νερό παράκτιων υδροφορέων, την αποθήκευση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων για μελλοντική χρήση ή για εξισορρόπηση των διακυμάνσεων της ζήτησης π.χ. για άρδευση που είναι συνήθως εποχιακή, την ανύψωση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα, που μπορεί να φθίνει λόγω υπερεκμετάλλευσης του και επειδή η φυσική ανανέωση συμβαίνει με πολύ αργό ρυθμό, τον έλεγχο πιθανών καθιζήσεων του εδάφους, καθώς και την περαιτέρω επεξεργασία των αστικών αποβλήτων ώστε να είναι δυνατή η μελλοντική χρησιμοποίησή τους.

Τα πλεονεκτήματα της αποθήκευσης των αποβλήτων σε υπόγειους υδροφορείς είναι το μικρότερο κόστος από το αντίστοιχο κόστος επιφανειακών ταμιευτήρων, ενώ αποφεύγονται διάφορες δυσάρεστες συνέπειες των επιφανειακών εγκαταστάσεων όπως η εξάτμιση, η ρύπανση, ο ευτροφισμός οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα

του νερού με την δημιουργία δυσάρεστων οσμών και γεύσεων και την παραγωγή τοξικών ουσιών. Η επεξεργασία που επιτυγχάνεται στο έδαφος μέσω της διήθησης και κατεΐσδυσης δια μέσω του εδαφικού υλικού, μπορεί να μειώσει το κόστος της τριτοβάθμιας επεξεργασίας των αποβλήτων, ανάλογα με την μέθοδο επαναπλήρωσης, τις υδρογεωλογικές συνθήκες, τις ποιοτικές απαιτήσεις της επόμενης χρήσης κ.α. Μειονεκτήματα που πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν σχετίζονται με το υψηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας των απαιτούμενων γεωτρήσεων και της προχωρημένης επεξεργασίας που συχνά μπορεί να είναι απαγορευτικό, την πιθανή αύξηση του κινδύνου ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα, η μετέπειτα εξυγίανση του οποίου είναι μια δύσκολη, δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία, η συχνή δυσκολία διασφάλισης της μη χρήσης του υδροφόρου για σκοπούς ύδρευσης σε συνδυασμό με την ανεπάρκεια θεσμικών ρυθμίσεων και νόμων, που αφορούν τον εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων με αστικά υγρά απόβλητα (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.3.5 Επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς ύδρευσης

Η εφαρμογή των έργων επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων για άμεση ή έμμεση (μέσω εμπλουτισμού υδροφορέων) ύδρευση είναι πολύ περιορισμένη και συμβαίνει μόνο σε κάποιες κοινότητες όπου δεν είναι δυνατή ή είναι ιδιαίτερα δύσκολη η αξιοποίηση άλλων διαθέσιμων υδατικών πόρων. Γενικά υπήρξε και εξακολουθεί να υπάρχει ακόμα και σήμερα σοβαρός προβληματισμός ως προς την άμεση ή έμμεση επαναχρησιμοποίηση λυμάτων για πόση. Ο κύριος προβληματισμός στα έργα επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων για υδρευτικούς σκοπούς, αφορά πιθανές χρόνιες επιδράσεις στην υγεία από πιθανή αντίδραση και ανάμειξη ανόργανων και οργανικών συστατικών που παραμένουν στην ανακτώμενη εκροή, ακόμα και υπό συνθήκες πολύ προχωρημένης επεξεργασίας.

Είναι ευρύτατα παραδεκτό ότι τα συνήθη ποιοτικά κριτήρια του πόσιμου νερού επαρκούν μόνο στην περίπτωση που η υδροληψία γίνεται από πηγές που δεν έχουν ακόμα υποστεί ρύπανση και όχι από ανακτημένα λύματα. Στην περίπτωση των λυμάτων οι απαιτήσεις είναι μεγαλύτερες και όχι καλά προσδιορισμένες. Έχει εκτιμηθεί ότι μόνο το 10% κατά βάρος των οργανικών ενώσεων του πόσιμου νερού έχουν αναγνωρισθεί, ενώ για λίγες από αυτές έχουν εξακριβωθεί οι επιδράσεις τους στην υγεία. Επίσης σημαντική ασάφεια παρατηρείται στον προσδιορισμό της επίδρασης στη δημόσια υγεία της συνεργιστικής δράσης διαφόρων συνθετικών

ενώσεων που περιέχονται στα λύματα. Οι έρευνες οι σχετικές με τις επιδράσεις στην υγεία κατά την επαναχρησιμοποίηση για πόση είναι εφαρμόσιμες μόνο για κάθε συγκεκριμένη περίπτωση, καθώς το μείγμα των ρύπων διαφέρει από πόλη σε πόλη. Ακόμα και για την ίδια πόλη είναι πιθανό τα επικίνδυνα συστατικά των λυμάτων να αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.4 Τεχνικές απαιτήσεις για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων

Η αποτελεσματική επεξεργασία των λυμάτων με στόχο την επιστροφή καλής ποιότητας νερού στην φύση είναι γενικά μια σύνθετη και υψηλού βαθμού δυσκολίας διεργασία. Σε αυτό συντελούν δύο βασικοί παράγοντες: πρώτον τόσο η μικροβιολογική όσο και η χημική σύσταση των λυμάτων δεν είναι καθορισμένες και δύναται να υπόκεινται σε μεγάλες διακυμάνσεις, με αποτέλεσμα να μην ορίζεται πάντα μονοσήμαντα το είδος της βέλτιστης επεξεργασίας, και δεύτερον, οι τεράστιοι προς επεξεργασία όγκοι νερού απαιτούν την κατασκευή και λειτουργία ενός μεγάλου έργου. Η επεξεργασία που τελικά επιλέγεται αποτελείται συνήθως από πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια (βιολογική) επεξεργασία, με τελικό στάδιο, πριν την διάθεση, την εφαρμογή κάποιας διεργασίας απολύμανσης.

Τρεις κύριες μέθοδοι απολύμανσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά: η χλωρίωση, ο οζονισμός και υπεριώδης (UV) ακτινοβολία. Η κάθε μέθοδος έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και απαιτείται τεχνοοικονομική μελέτη για τον προσδιορισμό της πλέον κατάλληλης, η οποία σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να συνίσταται σε κατάλληλο συνδυασμό δύο τεχνολογιών (Γκίκας, 2003).

1.5 Ανασκόπηση θεσμικού πλαισίου για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων

Υγιεινολογικά προβλήματα από την επαναχρησιμοποίηση ακατέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων λυμάτων έχουν κατά καιρούς επισημανθεί και δεν είναι περίεργο ότι η έμφαση κατά τον καθορισμό κριτηρίων επαναχρησιμοποίησης λυμάτων δίνεται στην προστασία της δημόσιας υγείας μέσω κατάλληλου ελέγχου των παθογόνων μικροοργανισμών.

Μία ορθολογική προσέγγιση του προβλήματος θέσπισης καταλλήλων μικροβιολογικών κριτηρίων είναι αυτή που βασίζεται σε συμπεράσματα επιδημιολογικών ερευνών. Με βάση επομένως τις επιδημιολογικές έρευνες είναι δυνατό να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η επαναχρησιμοποίηση επαρκώς επεξεργασμένων (π.χ. με βιολογική επεξεργασία και απολύμανση) λυμάτων για άρδευση δεν εγκυμονεί κινδύνους για τη δημόσια υγεία, δεδομένου ότι με την επεξεργασία των λυμάτων επιτυγχάνεται σημαντική μείωση παθογόνων μικροοργανισμών (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.5.1 Οδηγίες και Κανονισμοί διεθνών οργανισμών

Διάφοροι διεθνείς Οργανισμοί έχουν ασχοληθεί με κριτήρια ανακύκλησης και επαναχρησιμοποίησης αστικών υγρών αποβλήτων, όπως ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization, WHO) και ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (Food and Agriculture Organization, FAO). Οι οδηγίες επαναχρησιμοποίησης αστικών υγρών αποβλήτων για άρδευση του WHO βασίζονται στο μικρότερο δυνατό βαθμό απομάκρυνσης, απ' αυτόν που απαιτείται για να επιτευχθεί η προτεινόμενη ποιότητα εκροής για απεριόριστη άρδευση. Αυτός βέβαια μπορεί να είναι αποδεκτός, εάν εφαρμόζονται συμπληρωματικά μέτρα προστασίας της δημόσιας υγείας ή η ποιότητα των εκροών μετά την επεξεργασία, βελτιωθεί περαιτέρω με αραιώση με φυσικά νερά, παρατεταμένη αποθήκευση ή μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις (WHO, 1989).

Συγκεκριμένα, το 1989, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας ανακοίνωσε τέσσερις βασικές κατηγορίες μέτρων για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων (WHO, 1989), οι οποίες συνίστανται στις πιο κάτω:

- Επεξεργασία των λυμάτων
- Περιορισμός των τύπων των αρδευόμενων καλλιεργειών
- Επιλογή μεθόδου άρδευσης
- Έλεγχος της ανθρώπινης έκθεσης στους παθογόνους οργανισμούς των λυμάτων, του εδάφους ή των αγροτικών προϊόντων.

Για την ικανοποίηση των πιο πάνω μέτρων ο WHO κατέληξε στα εξής συμπεράσματα:

- Η άρδευση με ακατέργαστα λύματα και χωρίς λήψη προληπτικών μέτρων εγκυμονεί υψηλό κίνδυνο μετάδοσης ασθενειών.
- Η εφαρμογή μερικής επεξεργασίας των λυμάτων ή η λήψη μέτρων για την αποφυγή της ανθρώπινης επαφής με τους παθογόνους μικροοργανισμούς μειώνει τον κίνδυνο, ο οποίος όμως, αν και χαμηλός, εξακολουθεί να υφίσταται.
- Αποτελεσματικό μέτρο, τουλάχιστο για τους καταναλωτές, αποτελεί η εφαρμογή της άρδευσης σε περιορισμένους τύπους καλλιεργειών και κυρίως σε καλλιέργειες που δεν παράγουν προϊόντα που τρώγονται ωμά (περιορισμένη άρδευση).
- Αποτελεσματικό μέτρο είναι η επιλογή κατάλληλης μεθόδου εφαρμογής των λυμάτων και συγκεκριμένα η εφαρμογή τους στο υπέδαφος.
- Η πλήρης επεξεργασία των λυμάτων αποτελεί το αποτελεσματικότερο εργαλείο για την πρόληψη μετάδοσης ασθενειών, χωρίς στην περίπτωση αυτή να είναι αναγκαίος ο περιορισμός των καλλιεργειών (απεριόριστη άρδευση).

Στον Πίνακα 1.2 εμφανίζονται τα προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια ποιότητας για χρησιμοποίηση λυμάτων στην γεωργία, σύμφωνα με τον WHO.

Πίνακας 1.2: Προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια (Πηγή: WHO, 1989)

| Είδος άρδευσης | Εκτιθέμενη ομάδα | Εντερικοί νηματοειδείς (α) (β) | Περιττωματικά κολοβακτηρίδια (FC) ανά 100ml (β) | Επεξεργασία που αναμένεται να επιτύχει την απαιτούμενη μικροβιολογική ποιότητα |
|---|---------------------------|--------------------------------|---|--|
| Άρδευση καλλιεργειών με προϊόντα που τρώγονται ωμά, άρδευση γηπέδων και δημοσίων πάρκων (γ) | Εργάτες Καταναλωτές Κοινό | <1 | <1000 | Σειρά λιμνών οξείδωσης που επιτυγχάνει την απαιτούμενη μικροβιολογική ποιότητα, ή άλλη ισοδύναμη επεξεργασία |
| Άρδευση δημητριακών βιομηχανικών καλλιεργειών, ζωοτροφών, βοσκοτόπων και δένδρων (δ) | Εργάτες | <1 | Δεν τίθενται όρια | Παραμονή σε λίμνες σταθεροποίησης για 8-10 ημέρες ή ισοδύναμη απομάκρυνση περιττωματικών κολοβακτηριδίων |
| Ομοίως με την προηγούμενη, με εξασφάλιση μη έκθεσης εργαζομένων και κοινού | Καμία | Δεν έχουν εφαρμογή | Δεν έχουν εφαρμογή | Επεξεργασία που απαιτείται από την τεχνολογία του συστήματος άρδευσης, πάντως όχι μικρότερη από πρωτοβάθμια |

Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στην επιλογή του τύπου των αρδευόμενων καλλιεργειών και στον, βάσει αυτού, διαχωρισμό της άρδευσης σε δύο κατηγορίες:

- την **“περιορισμένη άρδευση”** η οποία αφορά καλλιέργειες με προϊόντα που δεν τρώγονται ωμά και ουσιαστικά δεν τίθενται μικροβιολογικά κριτήρια, συνιστάται όμως η εφαρμογή μερικής επεξεργασίας η οποία μπορεί να αποτελείται από πρωτοβάθμια επεξεργασία ή από επεξεργασία σε λίμνες σταθεροποίησης με χρόνο παραμονής 8-10 ημέρες.
- την **“απεριόριστη άρδευση”** η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί σε κάθε τύπο καλλιέργειας σε πότισμα γηπέδων, πάρκων, κλπ όπου συνιστάται η τήρηση συγκεκριμένων μικροβιολογικών κριτηρίων τόσο ως προς τους εντερικούς νηματώδεις οργανισμούς όσο και ως προς τα περιττωματικά κολοβακτηρίδια FC, με ακόμη αυστηρότερα κριτήρια για ορισμένες περιπτώσεις, όπως το πότισμα γκαζόν.

Είναι εμφανές ότι η οδηγία του WHO βασίζεται κυρίως στα δεδομένα των επιδημιολογικών ερευνών σε συνδυασμό με μία εμφανή προσπάθεια ρεαλιστικής αντιμετώπισης των δυνατοτήτων επαναχρησιμοποίησης λυμάτων στις αναπτυσσόμενες χώρες, και θέτει όχι ιδιαίτερα αυστηρά κριτήρια. Οι οδηγίες και τα όρια που τίθενται από τον WHO έχουν υποστεί κριτική από τις αναπτυγμένες χώρες, αφού θεωρούνται αρκετά ελαστικά. Παρ' όλα αυτά, αποτελούν μια βάση εκκίνησης για τις υπό ανάπτυξη χώρες, όπου πολλές φορές παρατηρείται το φαινόμενο της επαναχρησιμοποίησης λυμάτων απουσία σχετικών κριτηρίων ποιότητας.

Ο FAO στην προσπάθειά του να διαμορφώσει κριτήρια ποιότητας για το νερό άρδευσης, που να αντιμετωπίζουν προβλήματα δημόσιας υγείας, πρότεινε τη χρήση της οδηγίας σε ότι αφορά όρια των κοπρανωδών κολοβακτηριδίων (FC), που προτείνονται από τον WHO.

Εκτός από την αντιμετώπιση των κινδύνων δημόσιας υγείας, που οφείλονται στη χρήση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για άρδευση, ο FAO έχει προτείνει και οδηγίες για τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν την ποιότητα του αρδευτικού νερού καθώς και μια σειρά αγρονομικών μέτρων προκειμένου να εξασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή απόδοση των αρδευόμενων καλλιεργειών. Με βάση την ταξινόμηση αυτή το νερό άρδευσης κατατάσσεται σε διάφορες κατηγορίες ποιότητας, έτσι ώστε ο χρήστης να αποφαινεται για τα πιθανά πλεονεκτήματα, όσο και τα προβλήματα, που αφορούν τη χρήση δεδομένης ποιότητας νερού για άρδευση.

Η γενική αυτή κατηγοριοποίηση αφορά κατά κύριο λόγο τη χρήση συμβατικών πηγών αρδευτικού νερού. Ωστόσο, θεωρείται εξ' ίσου εφαρμόσιμη και στη περίπτωση αξιολόγησης της ποιότητας εκροών αποβλήτων για άρδευση (FAO, 1994).

Μια πλήρης περιγραφή και αξιολόγηση των υφιστάμενων οδηγιών και κανονισμών επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, σε παγκόσμιο επίπεδο, έγινε πρόσφατα από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (US EPA). Επίσης, η EPA θέσπισε προτεινόμενα κριτήρια για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων για άρδευση. Αυτά τα κριτήρια αναφέρονται στη συγκέντρωση χημικών ουσιών στο ανακτημένο νερό ενώ δίνεται έμφαση στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων.

Στον Πίνακα 1.3 φαίνονται τα προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο ανακτημένο νερό από λύματα για άρδευση στη γεωργία, σύμφωνα με την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA, 2004).

Πίνακας 1.3: Προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο ανακτημένο νερό άρδευσης (Πηγή: US EPA)

| Χημικό στοιχείο | Μακροχρόνια χρήση (mg/l) | Βραχυχρόνια χρήση (mg/l) |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Αλουμίνιο | 5.00 | 20.00 |
| Αρσενικό | 0.10 | 2.00 |
| Βηρύλλιο | 0.10 | 0.50 |
| Κάδμιο | 0.01 | 0.05 |
| Χρώμιο | 0.10 | 1.00 |
| Κοβάλτιο | 0.05 | 5.00 |
| Χαλκός | 0.20 | 5.00 |
| Σίδηρος | 5.00 | 20.00 |
| Λίθιο | 2.50 | 2.50 |
| Μαγγάνιο | 0.20 | 10.00 |
| Νικέλιο | 0.20 | 2.00 |
| Σελήνιο | 0.02 | 0.02 |
| Βανάδιο | 0.10 | 1.00 |
| Ψευδάργυρος | 2.00 | 10.00 |

1.5.2 Το νομικό πλαίσιο στην Ελλάδα

Γενικά η διαχείριση των αστικών υγρών αποβλήτων στην Ελλάδα, όπως και στα υπόλοιπα κράτη-μέλη της ΕΕ διέπεται από την οδηγία 91/271/ΕΟΚ. Με την αριθ. 5673/400/14.3.97 Κοινή Υπουργική Απόφαση, η επεξεργασία των αστικών υγρών

αποβλήτων στην Ελλάδα εναρμονίζεται πλήρως μ' αυτή της ΕΕ. Σύμφωνα με αυτήν, έχουν τεθεί χρονικά όρια προσαρμογής και τήρησης των όρων επεξεργασίας.

Στην Ελλάδα το νομοθετικό πλαίσιο των υδατικών πόρων χαρακτηρίζεται από πολυνομία, αντιφατικότητα και έλλειψη εκσυγχρονισμού. Ο Ν. 1739/87 αποτελούσε το βασικότερο νομοθέτημα που έχει εκδοθεί στον τομέα διαχείρισης των υδατικών πόρων. Ο Νόμος αυτός κατήργησε πολλές από τις διατάξεις των προαναφερθέντων νόμων και εκσυγχρονίζεται σε κάποιο βαθμό η ισχύουσα νομοθεσία σε ό,τι αφορά στην ορθολογική διαχείριση του συστήματος "υδατικός πόρος-χρήση του". Αυτός διαμόρφωσε ένα νέο θεσμικό πλαίσιο και τους αναγκαίους μηχανισμούς για την ορθολογική διαχείριση των υδατικών πόρων της χώρας μας το οποίο όμως δεν έτυχε ουσιαστικής εφαρμογής. Τελευταία, ο Ν.3199/03 επιχειρεί εναρμόνιση της ελληνικής νομοθεσίας υδατικών πόρων με την οδηγία 60/2000/ΕΕ. Όμως, ούτε ο Νόμος αυτός αναφέρεται σε αντικείμενα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων. Έτσι, το νομοθετικό πλαίσιο για την ορθή διαχείριση των υδατικών πόρων και την προστασία των οικοσυστημάτων, που εξαρτάται από αυτούς στην ΕΕ διέπεται από αυτή την οδηγία. Παρόλο που στην οδηγία αυτή δεν δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων πιστεύεται ότι η ευαισθητοποίηση των Ευρωπαίων πολιτών σε θέματα προστασίας του περιβάλλοντος θα συμβάλει θετικά στην προώθηση ανάπτυξη και θέσπιση κριτηρίων για χρήση περιθωριακών νερών. Όμως, οι νομοθετικές διαδικασίες στην ΕΕ είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες. Έτσι, λαμβανομένου υπόψη ότι οι ελλειμματικές περιοχές σε διαθέσιμους υδατικούς πόρους εντοπίζονται κυρίως στον Ευρωπαϊκό Νότο και όχι στο σύνολο των χωρών μελών της ΕΕ, πιθανόν να υπάρξει σχετική ολιγωρία και καθυστέρηση νομοθετικής ρύθμισης (Αγγελάκης & Παρανυχιανάκης, 2005).

Τα όρια που προτείνονται για μικροβιολογικές και συμβατικές παραμέτρους στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης λυμάτων στην Ελλάδα σύμφωνα με τον Ανδρεαδάκη, 2007 παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4: Προτεινόμενα όρια για μικροβιολογικές και συμβατικές παραμέτρους στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης λιμάτων στην Ελλάδα (Ανδρεαδάκης, 2007)

| | Περιττωματικά κολοβακτηρίδια (FC/100 ml) | BOD ₅ (mg/l) | SS (mg/l) | Θολότητα (NTU) | Προτεινόμενη επεξεργασία |
|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--|
| <p>Περιορισμένη άρδευση Δάση και περιοχές όπου δεν αναμένεται πρόσβαση του κοινού, καλλιέργειες ζωοτροφών, βιομηχανικές καλλιέργειες, λιβάδια, δένδρα (συμπεριλαμβανομένων των σποροφόρων, με την προϋπόθεση ότι κατά τη συλλογή οι καρποί δεν βράσκονται σε επαφή με το έδαφος), καλλιέργειες σπόρων και καλλιέργειες που παράγουν προϊόντα τα οποία υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία πριν την κατανάλωσή τους. Άρδευση με καταιονισμό δεν θα εφαρμόζεται</p> <p>Βιομηχανική επαναχρησιμοποίηση Νερό ψύξης μιας χρήσης</p> <p>Απεριόριστη άρδευση Όλες οι καλλιέργειες όπως λαχανικά, αμπέλια ή καλλιέργειες των οποίων τα προϊόντα καταναλώνονται ωμά, θερμοκήπια. Η απεριόριστη άρδευση επιτρέπει την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων εφαρμογής του νερού συμπεριλαμβανομένου του καταιονισμού</p> <p>Αστική χρήση Μεγάλες εκτάσεις (νεκροταφεία, πρηνή αυτοκινητοδρόμοι, γήπεδα γκολφ, δημόσια πάρκα), εγκαταστάσεις αναψυχής, κατάσβεση πυρκαϊών, συμπύκνωση εδαφών, καθαρισμός οδών και πεζοδρομίων, διακοσμητικά σιντριβάνια, νερό για καθαρισμό τουαλέτας.</p> <p>Βιομηχανική επαναχρησιμοποίηση π.χ. επανακυκλοφορούμενο νερό ψύξης, νερό για λέβητες κ.λπ.</p> <p>Εμπλουτισμός υπόγειου υδροφόρου που δεν χρησιμοποιείται για άρδευση</p> | 200 διάμεση τιμή | 25 για το 80% των δειγμάτων | 35 για το 80% των δειγμάτων | — | <ul style="list-style-type: none"> • Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία^{α,α'} • Απολύμανση^β |
| | 5 για το 80% των δειγμάτων | 10 για το 80% των δειγμάτων | 10 για το 80% των δειγμάτων | 2 διάμεση τιμή | <ul style="list-style-type: none"> • Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία^α • Τριτοβάθμια επεξεργασία^γ • Απολύμανση^δ |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων σε αντιδραστήρα μεμβρανών υπερδιήθησης, γνωστή ως μέθοδος *MBR* (*Membrane BioReactor*), είναι τελευταίας τεχνολογίας μέθοδος επεξεργασίας λυμάτων που, ανάμεσα σε άλλα, σκοπό έχει τη διασφάλιση της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων και την ανακύκλωση ή επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων, έτσι ώστε να καλυφθούν οι αυξημένες απαιτήσεις σε νερό.

Η επεξεργασία των λυμάτων με την μέθοδο MBR (*Membrane Bio-Reactor*) θα έχει ως αποτέλεσμα τη διασφάλιση της ποιότητας των εξερχόμενων λυμάτων, την εξασφάλιση ότι ο αποδέκτης δεν θα μολυνθεί, την εξοικονόμηση χώρου εγκατάστασης, δεδομένου ότι με την μέθοδο αυτή απαιτούνται μικροί όγκοι δεξαμενών, και τέλος, την εξοικονόμηση νερού, καθώς η ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων επιτρέπει την επαναχρησιμοποίησή τους για άρδευση ή άλλες χρήσεις.

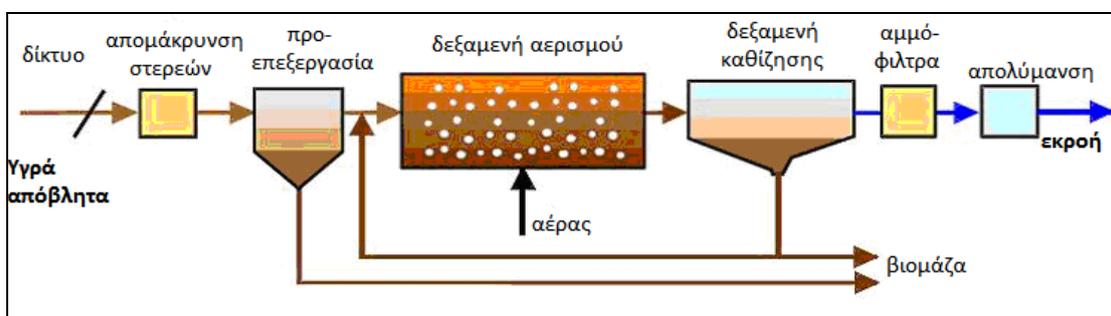
Η μέθοδος MBR (*Membrane Bio-Reactor*), αποτελεί ουσιαστικά βελτίωση της κλασικής μεθόδου βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων. Η αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου επιτυγχάνεται πάλι με βιολογική επεξεργασία, αλλά ο διαχωρισμός της ενεργού ιλύος από το επεξεργασμένο νερό γίνεται όχι πλέον με την κλασική μέθοδο της καθίζησης με βαρύτητα αλλά με διήθηση (*Μικροδιήθηση MF*, ή *Υπερδιήθηση UF*) χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες μεμβράνες. Με αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται πλήρως η ποιότητα εκροής των επεξεργασμένων λυμάτων και ταυτόχρονα η βιολογία λειτουργεί με υψηλότερους ρυθμούς αποικοδόμησης. Έτσι, μειώνεται δραστικά ο απαιτούμενος όγκος της βιολογίας (μέχρι και 75%) αλλά και η ποσότητα της παραγόμενης ιλύος.

Το επεξεργασμένο νερό που προκύπτει από την έξοδο των μεμβρανών πληροί ουσιαστικά τις προδιαγραφές τριτοβάθμιας επεξεργασίας και είναι ικανό για απευθείας επαναχρησιμοποίηση για διάφορους σκοπούς.

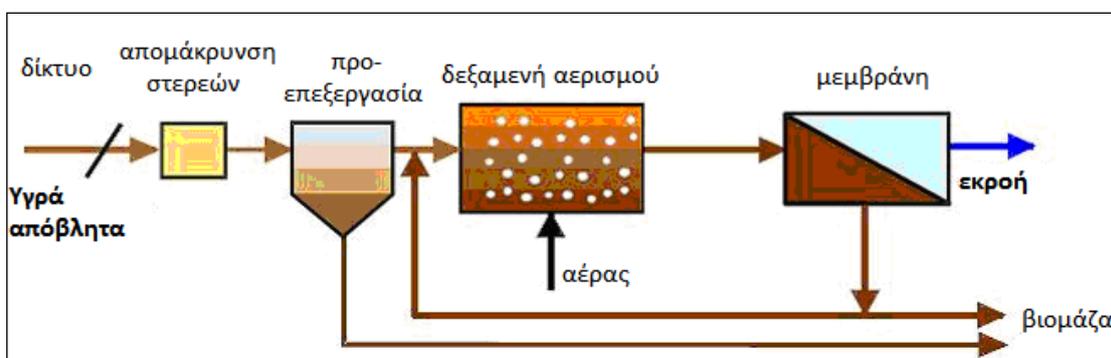
Ένα σύστημα MBR αποτελείται από δύο τμήματα: τον βιοαντιδραστήρα και το τμήμα των μεμβρανών διήθησης. Ο βιοαντιδραστήρας περιλαμβάνει μια δεξαμενή αερισμού, ενώ συνήθως συμπληρώνεται και με μια δεξαμενή απονιτροποίησης. Από το τμήμα αυτό αντλείται μικτό υγρό προς τις μεμβράνες διήθησης. Από τις μεμβράνες απομακρύνεται το διήθημα που αποτελεί το επεξεργασμένο νερό, ενώ το υπόλοιπο επιστρέφει στο βιοαντιδραστήρα.

Ελέγχοντας τις δύο μεθόδους με οικονομικά κριτήρια, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Το κόστος κατασκευής μιας τυπικής μονάδος MBR είναι περίπου το ίδιο ή και μικρότερο μιας αντίστοιχης μονάδος παρατεταμένου αερισμού (λόγω της σημαντικά μειωμένης απαίτησης σε χώρο), με ποιότητα επεξεργασμένων λυμάτων σαφώς πολύ καλύτερη.
- Το κόστος λειτουργίας/συντήρησης (Λ/Σ), είναι μικρότερο εκείνου μιας αντίστοιχης μονάδας με την κλασική μέθοδο και συνίσταται κυρίως στο ενεργειακό κόστος και στο κόστος αντικατάστασης των μεμβρανών.



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συμβατικού συστήματος επεξεργασίας λυμάτων



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συστήματος M.B.R

2.2 Ιστορική αναδρομή

Σύμφωνα με τους Stephenson et al, 2000, η πρώτη αναφορά για την αντικατάσταση της δεξαμενής τελικής καθίζησης με σύστημα μεμβρανών έγινε από τους Smith et al. το 1969, οι οποίοι δημιούργησαν και εξέτασαν ένα σύστημα που συνδύαζε ένα συμβατικό σύστημα Ενεργού Ιλύος και την εξωτερική διήθηση. Αναφέρεται επίσης, ότι το 1970 οι Hardt et al. διερεύνησαν το διαχωρισμό της ενεργού ιλύος με μεμβράνες υπερδιήθησης.

Η τεχνολογία της χρησιμοποίησης μεμβρανών σε βιολογικούς αντιδραστήρες διείσδυσε πρώτα στην Ιαπωνία στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Μέχρι το 1993, υπήρχαν 39 συστήματα MBR τα οποία χρησιμοποιούνταν για την επεξεργασία των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων (Μαλαμής, 2005). Στα συστήματα αυτά, οι μεμβράνες ήταν τοποθετημένες εξωτερικά από τη δεξαμενή αερισμού γι' αυτό και είναι γνωστά ως εξωτερικά συστήματα MBR (External MBR).

Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 η канаδική εταιρεία Zenon Environmental Inc. άρχισε να δραστηριοποιείται στον τομέα των MBR με σκοπό την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων. Το πρώτο εμπορικά επιτυχημένο σύστημα MBR της Zenon κατασκευάστηκε το 1982 και ονομάστηκε ZenoGem (Stephenson et al., 2000). Η καινοτομία του συστήματος αυτού ήταν ότι οι μονάδες των μεμβρανών ήταν τοποθετημένες εντός της δεξαμενής αερισμού και το σύστημα αυτό είναι γνωστό ως εμβυθιζόμενο (Immersed MBR) (Metcalf & Eddy, 2003).

Το 1989 η Ιαπωνική κυβέρνηση συνεργάστηκε με αρκετές μεγάλες εταιρείες με σκοπό να επενδύσει σημαντικά ποσά σε νέες τεχνολογίες, όπως είναι τα συστήματα MBR και να τα εγκαταστήσει κυρίως σε μεγάλα κτιριακά συγκροτήματα με στόχο την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων (Stephenson et al., 2000). Μία από τις εταιρείες που συμμετείχε σε αυτή την προσπάθεια ήταν η γιαπωνέζικη εταιρεία Kubota, η οποία έχει εξελιχθεί σε μία από τις μεγαλύτερες κατασκευάστριες εταιρείες συστημάτων MBR στον κόσμο.

Τα πρώτα ολοκληρωμένα συστήματα MBR εμφανίστηκαν στη Β. Αμερική στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και στην Ιαπωνία στις αρχές της δεκαετίας του 1980. Όμως οι μονάδες αυτές επεξεργάζονταν λύματα με πολύ μικρές παροχές.

Η εγκατάσταση και λειτουργία MBR στη Ευρώπη ξεκίνησε μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1990. Στην Ευρώπη, την τελευταία δεκαετία, η ανάπτυξη συστημάτων MBR έχει εξελιχθεί σημαντικά από μικρά πιλοτικά συστήματα σε πλήρους κλίμακας εγκαταστάσεις. Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται στην πράξη σε χώρες όπως η Γερμανία, η Γαλλία, η Ιταλία, η Ισπανία και η Μεγάλη Βρετανία.

Έως το 2002 είχαν κατασκευασθεί και λειτουργούσαν πάνω από χίλιες μονάδες MBR σε όλο τον κόσμο, ενώ πολλές άλλες έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα. Η συντριπτική πλειοψηφία (66%) ολοκληρωμένων εν λειτουργία συστημάτων MBR βρίσκεται στην Ιαπωνία. Οι υπόλοιπες μονάδες βρίσκονται στη Βόρεια Αμερική (Καναδά και ΗΠΑ) και στην Ευρώπη (Stephenson et al., 2000).

Το Δεκέμβριο του 2003 άρχισε να λειτουργεί η μεγαλύτερη μονάδα MBR στον κόσμο, στο Κάαρστ της Γερμανίας. Αυτή η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) είναι γνωστή ως Nordkanal και μπορεί να εξυπηρετήσει έναν ισοδύναμο πληθυσμό περίπου ογδόντα χιλιάδων κατοίκων (Μαλαμής, 2005).

Μέχρι το 2006, στην Ευρώπη λειτουργούσαν περίπου εκατό αστικές εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας που μπορούσαν να εξυπηρετήσουν ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο των πεντακοσίων και περίπου τριακόσιες μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις με χωρητικότητα μεγαλύτερη των 20m³/d.

2.3 Κατηγορίες μεμβρανών

Η κατηγοριοποίηση των μεμβρανών μπορεί να γίνει βάσει τριών παραμέτρων:

- **Του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης ή των μορίων που απομακρύνονται** καθώς το διαφορετικό μέγεθος των πόρων των μεμβρανών είναι αυτό που σε μεγάλο βαθμό καθορίζει ποιες ουσίες διαπερνούν τη μεμβράνη και ποιες συγκρατούνται και, επομένως, προσδιορίζει το είδος της διεργασίας που λαμβάνει χώρα.
- **Του υλικού κατασκευής των μεμβρανών** όπου είναι αυτό που καθορίζει τις ιδιότητες της μεμβράνης και τον τρόπο με τον οποίο αντιδρά όταν έρχεται σε επαφή με το τροφοδοτούμενο ρεύμα.

- **Της διάταξης των ιών των μεμβρανών** όπου έχουν κατασκευασθεί διάφορες διατάξεις για τις μονάδες των μεμβρανών που εμφανίζουν ποικίλα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Στη συνέχεια, ακολουθεί συνοπτική παρουσίαση και παράλληλα σύγκριση των διαφόρων χαρακτηριστικών των μεμβρανών για κάθε διεργασία, των λειτουργικών χαρακτηριστικών τους καθώς επίσης και παρουσίαση διαφόρων υλικών κατασκευής.(Πίνακας 2.1) (Metcalf & Eddy, 2003).

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά μεμβρανών των διαφόρων διεργασιών(Metcalf & Eddy, 2003)

| | Μικροδιήθηση | Υπερδιήθηση | Νανοδιήθηση | Αντίστροφη Όσμωση |
|---|---|--|---------------------------------------|---|
| Μεγέθη απομακρυνόμενων σωματιδίων (μm) | 0,08 – 10,0 | 0,005 – 0,2 | 0,001-0,01 | 0,0001-0,001 |
| Υλικό κατασκευής μεμβράνης | Πολυπροπυλένιο, ακρυλονιτρίλιο, νάυλον, τεφλόν | Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια | Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια | Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια |
| Διάταξη | Σπειροειδής, κοίλων ιών, πλάκα και πλαίσιο, σωληνοειδής | Σπειροειδής, κοίλων ιών, πλάκα και πλαίσιο | Σπειροειδής, κοίλων ιών | Σπειροειδής, κοίλων ιών, σύνθετο λεπτού υμενίου |
| Ροή (l/m²-d) | 405-1600 | 405-815 | 200-815 | 320-490 |
| Πίεση (kPa) | 7-100 | 70-700 | 500-1000 | 850-7000 |

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------------|
| Κατανάλωση ενέργειας (kWh/m³) | 0,4 | 3,0 | 5,3 | 10,2 – 18,2 |
| Ανάκτηση διηθήματος (%) | 94-98 | 70-80 | 80-85 | 70-85 |

2.4 Υλικά Κατασκευής Μembranών

Το υλικό κατασκευής των μεμβρανών πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να επιτρέπει τη διέλευση του διηθήματος με ικανοποιητικά γρήγορο ρυθμό και ταυτόχρονα να έχει υψηλή αντίσταση σε παραμορφώσεις που οφείλονται στη διαφορά πίεσης μεταξύ του τροφοδοτούμενου ρεύματος και του διηθήματος. Για αυτό το λόγο, οι μεμβράνες που έχουν πρακτική εφαρμογή είναι συνήθως συνθετικές μεμβράνες αλλά και κάποιες φυσικές όπως οι μεμβράνες κυτταρίνης (Seader & Henley, 1998).

Στη μεγάλη πλειοψηφία τους, οι μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυμερή. Στα συστήματα MBR, οι περισσότερες μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυμερή, όμως υπάρχουν και εφαρμογές συστημάτων με μεταλλικές και κεραμικές μεμβράνες. Τη βασική επιδίωξη κατά την κατασκευή των μεμβρανών αποτελεί η δημιουργία των πόρων στη μεμβράνη με την απαιτούμενη ομοιομορφία και συχνότητα. Το κόστος παραγωγής των μεμβρανών εξαρτάται όχι μόνο από το κόστος της πρώτης ύλης αλλά και από την ευκολία με την οποία μπορούν να εισαχθούν πόροι του επιθυμητού μεγέθους και της επιθυμητής συχνότητας. Γενικά η παραγωγή μεμβρανών από πολυμερή είναι πολύ πιο οικονομική σε σύγκριση με την παραγωγή μεμβρανών από ανόργανα συστατικά (Baker, 2000).

Τα κεραμικά υλικά έχουν περιορισμένες εφαρμογές στα συστήματα MBR, γιατί παρουσιάζουν αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια καθώς χρησιμοποιούνται μόνο σε εξωτερικές διατάξεις, με αποτέλεσμα να απαιτείται ανακυκλοφορία της βιομάζας και υψηλή ταχύτητα σταυρωτής ροής ώστε να περιορισθεί η έμφραξη της μεμβράνης. Τα πλεονεκτήματά τους σε σύγκριση με τις μεμβράνες από πολυμερή είναι ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στις πιέσεις και καλύτερη χημική σταθερότητα σε

πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Όμως αυτά τα χαρακτηριστικά είναι χρήσιμα κυρίως στη βιοτεχνολογία και σε φαρμακευτικές εφαρμογές (Xu et al, 2003).

Στον Πίνακα 2.2 παρατίθενται τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την κατασκευή μεμβρανών.(Humphrey & Keller II, 1997).

Πίνακας 2.2: Κατάλογος των συχνότερα εφαρμοζόμενων υλικών κατασκευής μεμβρανών (Humphrey & Keller II, 1997)

| Πολυμερή | Κεραμικά | Μέταλλα |
|--|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ Παράγωγα κυτταρίνης συμπεριλαμβανομένων των νιτρικών ▪ Αναγεννημένη Κυτταρίνη ▪ Αρωματικά πολυαμίδια ▪ Πολυβενζιμιδαζόλιο και αζολόνιο ▪ Πολυακρυλονιτρίλιο και παράγωγα ▪ Πολυσουλφόνη ▪ Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο ▪ Πολυμεθυλομεθακρυλικό ▪ Φθοριούχο πολυβινυλιδένιο ▪ Οξείδιο του πολυδιμεθυλοφαινυλένιου | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ζιρκόνια ▪ Οξείδιο του αργιλίου | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Τιτάνιο ▪ Παλλάδιο και κράματα παλλαδίου |

2.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR

Συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των συστημάτων MBR έναντι των κλασικών συστημάτων επεξεργασίας ενεργού ιλύος παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR σε σχέση με τα κλασικά συστήματα επεξεργασίας ενεργού ιλύος.

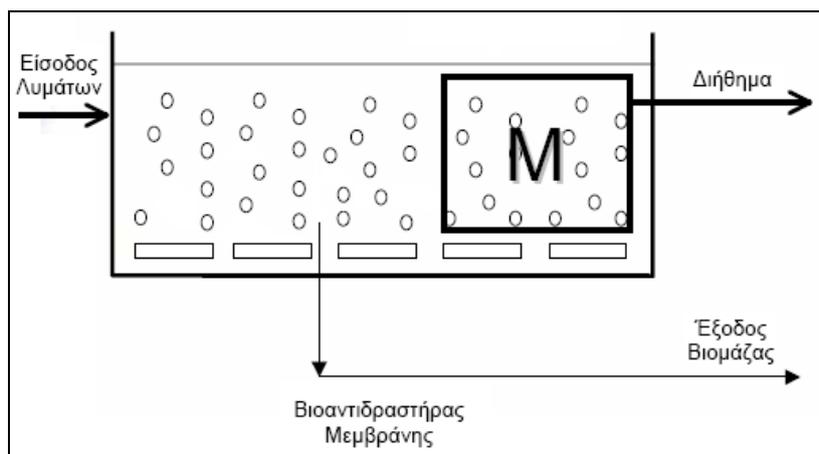
| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|--|---|
| Εξοικονόμηση χώρου με την κατάργηση της δεξαμενής τριτοβάθμιας καθίζησης | Αύξηση λειτουργικού κόστους λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας |
| Υψηλή ποιότητα εκροής | Έμφραξη μεμβρανών |
| Αύξηση θ _c και MLSS | Αύξηση συχνότητας καθαρισμού |
| Χαμηλή οργανική φόρτιση | Μείωση χρόνου ζωής μεμβρανών |
| Μείωση των απαιτήσεων σε έκταση | Αντικατάσταση μεμβρανών κάθε 4-7 χρόνια ανάλογα με την συντήρηση |
| Μείωση της παραγωγής ιλύος | Αύξηση ανάγκης για αερισμό (μη αποδοτική μεταφορά O ₂ στο σύνολο της λάσπης) λόγω των MLSS |
| Υψηλή απόδοση ως προς την απομάκρυνση του COD και του NH ₄ -N | |
| Ευελιξία στο χειρισμό | |
| Ευκολία στη λειτουργία | |

2.6 Αρχή Λειτουργίας Συστήματος MBR

Η βασική αρχή λειτουργίας του συστήματος MBR είναι η εξής:

Το ρεύμα λυμάτων εξέρχεται από τους αντιδραστήρες βιολογικού καθαρισμού στους οποίους έχει πραγματοποιηθεί η αποδόμηση των διαλυμένων οργανικών ενώσεων και η μετατροπή αυτών σε αδρανή προϊόντα, εμπλουτισμένο σε ενεργό ιλύ (μικροβιακή μάζα). Για την απομάκρυνση της ιλύος λαμβάνει χώρα διήθηση του ρεύματος λυμάτων που εξέρχονται από τους βιοαντιδραστήρες βιολογικού καθαρισμού με τη χρήση μεμβρανών, ώστε τα στερεά να κατακρατηθούν από τις μεμβράνες και το διαυγές νερό να διαπεράσει διαμέσου της μεμβράνης και να συλλεχθεί. Η διήθηση

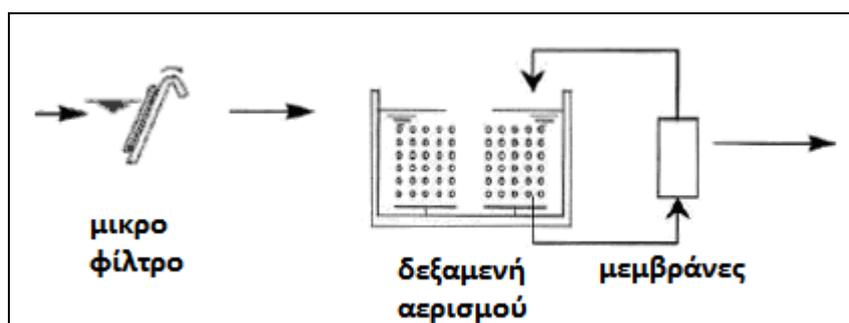
πραγματοποιείται είτε με την εφαρμογή πίεσης στο ανάμεικτο υγρό του αντιδραστήρα είτε με την εφαρμογή χαμηλής υποπίεσης στο διήθημα, ώστε το διήθημα να διέλθει από τους πόρους των μεμβρανών ενώ τα στερεά να κατακρατηθούν από τις μεμβράνες. Η κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες οφείλεται αποκλειστικά στο μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων σε σχέση με τους πόρους της μεμβράνης.



Σχήμα 2.3: Γενική αρχή λειτουργίας βιοαντιδραστήρα μεμβράνης

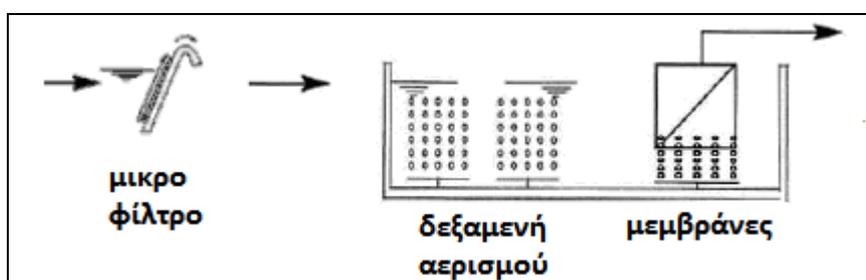
Τα συστήματα MBR που επιτελούν διαχωρισμό των στερεών από το υγρό διακρίνονται σε 3 συστήματα ανάλογα με το είδος της διάταξης (Van der Roest et al., 2002):

- Εξωτερικά συστήματα MBR (External Cross-Flow MBR) όπου οι μονάδες των μεμβρανών είναι τοποθετημένες έξω από τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Οι βιολογικές διεργασίες πραγματοποιούνται κανονικά στους αντιδραστήρες και η βιομάζα τροφοδοτείται μετά υπό πίεση σε ένα κύκλωμα ανακυκλοφορίας μέσα στο οποίο περιέχονται οι μονάδες των μεμβρανών και στο οποίο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό. Το διήθημα αφαιρείται και αποτελεί την τελική εκροή, το μεγαλύτερο μέρος του συμπυκνώματος επανακυκλοφορείται στον αντιδραστήρα, ενώ ένα μικρό μέρος του αφαιρείται ως περίσσεια ιλύος (Σχήμα 2.4).



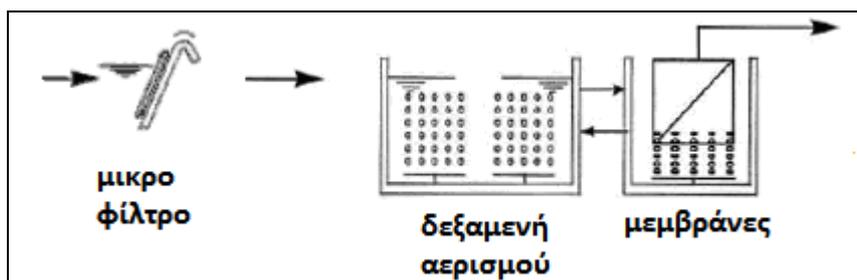
Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικού συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)

- Εσωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Internally Submerged MBR) όπου η μεμβράνη είναι βυθισμένη μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα. Η διήθηση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τις βιολογικές διεργασίες, ενώ δεν υπάρχει κύκλωμα ανακυκλοφορίας, καθώς η διήθηση λαμβάνει χώρα μέσα στον αντιδραστήρα (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση εσωτερικά εμβυθιζόμενου συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)

- Εξωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Externally Submerged MBR) τα οποία και αποτελούν μια παραλλαγή των δύο άλλων διατάξεων καθώς οι μεμβράνες βυθίζονται σε μία ανεξάρτητη δεξαμενή, η οποία τοποθετείται μετά τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Το διήθημα αφαιρείται από αυτή τη δεξαμενή, ενώ μέρος της βιομάζας επανακυκλοφορείται από τη δεξαμενή της διήθησης στη δεξαμενή αερισμού (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικά εμβυθιζόμενου συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)

Να σημειωθεί πως στις εμβυθιζόμενες διατάξεις, η περίσσεια ιλύος αφαιρείται κατευθείαν από τη δεξαμενή όπου είναι τοποθετημένες οι μεμβράνες (Van der Roest et al., 2002). Και οι τρεις διατάξεις MBR έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υφιστάμενων ΕΕΛ.

Συνοψίζοντας, τα χαρακτηριστικά των συστημάτων MBR συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά συστημάτων MBR

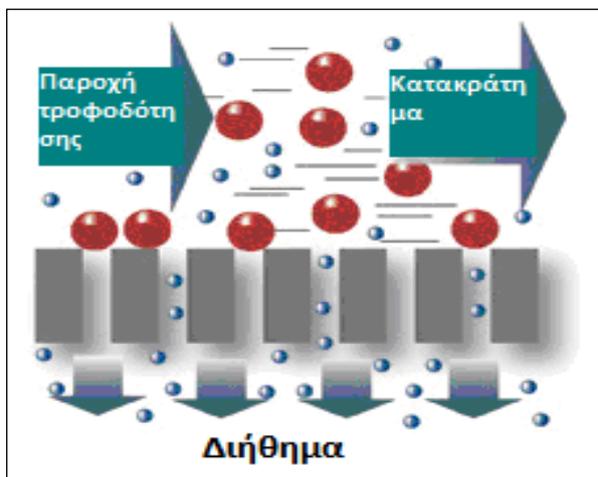
| Εξωτερικά συστήματα MBR | Εμβυθιζόμενα συστήματα MBR |
|--|---|
| Χαμηλότερο κόστος αερισμού | Υψηλότερο κόστος αερισμού |
| Πολύ υψηλό κόστος αντλήσεων | Μειωμένο κόστος αντλήσεων |
| Υψηλότερο λειτουργικό κόστος | Χαμηλότερο λειτουργικό κόστος |
| Διατήρηση υψηλότερης ροής | Διατήρηση χαμηλότερης ροής |
| Απαίτηση μικρότερης επιφάνειας μεμβρανών | Απαίτηση μεγαλύτερης επιφάνειας μεμβρανών |
| Χαμηλότερο πάγιο κόστος | Υψηλότερο πάγιο κόστος |
| Συχνότερος και εντατικότερος καθαρισμός | Λιγότερο συχνός και εντατικός καθαρισμός |

2.7 Κατηγορίες ροής στις διεργασίες των μεμβρανών

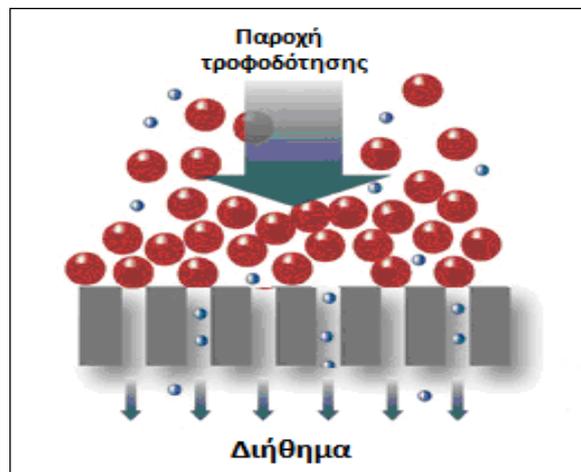
Στις εφαρμογές των συστημάτων MBR συνήθως πραγματοποιείται είτε σταυρωτή ροή διήθησης, η οποία εφαρμόζεται κυρίως στα εξωτερικά συστήματα MBR, είτε ένας συνδυασμός σταυρωτής με κάθετη ροή.

Στην σταυρωτή ροή διήθησης (cross-flow filtration) το τροφοδοτούμενο ρεύμα κινείται εφαπτομενικά της επιφάνειας της μεμβράνης. Μέρος του τροφοδοτούμενου ρεύματος διεισδύει στο εσωτερικό της μεμβράνης με αποτέλεσμα η ροή του διηθήματος να πραγματοποιείται κάθετα σε σχέση με την κίνηση του τροφοδοτούμενου ρεύματος. Στη σταυρωτή ροή η ταχύτητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος κατά μήκος της επιφάνειας της μεμβράνης αφαιρεί με την ορμή της ένα μεγάλο μέρος των σωματιδίων που αλλιώς θα επικάθονταν στην επιφάνεια της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να μειώνει αισθητά το φαινόμενο της συσσώρευσης σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό συμβαίνει με την προϋπόθεση ότι η ταχύτητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος είναι αρκετά υψηλή (Σχήμα 2.7).

Στην κάθετη ροή διήθησης (dead end filtration) το τροφοδοτούμενο ρεύμα κινείται κάθετα στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η συγκράτηση σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι συνεχής και ανεμπόδιση, καθώς δεν υπάρχει κάποιος μηχανισμός αφαίρεσης των σωματιδίων που συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 2.8). Για αυτό το λόγο στα βυθισμένα MBR όπου η ροή διήθησης είναι κάθετη, συνδυάζεται με τη σταυρωτή ροή του αέρα που παρέχεται στις μεμβράνες (Μαλαμής, 2005).



Σχήμα 2.7: Σταυρωτή ροή διήθησης



Σχήμα 2.8: Κάθετη ροή διήθησης

2.8 Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Μεμβρανών

Η ανάλυση που ακολουθεί για τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών αναφέρεται αποκλειστικά σε μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης, που αποτελούν και τις εφαρμογές των συστημάτων MBR. Στην ενότητα αυτή εξετάζονται οι βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς, οι λειτουργικές παράμετροι, τα φαινόμενα της έμφραξης και της συγκέντρωσης πόλωσης και οι τρόποι καθαρισμού των μεμβρανών.

2.8.1 Λειτουργικές παράμετροι

Οι βασικές λειτουργικές παράμετροι των μεμβρανών είναι η ροή του υγρού που διέρχεται μέσα από τη μεμβράνη και η διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο άκρων της μεμβράνης. Η ροή ορίζεται από την ποσότητα υγρού που διαπερνάει τη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου (Van der Roest et al., 2002).

$$J = \frac{J_p}{A} \quad (2.1)$$

όπου:

J (1/m²×h) = Ροή Διηθήματος (Flux)

J_p (l/h) = Παροχή Διηθήματος (Permeate Flow)

A (m²) = Επιφάνεια Μεμβράνης

Η ροή του υγρού διαμέσου της μεμβράνης αποτελεί τη μέση ταχύτητα του υγρού μέσα από τους πόρους της μεμβράνης. Παρότι αποτελεί ταχύτητα (μm/s), στην πράξη αναφέρεται σχεδόν πάντα ως όγκος υγρού ανά επιφάνεια, ανά μονάδα χρόνου (Noble & Stern, 1995).

Η ροή του διηθήματος J αποτελεί τη βάση για το σχεδιασμό των συστημάτων με μεμβράνες, και είναι ανάλογη με το υδραυλικό φορτίο σε ένα συμβατικό φίλτρο. Μια αύξηση της ροής μειώνει την απαιτούμενη επιφάνεια της μεμβράνης για την παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας διηθήματος σε δεδομένο χρόνο. Βέβαια υπάρχουν και άλλες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την όλη διεργασία όπως η πίεση λειτουργίας των μεμβρανών, η θερμοκρασία, η ποιότητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος νερού, ο βαθμός έμφραξης και το είδος των μεμβρανών, η συχνότητα και η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού των μεμβρανών (Γλύκα, 2003).

Η διαφορά πίεσης Δp (transmembrane pressure) ανάμεσα στα δύο άκρα της μεμβράνης αποτελεί το μηχανισμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η διεργασία της διήθησης. Γενικά η διαφορά πίεσης καθορίζεται από τη διαφορά της μέσης πίεσης στο υπό αιώρηση υγρό μείον την πίεση στο διήθημα.

Η μέση πίεση στο αιωρούμενο υγρό δίνεται από το μέσο όρο της πίεσης του τροφοδοτούμενου υγρού και του συμπυκνωμένου (απορριπτόμενου) υγρού. Επομένως η πτώση πίεσης στη μεμβράνη δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση (Gunder, 2001):

$$\Delta p = \frac{P_F + P_C}{2} - p_p \quad (2.2)$$

όπου:

p_F (bar) = Πίεση τροφοδοτούμενου ρεύματος

p_C (bar) = Πίεση Συμπυκνώματος

p_p (bar) = Πίεση Διηθήματος

Η ροή του διηθήματος συνδέεται με την πίεση που αναπτύσσεται μέσα στη μεμβράνη από τον ακόλουθο τύπο:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} \quad (2.3)$$

όπου:

ΔP (bar) = Διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται διαμέσου της μεμβράνης

μ (N×sec/m²) = Ιξώδες Υγρού

R_t (m⁻¹) = Ολική Αντίσταση

Σύμφωνα με την εξίσωση (2.3), η ροή του διηθήματος μπορεί να υπολογισθεί εάν προσδιορισθεί η κινητήριος δύναμη και η ολική αντίσταση που προβάλλεται στην κίνηση του υγρού.

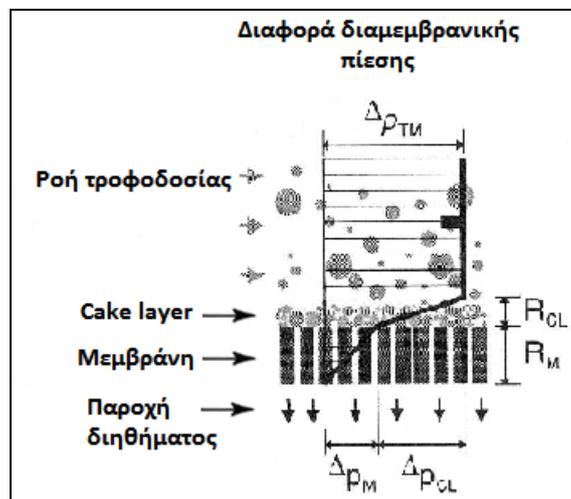
Η ολική αντίσταση αποτελείται από το άθροισμα των επιμέρους αντιστάσεων που συναντά το υγρό κατά τη διάρκεια της κίνησής του μέσα από τη μεμβράνη. Αυτές είναι η εσωτερική αντίσταση του υλικού της μεμβράνης (R_m), η αντίσταση από τα

σωματίδια που επικάθονται στους πόρους της μεμβράνης (R_p) και η αντίσταση λόγω του σχηματισμού ενός λεπτού στρώματος σωματιδίων γνωστού ως ‘cake layer’ στην επιφάνεια της μεμβράνης (R_c). Επομένως η εξίσωση (2.3) παίρνει τη μορφή:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_p + R_m + R_c)} \quad (2.4)$$

Στα πρώτα στάδια λειτουργίας της μεμβράνης υπάρχει αντίσταση στην κίνηση του υγρού κυρίως λόγω της ίδιας της μεμβράνης. Η αντίσταση που οφείλεται στο ‘cake layer’ είναι μηδενική ($R_c = 0$), καθώς το στρώμα αυτό δεν έχει σχηματισθεί ακόμα. Επίσης εάν το τροφοδοτούμενο ρεύμα περιέχει πολύ μικρά σωματίδια τα οποία δεν αφαιρούνται από τη συγκεκριμένη μεμβράνη τότε $R_p = 0$ (Wintgens et al., 2003; Noble & Stern, 1995).

Από την εξίσωση (2.4) συμπεραίνεται ότι στην πτώση πίεσης συμπεριλαμβάνεται τόσο η μείωση που οφείλεται στη μεμβράνη αυτή καθαυτή, αλλά και η μείωση που παρατηρείται λόγω της συσσώρευσης σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης.



Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης της πίεσης στη μεμβράνη και στο ‘cake layer’ (Gunder, 2001)

Εναλλακτικά η εξίσωση (2.3) δίνεται συναρτήσει της διαπερατότητας ως εξής:

$$J = \Delta P * k \quad (2.5)$$

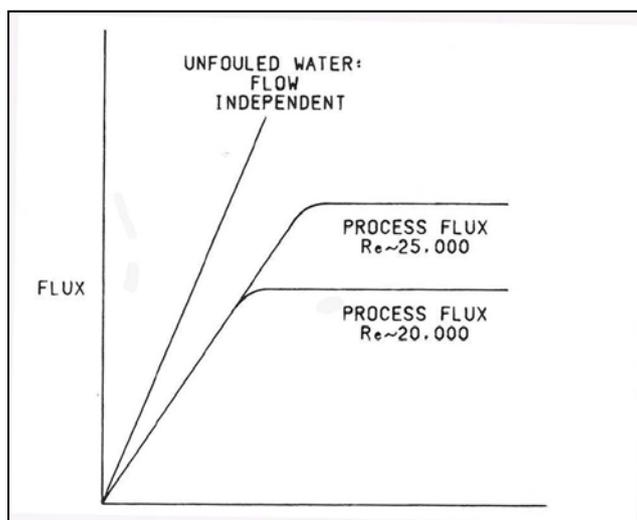
όπου:

k ($l/m^2 \times h \times bar$) = Διαπερατότητα της μεμβράνης (Permeability)

Η εξίσωση αυτή είναι ανάλογη της εξίσωσης που δίνεται από το **νόμο του Darcy** ($v = k \times i$), η οποία περιγράφει την κίνηση του υγρού μέσα από το έδαφος. Η διαπερατότητα της μεμβράνης χρησιμοποιείται για την αποτίμηση της απόδοσης του συστήματος των μεμβρανών, καθώς εκφράζει την κατάσταση στην οποία βρίσκεται η μεμβράνη σε δεδομένο χρόνο.

Οι εξισώσεις (2.4) και (2.5) ισχύουν για συγκεκριμένη θερμοκρασία T , καθώς μια ενδεχόμενη μεταβολή της θερμοκρασίας μεταβάλλει τόσο το ιξώδες του διηθήματος όσο και το ιξώδες του συμπυκνώματος. Για παράδειγμα, μια μείωση της θερμοκρασίας αυξάνει το ιξώδες του υγρού με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη πτώση πίεσης διαμέσου της μεμβράνης προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η ροή διήθησης, που σημαίνει ότι μειώνεται η διαπερατότητα. Επομένως ο σχεδιασμός συστημάτων μεμβρανών σε τοποθεσίες όπου παρατηρούνται χαμηλές θερμοκρασίες είναι πιο δυσμενής, καθώς η επιτρεπόμενη παροχή ανά μονάδα επιφάνειας της μεμβράνης είναι μικρότερη εξαιτίας του υψηλότερου ιξώδους (Van der Roest et al, 2002).

Ένα τυπικό λειτουργικό διάγραμμα της μεταβολής της ροής του διηθήματος συναρτήσει της διαφοράς πίεσης στη μεμβράνη για σταυρωτή ροή δίνεται στο Σχήμα 2.10. Παρατηρείται ότι σε σχετικά χαμηλές πιέσεις, η ροή είναι ανάλογη της πίεσης, όπως άλλωστε δίνεται από την εξίσωση (2.3). Αυτό συμβαίνει γιατί σε χαμηλές διαφορές πίεσης και χαμηλές ροές μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι η αντίσταση στη ροή λόγω των R_c και R_p είναι μικρή και μπορεί να παραβλεφθεί. Επομένως η ροή εξαρτάται μόνο από την αντίσταση της μεμβράνης R_m και είναι ανάλογη της διαφοράς πίεσης.



Σχήμα 2.10: Μεταβολή της ροής του διηθήματος συναρτήσει της διαφοράς πίεσης στην μεμβράνη (Noble & Stern, 1995).

Σε αυτές τις συνθήκες η διήθηση επηρεάζεται μόνο από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης όπως είναι το πάχος της μεμβράνης και το πορώδες. Καθώς αυξάνεται η ροή (επομένως και η διαφορά πίεσης), η συσσώρευση σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης αυξάνεται, ώσπου παρατηρείται ένα οριακό σημείο, το οποίο εάν ξεπερασθεί η διαφορά πίεσης δεν ακολουθείται από αύξηση της ροής. Η διαφορά πίεσης στη μεμβράνη γίνεται ανεξάρτητη της ροής του υγρού μέσα από τη μεμβράνη. Σε αυτές τις συνθήκες η διήθηση εξαρτάται από το ‘cake layer’ το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια της μεμβράνης (Gunder, 2001).

Οι βιολογικές παράμετροι είναι οι ίδιες με αυτές του κλασικού συστήματος της Ενεργού Ιλύος, δηλαδή η οργανική φόρτιση, ο χρόνος παραμονής της ιλύος, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και η συγκέντρωση του ανάμεικτου υγρού.

Η οργανική φόρτιση ορίζεται ως ο λόγος της τροφής που παρέχεται στο σύστημα προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε αυτό (λόγος F/M), και αποτελεί το πιο διαδεδομένο κριτήριο σχεδιασμού. Η λειτουργία των συστημάτων MBR συνήθως χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλές τιμές οργανικής φόρτισης ($F/M < 0,4$). Αυτό συμβαίνει γιατί τα MBR συνήθως λειτουργούν σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμεικτου υγρού στον αντιδραστήρα ($MLSS > 4.000 \text{mg/l}$).

Κάτι τέτοιο είναι δυνατό, γιατί τα χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας της ιλύος δεν έχουν καμία επίπτωση στην λειτουργία του συστήματος MBR.

Στις περισσότερες πειραματικές και πιλοτικές εφαρμογές συστημάτων MBR που επεξεργάζονται αστικά υγρά απόβλητα, η οργανική φόρτιση στα MBR κυμαίνεται μεταξύ 0,001-0,4 kg COD/kg MLSS-d. Αυτό δεν σημαίνει ότι το MBR δεν μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερες οργανικές φορτίσεις. Απλώς η λειτουργία σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμεικτου υγρού, και επομένως χαμηλές οργανικές φορτίσεις, έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτεί μικρότερη δεξαμενή αερισμού και για αυτό το λόγο και εφαρμόζεται. Η ογκομετρική οργανική φόρτιση αποτελεί ένα εναλλακτικό κριτήριο σχεδιασμού πέρα από αυτό της οργανικής φόρτισης και ορίζεται ως η ποσότητα της οργανικής ύλης ανά κυβικό μέτρο δεξαμενής την ημέρα. Οι ογκομετρικές φορτίσεις που παρατηρούνται στα MBR κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,2-3,5kgCOD/m³-d, με πολύ καλές αποδόσεις στην αφαίρεση του COD (>90%).

Οι τιμές των ογκομετρικών παροχών σε αρκετές περιπτώσεις δεν διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες του συστήματος EI, όμως οι αποδόσεις στην απομάκρυνση του COD είναι πολύ καλύτερες για τις ίδιες φορτίσεις στο MBR, καθώς στο σύστημα EI δεν ξεπερνούν το 80-85% (Stephenson et al, 2000).

Το σύστημα MBR χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλούς χρόνους παραμονής της ιλύος θ_c , οι οποίοι μπορούν να συνδυασθούν με χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους και να επιτύχουν πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της οργανικής ύλης (Liu et al., 2004). Ο συνδυασμός αυτός είναι δυνατός, γιατί ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, καθώς οι μεμβράνες δεν επιτρέπουν το πρόωρο ξέπλυμα των αιωρούμενων στερεών. Η επιλογή του χρόνου παραμονής των στερεών στον οποίο θα λειτουργεί το σύστημα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών στον αντιδραστήρα, την ποσότητα ιλύος που αφαιρείται από το σύστημα και το μέγεθος των βιοκροκίδων. Πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη ηλικία της λάσπης έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα της περίσσειας ιλύος να είναι μειωμένη και το μέγεθος των βιοκροκίδων μικρότερο σε σύγκριση με αυτό που παρατηρείται σε μικρότερους χρόνους παραμονής, οι οποίοι είναι χαρακτηριστικοί των συμβατικών συστημάτων της EI (Huang et al, 2001).

Στις περισσότερες εφαρμογές τα MBR λειτουργούν με χρόνους παραμονής των στερεών μεγαλύτερους από 20 ημέρες (Melin et al, 2006) με πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του COD (>95%). Οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής πλεονεκτούν γιατί επιτρέπουν τη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων στερεών στο βιολογικό αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ολικές απαιτήσεις της δεξαμενής

αερισμού σε όγκο, το οποίο μεταφράζεται σε μικρότερο κατασκευαστικό κόστος της ΕΕΛ. Επιπλέον, οι υψηλοί χρόνοι παραμονής αφενός παρέχουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε μικροοργανισμούς οι οποίοι αναπτύσσονται αργά, όπως είναι οι νιτροποιητές, ενώ αφετέρου αυξάνεται η ικανότητα του συστήματος να διασπά δύσκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις.

Η απόδοση του MBR δεν εξαρτάται ιδιαίτερα από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής θ, όταν αυτός κυμαίνεται μεταξύ 2-24h. Συνήθως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των MBR κυμαίνεται από 1-9 h (Melin et al., 2006), όμως υπάρχουν και εφαρμογές με σημαντικά μεγαλύτερες τιμές (Stephenson et al., 2000).

Στο κλασικό σύστημα E.I. η συγκέντρωση του ανάμεικτου υγρού (MLSS) προκύπτει από τη βελτιστοποίηση του συνολικού όγκου του βιολογικού αντιδραστήρα και της δεξαμενής τελικής καθίζησης. Η τιμή των MLSS κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 3.000-4.500mg/l, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις δεν είναι συμφέρουσες γιατί δυσχεραίνουν την καθιζησιμότητα της ιλύος, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ΔTK με συνεπακόλουθη αύξηση του κόστους κατασκευής. Στα συστήματα MBR η ΔTK καταργείται, με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας της ιλύος να μην έχουν καμία επίπτωση στη λειτουργία του συστήματος. Επομένως τα συστήματα MBR έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν αποδοτικά σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις του ανάμεικτου υγρού, οι οποίες μπορεί να κυμαίνονται από 5.000 έως 20.000mg/l (Stephenson et al., 2000, Melin et al., 2006).

Η λειτουργία του MBR σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμεικτου υγρού είναι πλεονεκτική γιατί μειώνονται οι ολικές απαιτήσεις των δεξαμενών σε όγκο με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η συνολική έκταση της ΕΕΛ. Αυτό επιφέρει μειώσεις τόσο στο κόστος αγοράς της γης όσο και στο συνολικό κατασκευαστικό κόστος της ΕΕΛ.

Πρέπει να σημειωθεί ότι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις MLSS (>25.000 mg/l) δεν θεωρούνται λειτουργικές σε μεγαλύτερης κλίμακας MBR καθώς υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης αναερόβιων συνθηκών λόγω της δυσκολίας μεταφοράς του οξυγόνου στη βιομάζα. Επιπλέον, αυξάνεται πολύ το ενεργειακό κόστος, λόγω της λιγότερο αποδοτικής μεταφοράς του οξυγόνου στη βιομάζα αλλά και λόγω του εντατικότερου καθαρισμού που απαιτείται. Για το λόγο αυτό οι προτεινόμενες συγκεντρώσεις

λειτουργίας είναι από 6.000 έως 15.000 mg/l (Melin et al., 2006). Στα εμπορικά MBR, η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση του ανάμεικτου υγρού δεν ξεπερνάει τα 20.000mg/l.

2.9 Έμφραξη Μembrανών

Η έμφραξη στα συστήματα MBR αποτελεί το μεγαλύτερο λειτουργικό πρόβλημα και εμποδίζει την ταχύτερη διάδοση και εφαρμογή των συστημάτων αυτών στην επεξεργασία τόσο των αστικών όσο και των βιομηχανικών λυμάτων (Masse et al., 2006).

Ο όρος έμφραξη αναφέρεται στη δυνητική συσσώρευση και απόθεση σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης, λόγω της απόρριψής τους από τη μεμβράνη. Τα σωματίδια αυτά είναι κυρίως οργανικά στερεά (αιωρούμενα στερεά, κολλοειδή, μακρομόρια), αλλά και ανόργανα συστατικά (άλατα) και ιζήματα τα οποία περιέχονται στο τροφοδοτούμενο υγρό.

Αποτέλεσμα της έμφραξης είναι η αύξηση της αντίστασης στη ροή του διηθήματος, λόγω της συσσώρευσης σωματιδίων είτε στην επιφάνεια είτε στο εσωτερικό της μεμβράνης. Η αντίσταση στη ροή διήθησης αυξάνει τόσο από τα σωματίδια που επικάθονται στους πόρους της μεμβράνης όσο και από το σχηματισμό του 'cake layer' στην επιφάνεια της μεμβράνης, με συνέπεια είτε να μειώνεται η ροή διήθησης J για δεδομένη διαφορά πίεσης TMP είτε να αυξάνεται η διαφορά πίεσης για δεδομένη ροή διήθησης.

Επίσης η έμφραξη μειώνει τη ροή του διηθήματος και επομένως την παραγωγικότητα της δεδομένης επιφάνειας των μεμβρανών και μικραίνει τον κύκλο ζωής των μεμβρανών, αυξάνοντας τόσο το πάγιο όσο και το λειτουργικό κόστος (Visvanathan et al., 2000).

Η βασική θεωρία που έχει αναπτυχθεί για την εξήγηση του φαινομένου της έμφραξης είναι η θεωρία της *κρίσιμης ροής* (*critical flux concept*). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, εάν η ροή δεν υπερβεί μια συγκεκριμένη τιμή η οποία ονομάζεται κρίσιμη τότε δεν παρατηρείται έμφραξη της μεμβράνης. Εάν όμως η ροή αυξηθεί πέραν της κρίσιμης τιμής, τότε η πίεση αυξάνεται δραματικά και ανεξάρτητα από τη ροή. Επομένως σε

ένα σύστημα μεμβρανών η ροή πρέπει να διατηρείται κάτω από την κρίσιμη τιμή, προκειμένου να αποφευχθεί η γρήγορη έμφραξη των μεμβρανών.

Βέβαια, στην πράξη, παρατηρείται πάντα κάποια συσσώρευση σωματιδίων ακόμα και σε τιμές ροής διήθησης χαμηλότερες από την κρίσιμη τιμή. Όμως αυτή η έμφραξη γίνεται αργά και σταδιακά, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες να είναι λειτουργικές για μεγάλο χρονικό διάστημα, με την προϋπόθεση ότι πραγματοποιείται αποδοτικός καθαρισμός ανά τακτά χρονικά διαστήματα (Stephenson et al., 2000).

Σε σχετικά χαμηλές ροές διήθησης που δεν υπερβαίνουν την κρίσιμη ροή το μεγαλύτερο μέρος της αντίστασης στη ροή του διηθήματος προέρχεται από την ίδια τη μεμβράνη (R_m) και σε μικρότερο βαθμό από την έμφραξη των πόρων (R_p), καθώς η συσσώρευση σωματιδίων στη μεμβράνη είναι μικρή. Σε αυξημένες ροές διήθησης η αντίσταση οφείλεται κυρίως στη δημιουργία του 'cake layer' στην επιφάνεια της μεμβράνης (R_c) και στις επικαθίσεις στο εσωτερικό της μεμβράνης. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται ο χρόνος λειτουργίας του συστήματος είναι λογικό ακόμα και όταν λειτουργεί σε χαμηλές ροές να αυξάνεται η συνεισφορά της συγκέντρωσης των συστατικών της επιφάνειας στην αντίσταση.

Υπάρχουν διάφορα είδη έμφραξης που παρατηρούνται στις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης των MBR και μπορούν να διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος των συσσωρευμένων σωματιδίων: (i) τη μικροέμφραξη και (ii) τη μακροέμφραξη.

Η μακροέμφραξη είναι η έμφραξη που οφείλεται στη δημιουργία του cake layer δηλαδή του ζελατινώδους στρώματος στην επιφάνεια της μεμβράνης και η έμφραξη από αντικείμενα που κανονικά πρέπει να αφαιρούνται στο στάδιο της προεπεξεργασίας (φύλλα, τρίχες, χαρτί, πλαστικά), αλλά για κάποιο λόγο ξεφεύγουν και εισέρχονται στη μονάδα βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων (Van der Roest et al., 2002).

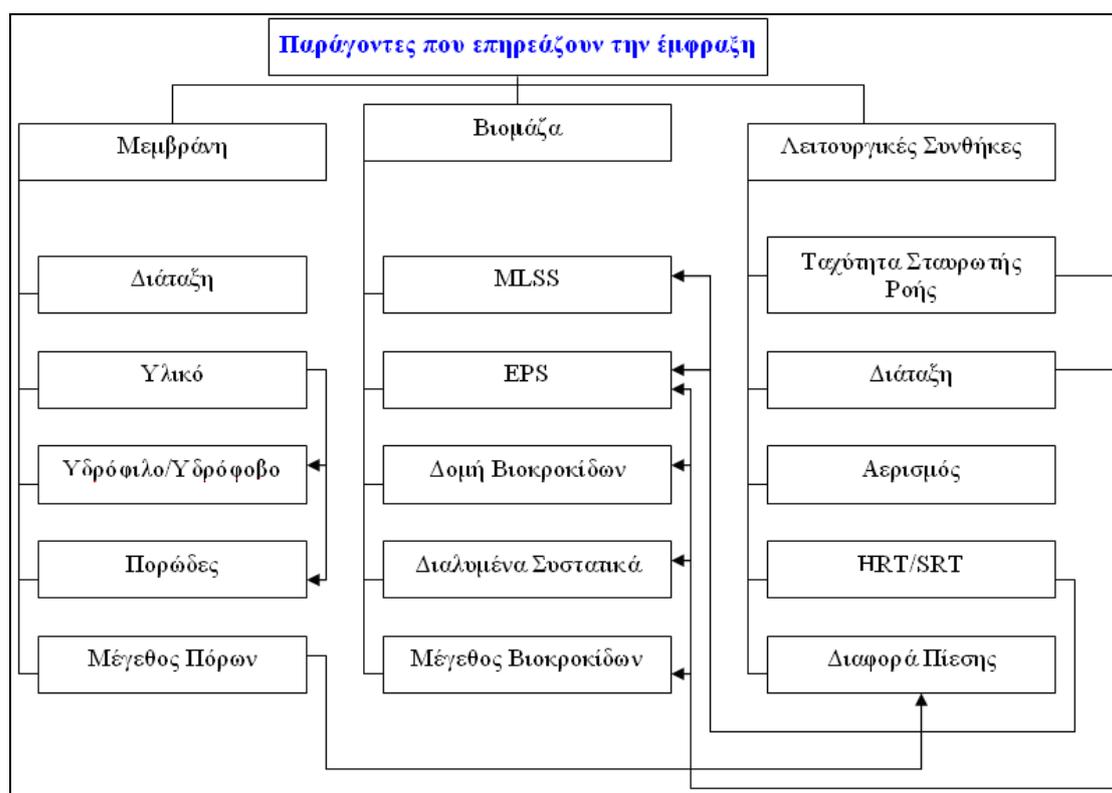
Σε αρκετές εφαρμογές MBR έχει παρατηρηθεί ότι η ποιότητα της τελικής εκροής καλυτερεύει στα αρχικά στάδια λειτουργίας και μετά σταθεροποιείται κυρίως σε σχέση με την απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών από το διήθημα. Αυτή η αυξητική απολυμαντική ικανότητα του συστήματος οφείλεται σε ανάπτυξη βιοφίλμ (Judd, 2004).

2.9.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη

Όλοι οι παράγοντες που σχετίζονται με το σχεδιασμό και τη λειτουργία ενός συστήματος MBR συμβάλουν στην έμφραξη των μεμβρανών.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη στα συστήματα MBR είναι οι ακόλουθοι (Judd, 2004):

- Οι μονάδες των μεμβρανών και η διάταξη του συστήματος
- Το υλικό των μεμβρανών και η γεωμετρία τους
- Οι λειτουργικές συνθήκες που επικρατούν συμπεριλαμβανομένου της υδροδυναμικής του συστήματος
- Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά της βιομάζας



Σχήμα 2.11: Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη στα συστήματα MBR
(Chang et al., 2002)

2.10 Τρόποι μείωσης της έμφραξης και της συγκέντρωσης πόλωσης

Η σταδιακή έμφραξη των μεμβρανών τόσο στο εσωτερικό τους όσο και στην επιφάνειά τους είναι αναπόφευκτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της ροής του διηθήματος, μέχρι να φθάσει μια οριακή τιμή, κάτω από την οποία είναι ασύμφορο να λειτουργεί το σύστημα. Διάφορες μέθοδοι αντιμετώπισης των προβλημάτων της έμφραξης των μεμβρανών έχουν αναπτυχθεί.

Πρέπει να τονισθεί ότι αυτές οι μέθοδοι απλά επιβραδύνουν το ρυθμό έμφραξης, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες να είναι λειτουργικές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ώστε να συμφέρει οικονομικά η υιοθέτηση ενός τέτοιου συστήματος. Όμως πάντα θα υπάρχει κάποια σταδιακή μη αναστρέψιμη έμφραξη των μεμβρανών η οποία θα οδηγήσει τελικά στην αντικατάστασή τους. Στόχος των μεθόδων αυτών είναι να μεγιστοποιηθεί ο χρόνος ζωής των μεμβρανών.

Οι μέθοδοι περιορισμού της έμφραξης και της συγκέντρωσης πόλωσης είναι οι ακόλουθοι:

- ✓ Προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου ρεύματος
- ✓ Σωστή επιλογή της διάταξης των μεμβρανών
- ✓ Κατάλληλες κατασκευαστικές αλλαγές στις ιδιότητες των μεμβρανών
- ✓ Βελτίωση των λειτουργικών συνθηκών του συστήματος
- ✓ Καθαρισμός των μεμβρανών με διάφορα μέσα

Η κατάλληλη προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου ρεύματος αποσκοπεί στην αφαίρεση ή έστω στον περιορισμό όλων αυτών των συστατικών που υπάρχουν στο υγρό τα οποία μπορούν να επιταχύνουν την έμφραξη ή να καταστρέψουν με οποιοδήποτε άλλο τρόπο τις μεμβράνες. Η μέθοδος της προεπεξεργασίας διαφέρει ριζικά ανάλογα με το είδος της διεργασίας. Για παράδειγμα στις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης η προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου ρεύματος πρέπει να είναι πολύ πιο εντατική σε σχέση με τις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης.

Συνήθως οι μεμβράνες μικροδιήθησης αποτελούν την προεπεξεργασία για την ακόλουθη διεργασία της αντίστροφης όσμωσης. Στις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης ο στόχος της προεπεξεργασίας είναι να αφαιρέσει κάποια λεπτόκοκκα

αντικείμενα όπως τρίχες και πλαστικά τα οποία συμβάλλουν σημαντικά στην έμφραξη (Humphrey & Keller II, 1997; Noble & Stern, 1995).

Η επιλογή της διάταξης των μεμβρανών δρα καταλυτικά στον περιορισμό της έμφραξης. Η διάταξη των κοίλων ινών συνήθως παρουσιάζει τα μεγαλύτερα προβλήματα έμφραξης, ενώ η διάταξη plate and frame τα λιγότερα. Βέβαια από τη στιγμή που θα τοποθετηθεί η μονάδα και είναι λειτουργικό το σύστημα, δεν μπορούν να γίνουν αλλαγές στη διάταξη (Humphrey & Keller II, 1997).

Οι ιδιότητες των μεμβρανών επηρεάζουν άμεσα τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαλυμένων ουσιών και της μεμβράνης και συνεπώς τις διεργασίες της συσσώρευσης και προσρόφησης. Οι πρωτεΐνες έχουν την τάση να προσροφώνται πιο έντονα σε υδρόφοβες επιφάνειες από ότι σε υδρόφιλες. Επομένως η κατασκευή μεμβρανών από υδρόφιλες ουσίες μπορεί να μειώσει σημαντικά την έμφραξη. Συχνά ένα υδρόφοβο πολυμερές συνδυάζεται με ένα υδρόφιλο.

Εναλλακτικά η επιφάνεια της μεμβράνης μπορεί να επεξεργαστεί κατάλληλα με υδρόφιλα ένζυμα, ώστε να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες. Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την έμφραξη και κυρίως τη συγκέντρωση πόλωσης, είναι η μορφολογία της μεμβράνης (μέγεθος, γεωμετρία και κατανομή των πόρων). Με κατάλληλη κατασκευή των μεμβρανών (π.χ. ομοιόμορφη κατανομή των πόρων), είναι δυνατόν να περιορισθεί το φαινόμενο της έμφραξης.

Η έκταση τόσο της έμφραξης όσο και της συγκέντρωσης πόλωσης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις λειτουργικές συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Οι υδροδυναμικές συνθήκες πρέπει να είναι τυρβώδεις, ώστε να ευνοείται η απομάκρυνση των ουσιών που κατακρατούνται από τις μεμβράνες. Τα λεγόμενα 'eddy currents' που δημιουργούνται από την τυρβώδη ροή εισάγουν διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια με την οποία έρχονται σε επαφή και αφαιρούν μέρος των συσσωρευμένων σωματιδίων.

Η τυρβώδης ροή μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση της ταχύτητας του υδροδοτούμενου ρεύματος, το οποίο κινείται εφαπτομενικά προς την επιφάνεια της μεμβράνης, όπως συμβαίνει σε συστήματα εξωτερικού MBR. Αυτό όμως αυξάνει τη ροή του διηθήματος καθώς και την κατανάλωση ενέργειας στο σύστημα, το οποίο μεταφράζεται σε αυξημένο λειτουργικό κόστος. Αυτό είναι το βασικότερο μειονέκτημα των εξωτερικού MBR σε σύγκριση με τα εμβυθισμένα MBR. Για τα

εμβυθισμένα MBR, υπάρχει η δυνατότητα προαγωγής της τυρβώδους ροής με εμφύσηση πεπιεσμένου αέρα (Noble & Stern, 1995; Wintgens et al 2003).

Ένας άλλος τρόπος για τη βελτίωση της μεταφοράς μάζας στις μεμβράνες τόσο σε στρωτή όσο και σε τυρβώδη ροή, αποτελεί η εγκατάσταση ειδικών συσκευών οι οποίες είναι γνωστές ως ‘προωθητές τύρβης’ (turbulence promoters). Οι προωθητές τύρβης διαφέρουν ανάλογα με το είδος της διάταξης: στις σωληνοειδείς μεμβράνες τοποθετούνται στατικοί αναδευτήρες (static mixers) ή ρευστοποιημένες κλίνες (fluidized beds), ενώ στις σπειροειδείς μονάδες και τις μονάδες plate and frame τοποθετούνται ‘mesh screens’. Πάντως οι προωθητές τύρβης δεν χρησιμοποιούνται συχνά σε πρακτικές εφαρμογές, κυρίως λόγω της πολυπλοκότητας που εισάγουν στην κατασκευή των μονάδων μεμβρανών.

2.10.1 Καθαρισμός Μεμβρανών

Ανεξάρτητα από την κατασκευή του συστήματος των μεμβρανών, των λειτουργικών παρεμβάσεων και την προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου υγρού, πρέπει απαραίτητα να πραγματοποιείται περιοδικός καθαρισμός των μεμβρανών, ώστε να περιορισθεί η έμφραξη των μεμβρανών και να μεγιστοποιηθεί ο χρόνος ζωής των μεμβρανών. Σημαντική παράμετρος στον καθαρισμό αποτελεί η συχνότητα καθαρισμού, η οποία υπολογίζεται ώστε να βελτιστοποιείται η λειτουργία του συστήματος. Υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες καθαρισμών που μπορούν να εφαρμοσθούν (Noble & Stern, 1995):

- Υδραυλικός
- Μηχανικός
- Ηλεκτρικός
- Χημικός

Ο υδραυλικός καθαρισμός περιλαμβάνει μια σειρά από μεθόδους, όπως η πλύση των μεμβρανών με αντιστροφή της ροής του διηθήματος (backflushing), η στιγμιαία πλύση με αντιστροφή της ροής (back-shock treatment) και η εναλλαγή συνθηκών συμπίεσης (pressurizing) και αποσυμπίεσης (depressurizing) με κατάλληλη διακύμανση της ροής.

Η αντίστροφη πλύση πραγματοποιείται μόνο στις διεργασίες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης κυρίως για διατάξεις κοίλων ινών και σωληνοειδείς, καθώς και για διατάξεις στις οποίες χρησιμοποιούνται μεμβράνες από κεραμικό υλικό. Η αντίστροφη πλύση πραγματοποιείται περιοδικά με την άσκηση μιας αρνητικής διαφοράς πίεσης ώστε το διήθημα να κινηθεί στην αντίθετη κατεύθυνση από αυτή που κινείται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί είτε κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των μεμβρανών, είτε σε ένα ξεχωριστό κύκλο κατά τον οποίο οι μεμβράνες ξεπλένονται με νερό ή με διάλυμα χημικών.

Η περιοδική αποσυμπίεση (relaxation) του συστήματος των μεμβρανών συντελείται με την παύση της διαδικασίας της διήθησης για ένα μικρό χρονικό διάστημα. Δηλαδή εφαρμόζεται διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης στο σύστημα. Συνήθως αυτή η μέθοδος μειώνει μόνο τη συγκέντρωση πόλωσης, με την επαναιώρηση στο τροφοδοτούμενο υγρό των σωματιδίων που είχαν επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης, αλλά δεν συμβάλει στη μείωση της έμφραξης στο εσωτερικό της μεμβράνης.

Η στιγμιαία αντιστροφή της ροής είναι μια πιο πρόσφατη παραλλαγή του κλασικού συστήματος πλύσης κατά την οποία η αντίστροφη πλύση είναι στιγμιαία (διαρκεί λιγότερο από 1 sec), αλλά πραγματοποιείται πάρα πολύ συχνά (περίπου κάθε 10-30 sec) κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος (Zeman & Zydney, 1996; Van der Roest et al. 2002).

Στο μηχανικό καθαρισμό ασκούνται διατμητικές τάσεις με μηχανικά μέσα (rubber sponge balls) στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να διαταραχθεί η συσσώρευση των σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ο μηχανισμός αυτός συνήθως χρησιμοποιείται σε σωληνοειδείς διατάξεις και είναι αποτελεσματικός για την αφαίρεση μαλακών βιολογικών και οργανικών ουσιών που έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνεια της μεμβράνης, αλλά αδυνατεί να αφαιρέσει υλικό που έχει προσροφηθεί στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης.

Εναλλακτικά μπορεί η διάταξη να είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει την ταλάντωση των μεμβρανών σε γρήγορο ρυθμό, ώστε να δημιουργούνται οι απαιτούμενες διατμητικές τάσεις. Ο μηχανικός καθαρισμός χρησιμοποιείται σπάνια για καθαρισμό συστημάτων MBR (Humphrey & Keller II, 1997).

Ο ηλεκτρικός καθαρισμός είναι μια σχετικά καινούργια μέθοδος, κατά την οποία εφαρμόζεται παλμικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επιτυγχάνει κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων ή μορίων μακριά από τη μεμβράνη. Αυτή η μέθοδος καθαρισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς να διακόπτεται η λειτουργία του συστήματος των μεμβρανών και είναι αποτελεσματική στην αφαίρεση συγκεκριμένων σωματιδίων που αποκτούν το ίδιο φορτίο με τη μεμβράνη. Όμως οι εφαρμογές της μεθόδου αυτής περιορίζονται σε μεμβράνες που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού όπως οι μεταλλικές μεμβράνες. Η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των συστημάτων MBR.

Ο χημικός καθαρισμός αποτελεί την πιο ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδο καθαρισμού των μεμβρανών, κυρίως λόγω της αποτελεσματικότητάς της. Τα χημικά μέσα που εφαρμόζονται είναι με τη μορφή διαλυμάτων τα οποία ονομάζονται ‘διαλύματα καθαρισμού’ και τα οποία περιορίζουν την έμφραξη με διάφορους μηχανισμούς όπως είναι το εκτόπισμα των συσσωρευμένων ουσιών της μεμβράνης, η διαλυτοποίηση τους και η χημική τροποποίησή τους (π.χ. οξείδωση των πρωτεϊνών).

Ο αποτελεσματικός μηχανισμός καθορίζεται από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες τόσο του διαλύματος καθαρισμού όσο και των συσσωρευμένων ουσιών (Zeman & Zydney, 1996).

Ένας μεγάλος αριθμός διαλυμάτων καθαρισμού έχει αναπτυχθεί για τον καθαρισμό των μεμβρανών. Αυτά κατατάσσονται σε τέσσερις γενικές κατηγορίες:

1. Οξέα
2. Αλκάλια
3. Επιφανειοδραστικά
4. Ένζυμα

Παρότι οι βασικές αρχές των διαφορετικών μεθόδων καθαρισμού είναι σήμερα γνωστές, λίγες είναι οι ερευνητικές προσπάθειες που συγκρίνουν την απόδοση διαφορετικών μεθόδων καθαρισμού με ποσοτικά στοιχεία και ακόμα λιγότερες οι ερευνητικές δημοσιεύσεις με εξισώσεις που προβλέπουν την επίπτωση του καθαρισμού στη ροή του διηθήματος (Zeman & Zydney, 1996; Van der Roest et al. 2002).

Η επιλογή των κατάλληλων χημικών για τον καθαρισμό των μεμβρανών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των συσσωρευμένων ουσιών. Σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές η έμφραξη οφείλεται στις παρουσία πολλών ανόργανων και οργανικών ουσιών, και όχι μιας συγκεκριμένης ουσίας. Αυτό δυσκολεύει ιδιαίτερα την επιλογή του κατάλληλου καθαριστικού και χρειάζονται πρακτικές δοκιμές για την εύρεση του κατάλληλου χημικού για κάθε περίπτωση.

Για παράδειγμα οι *Daufin et al.*, μετά από πειραματικές μετρήσεις κατέληξαν ότι για μεμβράνες υπερδιήθησης οξειδίου του ζirkονίου (ZrO_2), το πιο αποδοτικό χημικό καθαρισμού είναι το υποχλωριώδες νάτριο ($NaOCl$) όταν το τροφοδοτούμενο ρεύμα είναι γάλα, και νιτρικό οξύ όταν το τροφοδοτούμενο ρεύμα είναι τυρόγαλο . Από τα παραπάνω φαίνεται ότι ο καθαρισμός των μεμβρανών και οι διάφοροι παράμετροι που συνδέονται με αυτόν εξαρτώνται άμεσα από τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ, ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ, ΝΙΚΕΛΙΟΥ, ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΟΥ

3.1 Ορυκτά

Ορυκτό είναι ένα ομοιογενές στερεό που απαντάται στη φύση με μια συγκεκριμένη, αλλά γενικά όχι ακριβώς καθορισμένη, χημική σύσταση και μια συγκεκριμένη διάταξη των ατόμων ή των ιόντων του.

Ένα ορυκτό σχηματίζεται συνήθως με ανόργανες διαδικασίες. Αυτό όμως δεν είναι γενικός κανόνας, αφού υπάρχουν ενώσεις που προκύπτουν από μη ανόργανες διαδικασίες και καλύπτουν όλες τις απαιτήσεις ενός ορυκτού (κλασικό παράδειγμα είναι το CaCO_3 που παρασκευάζεται από όστρακα).

Τα μέχρι σήμερα γνωστά ορυκτά είναι περίπου τρεις χιλιάδες, από τα οποία τα διακόσια έχουν οικονομική και τεχνολογική σημασία, ενώ τα υπόλοιπα έχουν καθαρά επιστημονικό χαρακτήρα. Από τα διακόσια, ένας μικρός αριθμός, όπως ο τάλκης, ο αμίαντος και το θείο χρησιμοποιούνται σχεδόν με τη μορφή που εξάγονται από το έδαφος. Τα υπόλοιπα υφίστανται διεργασίες εμπλουτισμού.

Τα ορυκτά διαιρούνται σε κατηγορίες με βάση το κυρίαρχο ανιόν ή ανιονικό γκρουπ που υπάρχει σε αυτά (οξείδια, αλογονούχα, θειικά, πυριτικά κ.α.).

Οι κατηγορίες που ταξινομούνται τα ορυκτά είναι οι εξής:

- | | |
|-------------------------|-----------------------------------|
| 1. Αυτοφυή στοιχεία | 7. Θειικά και χρωμικά |
| 2. Θειούχα | 8. Νιτρικά |
| 3. Θειοάλατα | 9. Βορικά |
| 4. Οξειδία & υδροξείδια | 10. Φωσφορικά, Βαναδικά, Αρσενικά |
| 5. Αλογονούχα | 11. Βολφραμικά και Μολυβδαινικά |
| 6. Ανθρακικά | 12. Πυριτικά |

Τα σπουδαιότερα από όλα τα ορυκτά είναι τα πυριτικά, αφού η πλειονότητα των μεταλλευμάτων του φλοιού της γης είναι πυριτικά ορυκτά. Με τα ορυκτά αυτά θα ασχοληθούμε εκτενέστερα καθότι εκτός του ότι αποτελούν τα σπουδαιότερα ορυκτά, είναι και αυτά που χρησιμοποιήσαμε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

3.1.1 Πυριτικά Ορυκτά

Η υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής των πυριτικών ορυκτών (*silicates*), τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα αποτελούν επικίνδυνο ρυπαντικό φορτίο και συνεπώς η απομάκρυνσή τους κρίνεται αναγκαία πριν την τελική διάθεση των αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες ή τη χρησιμοποίησή τους σε άλλες εφαρμογές. Η ιοντοεναλλαγή και η προσρόφηση είναι φυσικές διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την δέσμευση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα

Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων βασίζεται στην ύπαρξη εναλλάξιμων κατιόντων στη δομή των ορυκτών, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα (κατιόντα βαρέων μετάλλων) με ιοντοεναλλαγή. Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργή επιφάνεια και πορώδες με επακόλουθο την εύκολη προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων.

Σύμφωνα με την σχετική βιβλιογραφία, υπάρχει πληθώρα παραμέτρων, οι οποίες επηρεάζουν τη δέσμευση των μετάλλων από διάφορα ορυκτά, όπως είναι:

- Η θερμοκρασία
- Η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων και ανιόντων
- Η οξύτητα και η υγρασία του διαλύματος
- Ο χρόνος επεξεργασίας
- Η κοκκομετρία του ορυκτού
- Η ταχύτητα ανάδευσης
- Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα
- Η συγκέντρωση του ορυκτού στο διάλυμα
- Ο τύπος του ορυκτού

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ο μπεντονίτης, ο βερμικουλίτης και ο ζεόλιθος.

3.1.2 Μπεντονίτης

Μπεντονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), σε αναλογία άνω των 80%. Αυτές είναι πλαστικές και κολλοειδείς, τόσο που μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Εξάλλου χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO όπως και σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80%) ήτοι στον ορυκτό μοντμοριλλονίτη. Όταν η αναλογία του μοντμοριλλονίτη είναι κάτω του 80% (συνήθως 60-80%), τότε ομιλούμε περί μπεντονικής αργίλου.

Τους μπεντονίτες τους διακρίνουμε κυρίως σε δύο κατηγορίες:

- A. Τους νατριούχους-μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες, δηλαδή αυτούς οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του εικοσαπλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια νερού οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- B. Τους ασβεστούχους-μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι Καλιούχοι-μπεντονίτες) ή "μη διογκούμενους μπεντονίτες" ή "μεταμπεντονίτες", δηλαδή αυτούς οι οποίοι

προσροφούν μεν κατά τι περισσότερο νερό σε σχέση προς άλλες πλαστικές αργίλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως.



Εικόνα 3.1 : μπεντονίτης

Σήμερα, ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο, όπου αναφέρεται σε διάφορες αργιλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που περιέχουν κυρίως σμεκτιτικά ορυκτά και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελάχιστου μεγέθους των κόκκων τους. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από διάφορα οξέα.

3.1.2.1 Δομή και Ιδιότητες

Ο μοντμοριλλονίτης, και τα ορυκτά της ομάδας του, χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται, δηλαδή, από δύο φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al^{3+} , Mg^{2+} ή Fe^{2+} , σε οκταεδρική διάταξη.

Όταν το Si^{4+} του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ. από Al^{3+} , ή όταν το Al^{3+} των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα, π.χ. Mg^{2+} , Fe^{2+} , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων, τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων, υπό ανταλλάξιμη μορφή, προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία. Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κύρια, Na^+ , Ca^{2+}), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του (Περράκη, 2004).

Στα βαθύτερα στρώματα ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος, στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοιχτόχρωμα χρώματα. Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις, ενώ οι μη διογκούμενοι μοιάζουν με δέρμα κροκόδειλου.

Ο μπεντονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100 μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του, αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αέριων.

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά, πολλά μόρια νερού, τόσο στην επιφάνειά του όσο, κυρίως, στον διαστρωματικό του χώρο, λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων, προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιξώδες αιώρημα.

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του μοντμοριλλονίτη οφείλονται στη δομή του πλέγματός του, όπως επίσης και στα προσροφημένα κατιόντα.

Ο μπεντονίτης μπορεί να αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπεντονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης (Περράκη, 2004) .

3.1.3 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλότητες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή.

Η ύπαρξη των μεγάλων κοιλότητων στο ζεόλιθο που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής.

Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10-25% του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται, συνεχώς, με θέρμανση πάνω από 100⁰C και μπορεί, να επαναπροσροφηθεί, με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας (Περράκη, 2004).

3.1.3.1 Δομή και Ιδιότητες

Βασική δομική μονάδα του ζεόλιθου είναι το τετράεδρο [(Si,Al)O₄]⁻⁴. Τα τετράεδρα [(Si,Al)O₄]⁻⁴ ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολύεδρα, δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσής τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες, γεμάτα αφενός με νερό και αφετέρου, με κατιόντα (Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή.

Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων, είναι η αντικατάσταση του Ca από Na+K και αντίθετα. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος.

Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου έχουμε περισσότερες ή λιγότερες υποκαταστάσεις Si από Al. Η έκταση της υποκατάστασης ιόντων Si^{+4} από ιόντα Al^{+3} (αναλογία Si/Al) είναι πολύ χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη ζεόλιθων. Όσο περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al έχουμε, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί (δεδομένου ότι οι δεσμοί Si -O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al-O), επομένως τόσο περισσότερο δραστικό γίνεται το υλικό.

Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέςτατων οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους. Η πυκνότητά τους κυμαίνεται από 2-2,3 gr/cm^3 , ενώ ποικιλίες ζεόλιθων πλούσιες σε Βα έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,5-2,8 gr/cm^3 . Η μικρή σχετικά πυκνότητά τους οφείλεται στην παρουσία του νερού, που πληροί τους διαύλους του πλέγματος.

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- ενυδάτωση υψηλού βαθμού
- μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενό, κατά την ενυδάτωση
- σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
- μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα
- ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
- ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
- ικανότητα κατάλυσης

Με βάση τη συμπεριφορά τους κατά την αφυδάτωση, οι ζεόλιθοι ταξινομούνται ως:

- **Ζεόλιθοι οι οποίοι δεν υφίστανται αισθητές δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσής τους και στους οποίους αυξανόμενης της θερμοκρασίας, η απώλεια βάρους είναι συνεχής και σταδιακή.** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορντενίτης, ο εριονίτης και ο χαμπαζίτης, και οι συνθετικές μορφές ζεόλιθων (ζεόλιθος-A και ζεόλιθος-X), οι οποίες είναι χημικά σταθερές μέχρι τους 700 °C ή τους 800 °C.

- **Ζεόλιθοι οι οποίοι υφίστανται μεγάλες δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης** και στους οποίους η απώλεια βάρους είναι ασυνεχής κατά την αύξηση της θερμοκρασίας.

Οι βασικές ιδιότητες των ζεόλιθων παρουσιάζονται στη συνέχεια:

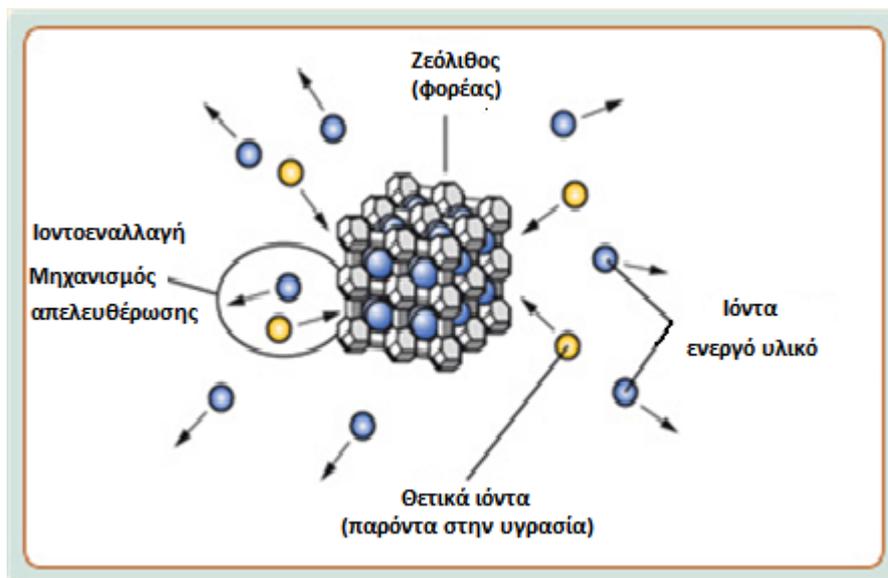
A. Ικανότητα προσρόφησης

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως προσροφητικά υλικά. Τα μόρια H_2O πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το H_2O απομακρυνθεί, προσροφώνται επιλεκτικά, από τα άδεια κανάλια, μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια εκδιώκονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων, που επιτρέπει σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται, τους δίνει τον χαρακτηρισμό “μοριακά κόσκινα”. Η ικανότητα των ζεόλιθων για προσρόφηση, εξαρτάται κυρίως από το εύρος των διαύλων και αποτελεί συνάρτηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου (6, 8, 10 ή 12), που οριοθετούν το εύρος αυτό. Έτσι, ζεόλιθοι, των οποίων οι δακτύλιοι αποτελούνται από 8-12 τετράεδρα, είναι δυνατό να προσροφήσουν εκτός από τα απλά κατιόντα και οργανικά μόρια. Η ικανότητά τους αυτή προσδιορίζεται από την ποσότητα του περιεχόμενου H_2O , όταν οι ζεόλιθοι είναι πλήρως ενυδατωμένοι. Σε μερικούς ζεόλιθους ο όγκος αυτών των διαύλων, ο οποίος περιέχει H_2O , μπορεί να φτάσει και 50% του συνολικού τους όγκου.

B. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαχθούν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητά τους αυτή ονομάζεται ιοντοανταλλακτική και μετριέται σε χλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 gr προσροφητικού μέσου (meq/100gr). Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμιά αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοανταλλαγή, η οποία εν τούτοις, συνοδεύεται, από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από :

- Τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
- Τη θερμοκρασία του διαλύματος
- Το pH
- Το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από ιόντα Al
- Τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα
- Τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
- Το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)
- Τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου



Σχήμα 3.2: Ανταλλαγή ιόντων στο ζεόλιθο

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεόλιθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφιση αερίων, το οποίο αποτελεί και ένα πλεονέκτημα των ζεόλιθων έναντι των ρητινών, εκτός από το πολύ χαμηλότερο κόστος τους. Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα μέσω αντικατάστασης τετρασθενούς δομικού κατιόντος (π.χ. πυρίτιο) από κατιόν μικρότερου σθένους (συνήθως αργίλιο). Συνέπεια αυτής της αντικατάστασης είναι η δημιουργία ενός αρνητικά φορτισμένου πλέγματος στο σκελετό του ζεόλιθου, που πρέπει να εξουδετερωθεί από κατιόντα μέσα στους πόρους. Αυτά τα κατιόντα μπορεί να είναι οποιαδήποτε μέταλλα ή ομάδες αυτών, ή ακόμα κατιόν αλκυλαμμωνίου.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων, που μπορεί να οφείλεται στα ακόρεστα σθνή που εμφανίζονται στις πλευρές του κρυστάλλου ή σε ελαττώματα της δομής, είναι σχετικά περιορισμένη. Παρόλα αυτά τα χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με τη μη ομογενή κατανομή του αργιλίου στο σκελετό, στους ζεόλιθους υψηλής περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου το φαινόμενο είναι πιο έντονο.

Στην περίπτωση των ζεόλιθων, η αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αφορά όγκους και δεν είναι απαραίτητα επιφανειακή αντίδραση. Επιπλέον, είναι στοιχειομετρική και κάθε φάση παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερη κατά τη διαδικασία ανταλλαγής. Ο ζεόλιθος είναι ο ανταλλάκτης αλλά και το εξωτερικό διάλυμα αποτελεί φάση ανταλλαγής. Έτσι, στην απλούστερη περίπτωση υπάρχουν δύο φάσεις ανταλλαγής που μπορούν να είναι ένας ζεόλιθος και ένα εξωτερικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ένα τηγμένο άλας σε ισορροπία με ένα ζεόλιθο ή τέλος δύο ζεόλιθοι μαζί. Μια τρίτη φάση μπορεί επίσης να ληφθεί υπόψη ακόμη και για το πιο απλό σύστημα, που είναι η ατμώδης φάση, καθώς το ατμώδες διάλυμα (συνήθως νερό) χρησιμεύει ως θερμοδυναμικό σημείο αναφοράς και για τις τρεις φάσεις. Το διάλυμα αυτό μπορεί να έχει σημαντική επίδραση σε πολλά χαρακτηριστικά της αντίδρασης όπως στη θέση ισορροπίας και στο ποσοστό ανταλλαγής. Σε μια αντίδραση ανταλλαγής με ένα ζεόλιθο και νερό να αποτελούν τις δύο φάσεις, τα κατιόντα αρχικά ανήκουν σε κάθε μια χωριστά και κατόπιν μετακινούνται ανάμεσα στις δύο φάσεις μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία.

Στους ζεόλιθους, η μοριακή διάχυση είναι συνήθως ο βασικός μηχανισμός στην ιοντική ανταλλαγή. Στην περίπτωση της αυτοδιάχυσης υπάρχει απλή σχέση ανάμεσα στο ποσοστό ανταλλαγής και στη χαρακτηριστική διάσταση του κρυστάλλου. Στην ανταλλαγή μεταξύ διαφορετικών τύπων ιόντων, η σχέση αυτή δεν είναι τόσο άμεση, αλλά παρόλα αυτά, μειώνοντας το μέγεθος του κρυστάλλου αυξάνεται αισθητά το ποσοστό ανταλλαγής. Για να αυξηθεί λοιπόν η απόδοση, ο κύριος στόχος είναι η δημιουργία κρυστάλλων πολύ μικρού μεγέθους. Τρόπος για να συμβεί αυτό είναι η χρήση ζεόλιθου Α προερχόμενου από άργιλο που έχει υποστεί όξινη κατεργασία.

Γ. Ικανότητα αναγέννησης

Οι ζεόλιθοι μπορούν εύκολα να αναγεννηθούν εφόσον ξεπλυθούν με όξινα διαλύματα, όπως το υδροχλώριο και αυτό αποτελεί ένα επιπλέον πλεονέκτημά τους καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές φορές χωρίς να χάσουν την ικανότητα προσρόφησής τους (Dimirkou, 2007).

Δ. Ικανότητα κατάλυσης

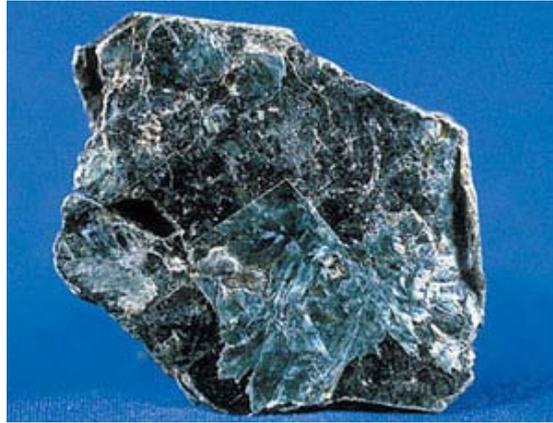
Οι καταλυτικές ικανότητες των ζεόλιθων εξαρτώνται από το μέγεθος των επιφανειακών τους πόρων, όπως και από το μέγεθος των εσωτερικών τους κοιλότητων, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Το μέγεθος των πόρων (άνοιγμα διαύλων) προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων. Έχουμε, δηλαδή, επιλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων, όπως επίσης και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης.

Σημαντική παράμετρος στην καταλυτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι οι ομάδες OH, οι οποίες συνδέουν τα άτομα Si και Al σχηματίζοντας γέφυρες Si-OH-Al (Περράκη, 2004).

3.1.4 Βερμικουλίτης

Ο βερμικουλίτης είναι φτιαγμένος από ένα φυσικό ορυκτό, την μίκα (μαρμαρυγίας). Έχει την ιδιότητα να συγκρατεί αρκετές φορές το ίδιο του το βάρος σε νερό και δίνει στο υπόστρωμα μια ευάερη δομή. Διατίθεται σε διάφορα μεγέθη, ενώ το μεσαίο και το μεσαίο προς ψιλό είναι τα πιο κατάλληλα για χρήση σε καλλιέργεια.

Αποτελείται από φύλλα τριοκταεδρικής μίκας (ή τάλκη) διαχωριζόμενα από στρώματα μορίων νερού τα οποία καταλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο χώρο της τάξης των 4,98Å που είναι περίπου το πάχος δύο μορίων νερού. Στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μίκας και διπλά στρώματα νερού.

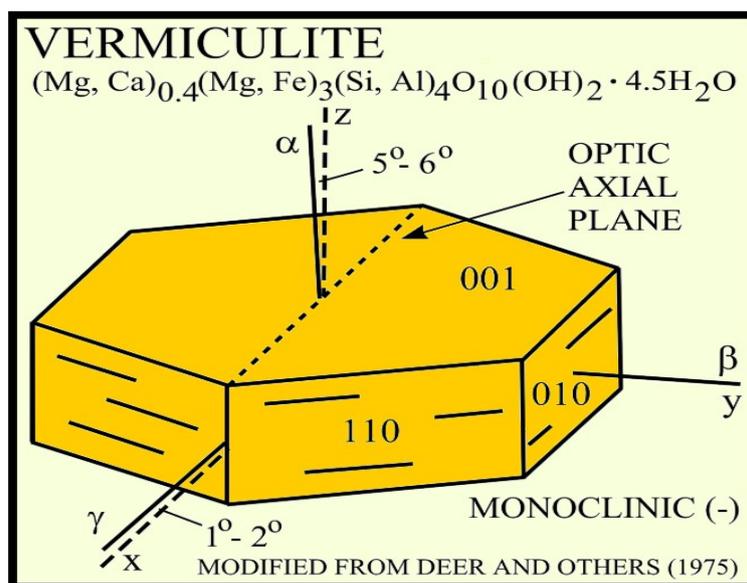


Εικόνα 3.3 : Βερμικουλίτης

3.1.4.1 Δομή και Ιδιότητες

Στη δομή του έχει δύο τετράεδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκτάεδρου Al. Στα οκτάεδρα Al υπάρχει ισόμορφη αντικατάσταση του Mg^{2+} από Al ή Fe^{2+} . Χαρακτηριστικό του βερμικουλίτη είναι ότι δεσμεύει ενδοστοιβαδικό K^+ και το καθιστά μη διαθέσιμο για τη θρέψη των φυτών.

Η δομή του χαρακτηρίζεται από ανεπάρκεια φορτίου και είναι ανισόρροπη λόγω των αντικαταστάσεων Si^{4+} από Al^{3+} . Η ανεπάρκεια φορτίου εξαλείφεται από κατιόντα τα οποία βρίσκονται κυρίως μεταξύ των στρωμάτων μίκας και είναι ιδιαίτερα εναλλάξιμα. Στο φυσικό ορυκτό, το οποίο έχει περίπου την ίδια ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα με το μοντμοριλλονίτη, το κατιόν που εξισορροπεί την ανεπάρκεια φορτίου είναι το Mg^{++} , με την παρουσία κάποτε μικρής ποσότητας Ca^{++} .



Σχήμα 3.4: Χημικός τύπος και δομή βερμικουλίτη

Αξίζει να επισημανθεί, ότι η βασική διαφορά μπεντονίτη-βερμικουλίτη είναι η διαφορετική διαστολή που εμφανίζουν οι δομές των δυο ορυκτών. Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει περιορισμένη διαστολή (4.98Å) και προσροφά ορισμένα οργανικά μόρια ανάμεσα στα στρώματα μίκας και το προσροφημένο στρώμα είναι λεπτό και λιγότερο ασταθές. Αυτό είναι αποτέλεσμα του σχετικά μεγαλύτερου μεγέθους των σωματιδίων των στρωμάτων του βερμικουλίτη, αλλά επίσης πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η δόμηση των στρωμάτων του βερμικουλίτη είναι λιγότερο τυχαία.

Ο βερμικουλίτης έχει ειδικό βάρος 0.9-1.4 g/cm³, πορώδες 96% και pH 7-7.2. Χαρακτηρίζεται από μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, γεγονός που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε 1-2 καλλιεργητικές περιόδους αλλά και αμιγής σε σπορεία και σε τραπέζια ριζοβολίας μοσχευμάτων. Όταν χρησιμοποιηθεί μαζί με τύρφη και άμμο στα υποστρώματα μειώνει την απώλεια αζώτου, φωσφόρου και καλίου λόγω απορροής. Επίσης, σε μίγμα με τύρφη παρέχει την δυνατότητα συγκράτησης και απόδοσης μεγάλων ποσοτήτων νερού (μέχρι και 35% του βάρους του νερό).

Θραύεται εύκολα σε λεπτά εύκαμπτα ανελαστικά λέπια. Με γρήγορη θέρμανση στους 870°C το περιεχόμενο νερό μετατρέπεται σε ατμό και χωρίζει σε λεπιοειδή πλακίδια το βερμικουλίτη που έχει ως αποτέλεσμα της διαστολή του από 8 έως 12 φορές το αρχικό του μέγεθος και μείωση στην πυκνότητα από 640-960 kg/m³ σε 56-192 kg/m³.

Η πεφριγμένη ποιότητα του βερμικουλίτη (διασταλμένος βερμικουλίτης) έχει ορισμένες ομοιότητες με τον περλίτη, όπως το ότι αποτελείται κατά 90% από παγιδευμένο αέρα, είναι μικρού βάρους, έχει καλή ακουστική και θερμική μόνωση, είναι αδρανής και σχετικά ανθεκτικός (συνεπώς ανθεκτικός στη φωτιά).

Όλες οι ιδιότητές του είναι επιθυμητές σε συγκεκριμένα οικοδομικά προϊόντα με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλος για ελαφροβαρή κονιάματα, μονώσεις, επενδύσεις απρόσβλητες από φωτιά, πλακίδια οροφών με βάση το πυριτικό νάτριο, πίνακες κατασκευασμένοι από ουρία φορμαλδεΐδη (Λαμπροπούλου & Λασπάκη, 2008).

3.2 Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Σε μικρή έκταση εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, μαγγάνιο) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να είναι τοξικά.

Δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα μπορεί να προκύψει, παραδείγματος χάριν, από τη μόλυνση πόσιμου νερού (π.χ. σωλήνες μολύβδου), υψηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλοντα αέρα κοντά σε πηγές εκπομπής, ή εισαγωγή μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται, και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται.

Ο όρος 'βαρέα μέταλλα' συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (Σκάνδιο, Sc) και του 84 (Πολώνιο, Po) τα οποία βρίσκονται στα φυσικά ύδατα. Στη βιβλιογραφία ο όρος, συχνά αναφέρεται και για τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου. Το αλουμίνιο Al (ατομικός αριθμός 13) και τα μεταλλοειδή Αρσενικό As και Σελήνιο Se (ατομικοί αριθμοί 33 και 34) περιλαμβάνονται συχνά στη γενικευμένη τάξη των ρυπογόνων ουσιών.

Τα ιχνοστοιχεία είναι βαρέα μέταλλα, τα οποία είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς σε μικρές ποσότητες. Διαφέρουν από τους ανθρωπογενείς ρύπους, διότι συχνά τα συναντάμε στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών. Είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική τους μάζα παραμένει σταθερή παρόλο που μπορεί να αλλάξει η χημική τους

μορφή. Σε αντίθεση με τις τοξικές οργανικές ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα.

Ακόμη τα πτητικά μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Pb) εκπέμπονται από αέρια καπνοδόχων, και οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις από As, Se και Cr, τα οποία μπορούν να κατακρημνιστούν σε νερό και χώμα με ξηρή απόθεση (Γκέκας Β. Et al, 2002).

Η ιλύς εκτός από τα θρεπτικά συστατικά (νιτρικά, φωσφορικά, υψηλό οργανικό φορτίο κ.α.) που περιέχει, έχει και αρκετά, βλαβερά για το περιβάλλον, βαρέα μέταλλα τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν πριν την τελική της απόθεση.

Επίσης, εκτός του ότι δυσχεραίνουν σημαντικά τις διαδικασίες επεξεργασίας της λάσπης, ταυτόχρονα η τοξική τους δράση δημιουργεί τεράστια προβλήματα στο περιβάλλον και σε όλη την έμβια ύλη. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς οφείλεται στη δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό χημικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις δραστικές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων. Δεδομένου του μεγάλου αριθμού ενζύμων στα κύτταρα των ζωντανών οργανισμών είναι φανερές οι επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία τους. Γι' αυτό το λόγο έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να προκαλέσουν κίνδυνο στην υγεία των ζώντων οργανισμών.

Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1 (EPA, 2006).

Πίνακας 3.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (Πηγή: ΕΡΑ)

| ΜΕΤΑΛΛΑ | MCL (mg/l) |
|----------------|-----------------------|
| Αντιμόνιο | 0.006 |
| Αρσενικό | 0.010 |
| Βάριο | 2 |
| Βηρύλλιο | 0.004 |
| Κάδμιο | 0.005 |
| Χρώμιο | 0.1 |
| Χαλκός | 1,3 |
| Μόλυβδος | 0.015 |
| Υδράργυρος | 0.002 |
| Σελήνιο | 0.05 |
| Θάλλιο | 0.002 |

Ήταν λοιπόν φυσικό, η εξεύρεση μεθόδων απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα και την ιλύ, να αποτελέσει αντικείμενο έρευνας πολλών επιστημόνων. Μία από αυτές τις μεθόδους είναι η τεχνική εκχύλισης, κατά την οποία η ρυπασμένη ιλύς αναμιγνύεται έντονα με το διαλύτη, διαχωρίζεται, εκπλένεται και καθώς τα μέταλλα έχουν μεταφερθεί στην υγρή φάση του διαλύτη, είναι πλέον καθαρή. Στη συνέχεια το εκχύλισμα επεξεργάζεται για να ανακτηθούν τα μέταλλα και ο διαλύτης.

Όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια για το νερό αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης. Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης και η ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων μείωσαν σε μεγάλο βαθμό αυτό που ορίζεται ως ‘συγκέντρωση προέλευσης’ (background concentration) (Schnoor, 2003).

3.2.1 Τοξική δράση βαρέων μετάλλων

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των ενζύμων στα ζώντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Μέταλλα που προκαλούν τοξικές δράσεις επιδρούν σε ένα πολύ ευρύ φάσμα ενεργών ομάδων ενζύμων, ιδιαίτερα σε αμινο-, ιμινο- και σουλφυδρυλο-ομάδες. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων.

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

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις σε σύγκριση με το μεταλλικό ιόν τους είναι άλλοτε περισσότερο (όπως στην περίπτωση του αιθυλοχλωριούχου υδράργυρου) και άλλοτε λιγότερο (όπως στην περίπτωση της σαλικυλικής αλδοξίμης του Cu) τοξικές.

Τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα τους. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς. Στους περισσότερους από αυτούς παρατηρείται συμμετοχή της μεθυλοκοβαλαμίνης ($\text{CH}_3 - \text{B}_{12}$). Αν χορηγηθούν σε ένα οργανισμό συγχρόνως αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε προστίθεται συνήθως η δράση τους. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu +Zn, Cu+Cd), έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων (Schnoor, 2003).

3.2.2 Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Cu και ατομικό αριθμό 29. Είναι ένα κοκκινωπό, μαλακό και εύπλαστο μέταλλο με πολύ υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Ο χαλκός μπορεί να βρεθεί ως "αυτοφυής" χαλκός στη μορφή ορυκτού αλλά και σε διάφορα ορυκτά. Τα κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο χαλκοπυρίτης, CuFeS_2 , ο κυπρίτης, Cu_2O , ο χαλκοσίτης, Cu_2S , ο μαλαχίτης, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, ο αζουρίτης, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Ο μεταλλικός ("αυτοφυής") χαλκός συναντάται πολύ σπάνια.



Εικόνα 3.5: Χαλκοπυρίτης, CuFeS_2



Εικόνα 3.6: Χαλκός "αυτοφυής", Cu

Επίσης ο χαλκός υπάρχει στους ανθρώπους, στα ζώα και στα φυτά. Οι μορφές της οργανικής ζωής έχουν εξελιχθεί σε ένα περιβάλλον που περιέχει χαλκό. Ως θρεπτικό συστατικό και αναγκαίο στοιχείο, ο χαλκός είναι ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση της υγείας. Ωστόσο, σε πολύ υψηλά επίπεδα μπορεί να αποβεί τοξικός (ICSG, 2007).

3.2.2.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Ο χαλκός ανήκει στην Ομάδα IB του Περιοδικού Πίνακα, έχει ατομικό βάρος 63.55, σημείο τήξης $1084.62\text{ }^\circ\text{C}$, πυκνότητα 8.96 g/cm^3 και εμφανίζεται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις: Cu(0), Cu(I), Cu(II) και Cu(III).

Μαζί με τον άργυρο και τον χρυσό, κατατάσσεται ως ένα ευγενές μέταλλο, και σαν τέτοιο, μπορεί να βρεθεί στη φύση στην στοιχειακή του μορφή. Οι μοναδικές χημικές και φυσικές ιδιότητες του χαλκού, το έχουν κάνει ένα από τα πιο σημαντικά μέταλλα.

Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν την υψηλή θερμική αγωγιμότητα, την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ελασιμότητα, χαμηλή διάβρωση, ικανότητα σχηματισμού κραμάτων και ωραία εμφάνιση. Ιδιότητες του μεταλλικού χαλκού όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η χάλκευση ποικίλουν χαρακτηριστικά με την καθαρότητα των κραμάτων του.

Ο χαλκός έχει τοποθετηθεί κάτω από το υδρογόνο στη σειρά ηλεκτροθετικότητας, έτσι δεν μετατοπίζει τα ιόντα του υδρογόνου από αραιό οξύ. Κατά συνέπεια, ο χαλκός δεν θα διαλυθεί σε οξύ εκτός αν παρευρεθεί κάποιος οξειδωτικός παράγοντας. Επομένως, ενώ διαλύεται εύκολα σε νιτρικό και θερμό και πυκνό θειικό οξύ, διαλύεται πολύ αργά σε υδροχλωρικό και αραιό θειικό οξύ, και μόνο όταν εκτεθεί στην ατμόσφαιρα. Επίσης, προσβάλλεται από οξικό οξύ και άλλα οργανικά οξέα. Όταν εκτεθεί σε υγρό αέρα, σχηματίζεται αργά το χαρακτηριστικό πράσινο στρώμα του βασικού ανθρακικού χαλκού. Αυτό το ισχυρά προσκολλημένο περίβλημα προστατεύει το μέταλλο του υποστρώματος από περεταίρω προσβολή. Ο χαλκός διαλύεται στην αμμωνία με παρουσία αέρα, σχηματίζοντας το σύμπλοκο ιόν του δισθενούς αμμωνιακού άλατος του χαλκού $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Ο Cu(I) σε υδατικό διάλυμα σχηματίζει πολύ γρήγορα το Cu(II) και Cu(0). Οι μόνες ενώσεις του Cu(I) που είναι σταθερές στο νερό είναι εξαιρετικά αδιάλυτες όπως το CuCl.

Ο Cu(II) ή το δισθενές ιόν του χαλκού είναι η πιο σημαντική οξειδωτική κατάσταση του χαλκού. Ο Cu(II) είναι η οξειδωτική κατάσταση του χαλκού που συνήθως συναντάται στο νερό.

Όταν ο Cu(II) εισέλθει στο περιβάλλον, το ιόν του χαλκού συνήθως συνδέεται με ανόργανα και οργανικά υλικά που περιέχονται στο νερό, το έδαφος και τα ιζήματα. Στο νερό, ο Cu(II) συνδέεται με διαλυμένες οργανικές ενώσεις. Ο Cu(II) πραγματοποιεί, επίσης, δεσμούς με οργανικές και ανόργανες ενώσεις στα ιζήματα και τα εδάφη. Όσον αφορά το νερό, οι τάσεις για δημιουργία δεσμού του Cu(II) με ανόργανη και οργανική ύλη στα ιζήματα και στα εδάφη εξαρτάται από το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό στο τοπικό περιβάλλον και τη παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλοϊόντων και ανόργανων ιόντων (ATSDR, 2004).

Τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά Χαλκού

| | |
|-----------------------|--|
| Χημικό σύμβολο | Cu |
| Ατομικός αριθμός | 29 |
| Χημική σειρά | Μεταβατικά μέταλλα |
| Πυκνότητα | 8.94 g/cm ³ |
| Χρώμα | πορτοκαλί-κόκκινο |
| Σημείο τήξης | 1084.62 °C |
| Σημείο βρασμού | 2562 °C |
| Θερμότητα εξάτμισης | 300.4 kJ/mol |
| Θερμότητα τήξης | 13.26 kJ/mol |
| Ειδική θερμότητα | 24.440 J/(mol·K) |
| Ηλεκτρική Αγωγιμότητα | 60.7·10 ⁶ S m ⁻¹ |
| Θερμική Αγωγιμότητα | 401 W m ⁻¹ K ⁻¹ |

3.2.2.2 Χρήσεις

Ο χαλκός, μετά το σίδηρο, είναι ένα από τα χρησιμότερα μέταλλα. Ο μοναδικός συνδυασμός των ιδιοτήτων του, συμπεριλαμβάνοντας την ανθεκτικότητα, την ελατότητα, την ελασιμότητα και την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καθορίζουν τις χρήσεις του σε ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών.

- **Χρήσεις που αφορούν τον ηλεκτρισμό**

Ο χαλκός είναι ο καλύτερος, και συνάμα μη-πολύτιμος, μεταλλικός αγωγός ηλεκτρισμού, αφού αντιμετωπίζει πολύ λιγότερη αντίσταση συγκρινόμενος με άλλα συχνά χρησιμοποιούμενα μέταλλα. Ο χαλκός, επίσης, χρησιμοποιείται στα καλώδια

ηλεκτρισμού, είτε μονωμένα είτε μη μονωμένα, για εφαρμογές υψηλής, μεσαίας και χαμηλής τάσης. Επιπρόσθετα, η εξαιρετική αντοχή του χαλκού, η ελατότητα και η αντίσταση στην ολίσθηση (creeping) και τη διάβρωση το καθιστούν, τον προτιμώμενο και ασφαλέστερο αγωγό για την εμπορική και αστική κτιριακή σύνδεση με σύρματα ηλεκτρισμού (building wiring). Ο χαλκός είναι ένα βασικό στοιχείο για τις γεννήτριες, της μηχανές, τους μετασχηματιστές και τα συστήματα παραγωγής ανανεώσιμων μορφών ενέργειας.

- **Ηλεκτρονική και Επικοινωνίες**

Ο χαλκός διαδραματίζει βασικό ρόλο στις τεχνολογίες πληροφόρησης και επικοινωνίας. Η τεχνολογία του ADSL επιτρέπει την μεταφορά δεδομένων με υψηλή ταχύτητα, συμπεριλαμβάνοντας υπηρεσίες διαδικτύου, μέσω της υπάρχουσας υποδομής από χαλκό των συνηθισμένων καλωδίων τηλεφώνου. Ο χαλκός, επίσης, χρησιμοποιείται εκτεταμένα στον ηλεκτρονικό εξοπλισμό με τη μορφή καλωδίων, μετασχηματιστών συνδέσεων και διακοπών.

- **Κατασκευές**

Ο χαλκός και ο ορείχαλκος είναι τα υλικά που επιλέγονται για υδραυλικά συστήματα, βρύσες, βαλβίδες και εξαρτήματα. Αντίθετα με τις πλαστικές σωληνώσεις, ο χαλκός δεν καίγεται και δεν λιώνει ή απελευθερώνει βλαβερά ή τοξικά αέρια στη περίπτωση φωτιάς. Οι χαλκοσωλήνες επίσης βοηθούν στη προστασία των υδραυλικών συστημάτων από βακτήρια.

Χρησιμοποιείται και ως υλικό διακοσμητικών κατασκευών πάνω στα κτήρια.

- **Μεταφορές**

Όλες οι κύριες μορφές μεταφορών εξαρτώνται από το χαλκό, για να επιτελέσουν βασικές λειτουργίες.

Κράματα χαλκού-νικελίου χρησιμοποιούνται στο σκελετό των πλοίων. Τα αυτοκίνητα και τα φορτηγά βασίζονται σε μηχανές κατασκευασμένες κυρίως από χαλκό αλλά και σε διάφορα εξαρτήματα που είναι κι αυτά κατασκευασμένα με χαλκό. Η θερμική αγωγιμότητα και οι άλλες ιδιότητες του χαλκού, τον κάνουν κατάλληλο για τα ψυγεία των αυτοκινήτων και των φορτηγών. Επίσης, ο χαλκός χρησιμοποιείται εκτενέστατα σε αεροπλάνα και τρένα νέας γενιάς.

- **Βιομηχανικά μηχανήματα και Εξοπλισμός**

Όπου και να βρεθούν βιομηχανικά μηχανήματα και εξοπλισμός, είναι σχεδόν βέβαιο να ειπωθεί ότι ο χαλκός και τα κράματά τους είναι παρόντα. Χάρη στην ανθεκτικότητα, στην κατεργασιμότητα και την ικανότητα να χυτεύονται με μεγάλη ακρίβεια και περιθώρια εφαρμογής, τα κράματα του χαλκού είναι ιδανικά για την κατασκευή προϊόντων όπως γρανάζια, έδρανα και φτερωτές αντλιών.

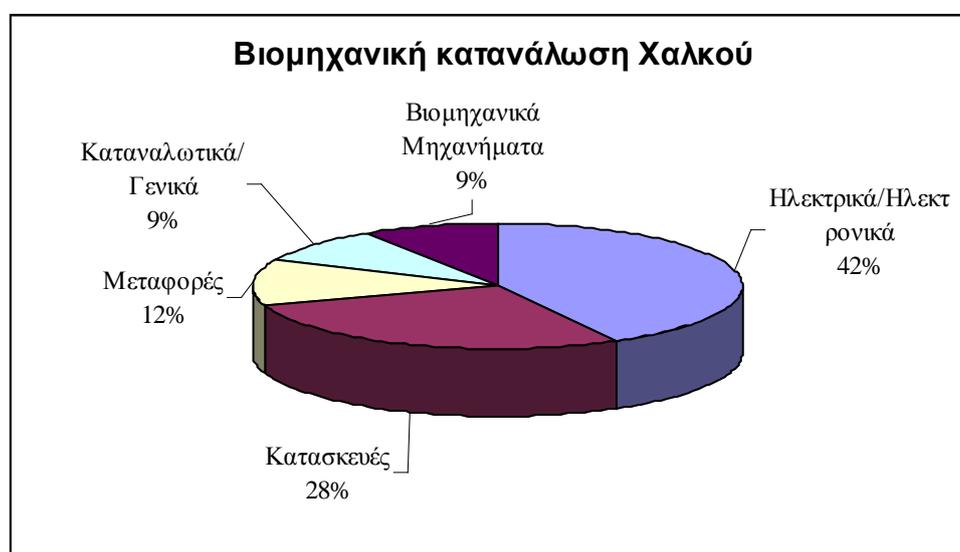
Οι δυνατότητες του χαλκού όσον αφορά τη μεταφορά θερμότητας αλλά και η αντοχή του, το καθιστούν ιδανική επιλογή για εξοπλισμό μεταφοράς θερμότητας και δοχεία πίεσης.

- **Καταναλωτικά και γενικά προϊόντα**

Από τις αρχές του ανθρώπινου πολιτισμού, ο χαλκός έχει χρησιμοποιηθεί από ποικίλες κοινωνίες για να κατασκευαστούν νομίσματα. Ακόμα και τώρα τα νομίσματα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ευρώ) περιέχουν χαλκό.

Ο χαλκός και τα προϊόντα των οποίων βασικό συστατικό είναι ο χαλκός, χρησιμοποιούνται σε γραφεία, νοικοκυριά και εργασιακούς χώρους (ICSG, 2007).

Το 2007 η κατανάλωση χαλκού υπολογίζεται σε 17.7 Mt (USGS, 2007).



Σχήμα 3.7: Βιομηχανική κατανάλωση χαλκού (London Metal Exchange)

3.2.2.3 Ανθρωπογενείς πηγές

Οι ανθρωπογενείς πηγές του χαλκού περιλαμβάνουν εκπομπές από ορυχεία και χυτήρια που παράγουν ή χρησιμοποιούν χαλκό, ψευδάργυρο, άργυρο, χρυσό και μόλυβδο. Ο περιβαλλοντικός χαλκός μπορεί επίσης να προκύψει από τη καύση γαιάνθρακα για παραγωγή ενέργειας και από αποτεφρωτήρες των δημοτικών αποβλήτων. Μία κύρια πηγή απελευθέρωσης χαλκού στο έδαφος προκύπτει από τους σωρούς των σπασμένων βράχων που εγκαταλείπονται και από τα υλικά του ορυχείου και των διεργασιών εξόρυξης. Άλλες ανθρωπογενείς πηγές του χαλκού συμπεριλαμβάνουν τη χρήση του ως παράγοντα στις βαφές και την γεωργία (λιπάσματα κ.α.) (IPCS, EHC 200).

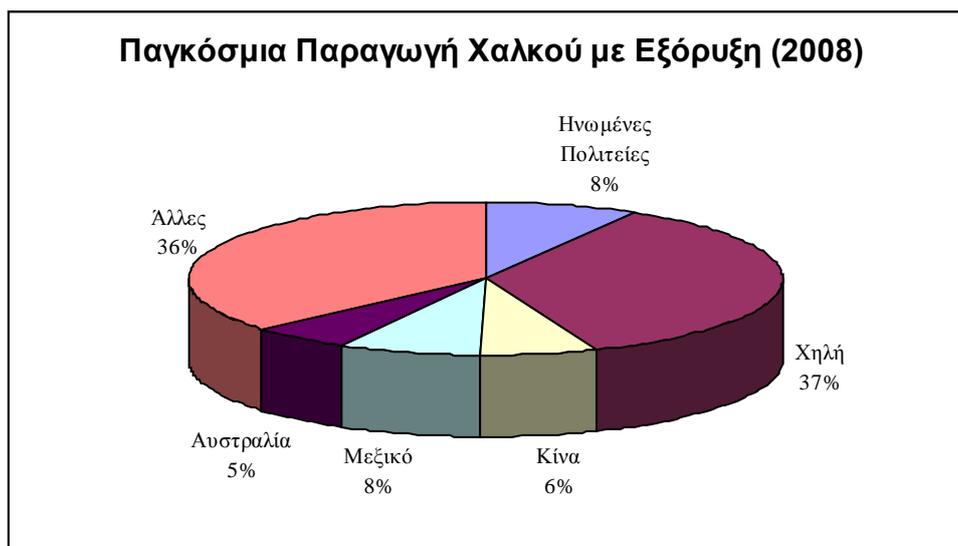
Υπό τις σωστές γεωλογικές, οικονομικές, περιβαλλοντικές και νομικές συνθήκες, η εξόρυξη μπορεί να προχωρήσει.

Η παραγωγή του πρωτογενούς χαλκού αρχίζει με την εξόρυξη των μεταλλευμάτων που φέρουν το χαλκό. Τα τρία ορυκτά με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό είναι ο χαλκοσίτης, ο χαλκοπυρίτης και ο μαλαχίτης. Τελικά με διάφορες διεργασίες μπορούμε να φτάσουμε σε χαλκό με καθαρότητα 99.99%.

Εναλλακτικά, με την υδρομεταλλουργική πορεία, ο χαλκός μπορεί να εξαχθεί από κυρίως χαμηλής βαθμίδας μεταλλεύματα οξειδίων και επίσης από κάποια σουλφιδικά μεταλλεύματα, μέσω απόσπασης με διαλύτη (solvent extraction) και ηλεκτροαπόσπασης (electrowinning) (διεργασία SX-EW). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την παραγωγή περίπου του 17% του χαλκού παγκοσμίως.

Η παραγωγή εξευγενισμένου χαλκού, με όποια και από τις παραπάνω διεργασίες και αν γίνεται, αναφέρεται ως "πρωτογενής παραγωγή χαλκού", αφού αποκτιέται από πρωτογενή πηγή πρώτων υλών. Ωστόσο, υπάρχει άλλη μία σημαντική πηγή πρώτων υλών, η οποία είναι τα πεταμένα μέταλλα. Η παραγωγή εξευγενισμένου χαλκού, αποδοτέα σε ανακυκλώσιμα απορριμμένα μέταλλα κατατάσσεται ως "δευτερογενής παραγωγή χαλκού". Οι δευτερογενείς παραγωγοί χρησιμοποιούν διεργασίες όμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στην πρωτογενή παραγωγή.

Η παγκόσμια παραγωγή χαλκού το 2008 ανήλθε στους 18.245 Mt, με 15.548 Mt να αποτελούν την πρωτοβάθμια, ενώ 2.697 Mt τη δευτεροβάθμια παραγωγή (ICSG).



Σχήμα 3.8: Παγκόσμια παραγωγή χαλκού με εξόρυξη (USGS, 2009)

3.2.2.4 Συγκεντρώσεις χαλκού στο περιβάλλον

Οι βιομηχανικές εκπομπές είναι μόνο ένα τμήμα των ολικών περιβαλλοντικών εκπομπών του χαλκού και των ενώσεών του. Άλλες πηγές απελευθέρωσης χαλκού στο περιβάλλον προέρχονται από τα οικιακά απόβλητα, τις διεργασίες καύσης, την παραγωγή ξυλείας, τη παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων καθώς και φυσικές πηγές.

➤ Αέρας

Ο χαλκός εκπέμπεται στον αέρα από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Αφού ο χαλκός είναι συστατικό του φλοιού της γης, ο φλοιός της γης είναι η κύρια φυσική πηγή χαλκού. Η σκόνη που μεταφέρεται με τον άνεμο διαμοιράζει ποσότητες χαλκού στην ατμόσφαιρα. Οι ανθρωπογενείς πηγές εκπομπών περιλαμβάνουν την παραγωγή μη-σιδηρούχων μετάλλων, την παραγωγή ξυλείας, την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, την αποτέφρωση απορριμμάτων, βιομηχανικές διεργασίες, τη καύση του γαιάνθρακα και άλλες. Υπολογίζεται ότι μόνο το 0.04% του χαλκού που απελευθερώνεται στο περιβάλλον, απελευθερώνεται τελικά στον αέρα.

Για τον περισσότερο πληθυσμό, οι εκθέσεις σε συγκεντρώσεις του χαλκού στον αέρα είναι μεταξύ 5 και 200 ng/m³. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στον αέρα μπορεί να είναι υψηλότερες σε περιοχές κοντά σε σχετικές βιομηχανίες.

➤ Νερό

Μεγάλο μέρος του χαλκού που εισέρχεται στα νερά συσχετίζεται με τη σωματιδιακή ύλη. Ο χαλκός είναι φυσικό συστατικό του εδάφους και μπορεί να μεταφερθεί σε ρεύματα και διεξόδους υδάτων είτε λόγω της φυσικής αποσάθρωσης είτε λόγω ανθρωπογενών ουσιών του εδάφους. Το 68% της απελευθέρωσης του χαλκού στα νερά εκτιμάται ότι προέρχεται από αυτές τις διεργασίες.

Το απορριπτόμενο οικιακό νερό είναι η κύρια ανθρωπογενής πηγή χαλκού στις διεξόδους των υδάτων. Παρόλο που κάποια ποσότητα χαλκού απομακρύνεται από το ρεύμα των αποβλήτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων, σημαντικές ποσότητες χαλκού παραμένουν στα απόβλητα και απελευθερώνονται στο νερό.

Ο χαλκός είναι ευρέως διανεμημένος στο νερό, αφού πρόκειται περί φυσικά υφιστάμενου στοιχείου. Τα επίπεδα του χαλκού στα επιφανειακά νερά κυμαίνονται από 0.5-1.000 ppb, με μέση τιμή τα 10 ppb, ενώ τα νερά των θαλασσών περιέχουν χαλκό σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από 1-5 ppb (ATSDR, 2004).

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο πόσιμο νερό ποικίλουν πολύ, σαν αποτέλεσμα των παραλλαγών και διακυμάνσεων στα χαρακτηριστικά του νερού, όπως pH, σκληρότητα και διαθεσιμότητα του χαλκού στο σύστημα διανομής. Αποτελέσματα από μεγάλο αριθμό μελετών στην Ευρώπη, τον Καναδά και τις Ηνωμένες Πολιτείες υποδεικνύουν ότι τα επίπεδα του χαλκού στο πόσιμο νερό μπορούν να κυμαίνονται από $\leq 0,005$ έως >30 mg/l, με την πρωτογενή πηγή, σχεδόν πάντα, να είναι η διάβρωση των υδραυλικών εγκαταστάσεων από χαλκό (WHO).

➤ Έδαφος

Εκτιμάται ότι το 97% του χαλκού που απελευθερώνεται από όλες τις πηγές στο περιβάλλον, απελευθερώνεται κυρίως στο έδαφος. Συμπεριλαμβάνονται εκπομπές από ορυχεία, από αστικά λύματα, επιμεταλλώσεις, παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, πεταμένα προϊόντα χαλκού που δεν ανακυκλώνονται, ενώ υπαρκτή είναι και η συμβολή των αγροτικών προϊόντων. Ωστόσο, παρόλο που οι μεγαλύτερες αποθέσεις είναι στο έδαφος, η πρόσληψη χαλκού από τους ανθρώπινους πληθυσμούς, μέσω των εδαφών, αναμένεται να είναι η ελάχιστη, συγκρινόμενη με την κύρια οδό έκθεσης μέσω της κατάποσης πόσιμου νερού.

Ο χαλκός υπάρχει φυσικά στα επίπεδα των περίπου 50 ppm στο φλοιό της γης. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων ποικίλουν πολύ ανά ερευνητή αλλά και τύπο εδάφους (ATSDR, 2004).

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι κυμαίνονται από 2 έως 250 ppm, με μέση τιμή αυτή των 30 ppm (H.B. Bradl, 2005).

3.2.2.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις χαλκού στο νερό

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του χαλκού στο πόσιμο νερό είναι 2.0 mg/l.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του χαλκού στο ανακτημένο νερό προς άρδευση, σύμφωνα με τον οργανισμό Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), η συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση είναι 0.20 mg/l. Ο οργανισμός επίσης σημειώνει ότι ο χαλκός είναι τοξικός για πολλά φυτά σε συγκεντρώσεις από 0.1 mg/l έως 1.0 mg/l.

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) η οριακή τιμή συγκέντρωσης του χαλκού στο πόσιμο νερό είναι 2 mg/l.

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

Πίνακας 3.3: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής χαλκού

| | | Τύπος μέσης τιμής | Συγκέντρωση (mg/l) |
|----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Βιομηχανική Εγκατάσταση | Λίμνες | Μήνας | 0.25 |
| | | Ημέρα | 0.5 |
| | Ποτάμια | Μήνας | 0.25 |
| | | Ημέρα | 0.5 |
| | Παράκτια ύδατα | Μήνας | 0.5 |
| | | Ημέρα | 1.0 |

Σύμφωνα με την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA), για τον χαλκό, το συμβουλευτικό όριο για την ποιότητα του πόσιμου νερού είναι 1,3 mg/l.

3.2.2.6 Επίδραση στους ανθρώπους

Ο χαλκός είναι ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό που είναι ενσωματωμένο σε μεγάλο αριθμό μεταλλοενζύμων που εμπλέκονται στο σχηματισμό της αιμοσφαιρίνης, στο μεταβολισμό διαφόρων ουσιών, όπως των υδατανθράκων, αλλά και σε πολλές άλλες βιολογικές δραστηριότητες, στην άμυνα του οργανισμού και στη βιολογική μεταφορά ηλεκτρονίων.

Υπερβολικές συγκεντρώσεις του χαλκού όμως, έχουν δυσάρεστες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου συμπεριλαμβάνοντας βλάβες στο συκώτι και το νεφρό, αναιμία και ανοσοτοξικότητα.

Η πιο συνήθης αναφερόμενη επιζήμια επίπτωση του χαλκού στην υγεία είναι τα γαστροεντερικά προβλήματα. Ναυτία, εμετός και κοιλιακοί πόνοι είναι μερικά από τα συμπτώματα που αναφέρονται. Ο χαλκός, επίσης, ερεθίζει και την αναπνευστική οδό. Βήχας, φταρνίσματα, καταρροή, πνευμονική ίνωση κ.α. αναφέρονται ως συμπτώματα

εργατών που εκτέθηκαν σε σκόνη χαλκού. Το συκώτι είναι ένας ευαίσθητος στόχος της τοξικότητας του χαλκού.

Η πρόκληση καρκινογένεσης από τον χαλκό δεν έχει επαρκώς μελετηθεί. Έχει παρατηρηθεί αύξηση της επικινδυνότητας για καρκίνο στους εργάτες, στα χυτήρια χαλκού, που όμως αποδόθηκε στην συνακόλουθη έκθεση στο αρσενικό. Αυξημένη επικινδυνότητα για καρκίνο των πνευμόνων και του στομάχου έχει επίσης παρατηρηθεί στους μεταλλωρύχους του χαλκού αλλά και πάλι η σχέση του καρκίνου με το χαλκό είναι ασαφής λόγω άλλων παραγόντων (ATSDR, 2004).

3.2.3 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι το εικοστό πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση και αποτελεί το 0,02% του βάρους του φλοιού της γης. Ο ψευδάργυρος είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο σαν το χαλκό και το μόλυβδο, και ιχνοστοιχείο στα περισσότερα πετρώματα. Ο ψευδάργυρος σπάνια υπάρχει στη φύση στη μεταλλική του κατάσταση αλλά περιέχεται σε πολλά μέταλλα ως βασικό συστατικό και μπορεί να ανακτηθεί από αυτά με οικονομικό τρόπο. Τα μέσα επίπεδα Zn σε εδάφη και πετρώματα αυξάνονται συνήθως με την εξής σειρά: άμμος (10-30mg/kg), γρανίτης (50mg/kg), άργιλος (95mg/kg) και βασάλτιο (100mg/kg). Ο σφαλερίτης είναι το πιο σημαντικό μετάλλευμα και η κύρια πηγή για την παραγωγή ψευδαργύρου ενώ πιο σπάνιο ορυκτό του ψευδαργύρου είναι ο βιλλεμίτης. Ο σμιθσονίτης και ο ημιμορφίτης εξορύσσονταν εντατικά πριν την ανάπτυξη της διαδικασίας επίπλευσης. Οι κυριότερες προσιμότητες Zn είναι με σίδηρο (1-14%), κάδμιο (0.1-0.6%) και μόλυβδο (0.1-2%) ανάλογα με την τοποθεσία του κοιτάσματος. Ο ορείχαλκος (ή μπρούντζος ψευδαργύρου) είναι κράμα χαλκού-ψευδαργύρου γνωστό από την αρχαιότητα. Με τον ορείχαλκο κατασκευάζονταν σκληρότερα και ανθεκτικότερα εργαλεία και όπλα σε σχέση με εκείνα από καθαρό χαλκό. Στην Ελλάδα, ορυκτά του ψευδάργυρου βρίσκονται στο Λαύριο και στο νησί Θάσο.



Σχήμα 3.9 :Σφαλερίτης, Zn(Fe)S

Ο ψευδάργυρος βρίσκεται επίσης τόσο στο φυτικό κόσμο (δημητριακά), όσο και στο ζωικό (γάλα, συκώτι) και αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. Υποκινεί τη δραστηριότητα περίπου 100 ενζύμων, τα οποία είναι ουσίες που προωθούν τις βιοχημικές αντιδράσεις στο ανθρώπινο σώμα.

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 και το έντερο.

Υποστηρίζει ένα υγιές ανοσοποιητικό σύστημα, είναι απαραίτητος στη θεραπεία πληγών, βοηθά στη διατήρηση της αίσθησης του σώματος της γεύσης και της μυρωδιάς, και απαιτείται για τη σύνθεση DNA. Ο ψευδάργυρος υποστηρίζει επίσης την κανονική ανάπτυξη και την εξέλιξη κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, της παιδικής ηλικίας, και της εφηβείας.

Κλινικές μελέτες έχουν ανακαλύψει ότι ο ψευδάργυρος, σε συνδυασμό με άλλα αντιοξειδωτικά, μπορεί να καθυστερεί τους παράγοντες γήρανσης, αλλά η επιρροή είναι πολύ μικρή και όχι κλινικά σημαντική. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι η εντατική παροχή ψευδαργύρου οχρώνει τον οργανισμό έναντι του ιού της γρίπης. Η συντήρηση εδάφους αναλύει την βλαστική αναρρόφηση του φυσικού ψευδαργύρου σε πολλούς τύπους εδαφών.

3.2.3.1 Φυσικές και γημικές ιδιότητες

Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30, ατομικό βάρος 65.38, σημείο τήξης 420 °C, πυκνότητα 7140kg/m³ και ανήκει στην Ομάδα II-B του περιοδικού πίνακα. Ο καθαρός ψευδάργυρος είναι γαλαζο-άσπρος και γυαλιστερός όταν λειαινεται.

Τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικά Ψευδάργυρου

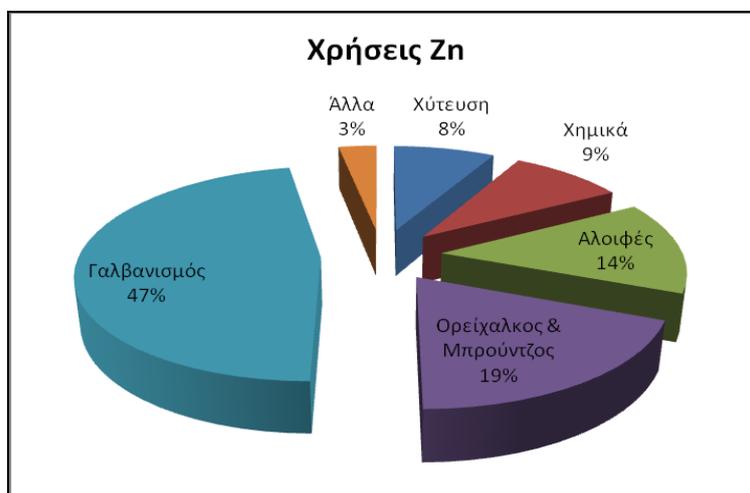
| | |
|-----------------------|------------------------------|
| Χημικό σύμβολο | Zn |
| Ατομικός αριθμός | 30 |
| Χημική σειρά | Μεταβατικά μέταλλα |
| Πυκνότητα | 7140kg/m ³ |
| Χρώμα | Ασημίζον μπλε-γκρί |
| Σημείο τήξης | 420 °C |
| Σημείο βρασμού | 907 °C |
| Θερμότητα εξάτμισης | 115.3 kJ/mol |
| Θερμότητα τήξης | 7.3 kJ/mol |
| Ειδική θερμότητα | 390 J/(kg.K) |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα | 16.6 10 ⁶ (m.ohm) |
| Θερμική αγωγιμότητα | 116 W(m.K) |

Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μια ισχυρή τάση να αντιδρά με όξινες, αλκαλικές και ανόργανες ενώσεις. Επίσης, χαρακτηρίζεται από χαμηλή έως μέτρια σκληρότητα και κρυσταλλώνεται σε μια παραμορφωμένη εξαγωνική κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας. Σε συνηθισμένες θερμοκρασίες το μέταλλο είναι πολύ εύθραυστο για να τυλιχθεί αλλά γίνεται ελατό και όλκιμο όταν θερμαίνεται στους 100–150 °C, ενώ σε θερμοκρασία >2000 °C γίνεται εύθραυστος, ώστε να μπορεί να γίνει σκόνη. Προσβάλλεται από τον υγρό αέρα, αλλά πάλι μόνο επιφανειακά, γιατί καλύπτεται από λεπτό στρώμα από βασικό ανθρακικό ψευδάργυρο.

3.2.3.2 Χρήσεις

Ο ψευδάργυρος είναι το τέταρτο μέταλλο που χρησιμοποιείται περισσότερο στον κόσμο μετά το σίδηρο, το αλουμίνιο και το χαλκό. Χρησιμοποιείται κυρίως ως προστατευτική επικάλυψη σε άλλα μέταλλα, όπως ο σίδηρος και το ασάλι προκειμένου να προφυλαχθούν από τη σκουριά. Χρησιμοποιείται επίσης με τη μορφή ελασμάτων για την κάλυψη του εσωτερικού ψυγείων, για τη στέγαση, για την κατασκευή σωλήνων, δεξαμενών, στην τυπογραφία, για την κατασκευή φωτογραφιών κλισέ (τσιγκογραφία) κλπ. Καθώς υπολείπεται σε αντοχή, συχνά αναμειγνύεται με άλλα μέταλλα, π.χ. το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, το χαλκό και το τιτάνιο προκειμένου να εμπλουτιστεί με μια ποικιλία ιδιοτήτων. Άλλες σημαντικές εφαρμογές του συναντάμε στην κατασκευαστική βιομηχανία, στη χύτευση και σε άλλα κράματα (ορείχαλκος, μπρούντζος). Η σκόνη του ψευδάργυρου χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης. Επίσης χρησιμοποιείται ως μέσο αναγωγής και καταβύθισης στην οργανική και αναλυτική χημεία. Οι ανόργανες ενώσεις του Zn έχουν διάφορες εφαρμογές π.χ. σε εξοπλισμούς αυτοκινήτων και σε μπαταρίες αποθήκευσης και ξηρού στοιχείου. Ο χλωριούχος, θειούχος και θειικός ψευδάργυρος βρίσκουν οδοντιατρικές, ιατρικές και οικιακές εφαρμογές. Το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται συχνά σε αλοιφές, πούδρες και άλλα ιατρικά σκευάσματα. Τα άλατα του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως διαλυτικά μέσα σε φαρμακευτικά είδη. Οι οργανικές ενώσεις του ψευδαργύρου βρίσκουν εφαρμογή σε μυκητοκτόνα, τοπικά αντιβιοτικά και λιπαντικά. Τα σαπούνια ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως ξηραντικά λιπαντικά και μέσα επιπάσεως για τα ελαστικά και ως αδιαβροχοποιητές για υφάσματα, χαρτί και σκυρόδεμα. Το φωσφίδιο του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα

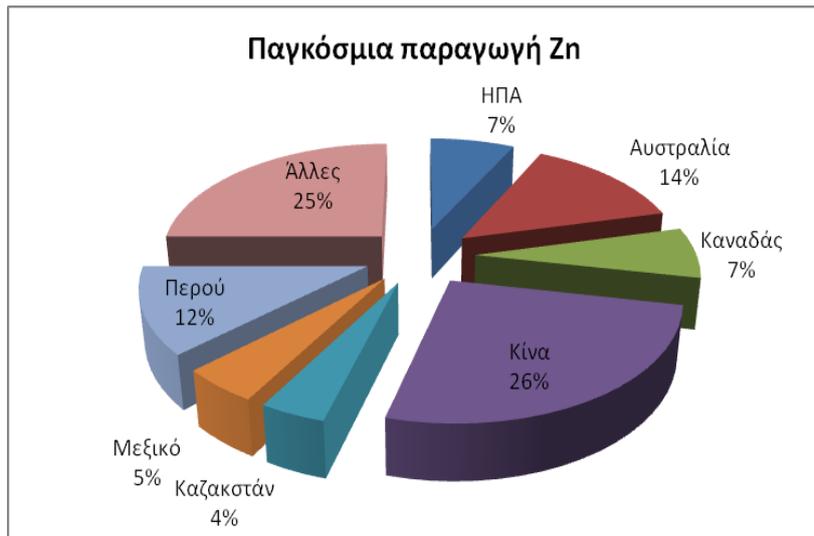
δηλητηριώδες εξαιτίας της απελευθέρωσης αερίου φωσφίνης και χρησιμοποιείται σε δηλητήρια ποντικών. Η κατανομή των βασικών χρήσεων του ψευδάργυρου απεικονίζεται στο Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.10: Χρήσεις ψευδάργυρου (Πηγή: London Metal Exchange)

3.2.3.3 Ανθρωπογενείς πηγές

Οι ανθρωπογενείς και οι φυσικές πηγές του ψευδαργύρου είναι εφάμιλλης σπουδαιότητας. Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές είναι η εξόρυξη, η παραγωγή ψευδαργύρου, η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, η διάβρωση γαλβανισμένων κατασκευών, η καύση άνθρακα και καυσίμων, η διάθεση αποβλήτων και η αποτέφρωση, και η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων που περιέχουν ψευδάργυρο. Ο σμιθσονίτης, χρησιμοποιείται για την παραγωγή ορείχαλκου από το 1400. Στην Ευρώπη, η παραγωγή ψευδάργυρου ξεκίνησε το 1743



Σχήμα 3.11: Παγκόσμια κατανομή παραγωγής ψευδάργυρου (USGS, 2008)

3.2.3.4 Συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος συναντάται ευρέως σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα. Οι συγκεντρώσεις σε εδαφικά ιζήματα και γλυκά νερά επηρεάζονται σημαντικά από τοπικές και ανθρωπογενείς επιρροές και επομένως ποικίλουν σημαντικά. Στα φυσικά επιφανειακά ύδατα, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι συνήθως κάτω από 10 $\mu\text{g/l}$ και στα υπόγεια νερά περίπου 10–40 $\mu\text{g/l}$. Στο νερό της βρύσης, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη λόγω της έκπλυσής του από τις σωληνώσεις και τα εξαρτήματα. Οι συγκεντρώσεις του σε εδάφη είναι συνήθως 10–300 mg/kg ξηρό βάρος (dry weight, DW) και έως 300 ng/m^3 στον αέρα. Τα αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης είναι δυνατό να οφείλονται στην φυσική ύπαρξη εμπλουτισμένων με ψευδάργυρο ορυκτών, σε ανθρωπογενείς πηγές ή σε αβιοτικές και βιοτικές διαδικασίες. Σε δείγματα που έχουν μολυνθεί ανθρωπογενώς, παρατηρούνται επίπεδα ψευδαργύρου έως και 4 mg/litre στο νερό, 35 g/kg στο έδαφος, 15 $\mu\text{g/litre}$ στις εκβολές ποταμών και 8 $\mu\text{g/m}^3$ στον αέρα.

Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου σε αντιπροσωπευτικούς οργανισμούς κατά τη διάρκεια έκθεσης σε υδατοδιαλυτό ψευδάργυρο αποτυπώνονται σε μια κλίμακα τιμών 200–2000 mg/kg .

Οι συγκεντρώσεις σε φυτά και ζώα είναι υψηλότερες κοντά σε ανθρωπογενείς σημειακές πηγές μόλυνσης ψευδαργύρου. Οι διακυμάνσεις της περιεκτικότητας

ψευδαργύρου ανάμεσα στα είδη είναι σημαντικές. Για παράδειγμα, ανάλογα με το στάδιο ζωής, το φύλο, την εποχή, τη διατροφή και την ηλικία διαφέρουν τα επίπεδα ανάμεσα στα είδη. Τα φυσιολογικά επίπεδα ψευδαργύρου στις περισσότερες καλλιέργειες και στους βοσκότοπους είναι της κλίμακας των 10-100 mg/kg dw. Μερικά φυτά είναι συσσωρευτές ψευδαργύρου, αλλά το μέγεθος της συσσώρευσης στους ιστούς των φυτών ποικίλλει ανάλογα με τις ιδιότητες του φυτού αλλά και του εδάφους. Η προσθήκη βελτιωτικών εδάφους όπως ο ασβέστης, ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο μπεντονίτης, ο βερινγίτης (ως τροποποιημένος άργιλος) και άλλων αργιλικών ορυκτών και προϊόντων, όπως οι επιλεκτικοί εναλλάκτες κατιόντων μπορούν να μειώσουν την κινητικότητα του Zn και την προσρόφησή του από φυτά που καλλιεργούνται σε μολυσμένα εδάφη.

Μηδαμινές ποσότητες ψευδαργύρου εισπνέονται από τον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά σημειώνεται ένα ευρύ πεδίο τιμών όσον αφορά την έκθεση σε σκόνες και καπνούς ψευδαργύρου και ενώσεων αυτού σε χώρους εργασίας (WHO, 2001).

3.2.3.5 Συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο νερό

Το pH στα περισσότερα γλυκά νερά βρίσκεται σε επίπεδα που είναι κρίσιμα για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων σε σωματίδια. Μια αλλαγή της τάξης του 0.5 μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό του Zn να βρίσκεται σε προσροφούμενη ή σε εκροφούμενη μορφή. Αυξημένες συγκεντρώσεις Zn παρατηρούνται σε περιοχές πλούσιες σε μεταλλεύματα (White & Driscoll, 1987). Το οργανικό υλικό παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση του Zn στο γλυκό νερό, ιδιαίτερα σε υψηλές τιμές pH (> 6.5). Οι χωρικές και εποχικές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του μετάλλου δεν είναι μεγάλης σημασίας. Απότομες και μεγάλες αυξήσεις των συγκεντρώσεων παρατηρούνται κατά το λιώσιμο των πάγων, αλλά είναι μειωμένες στο λιωμένο νερό στα ποτάμια και στην επιφάνεια των λιμνών.

3.2.3.6 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο νερό

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, ο ψευδάργυρος δεν περιλαμβάνεται στις χημικές παραμέτρους των οποίων η συγκέντρωσή τους στο πόσιμο νερό ρυθμίζεται από την εν λόγω οδηγία, σε αντίθεση με την προϊσχύουσα οδηγία 80/778/ΕΟΚ για το πόσιμο νερό, η οποία καταργήθηκε από την 98/83/EK. Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια της οδηγίας

80/778/ΕΟΚ, οριζόταν ένα κατευθυντήριο επίπεδο των 0.1mg/l στις εξόδους των αγωγών άντλησης και/ή επεξεργασίας και των υποσταθμών αυτών και άλλο ένα κατευθυντήριο επίπεδο των 5mg/l για το νερό που έχει παραμείνει για 12 ώρες στις σωληνώσεις και στο σημείο που διατίθεται στον καταναλωτή. Αυτό το όριο θεσπίστηκε καθώς, έχει παρατηρηθεί ότι πάνω από αυτό το όριο το νερό έχει στυφή γεύση, ιριδισμό και σχηματίζεται ένα αμμώδες ίζημα.

Παράλληλα, η οδηγία 75/440/ΕΟΚ η οποία πραγματεύεται την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων που προορίζονται για πόσιμο νερό θέτει όρια συγκέντρωσης για το ψευδάργυρο (κατευθυντήρια και υποχρεωτικά) στα σημεία λήψης του νερού που κυμαίνονται από 0.5 έως 5mg/l ανάλογα με την επεξεργασία που υφίστανται.

Στην πρώτη έκδοση των οδηγιών για την ποιότητα του πόσιμου νερού του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας το 1984, θεσπιζόταν η κατευθυντήρια τιμή για τη συγκέντρωση του ψευδάργυρου των 5mg/l, για λόγους γεύσης. Όμως, σε επόμενη έκδοσή των οδηγιών αυτών το 1993, διατυπώθηκε ότι, λαμβάνοντας υπόψη πρόσφατες μελέτες σε ανθρώπους, ο καθορισμός μιας κατευθυντήριας τιμής δε θεωρήθηκε απαραίτητος τη δεδομένη στιγμή (WHO, 2003). Ωστόσο, συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο πόσιμο νερό άνω των 3mg/l μπορεί να μην είναι αποδεκτές από τους καταναλωτές (WHO, 2006).

Στα πλαίσια της Δράσης για το Ασφαλές Πόσιμο Νερό (Safe Drinking Water Act) που ξεκίνησε το 1996 στις ΗΠΑ, η Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (US Environmental Protection Agency, EPA), συμπεριέλαβε το ψευδάργυρο στα δευτερεύοντα πρότυπα για το πόσιμο νερό ως μια μολυσματική ουσία που μπορεί να προκαλέσει αποχρωματισμό του δέρματος ή των δοντιών και να αλλοιώσει τη γεύση, την οσμή ή το χρώμα του πόσιμου νερού και όρισε προαιρετικά ως μέγιστη ποσότητα συγκέντρωσης στο πόσιμο νερό τα 5 mg/l.

Όσον αφορά, την περιεκτικότητα του ψευδαργύρου στο ανακτημένο νερό προς άρδευση, η EPA και ο FAO έχουν συμφωνήσει στο ανώτατο όριο των 2mg/l για μακροχρόνια χρήση και 10 g/l για βραχυχρόνια χρήση λόγω του γεγονότος ότι μπορεί να είναι τοξικός σε πολλά φυτά (EPA, 2004; FAO 1994).

Η ελληνική νομοθεσία για την προστασία και τη διαχείριση του νερού αποτελείται, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%, από την κοινοτική νομοθεσία. Οι κοινοτικές

οδηγίες, οι οποίες έχουν ενσωματωθεί στην ελληνική έννομη τάξη, συνήθως με υπουργικές αποφάσεις, ρυθμίζουν την ποιότητα των επιφανειακών νερών από τα οποία αντλείται πόσιμο νερό (75/440), την ποιότητα του πόσιμου νερού (80/778), την έκχυση επικίνδυνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον (76/464) και την προστασία των υπόγειων νερών (80/68, 2006/118).

Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 καθορίζονται οι οριακές τιμές ποιότητας στο υδατικό περιβάλλον για το ψευδάργυρο στα 1000μg/l ενώ οι οριακές τιμές προτύπων αποβολής είναι σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση 4859/726/2001:

Πίνακας 3.5: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής ψευδαργύρου

| | | Τύπος μέσης τιμής | Συγκέντρωση (mg/l) |
|----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Βιομηχανική Εγκατάσταση | Λίμνες | Μήνας | 2.5 |
| | | Ημέρα | 5.0 |
| | Ποτάμια | Μήνας | 2.5 |
| | | Ημέρα | 5.0 |
| | Παράκτια ύδατα | Μήνας | 5 |
| | | Ημέρα | 10 |

3.2.3.7 Επίδραση στους ανθρώπους

Οι διατροφικές τιμές αναφοράς για το ψευδάργυρο ποικίλουν σύμφωνα με τα διατροφικά πρότυπα της χώρας, τις εκτιμήσεις βιοδιαθεσιμότητας για το διατροφικό Zn, το φύλο, την ηλικία και τη φυσική κατάσταση.

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η τοξικότητα ψευδάργυρου από μια κανονική διατροφή είναι ιδιαίτερα απίθανη. Τα μεμονωμένα ξεσπάσματα οξείας τοξικότητας ψευδάργυρου έχουν εμφανιστεί ως αποτέλεσμα της

κατανάλωσης τροφίμων ή ποτών που μολύνονται με τον ψευδάργυρο που απελευθερώνεται από τα γαλβανισμένα εμπορευματοκιβώτια.

Τα σημάδια της οξείας τοξικότητας ψευδάργυρου είναι κοιλιακός πόνος, διάρροια, ναυτία και εμετός. Δόσεις από 225 έως 450 mg ψευδάργυρου προκαλούν συνήθως εμετό. Ο ηπιότερος γαστρεντερικός κίνδυνος έχει αναφερθεί στις δόσεις από 50 έως 150 mg/ημέρα του συμπληρωματικού ψευδάργυρου. Η πρόκληση πυρετού από την εισπνοή καπνού μετάλλων έχει αναφερθεί μετά από την εισπνοή των καπνών οξειδίων ψευδάργυρου. Ο άφθονος ιδρώτας, η αδυναμία και η γρήγορη αναπνοή μπορούν να αναπτυχθούν μέσα σε 8 ώρες από την εισπνοή οξειδίων ψευδάργυρου και να διατηρηθούν για 12-24 ώρες αφότου ολοκληρωθεί η έκθεση. Χρόνια υπερδοσολογία ψευδάργυρου, που κυμαίνεται από 100-300 mg/ημέρα μπορεί να προκαλέσει χαλκοπενία και αλλοιώσεις στην ανοσοαπόκριση.

Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση του 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.

Μετά από διαβούλευση εμπειρογνομόνων του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO), του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) και της Διεθνούς Αρχής Ατομικής Ενέργειας (IAEA) ορίστηκαν τα ανώτατα όρια για τις δόσεις ψευδάργυρου. Αυτά βασίστηκαν στην παρατήρηση ότι 60mg/ημέρα συμπληρωματικού Zn είχαν ως αποτέλεσμα δυσμενείς αλληλεπιδράσεις με άλλα θρεπτικά συστατικά, και έτσι θεωρήθηκε ότι οι δόσεις δεν πρέπει να υπερβαίνουν αυτό το ποσό. Αφού συνυπολόγισαν ένα 25% πιθανής διακύμανσης στις δόσεις του πληθυσμού, το ανώτατο όριο για τους ενήλικες άντρες ορίστηκε στα 45mg/ημέρα και το επέκτειναν και στο άλλο φύλο και τις ηλικίες βασιζόμενοι στις διαφορές του ρυθμού μεταβολισμού (WHO/FAO/IAEA, 1996).

Η επιτροπή του Συμβουλίου Τροφίμων και Διατροφής του Ινστιτούτου Ιατρικής Εθνικής Ακαδημίας των ΗΠΑ (FNB/IOM) θέσπισε τα Αποδεκτά Ανώτατα Επίπεδα Πρόσληψης (Tolerable Upper Intake Level, UL) τα οποία αποτελούν το υψηλότερο επίπεδο ημερήσιας πρόσληψης σε θρεπτικά συστατικά που δεν είναι πιθανό να προκαλέσει δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία. Τα ανώτατα αυτά επίπεδα βασίστηκαν

επίσης σε σχετικές μελέτες όπου υπολογιζόταν η επίδραση των συμπληρωματικών δόσεων στα επίπεδα του χαλκού, αλλά όρισε τα ανώτατα ανεκτά όρια με βάση το Χαμηλότατο Παρατηρούμενο Επίπεδο Δυσμενούς Επίδρασης (Lowest Observed Adverse Effect Level, LOAEL).

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 στο Muysen et al.

3.2.4 Νικέλιο

Το νικέλιο είναι ένα χημικό στοιχείο, με χημικό σύμβολο Ni και ατομικό αριθμό 28. Είναι ένα αργυρόχρωμο, στιλπνό μέταλλο με ελαφρές χρυσές αποχρώσεις. Είναι ένα από τα σιδηρομαγνητικά στοιχεία, στη θερμοκρασία, περίπου, του περιβάλλοντος.

Το νικέλιο έχει ιδιότητες που το κάνουν πολύ επιθυμητό, όσον αφορά το συνδυασμό του με άλλα μέταλλα προκειμένου να σχηματίσει μίγματα και κράματα. Υπάρχει φυσικά στο φλοιό της γης αναμεμιγμένο με άλλα στοιχεία. Συναντάται σε όλα τα εδάφη και επίσης εκπέμπεται από τα ηφαίστεια. Το νικέλιο είναι το 24ο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση. Στο περιβάλλον, κατά κύριο λόγο βρίσκεται συνδυασμένο με οξυγόνο ή θείο, ως οξειδία ή σουλφίδια. Το νικέλιο, επίσης, συναντάται στους μετεωρίτες και στον πυθμένα των ωκεανών. Ο πυρήνας της γης συναποτελείται από 6% νικέλιο (ATDSR, 2005).

Ως ορυκτά νικελίου ενδιαφέρον έχουν ο νικελίνης ή μιλλερίνης NiS, το αρσενονικό νικέλιο NiAs, το αντιμονονικό νικέλιο NiSb, ο αρσενονικελοπυρίτης (Ni,Fe)AsS, ο αντιμονονικελοπυρίτης NiSbS, ο χλωανθίτης (Ni,Co,Fe)As₂ κ.ά. Κυριότερα μεταλλεύματα του νικελίου είναι το ορυκτό γαρνιερίτης, ένυδρο πυριτικό άλας, που απαντάται κυρίως στην Νέα Καληδονία και οι σιδηροπυρίτες (πετλανδίτες) του Καναδά που περιέχουν 3% νικέλιο. Στην Ελλάδα απαντάται ο γαρνιερίτης στην περιοχή της Λάρυμνας.



Εικόνα 3.12: . Πετλανδίτης, (Ni,Fe)S

3.2.4.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες

Το νικέλιο έχει ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58,71, ειδικό βάρος 8.9 και θερμοκρασία τήξης 1453 °C. Ανήκει στην επονομαζόμενη ομάδα σιδήρου-κοβαλτίου (ομάδα VIII) του περιοδικού πίνακα και είναι σιδηρομαγνητικό μέταλλο.

Το Ni είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385 βαθμούς ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο. Επίσης είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη.

Είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό σε αραιό HNO₃ και λίγο διαλυτό σε HCl και H₂SO₄. Στη φύση υπάρχει στις οξειδωτικές καταστάσεις 0 και II, οι οξειδωτικές καταστάσεις I και III μπορούν να υπάρξουν υπό ειδικές συνθήκες, αλλά δεν είναι σταθερές σε υδατικά διαλύματα. Η πιο συνήθης μορφή του Ni σε υδατο διαλυτές ενώσεις είναι η Ni²⁺. Το νικέλιο σχηματίζει αμέσως σύμπλοκα με οργανικούς υποκαταστάτες, αλλά σύμπλοκα με ανόργανους υποκαταστάτες σχηματίζονται μόνο σε μικρό βαθμό, με τη σειρά OH⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NH₃.

Στα εδάφη, το νικέλιο υπάρχει με διαφορετικούς χημικούς τύπους. Μπορεί να υπάρξει στην ελεύθερη ιοντική μορφή (π.χ. Ni²⁺) ή συμπλοκοποιημένο με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες. Το Ni(II) είναι σταθερό σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH και οξειδοαναγωγικών συνθηκών. Το Ni προσροφάται αμέσως σε

εδάφη, σε χαμηλές (<10 ppm) συγκεντρώσεις. Η ρόφηση του Ni στα εδάφη εξαρτάται πολύ από το pH (H.B. Pradl, 2005).

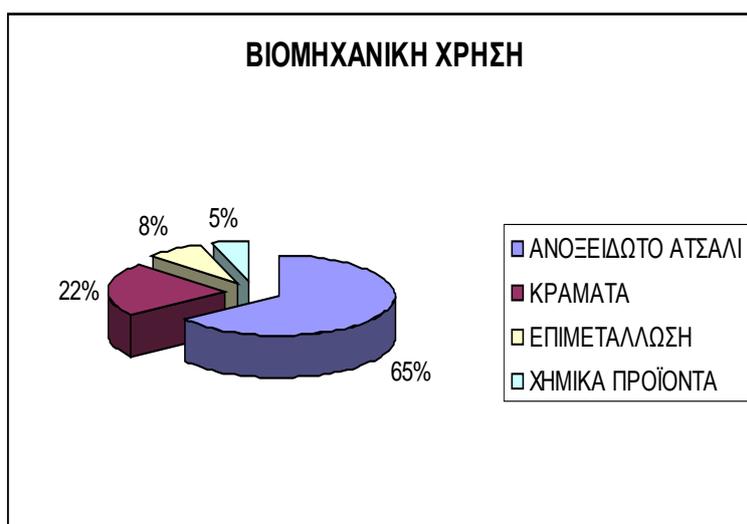
Πίνακας 3.6: Χαρακτηριστικά Νικελίου

| | |
|-----------------------|---|
| Χημικό σύμβολο | Ni |
| Ατομικός αριθμός | 28 |
| Χημική σειρά | Μεταβατικά μέταλλα |
| Πυκνότητα | 8.908 g/cm ³ |
| Χρώμα | αργυρόχρωμο |
| Σημείο τήξης | 1453 °C |
| Σημείο βρασμού | 2732 °C |
| Θερμότητα εξάτμισης | 377.5 kJ/mol |
| Θερμότητα τήξης | 17.48 kJ/mol |
| Ειδική θερμότητα | 0.44 J/(g·K) |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα | 0.146·10 ⁶ S m ⁻¹ |
| Θερμική αγωγιμότητα | 90.9 W m ⁻¹ K ⁻¹ |

3.2.4.2 Χρήσεις

Το νικέλιο χρησιμοποιείται σε πολλά βιομηχανικά και καταναλωτικά αγαθά, όπως το ανοξείδωτο ατσάλι, μαγνήτες, στην κατασκευή κερμάτων, επαναχρησιμοποιούμενων μπαταριών, χορδές ηλεκτρικών κιθάρων και σε ειδικά κράματα, όπως περιγράφηκαν και παραπάνω. Ειδικότερα το αμερικάνικο κέρμα των 5 λεπτών περιέχει 75% χαλκό και 25% νικέλιο. Εκτός της χρήσης του ως καταλύτης σε μικρές ποσότητες, σε

μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα(νικελιοχάλυβας) για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας του. Από αυτό το κράμα παρασκευάζονται σωλήνες πυροβόλων όπλων και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών, κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από την διάβρωση. Άλλες χρήσεις είναι στην κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, κοσμημάτων, σε μελάνια τυπογραφείου, αλλά και για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο) ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο. Παράλληλα, χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα τουρμπίνων αεροπλάνων και πλοίων. Ορισμένα άλατα του νικελίου, όπως το χλωριώδες και το βρωμιώδες, μέχρι και τα τέλη του 19ου αιώνα, χρησιμοποιούνταν για την ίαση πονοκεφάλων και επιληψίας, αλλά μελέτες έδειξαν χρόνια τοξικότητα, και για αυτό εγκαταλήφθηκαν (NAS 1975; Nriagu 1980b)



Σχήμα 3.13: Κατανομή Βιομηχανικής Χρήσης (Πηγή: London Metal Exchange)

3.2.4.3 Ανθρωπογενείς πηγές

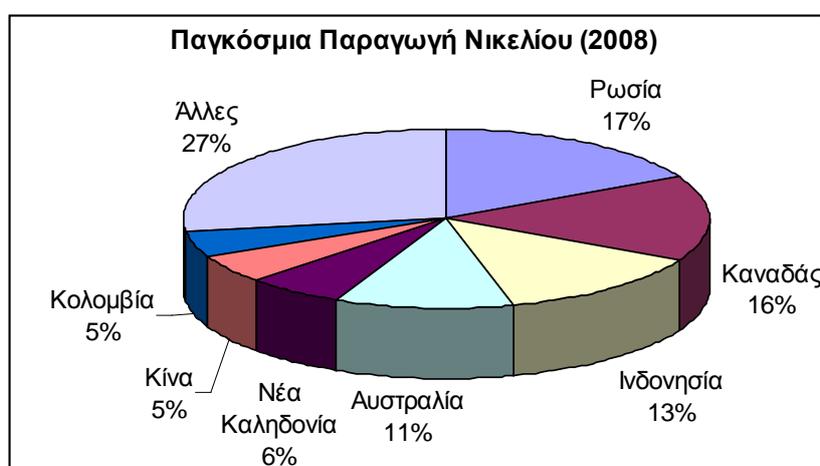
Το νικέλιο είναι ένα απανταχού παρών ιχνοστοιχείο που υπάρχει στα εδάφη, στο νερό, στον αέρα και στην βιόσφαιρα. Το μέσο περιεχόμενο του φλοιού της γης είναι περίπου 0.008%. Τα αγροτικά εδάφη περιέχουν μεταξύ 3 και 1000 mg νικελίου/kg. Τα επίπεδα, στα φυσικά νερά έχουν βρεθεί να κυμαίνονται από 2 έως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

Το νικέλιο εξάγεται από τα μεταλλεύματα με πυρο- και υδρο-μεταλλουργικές διεργασίες εξευγενισμού. Το 2008 η παγκόσμια παραγωγή εξόρυξης νικελίου ήταν 150000000 τόνοι.

Οι ανθρωπογενείς πηγές νικελίου στο περιβάλλον είναι, ουσιαστικά, οι διεργασίες που οδηγούν στα προϊόντα του νικελίου που ζητεί η αγορά, στις χρήσεις δηλαδή που αναλύονται στην προηγούμενη παράγραφο. Οι κύριες πηγές των εκπομπών νικελίου στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου για θέρμανση ή για παραγωγή θερμότητας, η αποτέφρωση των αποβλήτων και της λάσπης των αστικών λυμάτων και άλλες διεργασίες. Στον ρυπασμένο αέρα οι κυρίαρχες ενώσεις του νικελίου εμφανίζονται να είναι το θεϊκό νικέλιο, οξειδία, σουλφίδια και σε μικρότερη έκταση, το μεταλλικό νικέλιο.

Το νικέλιο από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες και άλλες πηγές τελικά καταλήγει στο νερό. Υπολείμματα από επεξεργασία αποβλήτων απορρίπτονται σε πηγάδια βαθιά στη γη, σε ωκεανούς και στο έδαφος. Υγρά απόβλητα από εργοστάσια επεξεργασίας αποβλήτων έχει αναφερθεί, να περιέχουν έως και 0.2 mg νικελίου/λίτρο (IPCS, 1991).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν λίγες πληροφορίες που να αφορούν την απόρριψη νικελίου και των προϊόντων του στο περιβάλλον. Πολύ από το νικέλιο που χρησιμοποιείται σε μεταλλικά προϊόντα ανακυκλώνεται. Ο χάλυβας και άλλα αντικείμενα που περιέχουν νικέλιο και πετώνται από τα νοικοκυριά και τα εμπορικά κέντρα γενικά ανακυκλώνονται, ρίπτονται στις χωματερές ή αποτεφρώνονται μαζί με άλλα εμπορικά και δημοτικά απορρίμματα (ATDSR, 2005).



Σχήμα 3.14: Παγκόσμια παραγωγή νικελίου με εξόρυξη (USGS, 2009)

3.2.4.4 Συγκεντρώσεις νικελίου στο περιβάλλον

Το νικέλιο, που εκβάλλεται στο περιβάλλον από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, κυκλοφορεί ανάμεσα από όλα τα περιβαλλοντικά στάδια μέσω φυσικών και χημικών διεργασιών και μεταφέρεται βιολογικά στους ζώντες οργανισμούς.

Το ατμοσφαιρικό νικέλιο θεωρείται ότι υπάρχει κυρίως στη μορφή σωματιδιακών διασπορών που περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις νικελίου, ανάλογα με τη πηγή. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις νικελίου στον περιβάλλοντα αέρα βρίσκονται συνήθως στα μικρότερα σωματίδια. Το καρβονύλιο του νικελίου είναι ασταθές στον αέρα και αποσυντίθεται σε οξείδιο του νικελίου. Γενικά τα σωματίδια από ανθρωπογενείς πηγές είναι μικρότερα από τα φυσικά σωματίδια σκόνης.

Οι συγκεντρώσεις του νικελίου σε απομακρυσμένες περιοχές είναι του εύρους 1-3 ng/m³, ενώ οι συγκεντρώσεις υπαίθριου και αστικού αέρα κυμαίνεται από 5-35 ng/m³.

Η ατμόσφαιρα είναι ένας κύριος «αγωγός» για το νικέλιο, ως σωματιδιακή ύλη. Συνεισφορές στη ατμοσφαιρική φόρτιση προέρχονται και από φυσικές και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, με εισροή από ακίνητες και κινητές πηγές. Πολλές διεργασίες ξηρής και υγρής κατακρήμνισης απομακρύνουν τη σωματιδιακή ύλη ως ξέπλυμα από την ατμόσφαιρα στα εδάφη και τα νερά. Το νικέλιο μπορεί να εισέλθει στα νερά με την επιφανειακή απορροή ή με διήθηση στα υπόγεια νερά.

Η μόνη αέρια ένωση του νικελίου με περιβαλλοντική σημαντικότητα είναι το καρβονύλιο του νικελίου. Υπό περιβαλλοντικές συνθήκες υγραμένου αέρα, αναλύεται για να σχηματίσει ανθρακικό νικέλιο. Η απομάκρυνση του ανθρακικού νικελίου με καθίζηση ή προσρόφηση σε επιφάνειες δεν έχει τεκμηριωθεί. Τίποτα δεν είναι γνωστό για την αντίδρασή του με φυσικές επιφάνειες ή την ανάληψή του από την βλάστηση.

Το νικέλιο εισάγεται στην υδρόσφαιρα με την απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα, με επιφανειακή αποστράγγιση, με βιομηχανική εκροή και δημοτικά απόβλητα και ακόμη, με φυσική διάβρωση και αποσάθρωση εδαφών και πετρωμάτων. Στα ποτάμια, το νικέλιο μεταφέρεται κυρίως στη μορφή ενός κατακρημνισμένου λεπτού στρώματος επικάλυψης σε σωματίδια και σε συνάφεια με την οργανική ύλη. Στις λίμνες, μεταφέρεται στην ιοντική μορφή, επίσης κυρίως σε

συνάφεια με την οργανική ύλη. Το νικέλιο, επίσης, μπορεί να προσροφηθεί στη λάσπη και μέσω αναρρόφησης να μεταφερθεί στην πανίδα και τη χλωρίδα.

Το νικέλιο είναι ένα από τα πιο κινητικά βαρέα μέταλλα στο υδατικό περιβάλλον. Η κινητικότητα του νικελίου στο υδατικό περιβάλλον ελέγχεται σημαντικά από την ικανότητα διάφορων ροφητικών ουσιών να το δεσμεύουν από το διάλυμα. Παρόλο που τα δεδομένα είναι περιορισμένα, φαίνεται ότι σε «παρθένα» περιβάλλοντα, τα ένυδρα οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου ελέγχουν τη κινητικότητα του νικελίου. Σε ρυπασμένα περιβάλλοντα, οι πιο επικρατούσες οργανικές ύλες θα κρατήσουν το νικέλιο διαλυτό. Σε αναγωγικά περιβάλλοντα, μπορεί να σχηματιστεί το αδιάλυτο σουλφίδιο του νικελίου. Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στα υπόγεια ύδατα εξαρτώνται από το έδαφος, το pH και το βάθος της δειγματοληψίας.

Ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, το νικέλιο μπορεί να επιδείξει μεγάλη κινητικότητα στην κατατομή του εδάφους και να καταλήξει τελικά στα υπόγεια ύδατα. Η όξινη βροχή έχει μία ξεκάθαρη τάση να κινητοποιεί το νικέλιο από το χώμα.

3.2.4.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις νικελίου στο νερό

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του νικελίου στο πόσιμο νερό είναι 20 µg/l.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του νικελίου στο ανακτημένο νερό προς άρδευση, σύμφωνα με τον οργανισμό Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), η συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση είναι 0.2 mg/l. Ο οργανισμός επίσης σημειώνει ότι το νικέλιο είναι τοξικό για πολλές σοδιές σε συγκεντρώσεις από 0.5 mg/l έως 1.0 mg/l, ενώ έχει μειωμένη τοξικότητα σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη.

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) η οριακή τιμή συγκέντρωσης του νικελίου στο πόσιμο νερό είναι 0,02 mg/l.

Η ελληνική νομοθεσία για την προστασία και τη διαχείριση του νερού αποτελείται, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%, από την κοινοτική νομοθεσία. Οι κοινοτικές οδηγίες, οι οποίες έχουν ενσωματωθεί στην ελληνική έννομη τάξη, συνήθως με υπουργικές αποφάσεις, ρυθμίζουν την ποιότητα των επιφανειακών νερών από τα οποία αντλείται πόσιμο νερό (75/440), την ποιότητα του πόσιμου νερού (80/778), την

έκχυση επικίνδυνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον (76/464) και την προστασία των υπόγειων νερών (80/68, 2006/118).

Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 όπου καθορίζονται οι οριακές τιμές ποιότητας στο υδατικό περιβάλλον για το νικέλιο στα 100 µg/l ενώ οι οριακές τιμές προτύπων αποβολής είναι σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση 4859/726/2001:

Πίνακας 3.7: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής νικελίου

| | | Τύπος μέσης τιμής | Συγκέντρωση (mg/l) |
|-------------------------|----------------|-------------------|--------------------|
| Βιομηχανική Εγκατάσταση | Λίμνες | Μήνας | 0.2 |
| | | Ημέρα | 0.4 |
| | Ποτάμια | Μήνας | 0.2 |
| | | Ημέρα | 0.4 |
| | Παράκτια ύδατα | Μήνας | 0.5 |
| | | Ημέρα | 1.0 |

Σύμφωνα με την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA), για το νικέλιο, το συμβουλευτικό όριο για την ποιότητα του πόσιμου νερού είναι 0,1mg/l.

3.2.4.6 Επίδραση στους ανθρώπους

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

Οι πιο σοβαρές επιβλαβείς επιπτώσεις από την έκθεση στο νικέλιο, όπως η χρόνια βρογχίτιδα, μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων και καρκίνος του πνεύμονα έχουν συμβεί σε ανθρώπους που έχουν αναπνεύσει σκόνη που περιείχε συγκεκριμένες

ενώσεις του νικελίου ενώ εργαζόντουσαν σε σχετικές βιομηχανίες. Σε εργάτες έχει σημειωθεί και καρκίνος της ρινικής κοιλότητας. Έκθεση σε υψηλά επίπεδα ενώσεων του νικελίου που διαλύονται εύκολα στο νερό μπορεί επίσης να επιφέρει καρκίνο όταν ενώσεις του νικελίου που είναι δύσκολο να διαλυθούν είναι παρούσες.

Στοματική έκθεση ανθρώπων σε υψηλά επίπεδα διαλυτών ενώσεων του νικελίου μέσω του περιβάλλοντος είναι εξαιρετικά απίθανη. Επειδή οι άνθρωποι έχουν μόνο σπάνια εκτεθεί σε υψηλά επίπεδα νικελίου στο νερό ή στο φαγητό, αρκετή από τη γνώση μας στις επιβλαβείς συνέπειες του νικελίου είναι βασισμένες σε μελέτες σε ζώα. Επίπεδα βρώσης και πόσης σε νικέλιο πολύ μεγαλύτερα από τα επίπεδα που συνήθως βρίσκονται στο φαγητό και το νερό έχει αναφερθεί να προκαλούν καταστροφή των πνευμόνων σε σκυλιά και αρουραίους και να επηρεάζουν το στομάχι, το αίμα, το συκώτι, τα νεφρά και το ανοσοποιητικό σύστημα σε αρουραίους και ποντικούς (ATSDR, 2005).

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας κατατάσσει το νικέλιο και οι ενώσεις του στην Ομάδα 1 (καρκινογόνο στον άνθρωπο) (U. S. Public Health Service [USPHS] 1993).

3.2.5 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος χημικό στοιχείο που διεθνώς συμβολίζεται με τα λατινικά γράμματα Pb, είναι ένα αρκετά μαλακό και εύκαμπτο μέταλλο, χρώματος γκρίζου-μπλε, με ειδικό βάρος 13 φορές μεγαλύτερο του νερού, που αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας δημιουργώντας μια θαμπή γκρίζα οξειδωμένη επιφάνεια.

Υπάρχει φυσικά στο φλοιό της γης, ωστόσο, σπάνια βρίσκεται στη φύση ως «αυτοφύες» μέταλλο. Συνήθως συναντάται συνδυασμένο με δύο ή περισσότερα άλλα στοιχεία διαμορφώνοντας ενώσεις μολύβδου.

Ο μεταλλικός μόλυβδος είναι ανθεκτικός στην διάβρωση. Όταν εκτίθεται στον αέρα ή το νερό, σχηματίζονται λεπτά στρώματα από ενώσεις του μολύβδου, που προστατεύουν το μέταλλο από περαιτέρω επιπτώσεις. Ο μόλυβδος χαλκεύεται εύκολα και εξίσου εύκολα του δίνεται σχήμα. Ο μόλυβδος και τα κράματά του συνήθως εντοπίζονται σε σωλήνες, μπαταρίες αποθήκευσης, βαρίδια, σφαίρες και πυρομαχικά, καλύμματα καλωδίων και φύλλα που χρησιμοποιούνται για προστασία από την

ραδιενέργεια. Η μεγαλύτερη χρήση για τον μόλυβδο είναι στις μπαταρίες, σε αυτοκίνητα και άλλα οχήματα.

Ενώσεις του μολύβδου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες σε μπογιές, βαφές και κεραμικές επιστρώσεις. Το ποσό του μολύβδου που χρησιμοποιείται σε αυτά τα προϊόντα έχει μειωθεί τα τελευταία χρόνια, προκειμένου να μειωθούν οι βλαπτικές συνέπειες του μολύβδου στους ανθρώπους και στα ζώα. Γενικά η χρήση του μολύβδου περιορίζεται λόγω της βλάβης που προκαλεί στο περιβάλλον (ATSDR 2007; Jose Casas, Jose Sordo, 2006; webelements.com).

Όπως προαναφέρθηκε ο στοιχειακός μόλυβδος βρίσκεται στη φύση σπάνια. Ο μόλυβδος είναι παρών σε μεταλλεύματα όπως ο γαληνίτης (PbS), ο αγγλεζίτης (PbSO₄), το μίνιο (Pb₃O₄), ο κερουσίτης (PbCO₃) και άλλα ορυκτά. Ο γαληνίτης είναι η πιο σημαντική πηγή μολύβδου (webelements.com).



Εικόνα 3.15: Γαληνίτης, PbS



Εικόνα 3.16: Κερουσίτης, PbCO₃

3.2.5.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες

Ο μόλυβδος ανήκει στην IV-A του περιοδικού πίνακα, έχει ατομικό βάρος 207.2, σημείο τήξης 328 °C και πυκνότητα 11.34 g/cm³. Έχει φυσικές ιδιότητες όμοιες με αυτές των άλλων μετάλλων: έχει μεταλλική στιλπνότητα με γυαλιστερές τμημένες επιφάνειες, μεγάλη πυκνότητα, χαμηλό σημείο τήξης, είναι αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας και είναι μαλακό, ελατό και όλκιμο (Jose Casas, Jose Sordo, 2006).

Ο μόλυβδος συναντάται στη φύση σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, τις II και IV. Στις περισσότερες ανόργανες ενώσεις, είναι στην οξειδωτική κατάσταση II. Τα χλωρικά και βρωμικά άλατα είναι ελαφρώς διαλυτά στο νερό, ενώ τα ανθρακικά και υδροξειδικά άλατα του μολύβδου είναι σχεδόν όλα αδιάλυτα.

Η χημεία του μολύβδου στα εδάφη επηρεάζεται από τρεις κύριους παράγοντες: πρώτον, την ειδική προσρόφιση σε ποικίλες στερεές φάσεις, την καθίζηση ελάχιστα διαλυτών ή υψηλά σταθερών ενώσεων, και τρίτον, τον σχηματισμό σχετικά σταθερών συμπλόκων ή χηλικών που προκύπτουν από αλληλεπίδραση με οργανική ύλη του εδάφους. Πάνω από pH 9, ο σχηματισμός του $Pb(OH)_2$ είναι σημαντικός ενώ το $Pb(OH)^+$ είναι κυρίαρχο σε pH μεταξύ 6 και 10. Η παρουσία οξειδίων του Mn και Fe μπορεί να ασκήσει κυρίαρχο ρόλο στην προσρόφιση του Pb σε εδάφη.

Τα φωσφορικά άλατα του μολύβδου έχει δειχθεί ότι είναι μία πολύ σταθερή περιβαλλοντική μορφή του μολύβδου με χαμηλές διαλυτότητες, ένα γεγονός, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στην εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο (H. B. Bradl, 2005).

Πίνακας 3.8: Χαρακτηριστικά μολύβδου

| | |
|-----------------------|--|
| Χημικό σύμβολο | Pb |
| Ατομικός αριθμός | 82 |
| Χημική σειρά | Ομάδα του άνθρακα |
| Πυκνότητα | 11.34 g/cm ³ |
| Χρώμα | υποκίανο-γκρι |
| Σημείο τήξης | 327.46 °C |
| Σημείο βρασμού | 1749 °C |
| Θερμότητα εξάτμισης | 179.5 kJ/mol |
| Θερμότητα τήξης | 4.77 kJ/mol |
| Ειδική θερμότητα | 0.13 J/(g·K) |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα | 4.8·10 ⁶ S m ⁻¹ |
| Θερμική αγωγιμότητα | 35.3 W m ⁻¹ K ⁻¹ |

Ο μόλυβδος διαλύεται εύκολα σε αραιωμένο (1:1) νιτρικό οξύ, όπως και σε διαλύματα καυστικών αλκαλίων.

Οι ενώσεις του μολύβδου είναι τοξικές και έχουν τάση συσσώρευσης στον οργανισμό.

Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Pb σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II).

Επίσης υπάρχει και η οξειδωτική κατάσταση Pb(IV), που δεν παρέχει άλατα σταθερά σε υδατικά διαλύματα. Τυπική ένωση του Pb(IV) είναι το PbO₂ (ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο).

Ο Pb προσβάλλεται από όλα τα οξέα, αλλά επειδή πολλά από τα άλατά του είναι δυσδιάλυτα στο νερό ή στην περίσσεια του οξέος, καλύπτεται από στρώμα αδιάλυτου αλάτος που τον προστατεύει από περαιτέρω προσβολή.

Ο Pb(II) δεν σχηματίζει σύμπλοκα με την NH₃ και τα ιόντα CN⁻ (χαρακτηριστική διαφορά από τα Cu(II) και Cd(II)), αντίθετα σχηματίζει αρκετά σταθερά σύμπλοκα με οξικά ιόντα, CH₃COO⁻, όπως και με άλλα ανιόντα οργανικών οξέων (τρυγικών, κιτρικών, κ.λπ.), γεγονός που επιτρέπει τη διαλυτοποίηση δυσδιάλυτων αλάτων του, όπως του PbSO₄, με πυκνό διάλυμα CH₃COONH₄.

3.2.5.2 Χρήσεις

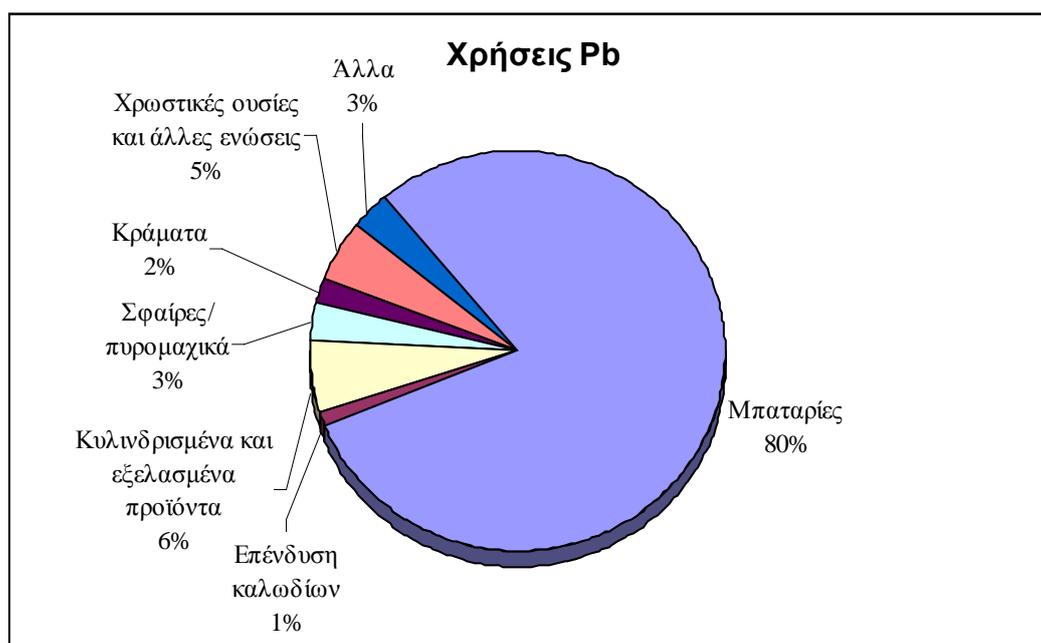
Ο μόλυβδος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στη μορφή του μετάλλου, είτε καθαρός είτε σε κράμα με άλλα μέταλλα, ή ως χημικές ενώσεις. Η εμπορική σπουδαιότητα του μολύβδου βασίζεται στην ευκολία χύτευσης, στην υψηλή πυκνότητα, στο χαμηλό σημείο τήξης, στην ευκολία χάλκευσης, στην αντοχή στα οξέα, στην ηλεκτροχημική αντίδραση με το θειικό οξύ και τη χημική σταθερότητα στον αέρα, το νερό και το έδαφος (ATSDR, 2007).

Χρησιμοποιείται σε μονώσεις, στις μπαταρίες αυτοκινήτων στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό και σε διάφορα κράματα. Θεωρείται αξιόλογο προστατευτικό απέναντι στη ραδιενέργεια. Επίσης χρησιμοποιείται πολύ στη βιομηχανία για την κατασκευή σωλήνων, φύλλων μολύβδου, χρωμάτων και σμάλτων. Στη βιομηχανία αυτοκινήτων χρησιμοποιείται στην κατασκευή των μπαταριών και οι αλκυλ-ενώσεις του προστίθενται στη βενζίνη για τη μείωση των κραδασμών.

Η χρησιμοποίηση του μολύβδου σήμερα στην παρασκευή χρωμάτων έχει σημαντικά μειωθεί μετά την εμφάνιση των χρωμάτων που έχουν βάση το Latex. Το ερυθρό όμως του μολύβδου παραμένει αναντικατάστατο ειδικά ως προστατευτικό της επιφάνειας των μετάλλων από τη σκουριά. Η χρήση του μολύβδου ως πρόσθετο της βενζίνης εγκαταλείπεται προοδευτικά επειδή προκαλεί μόλυνση του περιβάλλοντος.

Χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων, την κάλυψη καλωδίων, την κατασκευή βλημάτων, ηλεκτρικών συσσωρευτών, για την προστασία από τη ραδιενέργεια στα κέντρα πυρηνικών ερευνών. Χρησιμοποιείται επίσης σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή χημικών ουσιών, όπως το μίνιο, το στουπέτσι κ.λπ. Ο αρσενικός μολύβδος χρησιμοποιείται σαν εντομοκτόνο.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι κυριότερες χρήσεις του μολύβδου με τα ποσοστά τους (μέσα ποσοστά των τελευταίων πέντε ετών) .



Σχήμα 3.17: Χρήσεις μολύβδου (Πηγή: ILZSG)

3.2.5.3 Ανθρωπογενείς πηγές

➤ Εξόρυξη Μολύβδου

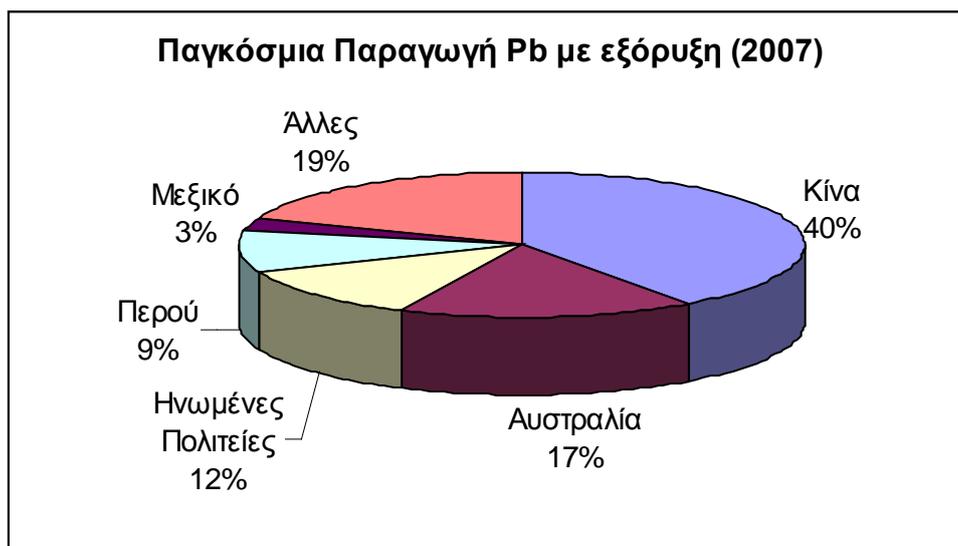
Ο μόλυβδος παράγεται από μεταλλεύματα και από ανακυκλωμένα προϊόντα μολύβδου. Ο μόλυβδος συναντάται σε μια ποικιλία από ορυκτά, όπως έχει ήδη αναφερθεί, με κυριότερο από αυτά τον γαληνίτη. Ο γαληνίτης είναι μακράν η πιο σημαντική πηγή πρωτογενούς μολύβδου. Συνήθως συναντάται σε κοιτάσματα που σχετίζονται με άλλα ορυκτά, κυρίως με αυτά που περιέχουν ψευδάργυρο. Μεταλλεύματα με αναμεμιγμένο μόλυβδο και ψευδάργυρο υπολογίζονται στο 70% των ολικών πρωτογενών ποσοτήτων σε μόλυβδο.

➤ Απομόνωση με τήξη (smelting) και εξευγενισμός (refining)

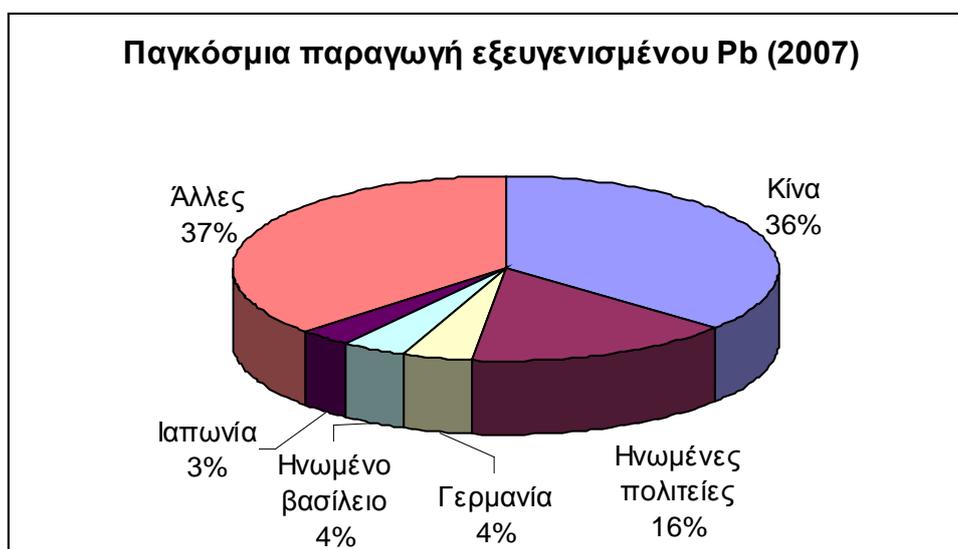
Η καμίνευση και ο εξευγενισμός ταξινομούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή, στη πρώτη κατηγορία παράγεται εξευγενισμένος μόλυβδος από συμπυκνώματα (πρωτογενής μόλυβδος), ενώ στη δεύτερη κατηγορία, ο μόλυβδος ανακτάται από τα απορριπτόμενα προϊόντα μολύβδου (δευτερογενής μόλυβδος). Οι πρώτες ύλες για τον δευτερογενή μόλυβδο είναι απορριπτόμενα (νέα) προϊόντα διεργασιών που προκύπτουν κατά τη διάρκεια των βιομηχανικών διεργασιών και ανακυκλωμένα (παλαιά) απορριπτόμενα προϊόντα που προκύπτουν όταν βιομηχανικά προϊόντα που περιέχουν μόλυβδο απορρίπτονται (IPCS, EHC 3).

Η παγκόσμια παραγωγή με εξόρυξη μολύβδου το 2007 αυξήθηκε κατά 120000 t, ή περίπου 3% σε 3.77 Mt, από το 2006.

Η παγκόσμια παραγωγή εξευγενισμένου μολύβδου αυξήθηκε σχεδόν 5%, σε 8.28 Mt, το 2007, από 7.89 Mt το 2006. Σύμφωνα με στατιστικές που δημοσιεύτηκαν από το ILZSG (International Lead and Zinc Study Group), η δευτερογενής (ανακυκλωμένη) παραγωγή μολύβδου αντιπροσωπεύει περίπου το 54% της ολικής παραγωγής εξευγενισμένου μολύβδου, παγκοσμίως το 2007 (USGS 2007).



Σχήμα 3.18: Παγκόσμια Παραγωγή Μολύβδου με εξόρυξη (USGS 2007)



Σχήμα 3.19: Παγκόσμια παραγωγή εξευγενισμένου μολύβδου (USGS 2007)

3.2.5.4 Συγκεντρώσεις μολύβδου στο περιβάλλον

▪ Πετρώματα

Ο μολύβδος υπάρχει φυσικά στο φλοιό της γης στη συγκέντρωση, περίπου, των 13 mg/kg. Όπως και με όλα τα στοιχεία, υπάρχουν μερικές περιοχές με πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις, συμπεριλαμβάνοντας τα κοιτάσματα μεταλλευμάτων του μολύβδου που είναι διασκορπισμένα σε όλο τον κόσμο. Οι πιο σημαντικές πηγές μολύβδου είναι τα πυριγενή και μεταμορφικά πετρώματα, με συγκεντρώσεις του μολύβδου να

κυμαίνονται στο εύρος 10 – 20 mg/kg. Μη στερεοποιημένα ιζήματα σε περιοχές γλυκών νερών και στις ρηχές θαλάσσιες περιοχές έχουν μόλυβδο σε συγκεντρώσεις από 10 mg/kg έως 70 mg/kg.

▪ **Εδάφη**

Καθώς η πλειονότητα των αποθέσεων σε μόλυβδο είναι στο έδαφος, δημιουργούν πολύ λιγότερους κινδύνους έκθεσης απ' ό,τι οι εκροές σε αέρα και νερό.

Η εξόρυξη μετάλλων, η εξόρυξη άνθρακα, οι ηλεκτρικές επιχειρήσεις και βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων είναι οι βιομηχανικοί τομείς που συνεισφέρουν περισσότερο στις αποθέσεις στη γη (ATDSR, 2007).

Τα επιφανειακά εδάφη είναι σε άμεση επαφή με το περιβάλλον μας (όπως το έχουμε καταστήσει), έτσι, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία, στο διαχωρισμό μεταξύ εδαφών που έχουν μόλυβδο μόνο από φυσικές πηγές και εδαφών που έχουν ρυπανθεί από τον άνθρωπο. Το όξινα εδάφη γενικά έχουν μικρότερο περιεχόμενο σε μόλυβδο από τα αλκαλικά εδάφη. Η φύση της οργανικής ύλης στο έδαφος επίσης έχει σημαντική επιρροή στο φορτίο του μολύβδου κυρίως λόγω των χηλικών ενώσεων που μπορεί να περιέχουν (IPCS, EHC 3).

▪ **Νερό**

Αναλύσεις των υπόγειων υδάτων έχουν δείξει ότι οι συγκεντρώσεις του μολύβδου ποικίλουν από 1 έως 60 µg/l. Τα περισσότερα δεδομένα αφορούν νερό το οποίο έχει διηθηθεί για να απομακρυνθεί η σωματιδιακή ύλη (IPCS, EHC 3).

Στις Ηνωμένες Πολιτείες τα επίπεδα του μολύβδου στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, τυπικά κυμαίνονται μεταξύ 5 και 30 µg/l.

Με την μείωση των ατμοσφαιρικών εκπομπών του μολύβδου από τότε που καθιερώθηκε περιβαλλοντική νομοθεσία που απαγορεύει την χρήση του στα καύσιμα, στο νερό πλέον συγκεντρώνεται μεγάλη ποσότητα για την περιεκτικότητά του σε μόλυβδο.

Ο μόλυβδος είναι παρών στο νερό της βρύσης, μέχρι ενός σημείου, ως αποτέλεσμα της διάλυσής του από φυσικές πηγές αλλά κατά κύριο λόγο από τις υδραυλικές εγκαταστάσεις των οικιών στις οποίες οι σωλήνες, τα μέσα συγκόλλησης, τα εξαρτήματα και οι συνδέσεις στα σπίτια περιέχουν μόλυβδο. Οι σωλήνες από PVC, επίσης περιέχουν ενώσεις του μολύβδου που μπορούν να φύγουν από αυτούς και να

έχουν ως αποτέλεσμα υψηλές συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό. Η ποσότητα του μολύβδου της υδραυλικής εγκατάστασης που διαλύεται εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Το επίπεδο του μολύβδου στο πόσιμο νερό μπορεί να μειωθεί με μέτρα ελέγχου της διάβρωσης, όπως η πρόσθεση άσβεστου και η ρύθμιση του pH στο σύστημα διανομής από μικρότερο του 7 σε 8 - 9.

Σε περιοχές που δέχονται όξινη βροχή, η οξύτητα του πόσιμου νερού μπορεί να αυξηθεί. Αυτό αυξάνει τη διαβρωτικότητα του νερού, που μπορεί με τη σειρά της να συμβάλει στην απελευθέρωση του μολύβδου από τα υδραυλικά συστήματα, ιδιαίτερα αυτά που είναι παλαιά (WHO, Lead in Drinking-water; ATSDR, 2007).

▪ **Αέρας**

Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στον αέρα εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της εγγύτητας στους δρόμους και τις σημειακές πηγές.

Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του μολύβδου, μετρημένη σε σημεία απομακρυσμένα από αστικά κέντρα είναι της τάξης των 0.0001-0.001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Τα επίπεδα του μολύβδου στον περιβάλλοντα αέρα ποικίλουν από $7.610^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως Ανταρκτική, έως πάνω από $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ κοντά σε στάσιμες πηγές. Λόγω της μείωσης των εκπομπών μολύβδου στην ατμόσφαιρα από τα αυτοκίνητα, τα επίπεδα του μολύβδου στον αέρα έχουν μειωθεί σημαντικά τις τελευταίες 3 δεκαετίες.

Σήμερα, οι βιομηχανικές διεργασίες, κυρίως η επεξεργασία μετάλλων, είναι οι κύριες πηγές εκπομπής μολύβδου στην ατμόσφαιρα με τις υψηλότερες τιμές μολύβδου να παρατηρούνται γύρω από εγκαταστάσεις ρευστοποίησης μεταλλευμάτων και κατασκευής μπαταριών. (WHO, Lead in Drinking-water; IPCS, EHC 3; ATSDR, 2007)

3.2.5.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις μολύβδου στο νερό

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η συγκέντρωση του μολύβδου στο πόσιμο νερό είναι 10 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του μολύβδου στο ανακτημένο νερό προς άρδευση, σύμφωνα με τον οργανισμό Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), η συνιστούμενη μέγιστη συγκέντρωση είναι 5 mg/l . Ο οργανισμός επίσης

σημειώνει ότι μόλυβδος σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις εμποδίζει τα φυτικά κύτταρα να αναπτυχθούν.

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) η οριακή τιμή συγκέντρωσης του μολύβδου στο πόσιμο νερό είναι 0,01 mg/l.

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

Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 όπου καθορίζονται οι οριακές τιμές ποιότητας στο υδατικό περιβάλλον για το μόλυβδο στα 20 μg/l ενώ οι οριακές τιμές προτύπων αποβολής είναι σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση 4859/726/2001:

Πίνακας 3.9: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής μολύβδου

| | | Τύπος μέσης τιμής | Συγκέντρωση (mg/l) |
|----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Βιομηχανική Εγκατάσταση | Λίμνες | Μήνας | 0.1 |
| | | Ημέρα | 0.2 |
| | Ποτάμια | Μήνας | 0.1 |
| | | Ημέρα | 0.2 |
| | Παράκτια ύδατα | Μήνας | 0.2 |
| | | Ημέρα | 0.4 |

Σύμφωνα με την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA), για τον μόλυβδο, το συμβουλευτικό όριο για την ποιότητα του πόσιμου νερού είναι 0,015 mg/l.

3.2.5.6 Επίδραση στους ανθρώπους

Ο κύριος κίνδυνος από τον μόλυβδο είναι η τοξικότητά του. Ο κατ' εξοχήν κίνδυνος στη βιομηχανία προέρχεται από την εισπνοή σκόνης ή καπνού του μετάλλου. Η κατάποση του μετάλλου δεν αποτελεί μεγάλο κίνδυνο στη βιομηχανία όσο στο γενικότερο περιβάλλον. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου απορροφώνται από το δέρμα.

Ο μόλυβδος εφόσον εκτεθεί στην φύση και έρθει σε επαφή με τον άνθρωπο, μπορεί να προκαλέσει βλάβες σε νεφρά, συκώτι, αίμα, δερματίτιδες - αλλεργίες, βλάβη σε πνεύμονες - μόνιμα αναπνευστικά προβλήματα και καρκινογενέσεις. Για αυτό τα υλικά τα οποία περιέχουν μόλυβδο, όπως οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, επιβάλλεται να ανακυκλώνονται.

Η δηλητηρίαση από μόλυβδο, γνωστή και ως μολυβδίαση, ήταν πάντοτε η περισσότερο ενδιαφέρουσα από τις επαγγελματικές ασθένειες. Η συστηματική πρόληψη, όμως, από ιατρικής και τεχνικής πλευράς συνετέλεσε ώστε να μειωθούν οι περιπτώσεις δηλητηριάσεως.

Κατά την τελευταία δεκαετία πάντως έγινε εμφανές ότι νευροφυσιολογικές δυσλειτουργίες, μειωμένη ταχύτητα αγωγής των περιφερικών νεύρων, ακόμη παρατηρούνται σε βαθμούς έκθεσης που μέχρι τώρα εθεωρούντο παραδεκτοί. Επίσης, οι πιθανές επιπτώσεις στα έμβρυα εγκύων γυναικών οδήγησε στην έκδοση χωριστών οδηγιών για την έκθεση των γυναικών κατά την παραγωγική τους (γόνιμη) ηλικία.

Μία από τις πλέον ενδιαφέρουσες τοξικές επιδράσεις του μολύβδου είναι εκείνη που αφορά τον σχηματισμό της αίμης. Ο μόλυβδος επεμβαίνει σε δύο ένζυμα στη βιοσύνθεση της αίμης, της δεϋδράσης το υ δ-αμινολεβουλικού οξέος και της σιδηροσελατάσης (πρωτοαιμική σιδηρολυάση κωδ. 4.99.11). Για τον λόγο αυτό το αιμοποιητικό σύστημα θεωρήθηκε ανέκαθεν ως κριτικό όργανο στη δηλητηρίαση από μόλυβδο.

Ο μόλυβδος επηρεάζει τα δύο νουκλεϊνικά οξέα DNA και RNA με μηχανισμούς, οι οποίοι αν και δεν είναι πλήρως γνωστοί πρέπει να έχουν σχέση με το δισθενές ιόν του μολύβδου. Η δράση του μετάλλου επί των νουκλεϊνικών οξέων είναι δυνατόν να έχει βιολογικές επιπτώσεις. Είναι γνωστό ότι τόσο ο ανόργανος όσο και ο οργανικός

μόλυβδος έχουν καρκινογόνο δράση στα πειραματόζωα, χωρίς όμως αυτό να έχει αποδειχθεί επαρκώς για τον άνθρωπο.

3.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση απομάκρυνσης Ni, Cu, Pb και Zn

Η ενότητα αυτή αποτελεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση με θέμα τη μελέτη διάφορων μεθόδων για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα. Πιο συγκεκριμένα αναφέρονται μελέτες που έχουν γίνει στο παρελθόν σχετικά με την δέσμευση βαρέων μετάλλων, χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου, σε προσροφητικά υλικά και με συστήματα μεμβρανών, και αναπτύσσονται οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν σε κάθε μελέτη καθώς επίσης και τα συμπεράσματά τους.

Μελέτη 1^η : Επιλεκτικός διαχωρισμός Cu (II) και Ni(II) από υδατικά μέσα χρησιμοποιώντας διεργασία συμπλοκοποίησης-υπερδιήθησης.

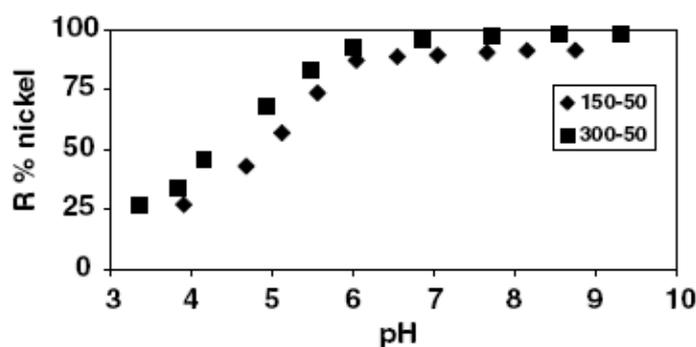
Οι Molinari et al. 2008 διερεύνησαν την απομάκρυνση (επιλεκτικός διαχωρισμός) του Cu(II) και Ni(II) από υδατικό διάλυμα μέσω της συνδυασμένης διεργασίας συμπλοκοποίησης-υπερδιήθησης.

Χρησιμοποίησαν πολυεθυλεναμίνη (polyethylenimine) ως μέσο συμπλοκοποίησης. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάκτηση χαλκού και νικελίου από πολυεθυλεναμίνη ήταν : pH>6 και του 8 αντίστοιχα, και αναλογία του πολυμερούς προς το μέταλλο ήταν 3 και 6 αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες υπερδιήθησης με μοριακό σημείο αποκοπής 10 kDa (Iris 10) και 30 kDa (Iris 30). Η μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης παρατηρήθηκε με την χρήση της μεμβράνης Iris 30 και αυτή ήταν για τον Cu(II) 94% και επιτεύχθηκε σχεδόν 100% απομάκρυνση για το Ni(II) και με την Iris 10 και με την Iris 30. Παρατηρήθηκε ακόμα ότι η μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης (από 200-300-400 kPa) επηρεάζει την απόδοση απομάκρυνσης των μετάλλων. Για παράδειγμα για το Cu(II) σε λειτουργία της μεμβράνης υπερδιήθησης στα 200 kPa παρατηρήθηκε εκροή συγκέντρωσης 0,01 mg/l ενώ σε TMP 400 kPa παρατηρήθηκε συγκέντρωση 0,05 mg/l.

Οι Geckler and Volchek, 1996; Juang and Chiou, 2001; Molinari et al., 2004a, βρήκαν ότι η τεχνική της συμπλοκοποίησης – υπερδιήθησης αποτελεί μία

αποτελεσματική τεχνική για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα σε σύγκριση με τεχνικές που βασίζονται στη χημική κατακρήμνιση (ιζηματοποίηση) ή ιοντοεναλλαγή.

Στο Σχήμα 3.20 απεικονίζεται η απομάκρυνση του νικελίου για διαφορετικές συγκεντρώσεις πολυμερούς (PEI) = 150 και 300 mg l⁻¹. Δοκιμάζοντας την υψηλότερη συγκέντρωση πολυμερούς (5x10⁻³ mM αντίστοιχα 300mg l⁻¹, συγκέντρωση μονομερούς 6.98 M) τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βέλτιστη συμπλοκοποίηση pH ≥ 8 με σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του νικελίου (>98%).



Σχήμα 3.20: σε διαφορετικές συγκεντρώσεις πολυμερούς ((PEI) = 150 και 300 mg l⁻¹ (Ni²⁺) = 50 mg l⁻¹) Απομάκρυνση νικελίου σε σχέση με το pH σε πειράματα συμπλοκοποίησης-υπερδιήθησης

Μελέτη 2^η: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με διήθηση με μία καινοτόμα μεμβράνη αποτελούμενη από πολυαιθυλεναμίνη (polyethyleneimine) σε μήτρα από πολυβινυλική αλκοόλη (polyvinyl alcohol)

Οι Bessbousse et al. 2008 μελέτησαν την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων Pb(II), Cd(II) και Cu(II) από υδατικό διάλυμα, με μία καινοτόμα μεμβράνη αποτελούμενη από πολυαιθυλεναμίνη (polyethyleneimine) σε μήτρα από πολυβινυλική αλκοόλη (polyvinyl alcohol). Για τα μέταλλα αυτά η απομάκρυνση από την μεμβράνη ακολουθούσε τη σειρά Pb>Cu>Cd. Αυτή η ακολουθία συμφωνεί με την μέγιστη απομάκρυνση των ιόντων ανά γραμμάριο πολυαιθυλεναμίνης: 0.59, 0.47 και 0.33 mmol g⁻¹ αντίστοιχα. Η διήθηση των διαλυμάτων των μετάλλων παρουσίασε μεγάλες αναλογίες αποβολών (96-99.5%) με σειρά κατακράτησης Cd > Cu > Pb.

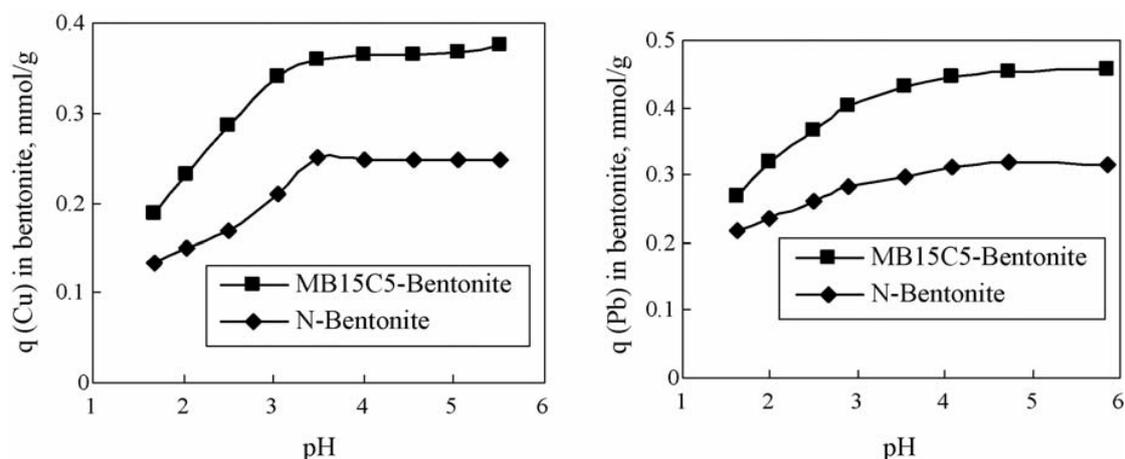
Μελέτη 3^η: Απομάκρυνση Ni(II) από τα υγρά απόβλητα μεταλλουργείου με τη συνδυασμένη εφαρμογή των διεργασιών της ιοντοεναλλαγής και της χημικής κατακρήμνισης.

Οι Papadopoulos et al. 2004 εξέτασαν την απομάκρυνση του Ni(II) από τα υγρά απόβλητα μεταλλουργείου με τη συνδυασμένη εφαρμογή των διεργασιών της ιοντοεναλλαγής και της χημικής κατακρήμνισης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι επιτυγχάνεται απομάκρυνση Ni(II) 74,8%, λόγω της ιοντοεναλλαγής, ενώ η συνδυασμένη εφαρμογή της ιοντοεναλλαγής και της χημικής κατακρήμνισης οδηγεί σε απομάκρυνση μετάλλου ίση με 98,3%. Οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάπτυξη της διαδικασίας περιλαμβάνουν την προεπεξεργασία του κλινοπτιλόλιθου, ρύθμιση του pH των αποβλήτων στο 10.5 και εφαρμογή της ιοντοεναλλαγής χρησιμοποιώντας προεπεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο (4 g/l) για ένα διάστημα που δεν υπερβαίνει τις 2h.

Μελέτη 4^η : Προσρόφηση χαλκού και μολύβδου, σε υδατικά διαλύματα από μπεντονίτη τροποποιημένο με 4'-methylbenzo-15-crown-5 (MB15C5)

Οι Yun et al. 2006 μελέτησαν την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων χαλκού και μολύβδου, σε υδατικό διάλυμα από μπεντονίτη τροποποιημένο με 4'-methylbenzo-15-crown-5 (MB15C5) σε σύγκριση με φυσικό μπεντονίτη. Οι κινητικές παράμετροι του μοντέλου υπολογίστηκαν και εφαρμόστηκε ένα ψευδο-δεύτερης τάξης μοντέλο σε όλες τις περιπτώσεις. Για τον τροποποιημένο μπεντονίτη με MB15C5 και τον φυσικό μπεντονίτη τα σημεία ισορροπίας προσαρμόστηκαν στο μοντέλο Langmuir και έδειξαν ότι η προσρόφηση του μολύβδου ήταν μεγαλύτερη απ' ό,τι του χαλκού ($Pb^{2+} > Cu^{2+}$) και η ικανότητα προσρόφησης του MB15C5 μπεντονίτη ήταν μεγαλύτερη από τον φυσικό μπεντονίτη και για τα δύο μέταλλα. Η επίδραση του pH εξετάστηκε σε ένα εύρος τιμών 1.5-6. Η προσρόφηση του Pb^{2+} και Cu^{2+} αυξανόταν με αύξηση του pH και έφτασε στο μέγιστο σε pH 3.5-6.

Στο Σχήμα 3.21 απεικονίζεται η επίδραση του pH για την προσρόφηση του χαλκού και νικελίου σε φυσικό μπεντονίτη και MB15C5 μπεντονίτη.



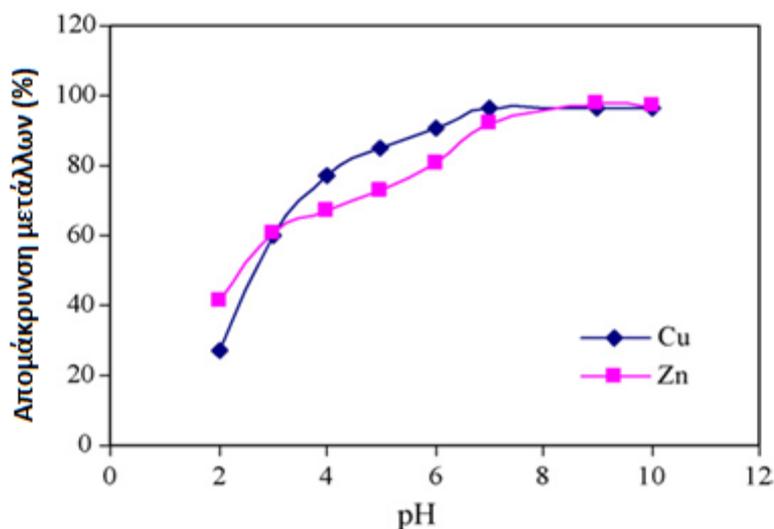
Σχήμα 3.21: Επίδραση του pH για την προσρόφηση του χαλκού και νικελίου σε φυσικό μπεντονίτη και MB15C5 μπεντονίτη

Μελέτη 5^η : Προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση φυσικού αργιλοπυριτικού ορυκτού

Οι Veli και Alyüz 2007, διερεύνησαν την προσρόφηση του χαλκού και ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα σε συστήματα διαλείποντος έργου (batch) χρησιμοποιώντας μπεντονίτη (τύπου Cankiri), ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό. Η απομάκρυνση του μετάλλου διερευνήθηκε με βάση τις ακόλουθες παραμέτρους: τιμή του pH, συγκέντρωση ορυκτού, συγκέντρωση του βαρέως μετάλλου και χρόνο ανάδευσης. Εφαρμόστηκαν οι ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Dubinin–Radushkevich (D–R) προκειμένου να καθοριστεί η αποδοτικότητα του αργίλου ως προσροφητικό υλικό.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του pH στην προσρόφηση του χαλκού και του ψευδαργύρου από το μπεντονίτη (τύπου Cankiri), παρασκευάστηκαν διαλύματα με συγκέντρωση μετάλλων 100 mg/L με pH να κυμαίνεται από 2 έως 10. Στα πειράματα, διατηρείτο σταθερή η ποσότητα του προστιθέμενου μπεντονίτη (0.5g) και ο χρόνος ανάδευσης ήταν 2 ώρες στα 200 rpm.

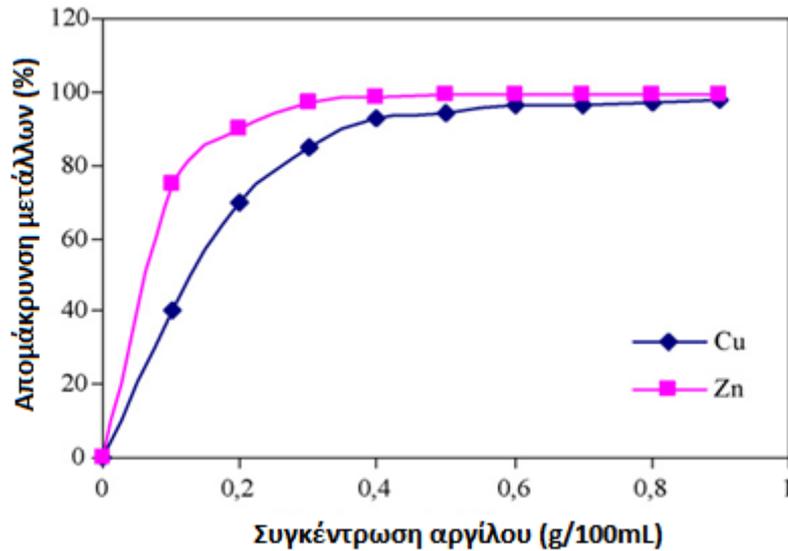
Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 3.22. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτεύχθηκε για $\text{pH} > 6$. Για χαμηλότερες τιμές του pH, η ικανότητα προσρόφησης μειωνόταν. Σε αυτή τη μελέτη, οι βέλτιστες τιμές του pH για το χαλκό και το ψευδάργυρο, καθορίστηκαν ως 7 και 8, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.22: Επίδραση του στην απομάκρυνση των Cu^{2+} and Zn^{2+} από τον μπεντονίτη Cankiri. Αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων 100 mg/L, δόση (προστιθέμενη συγκέντρωση) μπεντονίτη 0.5g/100 mL, χρόνος επαφής 2h.

Στα πειράματα που διεξήχθησαν προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη ποσότητα μπεντονίτη, διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 100 mg/L χρησιμοποιήθηκαν στις βέλτιστες τιμές pH. Κατά τη διάρκεια επαφής των δύο ωρών, η ποσότητα μπεντονίτη που προστίθετο κυμαινόταν από 0.1 έως 0.9g. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 3.23.

Στην απομάκρυνση του χαλκού και του ψευδάργυρου, παρατηρείται ότι η απόδοση της προσροφητικής ικανότητας του ορυκτού αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του. Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις μπεντονίτη, όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.23 είναι 0.4 και 0.5g/100 mL , αντίστοιχα.



Σχήμα 3.23: Επίδραση της προστιθέμενης συγκέντρωσης μπεντονίτη στην απομάκρυνση των Cu^{2+} και Zn^{2+} από το μπεντονίτη Cankiri. Αρχική συγκέντρωση μετάλλων 100 mg/L, pH 7 και 8, χρόνος επαφής ορυκτού μετάλλου: 2 ώρες

Επίσης καθορίστηκε ότι η προσρόφηση ολοκληρώνεται σε σύντομες χρονικές περιόδους. Οι μέγιστες αποδόσεις απομάκρυνσης επιτεύχθηκαν μέσα σε 10 λεπτά και για τα δυο μέταλλα. Οι βέλτιστοι χρόνοι επαφής ήταν 10 λεπτά και 5 λεπτά για την απομάκρυνση χαλκού και ψευδαργύρου αντίστοιχα.

Μελέτη 6^η : Κατεργασία νερού με βελτιωμένη Υπερδιήθηση

Οι Verbych et al. 2006 μελέτησαν την απόδοση απομάκρυνσης χαλκού από υδατικά διαλύματα με μεμβράνη υπερδιήθησης βελτιωμένη (τροποποιημένη) με chitosan. Η απομάκρυνση του χαλκού διερευνήθηκε για διάφορες πειραματικές παραμέτρους, όπως είναι η αρχική συγκέντρωση των ιόντων μετάλλου, το pH των διαλυμάτων, τα μοριακά σημεία αποκοπής των μεμβρανών υπερδιήθησης καθώς και το απόρριψη του πολυμερούς (polymer rejection). Η παρουσία του chitosan στο τροφοδοτικό διάλυμα παρείχε αποτελεσματική απομάκρυνση των ιόντων χαλκού από ένα υδατικό μέσο λόγω του σχηματισμού συμπλόκου που κατακρατούνται στην επιφάνεια και τους πόρους της μεμβράνης. Η απόρριψη των μετάλλων αυξήθηκε με την αύξηση του pH ξεπερνώντας το 90% σε ουδέτερα/αλκαλικά διαλύματα. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε σε διάφορες αναλογίες χαλκού-chitosan. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν

μεμβράνες οξικού άλατος κυτταρίνης, UAM-300 και UAM-1000. Τα μοριακά σημεία αποκοπής αυτών των μεμβρανών ήταν 30 και 100k Da και ο ρυθμός διήθησης του καθαρού νερού διαμέσου της μεμβράνης 63-66 και 220-230 dm³/m².h αντίστοιχα. Η πιο επιτυχής απομάκρυνση ιόντων χαλκού (RCu =98%) επιτεύχθηκε με pH=6, με β=10 (αναλογία chitosan-μετάλλου) στην μεμβράνη UAM-300 με πίεση 0,1 MPa και ροή διήθησης του υγρού διαμέσου της μεμβράνης 0.86. Η παρουσία του chitosan στο αρχικό διάλυμα οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης (extraction) 5-7 φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα διαλύματα χωρίς βιοπολυμερές. Συνεπώς ο συντελεστής απομάκρυνσης χαλκού έφθασε σχεδόν το 100%.

Μελέτη 7^η : Απομάκρυνση Cu(II) σε κλίνες σταθερής ροής και batch συστήματα χρησιμοποιώντας φυσικό ζεόλιθο και διογκωμένο βερμικουλίτη σαν προσροφητικά υλικά

Οι Stylianos et al. 2007 διερεύνησαν την απομάκρυνση Cu(II) από υδατικά διαλύματα, σε batch συστήματα και σε κλίνες σταθερής ροής χρησιμοποιώντας φυσικό ζεόλιθο (clinoptilolite) και διογκωμένο βερμικουλίτη (exfoliated vermiculite). Παρατηρήθηκε ότι τα δύο ορυκτά συμβάλλουν θετικά στην απομάκρυνση του μετάλλου με τον βερμικουλίτη να είναι πιο αποτελεσματικός σε όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν (ανάδευση, θερμοκρασία, κοκκομετρία ορυκτών, pH). Το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά: βερμικουλίτης > ζεόλιθος σε σκόνη > ζεόλιθος 2.5-5.0mm. Η απομάκρυνση του χαλκού με τη χρήση βερμικουλίτη έφθασε στο 67.6% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ταχύτητα ανάδευσης 400rpm ενώ η αντίστοιχη απομάκρυνση σε θερμοκρασία 60°C, χωρίς ανάδευση ήταν 42,5%. Η υψηλότερη απομάκρυνση που παρατηρήθηκε από τον ζεόλιθο ήταν 37.3% και σε θερμοκρασία 60°C, χωρίς ανάδευση. Η ίδια απόδοση στην απομάκρυνση παρατηρήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος με ταχύτητα ανάδευσης 400rpm. Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν βρέθηκε ότι ο ζεόλιθος υπό μορφή σκόνης είχε μεγαλύτερη απόδοση από τον κοκκώδη ζεόλιθο.

Μελέτη 8^η : Απομάκρυνση Pb(II) από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας κλινοπτιλόλιθο και μπεντονίτη ως προσροφητικά μέσα

Οι Inglezakis et al. 2007 διερεύνησαν την απομάκρυνση του Pb(II) από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικού ζεόλιθου (clinoptilolite) και μπεντονίτη σε batch συστήματα, με μέγιστο χρόνο επαφής 120 min. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές προσρόφησης Pb (II) χρησιμοποιώντας διάλυμα συγκέντρωσης 1,036 ppm σε αρχικό pH = 4 και την αναλογία στερεού προς υγρό 2g/100ml.

Εξετάστηκαν: η ταχύτητα ανάδευσης (0, 100, 200, 500 rpm), η θερμοκρασία (28°C, 45°C, 60°C) και το μέγεθος μορίων (2,5-5mm σκόνη) των μεταλλευμάτων. Εξετάστηκε επίσης η επίδραση της οξύτητας του υδατικού διαλύματος.

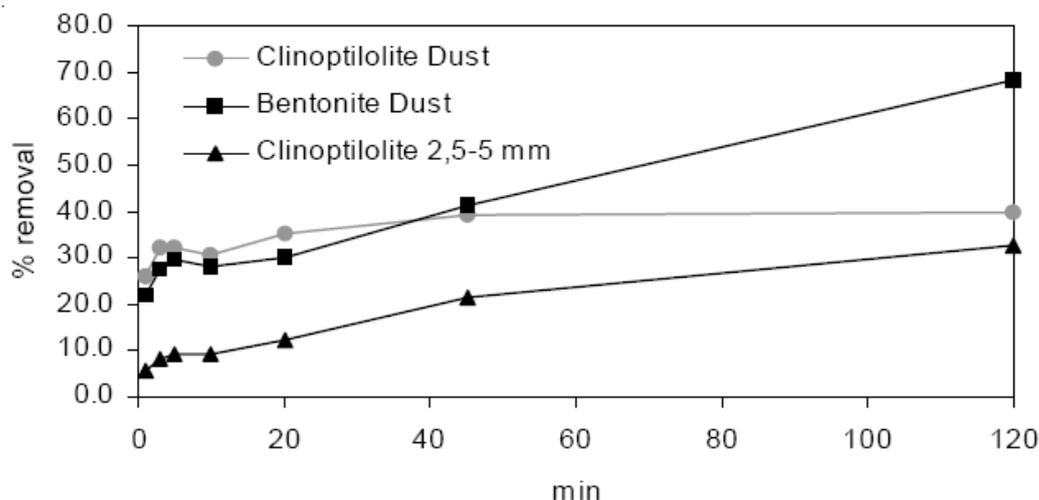
Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι ο μπεντονίτης είναι πιο αποτελεσματικός για την απομάκρυνση του Pb(II) συγκριτικά με τον ζεόλιθο. Η απομάκρυνση του Pb(II) χρησιμοποιώντας μπεντονίτη έφθασε το 100% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ήπια ανάδευσης (100rpm), ενώ για θερμοκρασία 60 oC, χωρίς ανάδευση έφθασε το 90%. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε με τη χρήση ζεόλιθου ήταν 55%. Ο ζεόλιθος υπό μορφή σκόνης βρέθηκε να είναι πιο αποδοτικός από τον κοκκώδη ζεόλιθο.

Η ανάδευση και η θερμοκρασία είχαν επιπτώσεις στην προσρόφηση του Pb(II), ειδικά στην περίπτωση του κοκκώδους κλινοπτιλόλιθου (2,5-5mm).

Τέλος, φαίνεται ότι η οξύτητα του υδατικού διαλύματος επηρεάζει την απομάκρυνση του μολύβδου από τα μεταλλεύματα. Η προσρόφηση του μολύβδου αυξάνεται με μια αύξηση στο pH του διαλύματος από 1 έως 4.

Το ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου από υδατικά διαλύματα, ως συνάρτηση του χρόνου επαφής (χωρίς ανάδευση, T=30oC) έδειξε ότι η υψηλότερη απομάκρυνση του μολύβδου παρατηρήθηκε στον μπεντονίτη. Επιπλέον η σκόνη κλινοπτιλόλιθου βρέθηκε να είναι αποτελεσματικότερη από τον κοκκώδη κλινοπτιλόλιθο.

Οι συγκρίσεις μεταξύ των υλικών έδειξαν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του μολύβδου από υδατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά: μπεντονίτης > σκόνη κλινοπτιλόλιθου > κλινοπτιλόλιθος 2.5–5.0 mm.



Σχήμα 3.24: Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου ως συνάρτηση του χρόνου επαφής (T = 30°C, χωρίς ανάδευση)

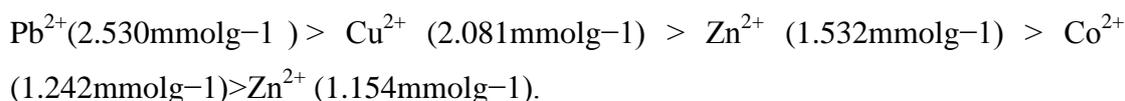
Μελέτη 9^η: Μελέτη της ιοντοεναλλαγής σε φυσικούς και τροποποιημένους ζεόλιθους

Οι Inglezakis et al. 2004 διερεύνησαν την ιοντοεναλλακτική ικανότητα φυσικών και τροποποιημένων ζεολίθων για τη δέσμευση του Pb(II), Cu(II), Cr(III) και Fe(III) και μελέτησαν την κινητική και την ισορροπία του συστήματος για σταθερές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο τροποποιημένος με Na⁺ ζεόλιθος επιτυγχάνει μεγαλύτερη δέσμευση βαρέων μετάλλων συγκριτικά με το φυσικό ζεόλιθο, εκτός του Cr(III) που παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά ισορροπίας και για τους δύο τύπους ζεόλιθων.

Μελέτη 10^η : Απομάκρυνση μολύβδου, χαλκού, νικελίου, κοβαλτίου και ψευδαργύρου από το νερό με χρήση ενός κανκρινιτικού τύπου ζεόλιθου αποτελούμενο από ιπτάμενη τέφρα

Οι Qiu and Zheng 2008 μελέτησαν την απομάκρυνση μολύβδου, χαλκού, νικελίου, κοβαλτίου και ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα ζεόλιθο τύπου cancrinite (cancrinite-type zeolite, ZFA) αποτελούμενο από ιπτάμενη τέφρα (Class C fly ash), μέσω της μεθόδου του τηγμένου άλατος. Η αύξηση της τιμής του κατά τη διάρκεια της προ φόφησης οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προ φόφηση των μετάλλων στο είναι συνάρτηση του μηχανισμού της ιοντοεναλλαγής.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι το Μέγιστο Επίπεδο Ιοντοεναλλαγής (maximum exchange level), ακολουθεί τη σειρά:



Συγκριτικά με προηγούμενες μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι το MEL του ZFA είναι υψηλότερο από αυτή των συνηθισμένων φυσικών ζεόλιθων, και συγκρίσιμο (ή υψηλότερο) από διάφορους συνθετικούς ζεόλιθους και ιοντοεναλλακτικές ρητίνες. Το υψηλό MEL των βαρέων μετάλλων στο ZFA αποδίδεται στην υψηλή ικανότητα κατιοανταλλαγής (cation exchange capacity, CEC) και στο κατάλληλο μέγεθος των πόρων του ZFA.

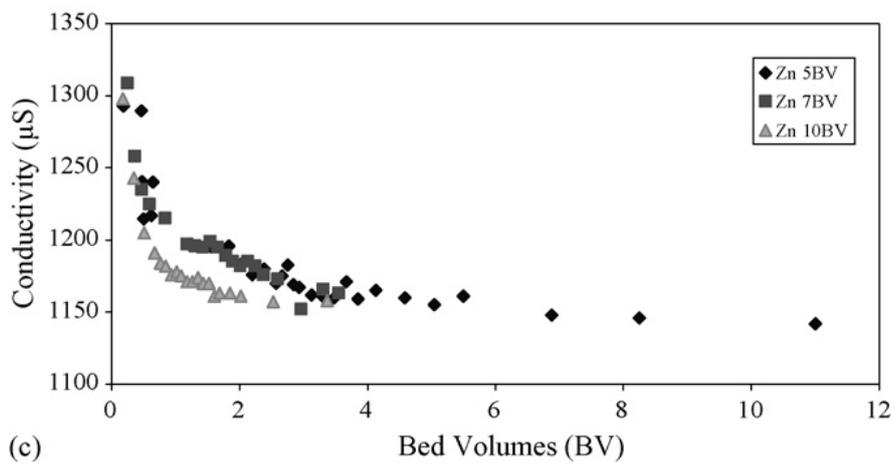
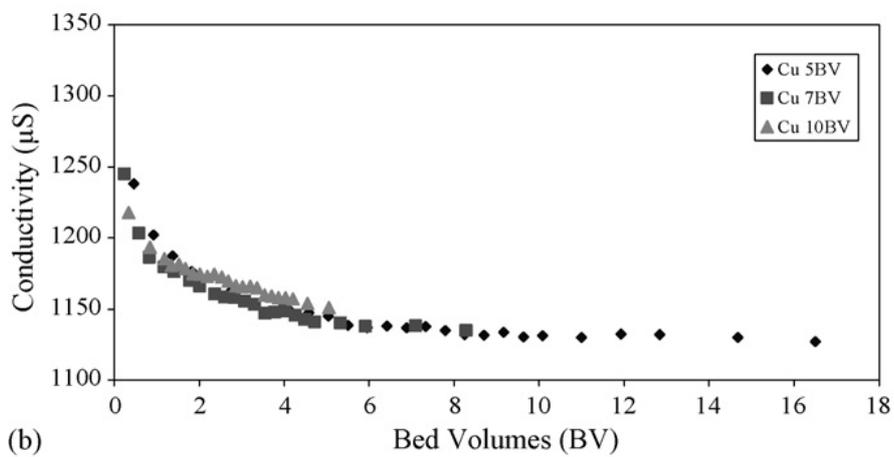
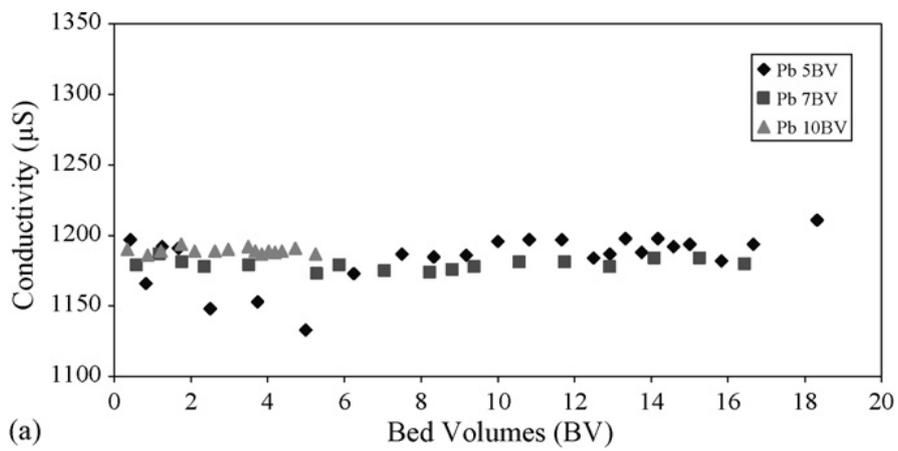
Συμπερασματικά από αυτή τη μελέτη, ο κανκρινιτικός τύπος ζεόλιθου από υδραυλική ιπτάμενη τέφρα μέσω της μεθόδου τηγμένου άλατος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικός ιοντοεναλλάκτης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό.

Μελέτη 11ⁿ : Χρήση φυσικού κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση μολύβδου, χαλκού και ψευδαργύρου σε κλίνες σταθερής ροής

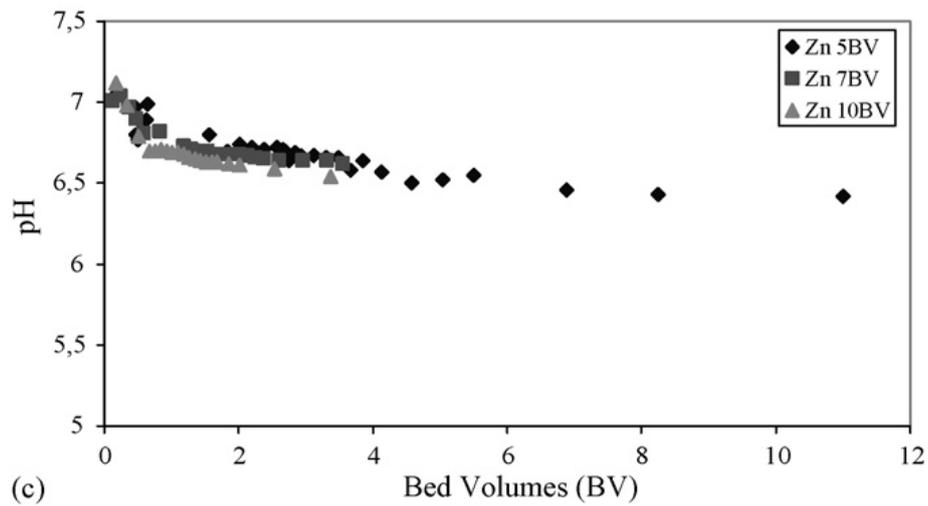
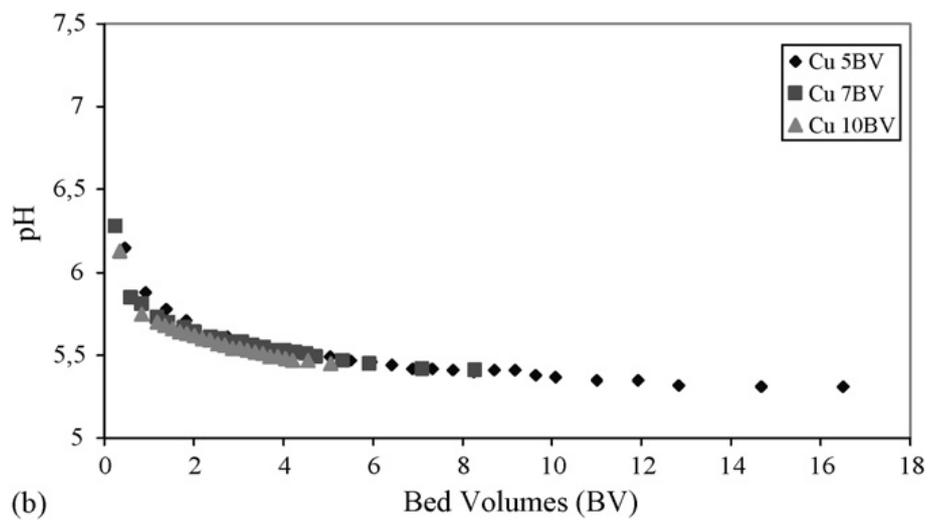
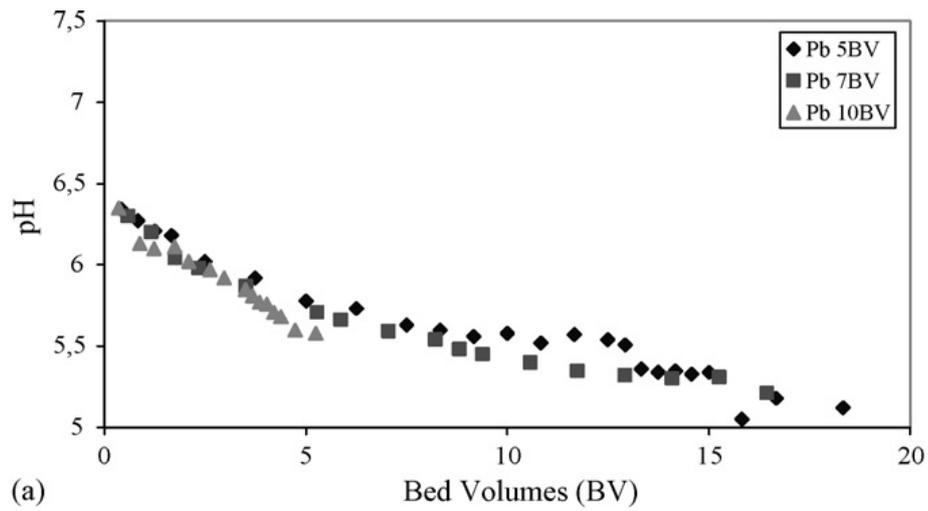
Οι Stylianos et al. 2007 διερεύνησαν την απομάκρυνση μολύβδου, χαλκού και ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας φυσικό ζεόλιθο (κλινοπτιλόλιθο). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κλίνη σταθερής ροής, σε τρεις διαφορετικές ταχύτητες ροής 5, 7 και 10 bed volume/h, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C), με συνολική κανονικότητα 0,01N και αρχικό pH 4. Η απόδοση της απομάκρυνσης του μετάλλου αυξήθηκε με τη μείωση της ταχύτητας ροής και βρέθηκε η ακόλουθη σειρά εκλεκτικότητας: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+}$.

Οι μετρήσεις αγωγιμότητας έδειξαν ότι η απομάκρυνση του μολύβδου ακολουθεί κυρίως το μηχανισμό της ιοντοεναλλαγής, ενώ ο χαλκός και ο ψευδάργυρος ακολουθεί το μηχανισμό της ιοντοεναλλαγής καθώς και της προσρόφησης.

Στο Σχήμα 3.25 παρουσιάζεται η μέτρηση αγωγιμότητας για την ιοντοεναλλαγή του Pb, του Cu και του Zn σε φυσικό ζεόλιθο συγκέντρωσης 0.01N, και διαμέτρου 2-5mm.



Σχήμα 3.25: Μέτρηση αγωγιμότητας για την ιοντοεναλλαγή του (α) Pb, (β) Cu και (γ) Zn, σε φυσικό ζεόλιθο συγκέντρωσης 0.01N, και διαμέτρου 2-5mm



Σχήμα 3.26: Μέτρηση του pH για την ιοντοεναλλαγή του (α) Pb, (β) Cu και (γ) Zn, σε φυσικό ζεόλιθο συγκέντρωσης 0.01N, και διαμέτρου 2-5mm

Μελέτη 12^η : Υβριδική διεργασία μεμβρανών μικροδιήθησης βασισμένη στην επίπλευση

Οι Lazarides et al. 2003 μελέτησαν την απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα με μία διαδικασία δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο αποτελείται από την προσρόφηση ιόντων μετάλλων σε ζεόλιθο και το δεύτερο από το διαχωρισμό του φορτισμένου με μέταλλο προσροφητικού υλικού σε υβριδικό κελί.

Οι κύριες παράμετροι που ερευνήθηκαν ήταν η συγκέντρωση ζεόλιθου, το pH, ο τύπος συλλεκτών και η αντιστροφή ροής των εμβυθιζόμενων μεμβρανών.

Όσο υψηλότερη η δόση ζεόλιθου τόσο υψηλότερη η διαμεμβρανική πίεση και τόσο χαμηλότερη η διαπερατότητα. Η απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου ήταν σχεδόν πλήρης. Επιτεύχθηκε ανάκτηση ζεόλιθου κατά 90% από την επίπλευση, σύμφωνα με τον προβλεπόμενο στόχο.

Ένας από το ψ κύριο ψ στό χ ψ της μελέτης αυτής ήταν η δέσμευση βαρέων μετάλλων (ψευδάργυρος) σε συγκεκριμένο προσροφητικό μέσο. Μετά από διήθηση 20 λεπτών, η ανάλυση της κυρίως μάζας έδειξε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- για 0.5g/L ζεόλιθο και σε pH=6, επιτεύχθηκε 43% απομάκρυνση ψευδαργύρου
- για 2g/L ζεόλιθο και σε pH=6, επιτεύχθηκε 99% απομάκρυνση ψευδαργύρου

Συνεπώς, η απομάκρυνση μετάλλων εξαρτάται από την συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού που προστίθεται.

Σε σχέση με το pH τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- σε pH=6, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν σχεδόν μηδαμινή
- σε pH=7, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν 51.4%
- σε pH=8, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν 94%
- σε pH=9, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν 99.7%

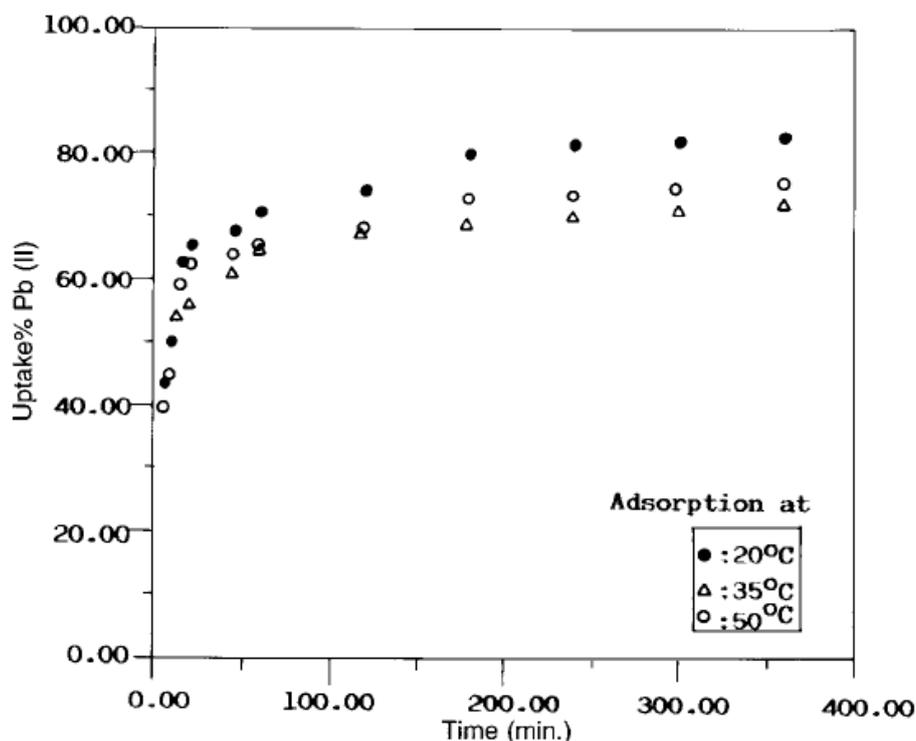
Το του ζεόλιθου βρέθηκε γύρω στο 10.5. Για $\psi=4.5$ και προς την όξινη περιοχή παρατηρήθηκε ότι ο ζεόλιθος διαλυόταν. Η παροχή αέρα βελτίωσε τη λειτουργία των μεμβρανών καθώς παρατηρήθηκαν μικρότερες τιμές στη διαμεμβρανική πίεση και μεγαλύτερες τιμές στη διαπερατότητα των μεμβρανών (μειωμένη έμφραξη). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στερεών, το συμπέρασμα αυτό ήταν περισσότερο εμφανές και ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της επίπλευσης.

Μελέτη 13^η : απομάκρυνση Pb(II) , Cd(II) , Cu(II) , και Zn(II) από υδατικά διαλύματα με προσρόφηση σε μπεντονίτη

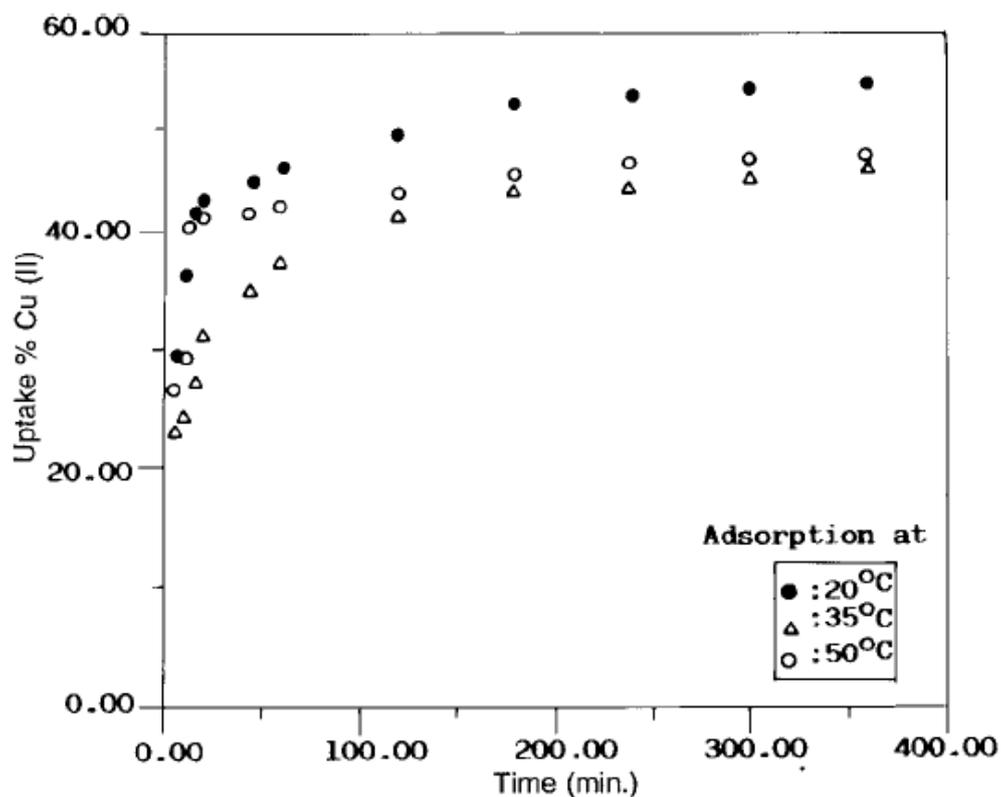
Οι Bereket et al. 1997, διερεύνησαν την απομάκρυνση Pb(II), Cd(II), Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα με την προσρόφηση σε μπεντονίτη. Προκειμένου να βρεθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 20, 35, και 50°C. Για όλα τα μέταλλα, η μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε 20°C. Ο ρυθμός με τον οποίο επιτεύχθηκε ισορροπία προσρόφησης για όλα τα ιόντα των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά : Zn(II)>Cu(II)>Cd(II)>Pb(II).

Η επίδραση του χρόνου επαφής και της θερμοκρασίας στην προσρόφηση των ιόντων Pb(II), Cu(II), Zn(II) στον μπεντονίτη απεικονίζονται στα Σχήματα 3.27, 3.28, 3.29 αντίστοιχα.

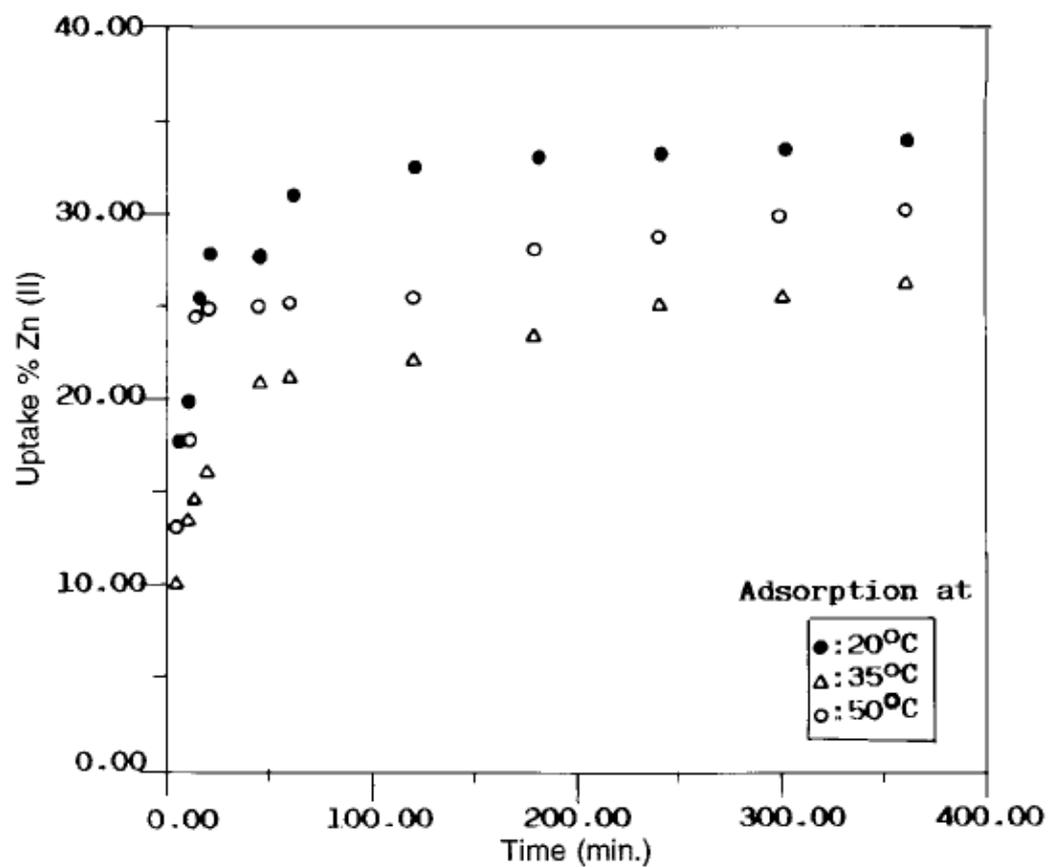
Υψηλότερες απομακρύνσεις για όλα τα κατιόντα των μετάλλων παρατηρήθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι μέγιστες απομακρύνσεις (82.2%) για το Pb(II), (71.1%) για το Cd(II) , (55.5%) για το Cu(II) , και (33.9%) για το Zn(II) σημειώθηκαν στους 20 °C. Παρατηρήθηκε μια μείωση της προσρόφησης των ιόντων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στην αυξανόμενη τάση των προσροφούμενων ιόντων να εκροφώνται από την επιφάνεια του ορυκτού στο διάλυμα με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.27: Ποσοστό προσρόφησης του Pb(II) στον μπεντονίτη σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.28: Ποσοστό προσρόφησης του Cu(II) στον μπεντονίτη σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.29: Ποσοστό προσρόφησης του Zn(II) στον μπεντονίτη σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Μελέτη 14^η: Υβριδική διεργασία επίπλευσης διήθησης διαμέσου μεμβρανών για την απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα

Οι Blöcher et al. 2003, μελέτησαν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα Cu, Ni, Zn, από υδατικά διαλύματα με μια υβριδική διαδικασία επίπλευσης - διήθησης μεμβρανών. Η δυνατότητα πραγματοποίησης αυτής της υβριδικής μεθόδου αποδείχθηκε χρησιμοποιώντας κονιοποιημένους συνθετικούς ζεόλιθους ως προσροφητικά υλικά.

Οι σταθερές ροές μέχρι $80\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ επιτεύχθηκαν με τις κεραμικές πολυδιαυλικές μεμβράνες επίπεδων-φύλλων που εφαρμόστηκαν σε χαμηλή διαμεμβρανική πίεση (<100 mbar). Η διαδικασία εφαρμόστηκε σε εργαστηριακή κλίμακα για να μεταχειριστεί λύματα από βιομηχανία ηλεκτρονικών. Όλα τα τοξικά μέταλλα, χαλκός, νικέλιο και ψευδάργυρος, από ένα εργοστάσιο παραγωγής φύλλων χαλκού, μειώθηκαν από τις αρχικές συγκεντρώσεις 474, 3.3 και 167 mg/l αντίστοιχα, σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 0.05 mg l^{-1} ικανοποιώντας τα όρια που τίθενται για απόρροψη.

Στον Πίνακα 3.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο διήθημα μετά από 7 ώρες συνεχούς λειτουργίας. Και για τα τρία μέταλλα η συγκέντρωση βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης. Άρα, η απόδοση απομάκρυνσης ήταν για τον χαλκό >99.99%, για ψευδάργυρο >99.97% και για το νικέλιο >98.5%.

Πίνακας 3.10 : Συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων σε λύματα από τη βιομηχανία φύλλων χαλκού και σε επεξεργασμένο νερό σε σχέση με το όριο που απαιτείται για επαναχρησιμοποίηση

| Ιόντα | Συγκέντρωση σε λύματα (mg/l) | Συγκέντρωση επεξεργασμένο νερό (mg/l) | Όριο επαναχρησιμοποίησης νερού (που απαιτείται από την εταιρεία) |
|---------|------------------------------|---------------------------------------|--|
| Cu (II) | 474 | <0.05 | <0.01 |
| Zn (II) | 167 | <0.05 | <0.01 |
| Ni (II) | 3.3 | <0.05 | <0.01 |

Μελέτη 15^η : Μελέτη μιας ολοκληρωμένης διαδικασίας που συνδυάζει προσρόφηση, διαχωρισμό με μεμβράνη και επίπλευση για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα.

Οι Manron et al. 2003 μελέτησαν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, χαλκού, νικελίου και ψευδαργύρου από υγρά απόβλητα, χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο συνθετικό ζεόλιθο.

Η διαδικασία αποτελείται από τα ακόλουθα τρία στάδια:

- δέσμευση μετάλλου από προσροφητικό υλικό
- διήθηση λύματος για να διαχωρίσει το «φορτωμένο» προσροφητικό υλικό με δύο παραλλαγές: μικροδιήθηση με σταυρωτή ροή για μειωμένα μολυσμένο λύμα ή μια υβριδική διαδικασία που συνδυάζει την επίπλευση και εμβυθιζόμενη μικροδιήθηση για ιδιαίτερα μολυσμένο απόβλητο
- αναγέννηση προσροφητικών υλικών

Ο συνθετικός ζεόλιθος P που χρησιμοποιήθηκε χαρακτηρίζεται για τις γρήγορες κινητικές στην προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων. Έτσι πραγματοποιήθηκε σχεδόν 97% προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου στο ζεόλιθο παρόλο που η συγκέντρωση των ιόντων Mg^{2+} και Na^{+} ήταν 10 φορές περίπου μεγαλύτερη, ενώ το νικέλιο προσροφήθηκε μόνο κατά 84%.

Η ικανότητα προσρόφησης του συνθετικού ζεόλιθου για τα ιόντα μετάλλου μειώνεται με τη σειρά : $Zn^{2+} \geq Cu^{2+} \gg Ni^{2+}$.

Έτσι, 270 mg ψευδαργύρου, 200 mg χαλκού και 60 mg νικελίου δεσμεύτηκαν ανά γραμμάριο συνθετικού ζεόλιθου σ' ένα φορτισμένο με ιόντα διάλυμα όπου η παρουσία των ανταγωνιστικών ιόντων Mg^{2+} και Na^{+} (περίπου 500 mg/L το καθένα).

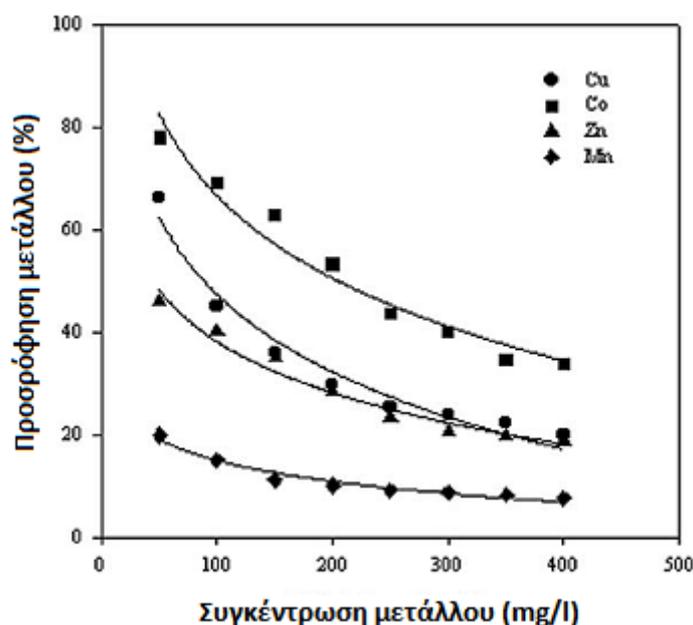
Μελέτη 16^η : Απομάκρυνση κατιόντων βαρέων μετάλλων από φυσικούς ζεόλιθους

Οι Erdem et al. 2004, διερεύνησαν την προσροφητική ικανότητα των φυσικών ζεόλιθων (κλινοπιλόλιθων) για τα μέταλλα Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , προκειμένου να εφαρμοστούν στην απομάκρυνση μετάλλων από τα υγρά απόβλητα φινιριστηρίου. Χρησιμοποιήθηκαν batch συστήματα και τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία 30 °C, με συγκεντρώσεις μετάλλων από 100 έως 400 mg/l κρατώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.11 το ποσοστό προσρόφησης για τα μέταλλα Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , και Mn^{2+} μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στα υδατικά διαλύματα.

Η σειρά εκλεξιμότητας του ζεόλιθου για τα βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν είναι η ακόλουθη : $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων αποδίδεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς της διαδικασίας ιοντοεναλλαγής καθώς επίσης και στη διαδικασία προσρόφησης.

Τα μέγιστα επίπεδα ιοντοεναλλαγής του ορυκτού με τα μέταλλα που επιτεύχθηκαν ήταν τα ακόλουθα: Cu^{2+} 66.10%, Co^{2+} 77.96%, Zn^{2+} 45.96%, και Mn^{2+} 19.84%.



Σχήμα 3.30: Προσρόφηση ιόντων μετάλλων από φυσικούς ζεόλιθους συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων: $m = 10\text{g}$, $V = 500\text{ml}$, pH 6-7, Χρόνος 5.5 h.

Άλλες ερευνητικές εργασίες για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων είναι οι ακόλουθες :

Οι Abollino et al. (2003) χρησιμοποίησαν Na-montmorillonite στην απομάκρυνση Cd (II), Cr (III), Cu (II), Mn (II), Ni (II), Pb (II) και Zn (II) από υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα η συνολική ικανότητα των ορυκτών να ακολουθεί την εξής σειρά: Pb (II) = Cd (II) <Cu (II) <Zn (II) <Mn (II) <Ni (II) <Cr (III).

Οι Castaldi et al. (2008) χρησιμοποίησαν φυσικό ζεόλιθο για τη αποκατάσταση υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν μόλυβδο, κάδμιο και ψευδάργυρος, και διαπίστωσαν ότι για μονοστοιχειακό μέταλλο η απορρόφηση ακολουθεί την σειρά : Zn (II) > Pb (II) > Cd (II), ενώ για πολυστοιχειακό μέταλλο η απορρόφηση ακολουθεί την σειρά: Pb (II) > Cd (II) > Zn (II).

Οι Blöcher et al. (2003) εφάρμοσαν ένα υβριδικό σύστημα επίπλευσης, διαχωρισμού με μεμβράνη και προσρόφηση για την αφαίρεση του χαλκού, νικελίου και ψευδαργύρου από τα λύματα των ηλεκτρονικών βιομηχανιών.

Οι Zamboulis et al. (2004) χρησιμοποίησαν μια καινοτόμο διεργασία, συνδυάζοντας ρόφηση με συνθετικό ζεόλιθο και επίπλευση για την απομάκρυνση του χαλκού και του ψευδαργύρου.

Οι Lazarides et al. (2004) εφάρμοσαν μια διεργασία σε 2 στάδια, η οποία ήταν πολύ αποτελεσματική για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα. Το πρώτο στάδιο περιλάμβανε την ρόφηση ιόντων ψευδαργύρου πάνω σε ζεόλιθο και η δεύτερη το διαχωρισμό του μετάλλου από το φορτωμένο ροφητικό υλικό σε ένα υβριδικό κελί, το οποίο συνδύαζε επίπλευση και MF.

Οι Lianos et al. (2008) χρησιμοποίησαν ένα ενισχυμένο πολυμερές σύστημα UF για την απομάκρυνση του χαλκού από συνθετικά λύματα, για την επίτευξη απομάκρυνσης υψηλότερης από 97%, ενώ οι Canizares et al. (2007) χρησιμοποίησαν το ίδιο σύστημα για να πετύχει απομάκρυνση από το σκληρό νερό, για την επίτευξη ποσοστού απόρριψης που υπερβαίνει το 99% για την υψηλή συγκέντρωση ασβεστίου σε νερό τροφοδοσίας.

Οι Borbely και Nagy (2009) εφάρμοσαν ένα ενισχυμένο πολυμερές UF σύστημα σε συνδυασμό με σύμπλοκο για να απομακρύνει το νικέλιο και τον ψευδάργυρο από υγρά βιομηχανικά απόβλητα να επιτευχθεί απομάκρυνση 93% και > 99% αντιστοίχως σε pH = 9. Οι Rivas et al. (2005) χρησιμοποίησαν πολύ-ηλεκτρολύτη με τη βοήθεια συστήματος UF και μελέτησαν την εξάλειψη των βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου του Zn (II), Ni (II), Pb (II) και Cu (II), και διαπίστωσαν πολύ υψηλή απομάκρυνση των μετάλλων, ιδιαίτερα σε pH = 7.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ

4.1 Συνοπτική Περιγραφή

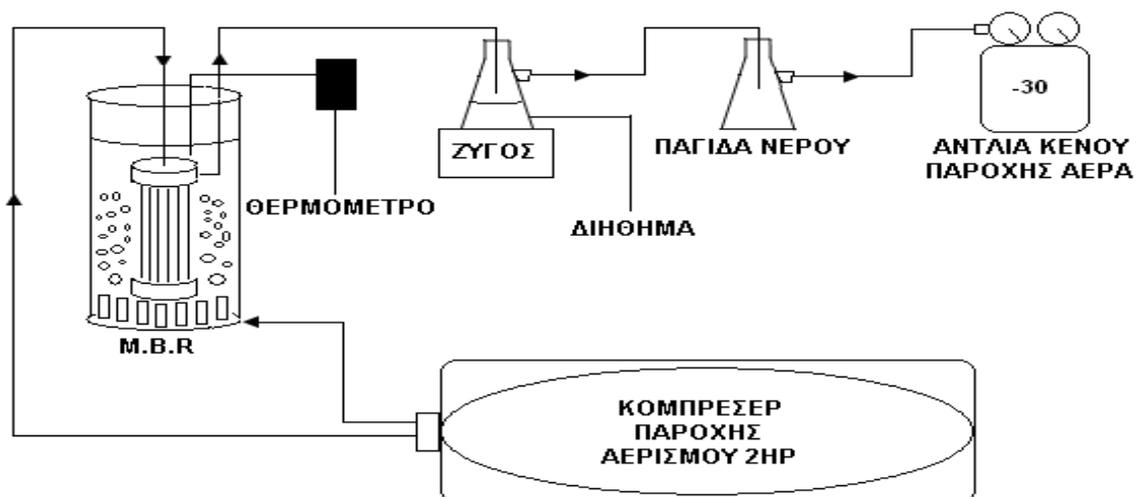
Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σε όλα τα πειράματα τα ορυκτά (μπεντονίτης, ζεόλιθος και βερμικουλίτης) προστίθενται στη βιομάζα σε μορφή πούδρας (κοκκομετρία μικρότερη των 180 μm). Η προεπεξεργασία των ορυκτών για την επίτευξη της επιθυμητής κοκκομετρίας γίνεται με χρήση κόσκινου Retsch.

Πρωτεύον στόχος της εργαστηριακής πειραματικής διάταξης που κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. είναι η δημιουργία ενός συστήματος το οποίο να λειτουργεί σε συνθήκες που είναι πολύ κοντά στις συνθήκες λειτουργίας των συστημάτων βιοντιδραστήρων μεμβρανών (MBR) μεγάλης κλίμακας. Συγκεκριμένα, το εργαστηριακό σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης προσομοιώνει με τον καλύτερο δυνατό τρόπο το σύστημα εμβαπτιζόμενου MBR (πilotικής ή βιομηχανικής κλίμακας) και χρησιμοποιείται για δύο διαφορετικούς ερευνητικούς σκοπούς: (1) για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης των μετάλλων Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) από υγρά απόβλητα και (2) για τη διερεύνηση της μείωσης της έμφραξης των μεμβρανών με τη χρήση συγκεκριμένων προσθέτων.

4.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Στο Σχήμα 4.1 και στην εικόνα 4.1 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη μεμβρανών υπερδιήθησης (ή υπερδιύλισης) που χρησιμοποιήθηκε για τη διενέργεια των πειραμάτων της παρούσας εργασίας.



Σχήμα 4.1: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης



Εικόνα 4.1: Πειραματική διάταξη του batch συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα, συσκευές και υλικά:

- **Κυλινδρικό δοχείο τροφοδοσίας (module) :** Το δοχείο αυτό είχε βάθος 280mm και εσωτερική διάμετρο 143mm. Ήταν κατασκευασμένο από Plexiglas. Ο συνολικός ωφέλιμος όγκος του δοχείου ήταν περίπου πέντε λίτρα. Στον πυθμένα του δοχείου είχαν κατασκευαστεί οπές διαμέτρου 2mm. Στις οπές αυτές τοποθετήθηκαν μικροί διαχυτήρες ενυδρείου. Μέσα από αυτό το σύστημα πραγματοποιούνταν η εμφύσηση αέρα. Ο αέρας εισερχόταν μέσα από ένα αγωγό μήκους 1cm και εσωτερικής διαμέτρου 6mm.
- **Μεμβράνη Υπερδιήθησης**
- **Ορυκτά:** Ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης που χρησιμοποιήθηκαν για τη διενέργεια του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας είναι ορυκτά με υψηλή προσροφητική και ιοντοεναλλακτική ικανότητα.
- **Μέταλλα:** Τα τέσσερα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν για την διενέργεια των πειραμάτων έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

Cu (II): Ο χαλκός έχει μοριακό τύπο $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $M.B = 241.60$ g/mol

Ni(II): Το νικέλιο έχει μοριακό τύπο $\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $M.B = 290.79$ g/mol

Zn (II): Ο ψευδάργυρος έχει μοριακό τύπο $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $M.B = 297.48$ g/mol

Pb (II): Ο μόλυβδος έχει μοριακό τύπο $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ και $M.B = 331.21$ g/mol

Το πολυστοιχειακό (PS) αποτελείται από τα 4 βαρέα μέταλλα Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Pb(II). Το PS παρασκευάζεται με αρχική συγκέντρωση 10000 mg/l. Οι ποσότητες των μετάλλων είναι:

$\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 38.02$ g

$\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 45.4950$ g

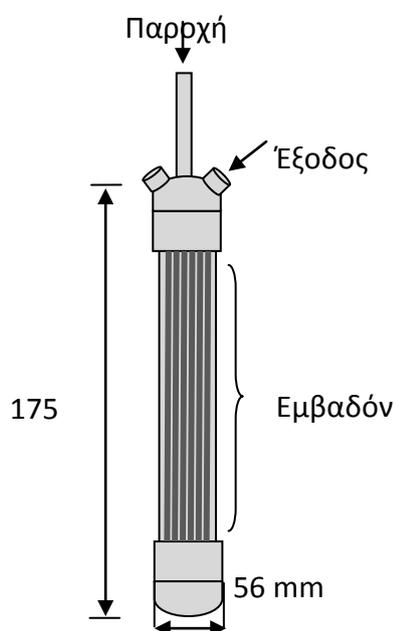
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : 15.985$ g

$\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 49.545$ g

- **Διάφορες εργαστηριακές συσκευές:** σιφώνια, πιπέτες, δοκιμαστικοί σωλήνες, ογκομετρικές φιάλες, κωνικές φιάλες, διηθητικό χαρτί, συσκευές διήθησης υπό κενό.
- **Κομπρεσέρ παροχής αερισμού 2HP :** Ο αγωγός διαμέσου του οποίου γινόταν η παροχή του αέρα κατέληγε σε 2 εξόδους Ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης που χρησιμοποιήθηκαν για τη διενέργεια του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας είναι ορυκτά με υψηλή προσροφητική και ιοντοεναλλακτική ικανότητα. και προμήθευε τους μικρούς διαχυτήρες ενυδρείου για την ανάδευση της βιομάζας και η άλλη στο άνω μέρος της μεμβράνης με στόχο να εμποδίζει την βιομάζα από το να φράξει το εσωτερικό της μεμβράνης.
- **Αντλία κενού παροχής αέρα**
- **Αναδευτήρας**
- **Όργανα μέτρησης:** αναλογικό θερμόμετρο, αισθητήρα μέτρησης pH και αγωγιμότητας και δυο ζυγοί, ένας ηλεκτρονικός και ένας αναλυτικός.
- **Κόσκινο :** Το κόσκινο Retsch χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία των ορυκτών
- **Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS)**

4.3 Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης

Στον κυλινδρικό αντιδραστήρα τοποθετήθηκε μια εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών υπερδιύλισης ZW-1 (Σχήμα 4.2), η οποία προμηθεύτηκε από την εταιρία GE Water & Process Technologies. Η μονάδα μεμβρανών είναι κοίλων ινών και το ενεργό εμβαδόν της είναι $0,047 \text{ m}^2$. Το υλικό παρασκευής των μεμβρανών είναι πολυμερές (PVDF) και η διάμετρος των πόρων τους είναι $0.04 \mu\text{m}$ (ονομαστικό σημείο αποκοπής). Η διήθηση πραγματοποιείται από το εξωτερικό των μεμβρανών προς το εσωτερικό (inside out filtration) με τη δημιουργία κατάλληλου κενού στο εσωτερικό των μεμβρανών που επιτυγχάνεται από την αντλία διήθησης.



Σχήμα 4.2: Απεικόνιση μονάδας μεμβρανών ZW-1 του batch συστήματος υπερδιήθησης

Τα χαρακτηριστικά της μονάδας των μεμβρανών δίνονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης

| | |
|--|--------------------------------|
| Μοντέλο | ZW-1, εμβυθιζόμενη μονάδα |
| Διάταξη | Τριχοειδών κοίλων ιών |
| Ενεργή επιφάνεια μεμβράνης | 0,047 m ² |
| Τύπος μεμβράνης | Zenon Proprietary |
| Όγκος κατακρατούμενου διηθήματος | 10 mL |
| Ονομαστική διάμετρος πόρων (µm) | 0.04 |
| Ολική χωρητικότητα δεξαμενής | 5 L |
| Process tank working volume, nominal | 2 to 4 L |
| Ονομαστική ροή διηθήματος στα 20 LMH | 15 millilitres/minute |
| Προτεινόμενος ρυθμός άντλησης | 0 to 100 milliliters/minute |
| Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση (ΔΜΠ) | 62 kPa (9.0 psi) |
| Τυπική διαμεμβρανική πίεση (kPa) | 10-50 (1.0-7.0 psi) |
| Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση λειτουργίας (kPa) | 62 |
| Πεδίο τιμών pH λειτουργίας | 5-9 |
| Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας | 40°C (104°F) |
| Πεδίο τιμών pH καθαρισμού | 2-10,5 |
| Μέγιστη ΟCΓ έκθεση | 1000 mg/L |
| Μέγιστη ΔΜΠ έκπλυσης (backwash) | 55 kPa (8.0 psi) |
| Μέγιστη ροή αερισμού ανά μονάδα | 1,8 m ³ /h (1 scfm) |

4.4 Προσδιορισμός των αρχικών χαρακτηριστικών της ιλύος

Για την εκτέλεση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας ήταν αναγκαία η συλλογή βιομάζας (ενεργού ιλύος) από την εγκατάσταση του ΚΕΡΕΦΥΤ (Κέντρο Έρευνας και Εφαρμοσμένης Υγειονομικής Τεχνολογίας) στη Μεταμόρφωση Αττικής. Σε αυτό το ερευνητικό κέντρο έχει εγκατασταθεί ένα πιλοτικό σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβράνης ZW-10 ίδιου ακριβώς τύπου με αυτή του εργαστηρίου, αλλά μεγαλύτερης κλίμακας.

Πριν τη διεξαγωγή κάθε πειραματικού κύκλου προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά της ιλύος που χρησιμοποιείται στα πειράματα διήθησης με τη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες παράμετροι: pH, πτητικά και ολικά αιωρούμενα στερεά (MLSS και MLVSS αντίστοιχα). Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραπάνω παραμέτρων περιγράφονται στη συνέχεια.

Επίσης πριν την πραγματοποίηση των πειραματικών κύκλων ήταν απαραίτητος ο εκ των προτέρων προσδιορισμός συγκεκριμένων παραμέτρων ως προς την επίδρασή τους στην απομάκρυνση των ιόντων του Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από τα υγρά απόβλητα.

Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση των ακόλουθων παραμέτρων στην απομάκρυνση των ιόντων του Ni(II) , Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από τα υγρά απόβλητα:

- i. Χρόνος επαφής της βιομάζας με το ορυκτό (κινητική του συστήματος)
- ii. Της τιμής του pH
- iii. Της συγκέντρωσης των MLSS
- iv. Της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου

4.4.1 Επίδραση των MLSS στην απομάκρυνση ιόντων Ni(II), Cu(II),

Pb(II) και Zn(II)

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των ολικών αιωρούμενων στερεών (MLSS) στην απομάκρυνση των μετάλλων Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από πολυστοιχειακό διάλυμα πραγματοποιήθηκε πείραμα κατά το οποίο παρασκευάστηκαν έξι διαφορετικής συγκέντρωσης διαλύματα ως εξής:

Αρχικά η βιομάζα παρέμεινε για 24 ώρες σε στασιμότητα, ώστε να καθιζάνουν τα στερεά της. Στη συνέχεια το υπερκείμενο υγρό της βιομάζας συλλέγεται και σε έξι ποτήρια ζέσεως που περιέχουν σταθερό όγκο βιομάζας (100 ml) προστίθεται υπερκείμενο υγρό σε διαφορετικές κάθε φορά αναλογίες. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μεταβολή της συγκέντρωσης των MLSS της ενεργού ιλύος. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των MLSS της ιλύος γίνεται με την προσθήκη διαφορετικού όγκου υπερκείμενου υγρού που λαμβάνεται από την ίδια τη βιομάζα ώστε να μην αλλοιωθεί η αρχική σύσταση της και δεν καταστεί δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων. Η μόνη παράμετρος που μεταβάλλεται κατά την παρούσα πειραματική διαδικασία είναι η αρχική συγκέντρωση των MLSS της ιλύος, ενώ όλες οι υπόλοιπες παραμένουν σταθερές. Στη συνέχεια προστίθεται διάλυμα με τέσσερα μέταλλα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), σταθερής αρχικής συγκέντρωσης, ίσης με 320 ppm και γίνεται ρύθμιση του pH στο 6.0 ενώ η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 25⁰C. Ακολουθεί μηχανική ανάδευση του διαλύματος για 60 λεπτά σε σταθερές στροφές 800 rpm.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών (MLSS) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLVSS) πραγματοποιείται σύμφωνα με τις μεθόδους 2540 D και 2540 E, αντίστοιχα των πρότυπων μεθόδων ανάλυσης (APHA, 1998). Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται είναι τα GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1,2 μm. Αρχικά τα καθαρά φίλτρα τοποθετούνται σε κλίβανο στους 550⁰C για 20 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία και τυχόν πτητικές ενώσεις. Έπειτα, τα φίλτρα τοποθετούνται σε αφυγραντή για τουλάχιστον 20 λεπτά, ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολούθως ζυγίζονται ώστε να βρεθεί η μάζα του καθαρού φίλτρου. Στη συνέχεια, γνωστός όγκος υγρού (4ml) διηθείται κάθε φορά μέσω του φίλτρου. Μετά τα φίλτρα ξηραίνονται σε κλίβανο για τουλάχιστον 1,5 ώρα στους 103⁰-105⁰ C, τοποθετούνται για τουλάχιστον 15 λεπτά σε

αφυγραντή ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίζονται. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των στερεών γίνεται βάσει της ακόλουθης σχέσης:

$$MLSS = \frac{(A - B)}{V} \times 10^6 \quad (4.1)$$

Όπου:

A: Μάζα φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103° -105°C (g)

B: Μάζα καθαρού φίλτρου (g)

V: Όγκος δείγματος (ml)

Για τον υπολογισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLVSS) τα ίδια φίλτρα τοποθετούνται μετά την ξήρανση σε κλίβανο στους 550±10°C για 20 λεπτά και στη συνέχεια τοποθετούνται σε αφυγραντή για τουλάχιστον 20 λεπτά. Έπειτα, ζυγίζονται. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των πτητικών στερεών γίνεται βάσει της σχέσης:

$$MLVSS = \frac{(A - \Gamma)}{V} \times 10^6 \quad (4.2)$$

Όπου:

Γ: Μάζα φίλτρου μετά τους 550°C (g)

4.4.2 Χρόνος Επαφής

Σκοπός αυτών των πειραμάτων είναι ο προσδιορισμός του «βέλτιστου» χρόνου επαφής του μίγματος βιομάζας εμπλουτισμένης με Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) – ορυκτού κατά τη διάρκεια της ανάδευσης που λαμβάνει χώρα πριν από κάθε πείραμα διήθησης βιομάζας στην οποία προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα ορυκτού. Ως βέλτιστος χρόνος επαφής θεωρείται εκείνος ο χρόνος στον οποίο έχει ολοκληρωθεί κατά το μεγαλύτερο μέρος της η διεργασία της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης του μετάλλου στο ορυκτό. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό του χρόνου επαφής του μίγματος της εμπλουτισμένης με τα τέσσερα μέταλλα βιομάζας με το ορυκτό είναι η ακόλουθη:

Σε κυλινδρικό δοχείο προστίθενται 3,5 l βιομάζας που εμπλουτίζεται με διάλυμα Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) σταθερής αρχικής συγκέντρωσης ίσης με 320 ppm καθώς και με σταθερή κάθε φορά αρχική συγκέντρωση ορυκτού (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) ίση με 10 g/l. Παράλληλα πραγματοποιείται ρύθμιση του pH του μίγματος της βιομάζας-μετάλλου-ορυκτού στο 6 με χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH). Ακολουθεί μηχανική ανάδευση του μίγματος σε σταθερές στροφές 800 rpm για 260 min. Σημειώνεται ότι καθ' όλη την διάρκεια της ανάδευσης πραγματοποιείται έλεγχος της θερμοκρασίας και του pH του μίγματος ώστε να εξασφαλιστεί η διατήρηση σταθερών συνθηκών (pH = 6, T = 25⁰C) ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται μέτρηση και καταγραφή της αγωγιμότητας, ώστε να ελέγχεται η πορεία της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής.

Πριν την έναρξη της ανάδευσης (t=0 min) λαμβάνεται δείγμα από την εμπλουτισμένη με τα τέσσερα μέταλλα και ορυκτό βιομάζα (μετά τη ρύθμιση του pH), το οποίο διηθείται διαμέσου φίλτρων με διάμετρο πόρων 1,2 μm της Whatman GF/C, ώστε να προσδιοριστεί στο διήθημα η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Η δειγματοληψία πραγματοποιείται κάθε 5 min την πρώτη μία ώρα του πειράματος, κάθε 10 min τις επόμενες δύο ώρες και κάθε 20 min μετά τις 3 ώρες πειράματος μέχρι και τη λήξη της ανάδευσης (260 min) και τα δείγματα συλλέγονται, ώστε να ανιχνευτεί η περιεκτικότητά τους σε χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο και να προσδιοριστεί η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων αυτών. Όλη η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται με απιονισμένο νερό, εμπλουτισμένο με σταθερή

αρχική συγκέντρωση διαλύματος Ni(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II) (320 ppm) και σταθερή συγκέντρωση ορυκτών (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) ίση με 10 g/l.

Η διεξαγωγή του πειράματος για την εύρεση του επιθυμητού χρόνου επαφής του μίγματος βιομάζας εμπλουτισμένης με Ni(II), Pb(II), Cu(II) και Zn(II) – ορυκτού κρίνεται ιδιαίτερη σημαντική, καθότι από τα αποτελέσματα αυτού θα εξαχθεί ο χρόνος ανάδευσης που θα προηγείται κάθε φορά του πειράματος διήθησης διαμέσου των μεμβρανών στο batch σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης. Ακόμα, από τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού θα εξαχθούν συμπεράσματα αναφορικά με την απομάκρυνση των ιόντων Ni(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της ανάδευσης του μίγματος βιομάζας - ορυκτού που οφείλεται στη διεργασία της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης των μετάλλων στο ορυκτό.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων (από τη βιομάζα και το υδατικό διάλυμα) κατά τη διάρκεια της ανάδευσης υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ Απομάκρυνση} = \frac{[C_{\text{αρχικό Μετάλλου}} - C_{\text{τελικό Μετάλλου}}]}{C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}} \times 100 \quad (4.3)$$

$C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}$ = η αρχική συγκέντρωση Μετάλλου (320 ppm)

$C_{\text{τελικό Μετάλλου}}$: η συγκέντρωση του Μετάλλου στο διήθημα των διαλυμάτων

Μέταλλα = Ni(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II)

Η ποσότητα Q (mg/g) των μετάλλων που προσροφούνται ανά g του προστιθέμενου στη βιομάζα ορυκτού προσδιορίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$Q = \left(\frac{C_{\text{βιομάζα}} - C_{\text{τελικό}}}{w} \right) \times 1 \quad (4.4)$$

όπου

$C_{\text{βιομάζα}}$ = η συγκέντρωση των μετάλλων μετά την απομάκρυνση που οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην ενεργό ιλύ (χωρίς χρήση ορυκτού)

$C_{\text{τελικό}}$ = η συγκέντρωση των μετάλλων που ανιχνεύεται στα διηθήματα που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της ανάδευσης

I = ο συνολικός όγκος του διαλύματος

w = ποσότητα του ορυκτού που προστίθεται στη βιομάζα σε g

4.4.3 Επίδραση του pH της ενεργού ιλύος

Η επιλογή της «βέλτιστης» τιμής για τη ρύθμιση του pH της ενεργού ιλύος αποτελεί γεγονός υψίστης σημασίας καθότι η επίδραση του pH της βιομάζας στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι σημαντική. Η διαδικασία που ακολουθείται για τη την εύρεση της «βέλτιστης» τιμής στην οποία θα ρυθμίζεται το pH της βιομάζας κατά τη διενέργεια των πειραμάτων πραγματοποιείται η ακόλουθη διαδικασία:

Αρχικά παρασκευάζονται διαλύματα ενεργούς ιλύος που εμπλουτίζονται με διάλυμα πολυστοιχειακού [Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II)], σταθερής αρχικής συγκέντρωσης 320 ppm, σε θερμοκρασία 25⁰C. Ακολουθεί ρύθμιση του pH με χρήση διαλυμάτων NaOH ή HNO₃ στις τιμές 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 και ανάδευση με χρήση μηχανικού αναδευτήρα για 60 λεπτά στα 800 rpm. Πραγματοποιείται διήθηση των διαλυμάτων με μεμβράνες διαμέτρου πόρων 1,2μm υπό κενό και μετριέται η συγκέντρωση των τεσσάρων μετάλλων στο διήθημα της ενεργού ιλύος στο AAS.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται και με υδατικά διαλύματα. Σκοπό αποτελεί η εύρεση της επίδρασης του pH της ενεργού ιλύος και του pH των υδατικών διαλυμάτων στην απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων από αυτά.

Τα πειράματα της περίπτωσης της ενεργούς ιλύος πραγματοποιήθηκαν και με την χρήση ορυκτών.

Τελικά, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων επιλέχθηκε ρύθμιση του pH της βιομάζας στην τιμή 6 (σε όλες τις περιπτώσεις εμπλουτισμού της με μέταλλα), για τους ακόλουθους λόγους: i) δεν αναχαιτίζεται (πλήρως) η δράση της αυτοτροφικής βιομάζας του συστήματος και συνεπακόλουθα δεν αναστέλλεται η διεργασία της

νιτροποίησης και ii) ελαχιστοποιείται η απομάκρυνση του χαλκού, νικελίου, ψευδαργύρου, μολύβδου λόγω χημικής κατακρήμνισης των μετάλλων.

4.4.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου για την απομάκρυνση τους προσδιορίστηκε με παρασκευή έξι υδατικών διαλυμάτων πολυστοιχειακού συγκεντρώσεων 50, 100, 150, 200, 250, 320 και 400 mg / l για κάθε προαναφερθέν μέταλλο. Στη συνέχεια το pH του διαλύματος προσαρμόστηκε στην τιμή 6, ακολουθεί διήθηση μέσω των μεμβρανών UF και προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μετάλλου στο διήθημα.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στους κύκλους πειραμάτων αρχική συγκέντρωση διαλύματος Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), στην βιομάζα ίση με 320ppm για τους εξής λόγους: i) εξασφάλιση της ανίχνευσης επαρκούς περιεκτικότητας μετάλλων στο διήθημα της μεμβράνης, ώστε να είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων, η επεξεργασία και σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, αλλά και με άλλες προγενέστερες μελέτες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε η ίδια αρχική συγκέντρωση (μελέτες πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας) και ii) η συγκέντρωση των 320 mg/l στη βιομάζα προσομοιώνει τη συγκέντρωση των μετάλλων που περιέχεται σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα που προέρχονται κυρίως από χημικές βιομηχανίες, βαφεία και επιμεταλλωτήρια.

Σε αρχικά πειράματα διαπιστώθηκε ότι χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις εμποδίζουν τη διερεύνηση των επιδόσεων σε συνδυασμένα συστήματα.

4.5 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης – ορυκτών

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Σε κυλινδρικό αντιδραστήρα όγκου 5 λίτρων τοποθετήθηκε μια εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης ZW-1.

Η διήθηση πραγματοποιείται από το εξωτερικό των μεμβρανών προς το εσωτερικό (inside out filtration) με τη δημιουργία κατάλληλου κενού στο εσωτερικό των μεμβρανών που επιτυγχάνεται από αντλία κενού, η οποία έχει συνδεθεί με την έξοδο του διηθήματος. Με την αντλία παρέχεται η κατάλληλη υποπίεση για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της διήθησης με αποτέλεσμα το επεξεργασμένο υγρό απόβλητο να διαπερνά τους πόρους της μεμβράνης ενώ η βιομάζα να παραμένει στο εξωτερικό μέρος των μεμβρανών και μέσα στον αντιδραστήρα. Το διήθημα συλλέγεται σε κωνική φιάλη του ενός λίτρου η οποία είναι τοποθετημένη σε ζυγό, ώστε να μετράται η μάζα του διηθήματος ανά μονάδα χρόνου.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρέχεται σταθερός αερισμός τόσο στη μονάδα των μεμβρανών για το περιορισμό της έμφραξης αυτών (7 l/min) όσο και στη βιομάζα (7 l/min), διατηρώντας το ανάμικτο υγρό υπό συνεχή ανάδευση κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η παροχή αέρα ελέγχεται με δύο ροόμετρα τύπου EK-3NR. Ο περιορισμός της έμφραξης επιτυγχάνεται με την εμφύσηση αέρα μέσα από αγωγό, ο οποίος διατρέχει κάθετα τις μεμβράνες και καταλήγει στο κάτω άκρο της μονάδας. Ο αέρας εξέρχεται από το κάτω άκρο της μονάδας και καθώς κινείται κατά μήκος της επιφάνειας των μεμβρανών εισάγει διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια των ινών των μεμβρανών. Καθώς οι φυσαλίδες του αέρα ρέουν προς τα πάνω και κατά μήκος των μεμβρανών, μαζί με το ανάμικτο υγρό πραγματοποιείται μετακίνηση των συσσωρευμένων σωματιδίων προς την αντίθετη κατεύθυνση (back-transport).

Πριν από κάθε διεξαγωγή πειράματος με βιομάζα, πραγματοποιείται χημικός καθαρισμός της μονάδας των μεμβρανών σε διάλυμα 1000 mg/l NaOCl για τουλάχιστον 2 ώρες. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η καθαρότητα της μεμβράνης πριν από την έναρξη κάθε πειράματος. Αφού η μεμβράνη έχει καθαριστεί

τοποθετείται στον αντιδραστήρα και πραγματοποιείται πείραμα διήθησης 15 λεπτών με καθαρό νερό και με μεταβαλλόμενες συνθήκες υποπίεσης (Τεστ διήθησης με καθαρό νερό –Clean Water Filtration Test).

Πραγματοποιήθηκαν 2 σειρές πειραμάτων. Η πρώτη σειρά πειραμάτων αναφέρεται στην συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης - ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου και η δεύτερη στην συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης- ορυκτών σε διεργασία 2 σταδίων.

Στην διεργασία η οποία πραγματοποιείται σε 1 στάδιο το ορυκτό προστίθεται στο διάλυμα βιομάζα-μέταλλο πριν την διεργασία της διήθησης. Ενώ στην διεργασία 2 σταδίων πραγματοποιείται η διεργασία της διήθησης μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης και στο διήθημα το οποίο προκύπτει προστίθεται η ποσότητα του ορυκτού.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ Απομάκρυνση Μετάλλου} = \frac{C_{\text{αρχική}} - C_{\text{τελική}}}{C_{\text{αρχική}}} \times 100$$

$C_{\text{αρχική}}$ = αρχική συγκέντρωση μετάλλου

$C_{\text{τελική}}$ = τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα

Η ποσότητα Q (mg/g) των μετάλλων που προσροφούνται ανά g του προστιθέμενου στη βιομάζα ορυκτού προσδιορίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$Q = \left(\frac{C_{\text{βιομάζα}} - C_{\text{τελικό}}}{w} \right) \times 1 \quad (4.4)$$

όπου

$C_{\text{βιομάζα}}$ = η συγκέντρωση των μετάλλων μετά την απομάκρυνση που οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην ενεργό ιλύ (χωρίς τη χρήση ορυκτού)

$C_{\text{τελικό}}$ = τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα

I = ο συνολικός όγκος του διαλύματος

w = ποσότητα του ορυκτού που προστίθεται στη βιομάζα σε g

4.5.1 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου (one stage process)

Σταθερή συγκέντρωση (100 , 200, 300 ppm) πολυστοιχειακού διαλύματος προστίθεται σε 3,5 l ενεργού ιλύος, το pH ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή (pH = 6) και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για 1 ώρα στα 800 rpm για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της προσρόφησης. Πραγματοποιείται διήθηση του μίγματος (ενεργός ιλύς + πολυστοιχειακό) υπό σταθερή υποπίεση (-30 kPa) για ακριβώς 30 λεπτά στο σύστημα μεμβρανών UF . Στο πείραμα αυτό συλλέγεται ένα δείγμα του διηθήματος στα 30 λεπτά προκειμένου να μετρηθεί στο AAS για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα του διηθήματος σε νικέλιο , χαλκό, μόλυβδο και ψευδάργυρο. Το πείραμα λέγεται «τυφλό», γιατί με αυτό προσδιορίζεται η ποσότητα του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω αποκλειστικά της προσρόφησης στη βιομάζα που είναι φορτισμένη με Ni(II), Zn(II), Pb(II) και Cu(II) χωρίς τη προσθήκη ορυκτού.

Σταθερή συγκέντρωση (100 , 200, 300 ppm) πολυστοιχειακού διαλύματος προστίθεται σε 3,5 l ενεργού ιλύος, το pH ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή (pH = 6) και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για 1 ώρα στα 800 rpm για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της προσρόφησης. Στο τέλος της ανάδευσης προστίθεται στην εμπλουτισμένη με το μέταλλο ενεργό ιλύ σταθερή συγκέντρωση 10g/l ορυκτού (βερμικουλίτη, μπεντονίτη ή ζεόλιθου), πραγματοποιείται ρύθμιση του pH και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για άλλη 1 ώρα στα 800 rpm. Θεωρείται ότι κατά τη διάρκεια της δεύτερης ανάδευσης λαμβάνει χώρα μόνο η διεργασία της προσρόφησης του μετάλλου στο ορυκτό, καθότι η προσρόφηση του μετάλλου στην ιλύ έχει ολοκληρωθεί κατά τη διάρκεια της πρώτης ανάδευσης της ιλύος με το μέταλλο απουσία ορυκτού. Επομένως, η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στην υγρή φάση (ενεργό ιλύ) μετά το πέρας της πρώτης ανάδευσης είναι η διαθέσιμη

συγκέντρωση για την προσρόφηση στα ορυκτό κατά τη διάρκεια της δεύτερης ανάδευσης. Πραγματοποιείται διήθηση του μίγματος (ενεργός ιλύς + ορυκτό) υπό σταθερή υποπίεση (-30 kPa) για ακριβώς 30 λεπτά στο σύστημα μεμβρανών UF . Στο πείραμα αυτό συλλέγεται ένα δείγμα του διηθήματος στα 30 λεπτά προκειμένου να μετρηθεί στο AAS για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα του διηθήματος σε νικέλιο , χαλκό, μόλυβδο και ψευδάργυρο.

4.5.2 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών σε διεργασία 2 σταδίων (two stage process)

Στη διεργασία προσρόφησης – UF δύο σταδίων η δέσμευση του μετάλλου από την ιλύ και το ορυκτό πραγματοποιείται σε δύο διακριτά στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο διενεργείται η προσρόφηση του μετάλλου στην ενεργό ιλύ, ενώ κατά το δεύτερο στάδιο που ακολουθεί πραγματοποιείται η προσρόφηση του μετάλλου στο ορυκτό (βερμικουλίτης, μπεντονίτης ή ζεόλιθος). Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: στο πρώτο στάδιο, σταθερή συγκέντρωση των μετάλλων Ni(II), Zn(II), Pb(II) και Cu(II) ενός πολυστοιχειακού διαλύματος προστίθεται σε 3.5 l ενεργού ιλύος σταθερής συγκέντρωσης στερεών (MLSS), το pH ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή (= 6) και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για 1 ώρα στα 800 rpm για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της προσρόφησης. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος για μισή ώρα στο σύστημα μεμβρανών UF. Το διήθημα συλλέγεται και μετράται η συγκέντρωση του μετάλλου που περιέχεται σε αυτό (τυφλό). Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας στο διήθημα της ιλύος που συλλέγεται από το πρώτο στάδιο προστίθεται σταθερή συγκέντρωση ορυκτού (10g/L), πραγματοποιείται ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για άλλη 1 ώρα στα 800 rpm για τη διενέργεια της προσρόφησης στο ορυκτό. Ακολουθεί μεταφορά του μίγματος στον αντιδραστήρα μικροδιήθησης και διήθηση αυτού. Το διήθημα συλλέγεται και μετράται η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει σε αυτό. Κατά το πρώτο στάδιο εξετάζεται η απόδοση του συστήματος ιλύος – UF και προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω της προσρόφησης στην ιλύ. Η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στο διήθημα που συλλέγεται από το πρώτο στάδιο αποτελεί τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για τη διεργασία

της προσρόφησης στο ορυκτό που λαμβάνει χώρα κατά το δεύτερο στάδιο. Από το δεύτερο στάδιο της διεργασίας υπολογίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω προσρόφησης στο ορυκτό που περιέχεται στο διήθημα του ανάμικτου υγρού.

Η απόδοση της διεργασίας δυο σταδίων συγκρίνεται με την απόδοση του συστήματος στο οποίο η ιλύς και ορυκτό εφαρμόζονται μαζί σε ένα στάδιο (ανταγωνιστικό περιβάλλον).

4.6 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας ισοθέρμων προσρόφησης

Ως ισόθερμη ρόφησης ορίζεται η εξίσωση ή η καμπύλη που συνδέει τη συγκέντρωση της ουσίας που έχει ροφηθεί στη στερεά φάση με τη συγκέντρωσή της στο διάλυμα, και για δεδομένη θερμοκρασία είναι σταθερή.

Η ισόθερμη προσρόφησης εξάγεται όταν η ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται στο προσροφητικό υλικό είναι ίση με αυτή που εκροφάται. Η απεικόνιση των ισόθερμων προσρόφησης μπορεί να γίνει σε διάγραμμα που δίνεται η συγκέντρωση του μετάλλου σε ισορροπία στην υγρή φάση συναρτήσει της συγκέντρωσης του μετάλλου σε ισορροπία στη στερεά φάση

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθότι βοηθάει στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος και τη βελτιστοποίηση της χρήσης του προσροφητή.

Οι μελέτες για τις ισόθερμες ρόφησης διεξήχθησαν για τα ακόλουθα συστήματα: (i) ενεργού ιλύος, (ii) ενεργού ιλύος + ορυκτών και (iii) υδατικών διαλυμάτων + ορυκτών.

4.6.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας ισόθερων προσρόφησης μετάλλων σε περιβάλλον ενεργού ιλύος

- **Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας ισόθερων προσρόφησης μετάλλου με χρήση ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος**

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα μετάλλου 10.000 mg/l το οποίο στην συνέχεια αραιώθηκε κατάλληλα με βιομάζα ώστε να ληφθούν διαλύματα των 100 ml τα οποία έχουν τις ακόλουθες αρχικές συγκεντρώσεις : 10-500 mg/l. Στην συνέχεια προστέθηκε ορυκτό με συγκέντρωση 10 g/l και ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 6. Τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν και παρέμειναν σε συνθήκες περιβάλλοντος για 7 ημέρες. Στην συνέχεια ακολουθεί διήθηση των διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας συσκευή μικροδιήθησης, και με χρήση AAS μετριέται η συγκέντρωση του μετάλλου .

Τα ορυκτά τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα ήταν ο Μπεντονίτης, ο Βερμικουλίτης και ο Ζεόλιθος ξεχωριστά. Επίσης ως μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν το Νικέλιο Ni(II) ,ο Ψευδάργυρος Zn(II) , ο Χαλκός Cu(II) και ο Μόλυβδος (Pb) σε Πολυστοιχειακό PS.

- **Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας ισόθερων προσρόφησης μετάλλου χωρίς την χρήση ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος**

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα μετάλλου 10.000 mg/l το οποίο στην συνέχεια αραιώθηκε κατάλληλα με βιομάζα ώστε να ληφθούν διαλύματα των 100 ml τα οποία έχουν τις ακόλουθες αρχικές συγκεντρώσεις : 10-500 mg/l. Στην συνέχεια ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 6. Τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν και παρέμειναν σε συνθήκες περιβάλλοντος για 7 ημέρες. Στην συνέχεια ακολουθεί διήθηση των διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας συσκευή μικροδιήθησης, και με χρήση AAS μετριέται η συγκέντρωση του μετάλλου .

Ως μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν το Νικέλιο Ni(II) ,ο Ψευδάργυρος Zn(II) , ο Χαλκός Cu(II) και ο Μόλυβδος (Pb) σε Πολυστοιχειακό PS.

4.6.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας ισόθερων προσρόφησης μετάλλου με χρήση ορυκτών σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα μετάλλου 10.000 mg/l το οποίο στην συνέχεια αραιώθηκε κατάλληλα με απιονισμένο νερό ώστε να ληφθούν διαλύματα των 100 ml τα οποία έχουν τις ακόλουθες αρχικές συγκεντρώσεις : 10-500 mg/l. Στην συνέχεια προστέθηκε ορυκτό με συγκέντρωση 10 g/l και ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 6. Τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν και παρέμειναν σε συνθήκες περιβάλλοντος για 7 ημέρες. Στην συνέχεια ακολουθεί διήθηση των διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας συσκευή υπερδιήθησης, και με χρήση AAS μετριέται η συγκέντρωση του μετάλλου .

Τα ορυκτά τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα ήταν ο Μπεντονίτης, ο Βερμικουλίτης και ο Ζεόλιθος ξεχωριστά. Επίσης ως μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν το Νικέλιο Ni(II) ,ο Ψευδάργυρος Zn(II) , ο Χαλκός Cu(II) και ο Μόλυβδος (Pb) σε Πολυστοιχειακό PS.

4.6.3 Θεωρία Κινητικών ρόφησης και Ισόθερων προσρόφησης

4.6.3.1 Κινητικές Ρόφησης

Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει τα κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για να προσαρμοστούν τα πειραματικά δεδομένα με σκοπό να περιγραφεί η διεργασία της ρόφησης με συνάρτηση με τον χρόνο. Το ποσό του μετάλλου που προσροφάται επάνω στο ορυκτά και / ή στην ενεργό ιλύ σε χρόνο t, q_t (mg / g) δίνεται από την εξίσωση:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} \quad (1)$$

όπου C_o (mg / l) είναι η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, ενώ C_t (mg / l) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου κατά τη χρονική στιγμή t και m είναι η ποσότητα του ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε (g / l).

Τα μοντέλα των κινητικών που χρησιμοποιούνται είναι:

- Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης
- Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης
- Μοντέλο Elovich

4.6.3.1.1 Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης

Η έκφραση της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης Lagergren δίνεται από την σχέση (Ho, 2004):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

όπου q_e (mg / g) είναι το ποσό των ιόντων του μετάλλου που προσροφώνται στην ισορροπία, q_t (mg / g) είναι το ποσό των ιόντων του μετάλλου που προσροφώνται κατά το χρόνο t και K_1 (min⁻¹) είναι ο σταθερός συντελεστής για το μοντέλο προσρόφησης της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης.

4.6.3.1.2 Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Η έκφραση της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης δίνεται από την σχέση (Ho & Mckay, 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

όπου k_2 (GMG⁻¹min⁻¹) είναι ο σταθερός συντελεστής για το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Εάν το σύστημα ακολουθεί την pseudo-second-order κινητικό μοντέλο, η χημική είναι το βήμα για το ποσοστό περιορισμού (Wang & Sun, 2007).

4.6.3.1.3 Μοντέλο Elovich

Το μοντέλο Elovich χρησιμοποιείται για να περιγραφεί η χημική ρόφηση και δίνεται από την εξίσωση (Tseng et al., 2003):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (4)$$

Υποθέτοντας ότι $\alpha\beta t \gg 1$, η γραμμική μορφή της εξίσωσης προκύπτει, για $q_t = 0$ σε χρόνο $t = 0$ και $q_t = q_t$ σε χρόνο $t = t$ (Sparks, 1999):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$

όπου α είναι ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) και β είναι η σταθερά εκρόφησης (GMG^{-1}).

4.6.3.2 Μοντέλα Διάχυσης

Τα μοντέλα διάχυσης χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την διεργασία προσρόφησης των μετάλλων. Τα τρία κύρια στάδια που εμπλέκονται στην διεργασία ρόφησης στερεού- υγρού μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητικού είναι [40]:

(Α) Τα ιόντα του μετάλλου μεταφέρονται από το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού. Αυτό είναι γνωστό ως διάχυση Film.

(Β) Τα ιόντα του μετάλλου μεταφέρονται στους εσωτερικούς πόρους του προσροφητικού. Αυτό είναι γνωστό ως ενδομοριακή διάχυση, που εμφανίζεται είτε ως διάχυση των πόρων είτε ως μηχανισμός επιφανειακής διάχυσης των στερεών.

(Γ) Οι δραστικές περιοχές στην επιφάνεια του προσροφητικού συλλαμβάνουν τα ιόντα μετάλλων.

Το τελευταίο βήμα πραγματοποιείται σε ένα πολύ υψηλό ποσοστό και ως εκ τούτου δεν ελέγχει τη διαδικασία. Το μοντέλο της ενδομοριακής διάχυσης είναι:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} \quad (6)$$

όπου $k_{id}(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$ είναι το σταθερό ποσοστό της ενδομοριακής διάχυσης .

Τρία μοντέλα διάχυσης χρησιμοποιούνται επίσης για τη διερεύνηση των κινητικών της προσρόφησης του μετάλλου επάνω στα ορυκτά και προσδιορίζονται συνήθως οι ακόλουθοι συντελεστές διάχυσης:

- Reichenberg,
- McKay και
- Vermeulen.

Σύμφωνα με το μοντέλο Boyd έχουμε:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-n^2 Bt) \quad (7)$$

$$B = \frac{\pi^2 D_{eff}}{a^2} \quad (8)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (9)$$

όπου F είναι η επίτευξη κλασματικής ισορροπίας κατά τη χρονική στιγμή t, $D_{eff} (\text{m}^2 / \text{s})$ είναι ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων του εξεταζόμενου μετάλλου στην προσροφητική φάση, a είναι η ακτίνα του απορροφητικού σωματιδίου και n είναι η σταθερά του Freundlich.

4.6.3.2.1 Μοντέλο Reichenberg

Η εξίσωση Reichenberg μπορεί να λάβει τις ακόλουθες προσεγγίσεις για Bt :

$$\text{Για } F < 0.85 \quad Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{\left(1 - \frac{\pi F}{3}\right)} \quad (10)$$

$$\text{Για } F > 0.85 \quad Bt = -0.4977 - \ln(1-F) \quad (11)$$

Ανάλογα με την τιμή των F, οι εξισώσεις (10) ή (11) χρησιμοποιήθηκαν για τα πειραματικά δεδομένα, ενώ ο συντελεστής διάχυσης Deff καθορίστηκε με χρήση της εξίσωσης (8) για τον μπεντονίτη, τον βερμικουλίτη, τον ζεόλιθο και την ενεργό ιλύ.

4.6.3.2.2 Μοντέλο McKay

Η εξίσωση McKay δίνεται από τον τύπο (Kalavathy et al., 2005):

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \log\frac{6}{\pi^2} + \left(\frac{-D_{eff}\pi^2}{a^2}\right)t \quad (12)$$

Ο συντελεστής διάχυσης καθορίζεται από το διάγραμμα με τετμημένη $\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$ σε χρόνο t.

4.6.3.2.3 Μοντέλο Vermeulen

Η προσέγγιση Vermeulen της εξίσωσης (8) για την προσρόφηση πάνω σε σφαιρικά μόρια για όλο το φάσμα των $0 < F < 1$ δίνεται από τον τύπο :

$$F = \left[1 - \exp\left(\frac{-\pi^2 D_{eff} t}{a^2}\right) \right]^{1/2} \quad (13)$$

Η γραμμική μορφή της δίνεται από την σχέση: $\ln\left(\frac{1}{1-F^2}\right) = \frac{\pi^2 D_{eff} t}{a^2}$ (14)

Ο συντελεστής διάχυσης καθορίζεται από το διάγραμμα με τετμημένη $\ln\left(\frac{1}{1-F^2}\right)$ σε χρόνο t.

4.6.3.3 Ισόθερμες Προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης καθιερώθηκαν όταν το ποσό του μετάλλου που προσροφάται επάνω στο προσροφητικό είναι ίσο με το ποσό που εκροφάται. Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι καθοριστικής σημασίας για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς και της βελτιστοποίησης της χρήσης προσροφητικού. Σε αυτήν την εργασία εξετάστηκαν τέσσερις, δύο-παραμέτρων ισόθερμων προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα και σε ενεργοποιημένη λάσπη με την παρουσία και την απουσία των ορυκτών: (α) του Langmuir, (β) η Freundlich, (γ) την Temkin και (δ) Dubinin – Radushkevich.

4.6.3.3.1 Ισόθερμη Langmuir

Η εξίσωση Langmuir βασίζεται στις ακόλουθες υποθέσεις: μονοστρωματική προσρόφηση, όλες οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι ομοιογενείς, δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων που προσροφώνται σε γειτονικές θέσεις προσρόφησης στο στερεό, ενώ όταν ένα ιόν καταλάβει μια θέση προσρόφησης δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω προσρόφηση στην ίδια θέση. Επιπλέον, όλες οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι πανομοιότυπες και ενεργειακά ισοδύναμες (energetically equivalent) και η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και δεν εξαρτάται από το βαθμό πλήρωσης των ενεργών θέσεων προσρόφησης (Febrianto et al., 2009).

Η ισόθερμη του Langmuir δίνεται από την σχέση (Langmuir, 1916):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (15)$$

Η οποία γραμμικοποιείται ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (16)$$

όπου q_m είναι η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση μετάλλου στο στερεό – μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα (mg g^{-1}), q_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στη στερεά φάση στην ισορροπία (mg g^{-1}), C_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση στην ισορροπία (mg l^{-1}), K_L είναι η σταθερά της εξίσωσης Langmuir (l mg^{-1}) που αποτελεί μέτρο της συγγένειας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή. Οι παράμετροι q_m και K_L προσδιορίζονται από το διάγραμμα C_e/q_e συναρτήσει του C_e . Η παράμετρος q_m της εξίσωσης Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης, ενώ η παράμετρος K_L χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης. Υψηλό q_m και απότομη αρχική κλίση ισόθερμης (υψηλό K_L) χαρακτηρίζουν ένα προσροφητικό

υλικό ως αποδοτικό. Η σταθερά q_m της εξίσωσης Langmuir εκφράζει τη δυνατότητα μονοστρωματικού κορεσμού του προσροφητή και εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του προσροφητή, το είδος του μετάλλου, τη θερμοκρασία, το pH, τη σύσταση του διαλύματος, τη διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης για την πρόσληψη του μετάλλου και τη συγγένεια μεταξύ των ενεργών θέσεων και του μετάλλου.

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L του μοντέλου δίνεται από την σχέση (Hall et al., 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (17)$$

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του εξεταζόμενου μετάλλου. Ανάλογα με τις τιμές του R_L η καμπύλη της ισόθερμης μπορεί να είναι γραμμική ($R_L = 1$), αρνητική ($R_L > 1$), ευνοϊκή ($0 < R_L < 1$) και αμετάκλητη ($R_L = 0$).

4.6.3.3.2 Ισόθερμη Freundlich

Η εξίσωση Freundlich εφαρμόζεται για την προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες, καθώς και για πολυστρωματική προσρόφηση (Freundlich, 1906). Το μοντέλο θεωρεί ότι η κατανομή της ενέργειας σε μία θέση προσρόφησης φθίνει εκθετικά (Ho et al., 2002; Zeldowitsch, 1934). Αρχικά καταλαμβάνονται οι θέσεις προσρόφησης που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη συγγένεια με την ισχύ των δεσμών προσρόφησης να μειώνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός πλήρωσης των ενεργών θέσεων (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Η εξίσωση του Freundlich προσεγγίζει αυτή του Langmuir για μέτριες συγκεντρώσεις ιόντων μετάλλου. Όμως σε αντίθεση με την εξίσωση του Langmuir δεν ακολουθεί το νόμο του Henry για χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου (Allen et al., 2004; McKay, 1980), ενώ δεν έχει ένα πεπερασμένο όριο στις υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου (Do, 1998). Επομένως, η εξίσωση Freundlich δεν μπορεί να εφαρμοστεί ικανοποιητικά σε πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Η ισόθερμη Freundlich χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή ετερογενών συστημάτων προσρόφησης, καθότι δίνει καλύτερα

αποτελέσματα από την εξίσωση Langmuir. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (18)$$

και αν η σχέση γραμμικοποιηθεί θα γίνει:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (19)$$

Όπου K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$) και n αποτελούν παραμέτρους της εξίσωσης Freundlich. Η τιμή του n αντιστοιχεί στην κατανομή ενεργειών των ενεργών κέντρων του υποστρώματος ρόφησης και αποτελεί μέτρο της ενεργειακής ετερογένειας των θέσεων ρόφησης. Ο συντελεστής n δίνει μία ένδειξη για το πόσο «ισχυρή» είναι η προσρόφηση των ιόντων στο στερεό και αποτελεί μέτρο της συγγένειας (affinity) μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς n , τόσο περισσότερο αποκλίνει η ισόθερμη από τη γραμμικότητα και αυξάνει ο βαθμός ετερογένειας του συστήματος. Υψηλότερη τιμή αποτελεί ένδειξη ισχυρότερου δεσμού προσρόφησης. Η παράμετρος K_F δίνει μία ένδειξη της ικανότητας του στερεού για τη δέσμευση του μετάλλου (Park et al., 2010; Davis et al., 2003).

4.6.3.3 Μοντέλο Dubinin – Radushkevich

Η εξίσωση Dubinin – Radushkevich (D-R) είναι πιο γενική από αυτή του Langmuir, καθότι δεν θεωρεί ομοιογενή επιφάνεια ούτε σταθερή ενέργεια προσρόφησης

Το μοντέλο Dubinin - Radushkevich (D-R), δίνεται από την σχέση (Dubinin, 1960):

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (20)$$

Και αν η σχέση γραμμικοποιηθεί θα γίνει:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (21)$$

όπου

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (22)$$

όπου q_e είναι το ποσό του μετάλλου που προσροφάται ανά μάζα προσροφητικού (mmol g^{-1}), q_m είναι η μέγιστη χωρητικότητα ρόφησης του προσροφητικού (mmol g^{-1}), ε είναι το δυναμικό προσρόφησης Polanyi και β (mol kJ^{-2}) είναι μια σταθερά που σχετίζονται με τη μέση ενέργεια ρόφησης ανά γραμμομόριο προσροφητικού. Η ενέργεια E (kJ / mol) καθορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση (Hasany και Chaudhary, 1996):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (23)$$

Οι παράμετροι β και q_m της εξίσωσης (4.7) προσδιορίζονται από το διάγραμμα του $\ln q_e$ συναρτήσει του ε^2 .

Η εξίσωση του D-R εφαρμόζεται για να προσδιοριστεί κατά πόσο η προσρόφηση πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή. Συγκεκριμένα, εάν η τιμή της μέσης ελεύθερης ενέργειας E (mean free energy) κυμαίνεται μεταξύ $8 - 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, τότε η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή (Miretzky et al., 2010; Ho et al., 2002). Η χαρακτηριστική καμπύλη προσρόφησης που προκύπτει από την εφαρμογή της εξίσωσης D-R σχετίζεται με τη δομή του πορώδους του προσροφητικού υλικού. Η προσέγγιση του Polanyi για την προσρόφηση υποθέτει σταθερό όγκο θέσεων προσρόφησης κοντά στην επιφάνεια του προσροφητή και την ύπαρξη δυναμικού προσρόφησης σε αυτές τις θέσεις. Οι θέσεις προσρόφησης που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του στερεού χαρακτηρίζονται από ίδιο δυναμικό προσρόφησης. Το τελευταίο εξαρτάται από το είδος του προσροφητή και του μετάλλου (Miretzky et al., 2010).

4.6.3.3.4 Ισόθερμη Temkin

Η εξίσωση Temkin βασίζεται στην υπόθεση ότι η μείωση στην ενέργεια προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων είναι γραμμική και όχι λογαριθμική και ότι η ενέργεια δέσμευσης είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη

Το μοντέλο του Temkin δίνεται από τον τύπο (Temkin και Pyzhev, 1940):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (24)$$

και αν η σχέση γραμμικοποιηθεί θα γίνει:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A) + \frac{RT}{b} \ln(C_e) \quad (25)$$

όπου A είναι η σταθερά δέσμευσης στην ισορροπία (l / mg), β είναι μια σταθερά που σχετίζεται με τη θερμότητα της προσρόφησης (Jmol⁻¹), R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων (Jmol⁻¹K⁻¹) και T είναι η θερμοκρασία (K) . Το πλοτάρισμα q_e έναντι lnC_e χρησιμοποιείται για να καθοριστούν οι σταθερές A και B της ισόθερμης. Δύο βασικές παραδοχές του μοντέλου αυτού είναι ότι η θερμότητα της προσρόφησης των μορίων σε ένα στρώμα μειώνεται γραμμικά και ότι οι ενέργειες κατανέμονται ομοιόμορφα (Reddy et al., 2010). Το μοντέλο αυτό θεωρεί αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ιόντα μετάλλων και ορυκτών.

4.6.3.4 Σφάλμα Ανάλυσης

Για να αξιολογηθεί η καταλληλότητα των πειραματικών δεδομένων για τα μοντέλα των ισόθερμων του χ^2 χρησιμοποιήθηκε μια μέθοδος στατιστικής που ήταν:

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{(q_e - q_{e\text{mod}})^2}{q_{e\text{mod}}} \right) \quad (26)$$

όπου q_e είναι η μετρηθήσα ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία και $q_{e\text{mod}}$ είναι η ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία που υπολογίζεται από το μοντέλο. Η εξίσωση (26) χρησιμοποιήθηκε για να καθορισθεί η απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου.

4.7 Χημικός Καθαρισμός Μεμβρανών

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος, οι μεμβράνες σταδιακά φράζουν από οργανικές και ανόργανες ουσίες. Για τον περιορισμό της έμφραξης και την παράταση του χρόνου ζωής των μεμβρανών μετά από κάθε πείραμα διήθησης λυμάτων ακολούθησε χημικός καθαρισμός με υποχλωριώδες νάτριο, το οποίο αφαιρεί τα οργανικά κολλοειδή και διαλυτά σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στη μεμβράνη. Σε ορισμένες περιπτώσεις θεωρήθηκε απαραίτητη η προσθήκη κιτρικού οξέος το οποίο αφαιρεί τυχόν ανόργανα σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στη μεμβράνη. Ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών πραγματοποιείται μετά από κάθε πείραμα διήθησης με λάσπη με την εξής διαδικασία:

- Η μεμβράνη αποσυναρμολογείται από το δοχείο που βρίσκεται τοποθετημένη και ξεπλένεται σχολαστικά με καθαρό νερό ώστε να μην μείνουν υπολείμματα από τα στερεά που έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης.
- Έπειτα τοποθετείται σε πλαστικό δοχείο όπου εισάγονται 0.8 λίτρα καθαρό νερό. Για τον αποτελεσματικότερο χημικό καθαρισμό απαιτείται η προσθήκη περίπου 20 ml διαλύματος NaOCl συγκέντρωσης 4-5% Cl_2 στο δοχείο ώστε η συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου να είναι 1000 ppm. Το διάλυμα NaOCl πρέπει να είναι σε επαφή με τη μεμβράνη για τουλάχιστον δύο ώρες.



Εικόνα 4.2: Χειρονακτικός καθαρισμός μεμβράνης



Εικόνα 4.3: Καθαρισμός μεμβράνης με υποχλωριώδες νάτριο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο πέμπτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

5.1. Χαρακτηριστικά βιομάζας

Η βιομάζα λήφθηκε από το πιλοτικό σύστημα Βιοαντιδραστήρα Μεμβράνης που είναι εγκατεστημένο στο ΚΕΡΕΦΥΤ (Κέντρο Έρευνας και Εφαρμοσμένης Υγειονομικής Τεχνολογίας) της ΕΥΔΑΠ στη Μεταμόρφωση Αττικής. Η συγκέντρωση των MLSS της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων κυμαίνεται από 4.50 – 5.90 g/l. Στον Πίνακα 5.1 δίνονται τα χαρακτηριστικά της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα διήθησης με τη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης. Η βιομάζα χαρακτηριζόταν από υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών λόγω της επιτελούμενης νιτροποίησης.

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά της βιομάζας

| Παράμετρος | Τιμή |
|-------------|--|
| pH | 7.1 (μέση τιμή) 6.7 – 7.5 (εύρος τιμών) |
| MLSS (g/l) | 5.20 (μέση τιμή) 4.50 – 5.90 (εύρος τιμών) |
| MLVSS (g/l) | 4.515 (μέση τιμή) 4.35 – 4.68 (εύρος τιμών) |

Η απομάκρυνση των ιόντων Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα με τη συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης - ορυκτών διερευνήθηκε για τις ακόλουθες παραμέτρους: i) αρχική συγκέντρωση ιόντων Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) ii) τιμές pH της ύλης iii) συγκέντρωση των MLSS iv) Χρόνος επαφής (κινητικές προσρόφησης) της εμπλουτισμένης με ιόντα Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II), βιομάζας με το ορυκτό (contact time).

5.2 Εξέταση απομάκρυνσης μετάλλων

5.2.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) (Πολυστοιχειακό διάλυμα)

Παρουσιάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου που χρησιμοποιείται κάθε φορά στην απομάκρυνση του Ni(II), Cu(II), Pb(II) και του Zn(II).

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Πολυστοιχειακού για την απομάκρυνση των Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) προσδιορίστηκε με υδατικά διαλύματα εμπλουτισμένα με 50-400 mg / l για κάθε προαναφερθέν μέταλλο. Στη συνέχεια προσαρμόστηκε η τιμή του pH του διαλύματος στην τιμή 6 και ακολουθεί διήθηση μέσω των μεμβρανών UF και προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μετάλλου στο διήθημα. Η υψηλή συγκέντρωση των 320 mg / l επελέγη για όλα τα πειράματα προκειμένου να μπορούμε να ανιχνεύσουμε τα μέταλλα, μετά τις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν. Σε αρχικά πειράματα διαπιστώθηκε ότι χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις εμποδίζουν τη διερεύνηση των επιδόσεων σε συνδυασμένα συστήματα.

Στους Πίνακες που ακολουθούν δίνονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II), αντίστοιχα, στο διηθημένο νερό (εκροή του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης), καθώς και η εκατοστιαία απομάκρυνση αυτών.

| αρχική συγκέντρωση Zn (ppm) | συγκέντρωση Zn στο διήθημα (ppm) | % απομάκρυνση |
|------------------------------------|---|----------------------|
| 50 | 48,15 | 3,71 |
| 100 | 97,40 | 2,60 |
| 200 | 194,88 | 2,56 |
| 250 | 240,20 | 3,92 |
| 320 | 307,07 | 4,04 |
| 400 | 378,20 | 5,45 |

Πίνακας 5.2 : Μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του Zn(II) και επίδραση αυτής στην απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου

| αρχική συγκέντρωση Ni (ppm) | συγκεντρωση Ni στο διηθημα (ppm) | % απομακρυνση |
|-----------------------------|----------------------------------|---------------|
| 50 | 49,71 | 0,59 |
| 100 | 98,91 | 1,09 |
| 200 | 196,48 | 1,76 |
| 250 | 246,70 | 1,32 |
| 320 | 313,63 | 1,99 |
| 400 | 393,47 | 1,63 |

Πίνακας 5.3 : Μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του Ni(II) και επίδραση αυτής στην απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου

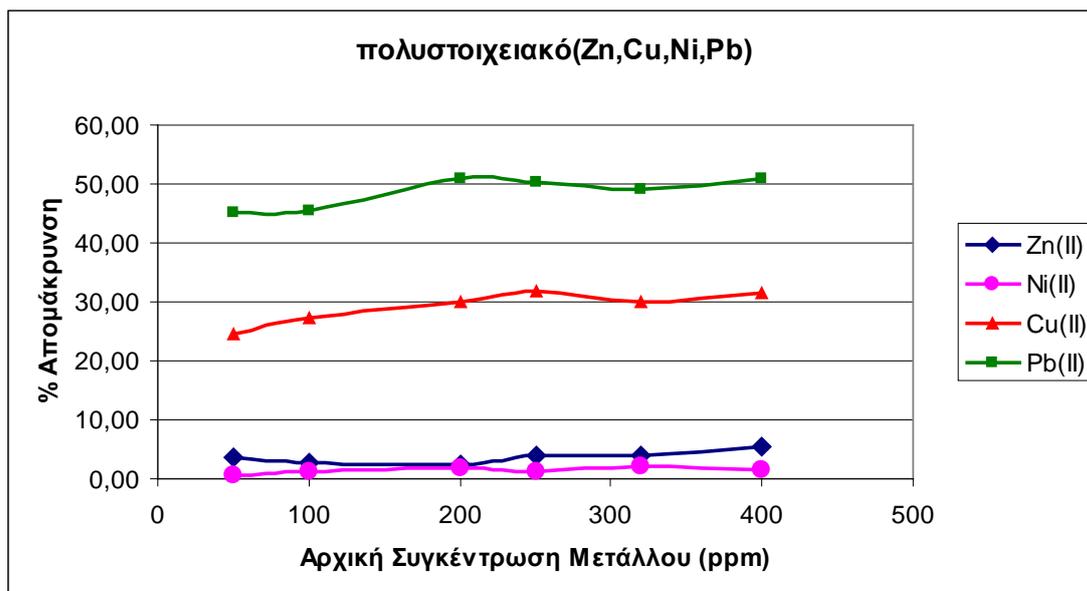
| αρχική συγκέντρωση Cu (ppm) | συγκεντρωση Cu στο διηθημα (ppm) | % απομακρυνση |
|-----------------------------|----------------------------------|---------------|
| 50 | 37,80 | 24,40 |
| 100 | 72,70 | 27,30 |
| 200 | 139,80 | 30,10 |
| 250 | 170,83 | 31,67 |
| 320 | 223,60 | 30,13 |
| 400 | 274,28 | 31,43 |

Πίνακας 5.4: Μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του Cu(II) και επίδραση αυτής στην απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου

| αρχική συγκέντρωση Pb (ppm) | συγκεντρωση Pb στο διηθημα (ppm) | % απομακρυνση |
|-----------------------------|----------------------------------|---------------|
| 50 | 27,45 | 45,10 |
| 100 | 54,40 | 45,60 |
| 200 | 98,40 | 50,80 |
| 250 | 123,95 | 50,42 |
| 320 | 162,69 | 49,16 |
| 400 | 196,48 | 50,88 |

Πίνακας 5.5 : Μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του Pb(II) και επίδραση αυτής στην απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου

Στο Σχήμα 5.1 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων (νικελίου και ψευδαργύρου,) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του Πολυστοιχειακού σε mg/l που προστίθεται στο υδατικό διάλυμα, όπως προέκυψαν από τους παραπάνω πίνακες.



Σχήμα 5.1: Επίδραση της μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του Πολυστοιχειακού στην ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων Zn(II), Pb(II), Cu(II) και Ni(II)

Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του Zn(II) και Ni(II) συναρτήσε της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων αυτών είναι μηδαμινή σε σχέση με τα άλλα δυο μέταλλα (μόλυβδο και χαλκό). Οι μέγιστες απομακρύνσεις για τον ψευδάργυρο και το νικέλιο είναι 5.45% στα 400 mg/l και 1.99% στα 320 mg/l, αντίστοιχα. Σε γενικές γραμμές διαπιστώνεται ότι πολύ μικρή συγκέντρωση ιόντων ψευδαργύρου και νικελίου απομακρύνεται από τα υδατικά διαλύματα με την χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης. Το ποσοστό απομάκρυνσης του Zn(II) και Ni(II) κυμαίνεται από 2.56 έως 5.45% και 0.59 έως 1.99% αντίστοιχα. Επομένως, διαπιστώνεται ότι οι μεμβράνες υπερδιήθησης (χωρίς την παρουσία βιομάζας και ορυκτού) δεν συμβάλλουν σε ουσιαστική κατακράτηση ιόντων ψευδαργύρου και νικελίου και ότι η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων δεν επιδρά στην απομάκρυνση αυτών.

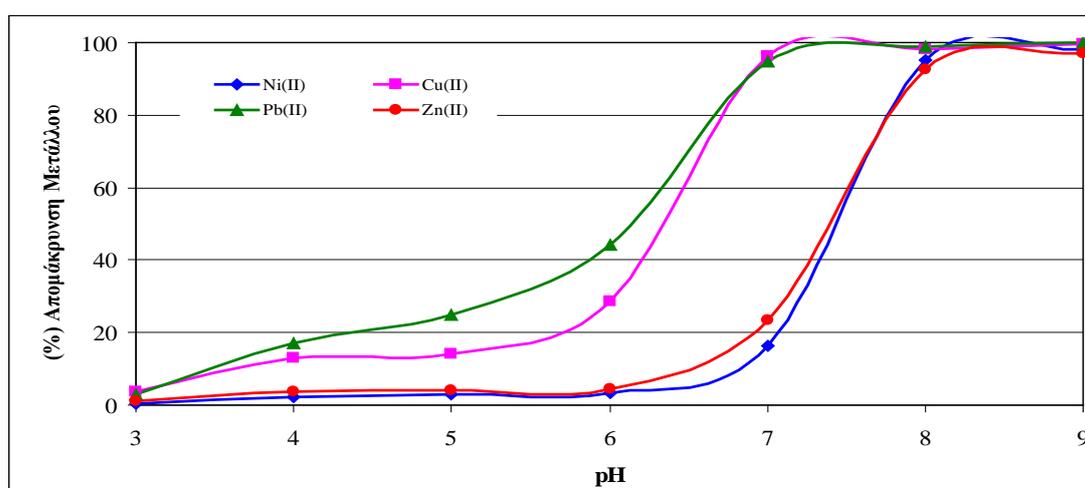
Τόσο για τον Pb(II) όσο και για τον Cu(II) τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι πολύ υψηλά σε σχέση με τα ποσοστά απομάκρυνσης του Ni(II) και του Zn(II). Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως στο Pb και στον Cu σε pH 6 έχουμε απομάκρυνση (της τάξης του 50% και 30% αντίστοιχα) λόγω της δημιουργίας ιζήματος που κατακρατείται στην συνέχεια από το σύστημα υπερδιήθησης μεμβρανών.

Όπως ήταν λοιπόν αναμενόμενο η απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου και νικελίου από το σύστημα UF στα υδατικά διαλύματα ήταν αμελητέα, υποδηλώνοντας

ότι η χημική κατακρήμνιση ήταν ελάχιστη σε pH = 6. Αντιθέτως, η απομάκρυνση των ιόντων μόλυβδου και χαλκού από το σύστημα UF στα υδατικά διαλύματα ήταν σημαντική, υποδηλώνοντας ότι η χημική κατακρήμνιση ήταν μεγάλη.

5.2.2 Επίδραση της τιμής του pH στην απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) σε πολυστοιχειακό διάλυμα

Στα πλαίσια της παρούσας ενότητας προσδιορίζεται η απομάκρυνση των μετάλλων Νικελίου, Χαλκού, Μολύβδου και Ψευδαργύρου: i) από ενεργό ιλύ και ii) από υδατικά διαλύματα, μεταβάλλοντας το pH των διαλυμάτων και διατηρώντας όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές (MLSS, θερμοκρασία, αρχική συγκέντρωση μετάλλου κ.λ.π.), ώστε να διερευνηθεί η επίδρασή του pH στην ιζηματοποίηση (χημική κατακρήμνιση) των μετάλλων. Η απομάκρυνση των ιόντων Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) με τη χρήση μεμβρανών, απουσία ορυκτού, διερευνήθηκε σε βιομάζα του πιλοτικού συστήματος Βιοαντιδραστήρα Μεμβράνης (MBR) και σε απιονισμένο νερό (υδατικά διαλύματα) για τις ακόλουθες τιμές pH: 3,4, 5, 6, 7, 8 και 9. Η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων σε όλα τα πειράματα είναι σταθερή και ίση με 320 mg/l και οι μετρήσεις της συγκέντρωσης των ιόντων Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) στο διήθημα των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με AAS. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συγκέντρωση MLSS βιομάζας ίση με 5,3 g/l.

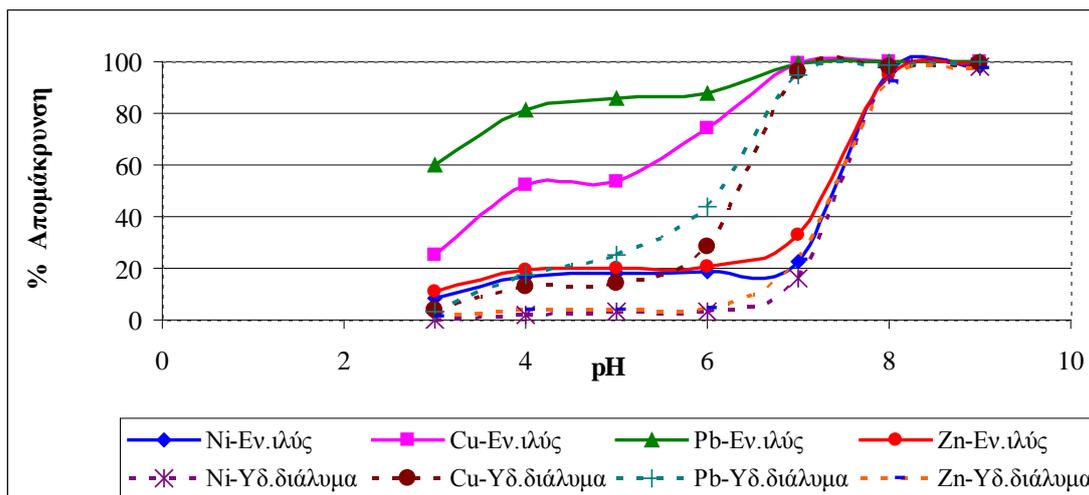


Σχήμα 5.2: Επίδραση της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) σε υδατικό διάλυμα

Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.2, η αύξηση της τιμής του pH σε αλκαλικές τιμές (7-9) οδήγησε σε μέγιστες απομακρύνσεις για τα μέταλλα Cu, Zn, Pb Ni (96 - 100%). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αυξημένη χημική κατακρήμνιση των ιζημάτων, τα οποία συγκρατήθηκαν από τις μεμβράνες UF και έτσι δεν πέρασαν στο διήθημα. Συγκεκριμένα, η απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση Zn και Ni από υδατικά διαλύματα στα οποία δεν περιέχεται ορυκτό είναι πολύ μικρή όταν το pH τους κυμαίνεται από 3-7, καθότι τα μέταλλα βρίσκονται σε διαλυτή μορφή και διαπερνούν τις μεμβράνες UF, ενώ παρατηρείται σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης για τιμές pH μεγαλύτερες του 7. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην καταβύθιση του Zn και του Ni στη μορφή υδροξειδίων ($Zn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$) και ανθρακικών αλάτων που κατακρατούνται από τις μεμβράνες του συστήματος.

Σε όξινα pH (<5.5) ο Cu βρίσκεται σε διαλυτή μορφή με αποτέλεσμα να μην υπάρχει σημαντική κατακράτηση αυτού από τις μεμβράνες UF. Σε pH 6 παρατηρείται σημαντική απομάκρυνση του Cu καθώς μέρος των ιόντων καταβυθίζεται. Σε υψηλότερα $pH \geq (7)$ το σύστημα UF επιτυγχάνει πολύ υψηλές απομακρύνσεις (>97%). Ο Pb και ο Cu παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκολία καταβύθισης συγκριτικά με το Ni και τον Zn η οποία είναι περισσότερο εμφανής κατά τη λειτουργία του συστήματος σε ουδέτερο και όξινο περιβάλλον (pH 3-7). Η λειτουργία της UF σε pH 7-9 επιτυγχάνει απομακρύνσεις Pb και Cu που κυμαίνονται από 96-100% λόγω της αυξημένης κατακρήμνισης. Τα ιζήματα των μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που παραμένουν σε αιώρηση στο διάλυμα κατακρατούνται από τις μεμβράνες και δεν διαπερνούν στην τελική εκροή.

Όσον αφορά λοιπόν το υδατικό διάλυμα παρατηρείται ότι σε χαμηλές τιμές του pH (3-6) η απομάκρυνση είναι ελάχιστη. Από την τιμή του $pH=6.0$ και πάνω παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων που στην τιμή $pH = 9.0$ λαμβάνει τη μέγιστη τιμή. Η απομάκρυνση των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα οφείλεται αποκλειστικά στη χημική κατακρήμνισή τους που λαμβάνει χώρα σε υψηλές τιμές pH.



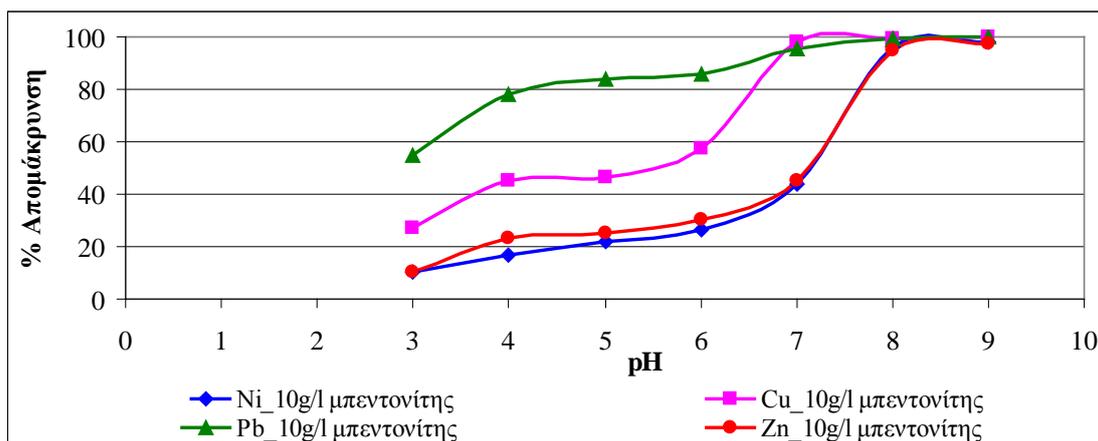
Σχήμα 5.3: Επίδραση της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) σε ενεργό ιλύ και σε υδατικό διάλυμα

Το σχήμα 5.3 δείχνει την επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων κατά την χρήση της ενεργού ιλύος (MLSS = 5,3 g / l). Τα αυξημένα επίπεδα της αφαίρεσης μετάλλου που λαμβάνονται λόγω της παρουσίας της ιλύος σε σύγκριση με υδατικά διαλύματα για τις ίδιες τιμές pH αποδίδεται στην βιοπροσρόφηση των μεταλλικών ιόντων πάνω στα συσσωματώματα λάσπης (στις βιοκροκίδες της ιλύος). Το pH επηρεάζει την διαλυτότητα των μετάλλων, την δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων στην ενεργό ιλύ και τον ανταγωνισμό των μεταλλικών ιόντων.

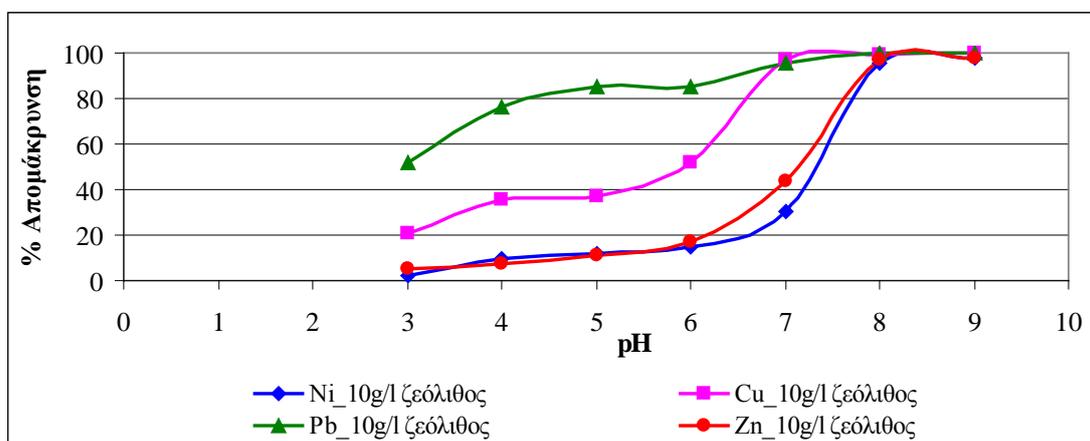
Στις χαμηλές τιμές του pH επικρατεί η θετικά φορτισμένη επιφάνεια της βιομάζας με αποτέλεσμα να παρατηρείται μειωμένη έλξη μεταξύ των ιόντων των μετάλλων και της ιλύος. Η προσρόφηση των μετάλλων είναι μειωμένη λόγω του ανταγωνισμού των μεταλλικών ιόντων με τα πρωτόνια για τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης (ιοντοεναλλαγή) με αποτέλεσμα να παρατηρείται πρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων της ιλύος. Η αύξηση του pH στο 5–7 οδηγεί στην αύξηση του αρνητικού επιφανειακού φορτίου της ιλύος με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση του Zn και του Ni. Η αύξηση του pH από 3 σε 5.0–5.5 ευνοεί την προσρόφηση του Cu, ενώ με την περαιτέρω αύξηση του pH αυξάνεται η συνολική απομάκρυνση του μετάλλου από το σύστημα, αλλά ταυτόχρονα μειώνεται η συγκέντρωση του Cu που προσροφάται στην ιλύ. Σε pH 7 για το Cu και 8.0 – 9.0 για το Ni και τον Zn κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης αποτελεί η κατακρήμνιση η οποία δεν

λαμβάνεται υπόψη στον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας της ενεργού ιλύος.

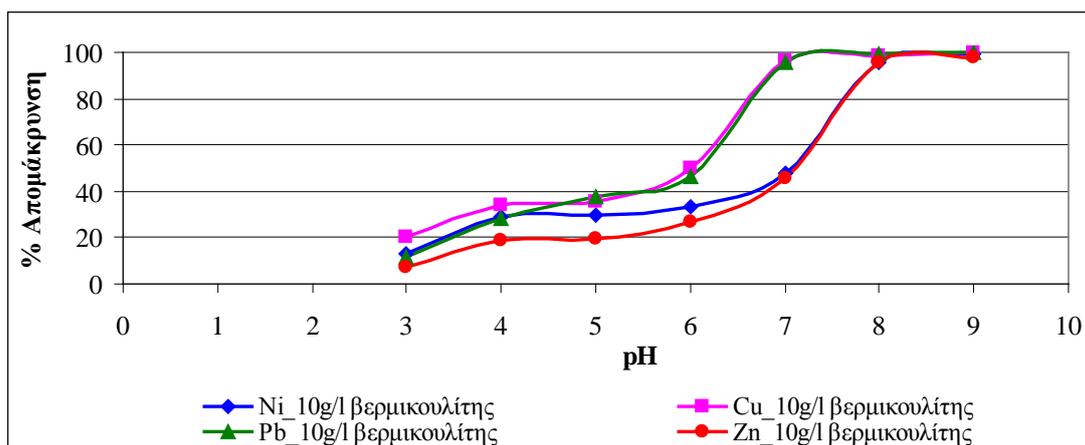
Σε υψηλές τιμές pH λόγω της αυξημένης χημικής κατακρήμνισης, τα ιόντα των μετάλλων δεν παραμένουν σε διαλυτή μορφή, γεγονός που προώθησε κι άλλο την απομάκρυνσή τους. Έτσι επιτεύχθηκε υψηλή απομάκρυνση για όλα τα μέταλλα (> 94%).



Σχήμα 5.4: Επίδραση της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση Ni(II),Cu(II) ,Pb(II) και Zn(II) σε υδατικό διάλυμα με προσθήκη 10 g/l Μπεντονίτη



Σχήμα 5.5: Επίδραση της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση Ni(II) ,Cu(II) ,Pb(II) και Zn(II) σε υδατικό διάλυμα με προσθήκη 10 g/l Ζεολίθου



Σχήμα 5.6: Επίδραση της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση Ni(II) ,Cu(II) ,Pb(II) και Zn(II) σε υδατικό διάλυμα με προσθήκη 10 g/l Βερμικουλίτη

Η προσρόφιση των μετάλλων πάνω σε ορυκτά ως συνάρτηση του pH μελετήθηκε επίσης με την παρουσία των 10 g / l του μπεντονίτη, ζεόλιθος και βερμικουλίτη (Σχήμα 5.4-5.6) σε υδατικά διαλύματα. Η απομάκρυνση των μετάλλων οφείλεται στην απορρόφιση των μετάλλων πάνω στα ορυκτά, στην χημική κατακρήμνιση και τη διακράτηση μέσω των μεμβρανών . Σε όλες τις περιπτώσεις, η αύξηση του pH του διαλύματος είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απομάκρυνσης του μετάλλου γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφιση των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά ή στην χημική κατακρήμνισή τους ή λόγω συνδυασμένης δράσης τους.

Κατά συνέπεια, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, επιλέχθηκε η ρύθμιση της τιμής του pH της βιομάζας στο 6 καθότι:

i) δεν αναχαιτίζεται πλήρως η δράση της βιομάζας του συστήματος και επομένως δεν αναστέλλεται πλήρως η διεξαγωγή των βιολογικών διεργασιών

ii) ελαχιστοποιείται η απομάκρυνση των μετάλλων, λόγω ιζηματοποίησης (χημική κατακρήμνιση). Το τελευταίο γεγονός είναι επιθυμητό στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ώστε να καταστεί δυνατή η εξέταση της απομάκρυνσης των μετάλλων λόγω της εφαρμογής μεμβρανών υπερδιήθησης και της ιοντοεναλλαγής .

5.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης των MLSS στην απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) σε πολυστοιχειακό διάλυμα

Στην παρούσα ενότητα προσδιορίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών της βιομάζας MLSS στην απομάκρυνση των μετάλλων, διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες, όπως είναι η θερμοκρασία ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$), ο ρυθμός μηχανικής ανάδευσης (800 rpm), η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) που προστίθεται στη βιομάζα (320 mg/l) και η τιμή του $\text{pH} = 6$.

Στους Πίνακες 5.6-5.9 παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις των μετάλλων Ni(II), Zn(II), Cu(II) και Pb(II) συναρτήσει της συγκέντρωσης των MLSS. Συγκεκριμένα, σε κάθε πίνακα, δίνεται η συγκέντρωση του μετάλλου που ανιχνεύεται στο διήθημα της βιομάζας για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών αυτής καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου. Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται γραφικά η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων συναρτήσει της συγκέντρωσης των MLSS της ιλύος .

Πίνακας 5.6: Απομάκρυνση Ni(II) συναρτήσει της συγκέντρωσης των MLSS της ιλύος

| Δείγμα | Συγκέντρωση MLSS (mg/l) | Συγκέντρωση Ni(II) στο διήθημα της ιλύος (ppm) | (%) Απομάκρυνση Ni(II) |
|---------------|--------------------------------|---|-------------------------------|
| 1 | 3475 | 296,70 | 7,28 |
| 2 | 4675 | 290,20 | 9,31 |
| 3 | 5590 | 277,40 | 13,31 |
| 4 | 7585 | 267,90 | 16,28 |
| 5 | 8450 | 237,00 | 25,94 |
| 6 | 11075 | 216,10 | 32,47 |

Πίνακας 5.7: Απομάκρυνση Zn(II) συναρτήσει της συγκέντρωσης των MLSS της ιλύος

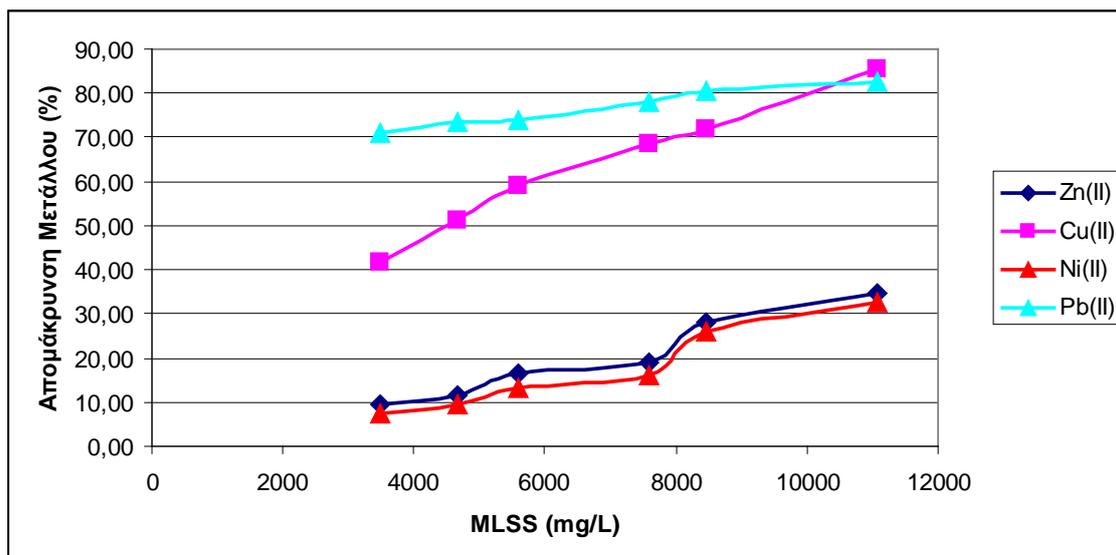
| Δείγμα | Συγκέντρωση MLSS (mg/l) | Συγκέντρωση Zn(II) στο διήθημα της ιλύος (ppm) | (%) Απομάκρυνση Zn(II) |
|---------------|--------------------------------|---|-------------------------------|
| 1 | 3475 | 289,00 | 9,69 |
| 2 | 4675 | 282,40 | 11,75 |
| 3 | 5590 | 267,60 | 16,38 |
| 4 | 7585 | 259,40 | 18,94 |
| 5 | 8450 | 229,90 | 28,16 |
| 6 | 11075 | 208,80 | 34,75 |

Πίνακας 5.8 : Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει της συγκέντρωσης των MLSS της ιλύος

| Δείγμα | Συγκέντρωση MLSS (mg/l) | Συγκέντρωση Cu(II) στο διήθημα της ιλύος (ppm) | (%) Απομάκρυνση Cu(II) |
|---------------|--------------------------------|---|-------------------------------|
| 1 | 3475 | 186,70 | 41,66 |
| 2 | 4675 | 156,70 | 51,03 |
| 3 | 5590 | 130,60 | 59,19 |
| 4 | 7585 | 101,10 | 68,41 |
| 5 | 8450 | 89,80 | 71,94 |
| 6 | 11075 | 46,70 | 85,41 |

Πίνακας 5.9: Απομάκρυνση Pb(II) συναρτήσει της συγκέντρωσης των MLSS της ιλύος

| Δείγμα | Συγκέντρωση MLSS (mg/l) | Συγκέντρωση Pb(II) στο διήθημα (ppm) | (%) Απομάκρυνση Pb(II) |
|---------------|--------------------------------|---|-------------------------------|
| 1 | 3475 | 93,00 | 70,94 |
| 2 | 4675 | 85,00 | 73,44 |
| 3 | 5590 | 83,00 | 74,06 |
| 4 | 7585 | 70,00 | 78,13 |
| 5 | 8450 | 62,00 | 80,63 |
| 6 | 11075 | 56,00 | 82,50 |



Σχήμα 5.7: Επίδραση των MLSS της ιλύος στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων (χαλκού, νικελίου, ψευδαργύρου, μολύβδου)

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η απομάκρυνση των ιόντων και των τεσσάρων μετάλλων, χαλκού, νικελίου, ψευδαργύρου και μολύβδου, αυξάνεται με αύξηση των MLSS της ιλύος. Πιο συγκεκριμένα:

Παρατηρείται ότι για συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών της βιομάζας από 3475 έως και 7585 mg/l η ποσοστιαία απομάκρυνση του δισθενούς χαλκού παρουσιάζει αυξητική τάση και λαμβάνει τιμές 41.66% και 68.41% αντίστοιχα. Για συγκεντρώσεις των MLSS από 7585 mg/l έως περίπου 8450 mg/l η ποσοστιαία απομάκρυνση πλησιάζει το 71.94%, ενώ για τιμές MLSS 11075 mg/l η απομάκρυνση ανέρχεται στο 85.41% .

Για το νικέλιο παρατηρείται ότι για συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών της βιομάζας από 3475 έως και 7585 mg/l η ποσοστιαία απομάκρυνση του δισθενούς νικελίου παρουσιάζει αυξητική τάση και λαμβάνει τιμές 7.28% και 16.28% αντίστοιχα. Για συγκεντρώσεις των MLSS από 7585 mg/l έως περίπου 8450 mg/l η ποσοστιαία απομάκρυνση πλησιάζει το 25.94%, ενώ για τιμές MLSS 11075 mg/l η απομάκρυνση ανέρχεται στο 32.47%.

Για τον ψευδάργυρο παρατηρείται ότι για συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών της βιομάζας από 3475 έως και 7585 mg/l η ποσοστιαία απομάκρυνση του δισθενούς ψευδαργύρου παρουσιάζει αυξητική τάση και λαμβάνει τιμές 9.69% και

18.94% αντίστοιχα. Για συγκεντρώσεις των MLSS από 7585 mg/l έως περίπου 8450 mg/l η ποσοστιαία απομάκρυνση πλησιάζει το 28.16% , ενώ για τιμές MLSS 11075 mg/l η απομάκρυνση ανέρχεται στο 34.75%.

Για τον μόλυβδο παρατηρείται ότι για συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών της βιομάζας από 3475 έως και 7585 mg/l η ποσοστιαία απομάκρυνση του δισθενούς μολύβδου παρουσιάζει αυξητική τάση και λαμβάνει τιμές 70.94% και 78.13% αντίστοιχα. Για συγκεντρώσεις των MLSS από 7585 mg/l έως περίπου 8450 mg/l η ποσοστιαία απομάκρυνση πλησιάζει το 80.63% , ενώ για τιμές MLSS 11075 mg/l η απομάκρυνση ανέρχεται στο 82.50%.

Η αυξημένη απομάκρυνση των ιόντων και των τεσσάρων μετάλλων, χαλκού, νικελίου, ψευδαργύρου και μολύβδου, με την αύξηση των MLSS της ιλύος οφείλεται στην αυξημένη προσρόφιση των ιόντων των μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια της ιλύος με αποτέλεσμα την κατακράτησή της από της μεμβράνες υπερδιήθησης (τα σωματίδια αυτά έχουν διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από της πόρους της μεμβράνης, που έχουν διάμετρο πόρων 0.04μm με αποτέλεσμα να κατακρατώνται από τη μεμβράνη και να μην διαπερνούν στην έξοδο του συστήματος). Σε γενικές γραμμές, η ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων του Cu(II), Ni(II), Zn(II) και Pb(II), για τιμές MLSS 3475-11075 mg/l, κυμαίνεται μεταξύ 41.66%-85.41%, 7.28%-32.47%, 9.69%-34.75% και 70.94%-82.50% αντίστοιχα.

Με την αύξηση των MLSS αυξάνονται τα διαθέσιμα στερεά στα οποία μπορούν να προσροφηθούν τα ιόντα των μετάλλων με αποτέλεσμα να αυξάνεται η προσρόφιση. Αυτό το εύρημα είναι πολύ σημαντικό καθώς τα συστήματα MBR μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές συγκεντρώσεις MLSS (μέχρι 15 g/l) με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων.

5.2.4 Χρόνος Επαφής

Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι ο προσδιορισμός ενός αποδοτικού χρόνου επαφής του μίγματος βιομάζας εμπλουτισμένης με διάλυμα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), – ορυκτού κατά τη διάρκεια της ανάδευσης που λαμβάνει χώρα πριν από κάθε πείραμα διήθησης βιομάζας στην οποία προστίθεται συγκεκριμένη κάθε φορά συγκέντρωση ορυκτού. Ως αποδοτικός χρόνος επαφής θεωρείται εκείνος ο χρόνος στον οποίο έχει ολοκληρωθεί κατά το μεγαλύτερο μέρος της η διεργασία της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης των μετάλλων στο ορυκτό. Σημειώνεται πως κατά την διάρκεια της ανάδευσης του μίγματος βιομάζας – ορυκτού όλες οι συνθήκες διατηρούνται σταθερές, όπως η θερμοκρασία ίση με 25 °C, pH_{μίσματος} = 6, αρχική συγκέντρωση διαλύματος Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) ίση με 320 ppm, στροφές ανάδευσης 800 rpm , καθώς και ο τύπος (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) και η συγκέντρωση (10 g/l) του ορυκτού. Παράλληλα, λαμβάνει χώρα και περιοδικός έλεγχος και μέτρηση της αγωγιμότητας, ώστε να ελέγχεται η πορεία της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής. Όλη η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται με υδατικό διάλυμα (απιονισμένο νερό), εμπλουτισμένο με σταθερή αρχική συγκέντρωση διαλύματος μετάλλων (320 ppm) και προσθήκη σταθερής συγκέντρωσης ορυκτών (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) ίση με 10 g/l.

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων των μετάλλων που ανιχνεύονται στο διήθημα των διαλυμάτων (κατόπιν διήθησης διαμέσου φίλτρων με διάμετρο πόρων 1,2μm) συναρτήσει της χρονικής διάρκειας της ανάδευσης κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων εύρεσης του χρόνου επαφής της εμπλουτισμένης με μέταλλα βιομάζας ή του εμπλουτισμένου με μέταλλα υδατικού διαλύματος με το ορυκτό δίνονται στους Πίνακες 5.10 – 5.16 .

Πίνακας 5.10 : Τελικές συγκεντρώσεις (σε ppm) Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης υδατικού διαλύματος εμπλουτισμένου με χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο – βερμικουλίτη ($C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}=320\text{ppm}$)

| Χρόνος Επαφής (min) | $C_{\text{τελικό Zn(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Ni(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Cu(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Pb(II)}}$ (ppm) |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 305,98 | 309,09 | 228,99 | 178,85 |
| 2 | 286,93 | 287,01 | 209,65 | 177,11 |
| 5 | 277,54 | 273,55 | 199,51 | 176,27 |
| 10 | 264,43 | 257,94 | 189,11 | 175,39 |
| 15 | 255,66 | 247,49 | 180,42 | 174,64 |
| 20 | 250,97 | 240,58 | 176,54 | 174,19 |
| 25 | 247,92 | 235,69 | 173,51 | 173,69 |
| 30 | 245,49 | 231,89 | 171,65 | 173,48 |
| 35 | 243,19 | 228,90 | 169,71 | 173,24 |
| 40 | 240,88 | 225,78 | 168,02 | 173,02 |
| 45 | 238,94 | 223,41 | 166,23 | 172,82 |
| 50 | 238,04 | 221,27 | 165,32 | 172,64 |
| 55 | 237,52 | 218,59 | 163,81 | 172,48 |
| 60 | 237,09 | 216,81 | 163,24 | 172,34 |
| 70 | 236,54 | 215,91 | 162,35 | 172,09 |
| 80 | 236,04 | 215,59 | 161,82 | 171,94 |
| 90 | 235,81 | 215,38 | 161,22 | 171,89 |
| 100 | 235,27 | 214,25 | 160,84 | 171,86 |
| 110 | 234,91 | 213,90 | 160,43 | 171,88 |
| 120 | 234,56 | 213,70 | 160,06 | 171,84 |
| 130 | 234,48 | 212,69 | 159,88 | 171,80 |
| 140 | 234,38 | 212,27 | 159,62 | 171,77 |
| 150 | 234,31 | 212,26 | 159,53 | 171,74 |
| 160 | 234,17 | 212,07 | 159,18 | 171,71 |
| 170 | 234,01 | 210,39 | 158,91 | 171,69 |
| 180 | 233,74 | 210,04 | 158,75 | 171,65 |
| 200 | 233,57 | 209,26 | 158,37 | 171,64 |
| 220 | 233,40 | 208,88 | 158,33 | 171,64 |
| 240 | 233,09 | 208,53 | 158,01 | 171,62 |
| 260 | 232,69 | 208,01 | 157,62 | 171,61 |

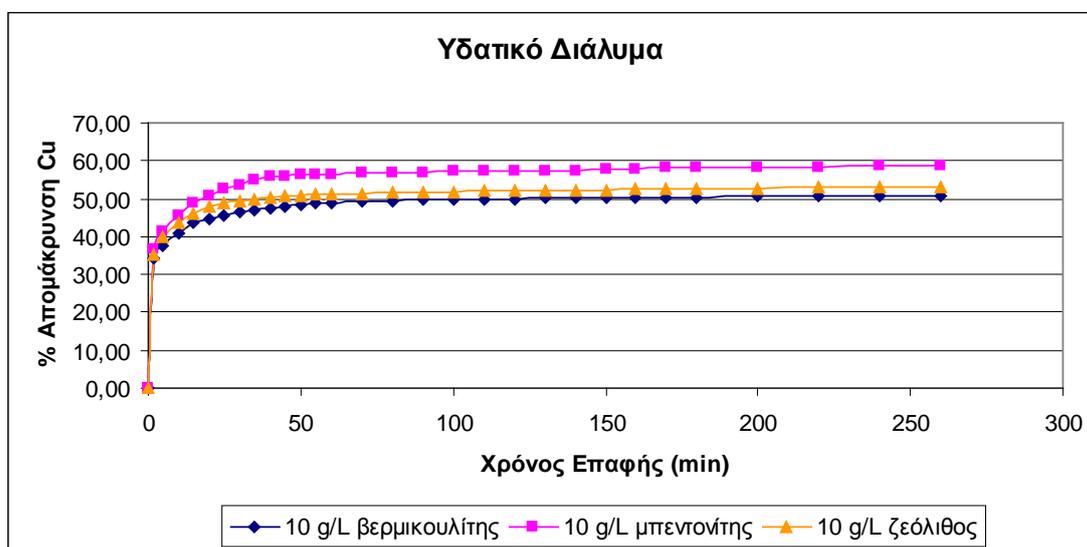
Πίνακας 5.11 : Τελικές συγκεντρώσεις (σε ppm) Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης υδατικού διαλύματος εμπλουτισμένου με χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο - μπεντονίτη ($C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}=320\text{ppm}$)

| Χρόνος Επαφής (min) | $C_{\text{τελικό Ni(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Zn(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Cu(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Pb(II)}}$ (ppm) |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 309,09 | 305,98 | 228,99 | 178,85 |
| 2 | 293,18 | 287,00 | 202,99 | 121,94 |
| 5 | 283,50 | 276,05 | 187,61 | 96,16 |
| 10 | 273,06 | 263,81 | 173,69 | 82,49 |
| 15 | 264,10 | 252,99 | 163,01 | 72,68 |
| 20 | 255,81 | 244,61 | 157,26 | 64,89 |
| 25 | 250,04 | 238,91 | 152,11 | 58,39 |
| 30 | 246,77 | 233,29 | 148,05 | 53,04 |
| 35 | 243,90 | 230,57 | 144,01 | 50,18 |
| 40 | 241,96 | 229,61 | 141,12 | 49,17 |
| 45 | 239,84 | 228,66 | 140,66 | 48,42 |
| 50 | 237,49 | 227,89 | 139,88 | 47,98 |
| 55 | 237,44 | 227,21 | 139,55 | 47,67 |
| 60 | 237,42 | 226,47 | 139,14 | 47,31 |
| 70 | 237,17 | 225,06 | 138,77 | 46,87 |
| 80 | 236,99 | 224,59 | 138,29 | 46,52 |
| 90 | 236,58 | 224,31 | 137,76 | 46,26 |
| 100 | 235,99 | 223,89 | 137,23 | 45,88 |
| 110 | 235,26 | 223,55 | 136,49 | 45,48 |
| 120 | 234,69 | 222,98 | 136,06 | 45,02 |
| 130 | 234,48 | 222,54 | 136,01 | 45,17 |
| 140 | 234,04 | 222,17 | 135,87 | 44,49 |
| 150 | 233,71 | 221,76 | 135,32 | 44,27 |
| 160 | 233,43 | 221,44 | 134,87 | 43,87 |
| 170 | 233,06 | 221,18 | 134,12 | 43,62 |
| 180 | 232,52 | 220,71 | 133,98 | 43,16 |
| 200 | 232,22 | 220,45 | 133,76 | 42,57 |
| 220 | 232,00 | 220,03 | 133,42 | 42,72 |
| 240 | 231,74 | 219,89 | 132,81 | 42,04 |
| 260 | 231,49 | 219,71 | 132,29 | 41,61 |

Πίνακας 5.12 : Τελικές συγκεντρώσεις (σε ppm) Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης υδατικού διαλύματος εμπλουτισμένου με χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο –ζεόλιθο
($C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}=320\text{ppm}$)

| Χρόνος Επαφής (min) | $C_{\text{τελικό Ni(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Zn(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Cu(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Pb(II)}}$ (ppm) |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 309,09 | 305,98 | 228,99 | 178,85 |
| 2 | 301,80 | 298,54 | 207,55 | 140,94 |
| 5 | 294,91 | 292,11 | 192,23 | 114,79 |
| 10 | 289,76 | 284,66 | 180,75 | 93,73 |
| 15 | 285,12 | 278,99 | 172,31 | 80,99 |
| 20 | 283,01 | 273,97 | 166,01 | 74,12 |
| 25 | 281,98 | 271,19 | 163,76 | 68,98 |
| 30 | 280,87 | 269,07 | 161,89 | 64,99 |
| 35 | 279,76 | 268,74 | 159,99 | 61,00 |
| 40 | 278,99 | 268,64 | 158,68 | 58,05 |
| 45 | 278,46 | 268,22 | 157,45 | 56,29 |
| 50 | 277,46 | 267,99 | 156,92 | 55,97 |
| 55 | 276,86 | 267,58 | 156,51 | 54,21 |
| 60 | 275,88 | 267,44 | 155,88 | 53,98 |
| 70 | 274,29 | 266,83 | 155,53 | 52,59 |
| 80 | 274,21 | 266,38 | 154,99 | 51,91 |
| 90 | 273,56 | 265,97 | 154,67 | 50,59 |
| 100 | 272,98 | 265,53 | 154,33 | 48,37 |
| 110 | 272,44 | 265,14 | 153,79 | 47,99 |
| 120 | 271,97 | 264,90 | 153,50 | 47,25 |
| 130 | 271,59 | 264,41 | 153,21 | 47,01 |
| 140 | 271,73 | 263,79 | 152,76 | 46,75 |
| 150 | 271,09 | 263,49 | 152,40 | 46,32 |
| 160 | 271,11 | 263,09 | 152,03 | 46,14 |
| 170 | 270,56 | 262,92 | 151,88 | 46,07 |
| 180 | 270,31 | 262,69 | 151,55 | 45,96 |
| 200 | 270,58 | 262,36 | 151,12 | 45,52 |
| 220 | 269,99 | 262,04 | 150,66 | 45,15 |
| 240 | 269,76 | 261,93 | 150,72 | 44,96 |
| 260 | 269,29 | 261,53 | 150,39 | 44,88 |

Στο Σχήμα 5.8 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης υδατικού διαλύματος φορτισμένου με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) με το ορυκτό (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος).



Σχήμα 5.8 : Ποσοστιαία απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής υδατικού διαλύματος φορτισμένου με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθου

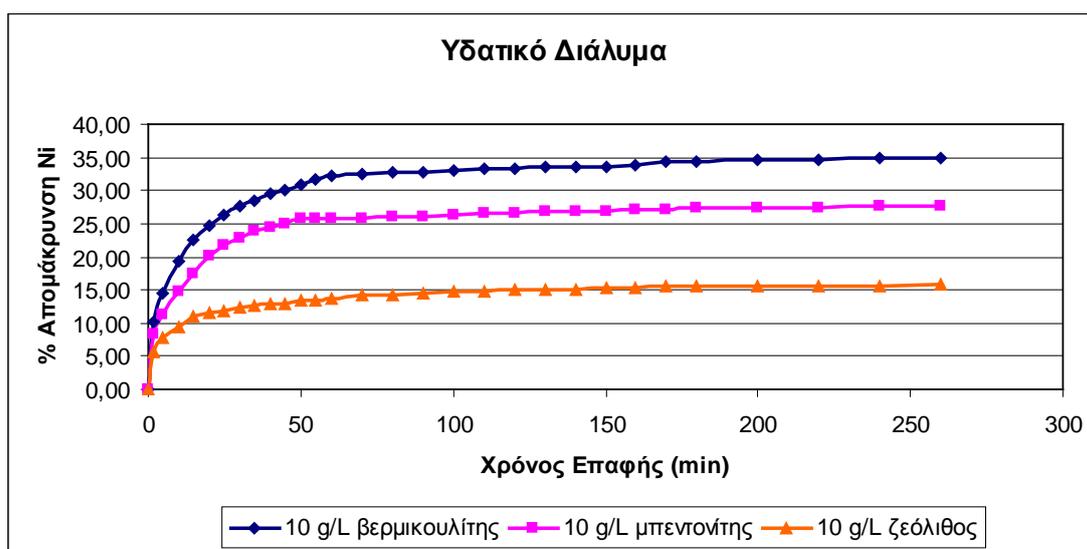
Από τα αποτελέσματα του πειράματος της ανάδευσης του φορτισμένου με μέταλλα υδατικού διαλύματος με τον βερμικουλίτη, παρατηρείται ότι για τα πρώτα 45 λεπτά ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του χαλκού αυξάνεται σταδιακά μέχρι 48,05%, ενώ για χρόνο ανάδευσης από 45 – 260 λεπτά η ποσοστιαία απομάκρυνση είναι σχεδόν σταθερή (παρατηρείται μία πολύ μικρή αύξηση από 48,05% – 50,74%).

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου για τον ζεόλιθο παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά. Στα πρώτα 35 λεπτά ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του χαλκού αυξάνεται σταδιακά μέχρι 50%. Στη συνέχεια, για χρόνο ανάδευσης από 35 – 260 λεπτά παρατηρείται μία ελάχιστη αύξηση φτάνοντας μέχρι 53%.

Τέλος, η προσθήκη του μπεντονίτη παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά (ιοντοεναλλακτική και προσροφητική ικανότητα) στην απομάκρυνση του χαλκού από το υδατικό διάλυμα. Ειδικότερα, στα 35 πρώτα λεπτά η απομάκρυνση του Cu(II) είναι 55%. Από τα 35 έως τα 260 λεπτά η απομάκρυνση αυξάνεται ελάχιστα μέχρι 58,66%.

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του χαλκού που επέρχεται μετά τα 60 λεπτά είναι ελάχιστη (η ποσοστιαία απομάκρυνση του χαλκού τείνει να σταθεροποιηθεί), πράγμα που δείχνει ότι περίπου μία ώρα ανάδευσης είναι αποδοτική για την απομάκρυνση του χαλκού και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά.

Στο Σχήμα 5.9 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης υδατικού διαλύματος φορτισμένου με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) με το ορυκτό (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος).



Σχήμα 5.9 : Ποσοστιαία απομάκρυνση Ni(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής υδατικού διαλύματος φορτισμένου με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) -βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθου

Από τα αποτελέσματα του πειράματος της ανάδευσης του φορτισμένου με μέταλλα υδατικού διαλύματος με τον μπεντονίτη, παρατηρείται ότι για τα πρώτα 45 λεπτά ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου είναι 25,05%. Από τα 45 λεπτά και μετά η ποσοστιαία απομάκρυνση αυξάνεται ελάχιστα φτάνοντας στη μέγιστη τιμή της μετά από χρόνο ανάδευσης 260 λεπτών (27,66%).

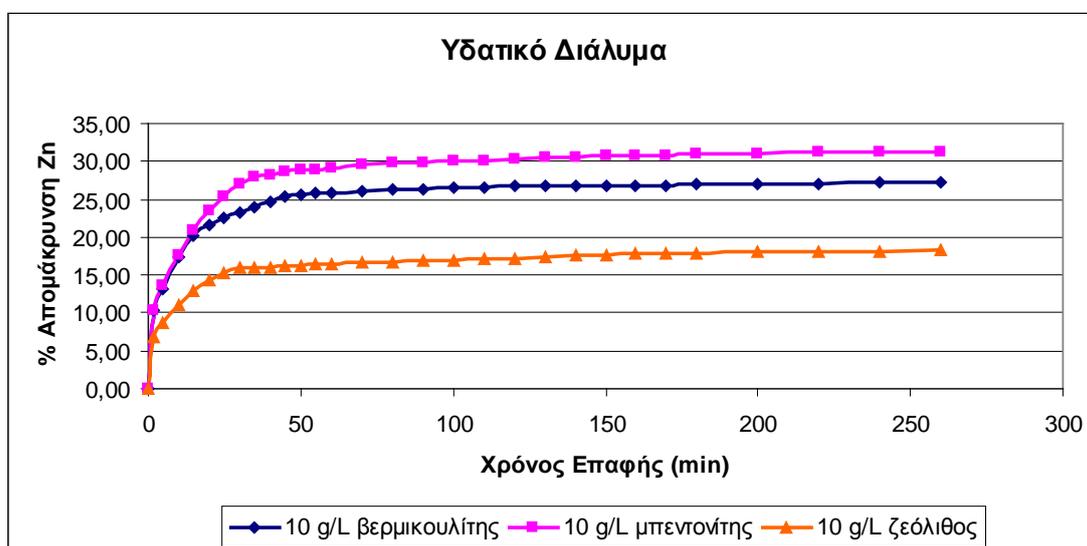
Για τον ζεόλιθο η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου στα πρώτα 60 λεπτά αυξάνεται σταδιακά μέχρι 13,79%. Στη συνέχεια εμφανίζει μια ελάχιστη άνοδο μέχρι και τα 260 λεπτά , όπου λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της (15,85%).

Τέλος, η προσθήκη του βερμικουλίτη παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά (ιοντοεναλλακτική και προσροφητική ικανότητα) στην απομάκρυνση του νικελίου από το υδατικό διάλυμα. Ειδικότερα, στα 60 πρώτα λεπτά η απομάκρυνση του Ni(II)

έχει φτάσει στο 32,25%. Στη συνέχεια και μέχρι το τέλος της ανάδευσης η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης είναι ελάχιστη και φτάνει στα 260 λεπτά στη μέγιστη τιμή της (35%).

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του νικελίου που επέρχεται μετά τα 60 min είναι μικρή (η ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου τείνει να σταθεροποιηθεί), πράγμα που δείχνει ότι περίπου η μία ώρα ανάδευσης είναι αποδοτική για την απομάκρυνση του νικελίου και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά.

Στο Σχήμα 5.10 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του Zn(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης υδατικού διαλύματος φορτισμένου με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) με το ορυκτό (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος).



Σχήμα 5.10 : Ποσοστιαία απομάκρυνση Zn(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής υδατικού διαλύματος φορτισμένου με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) -βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθος

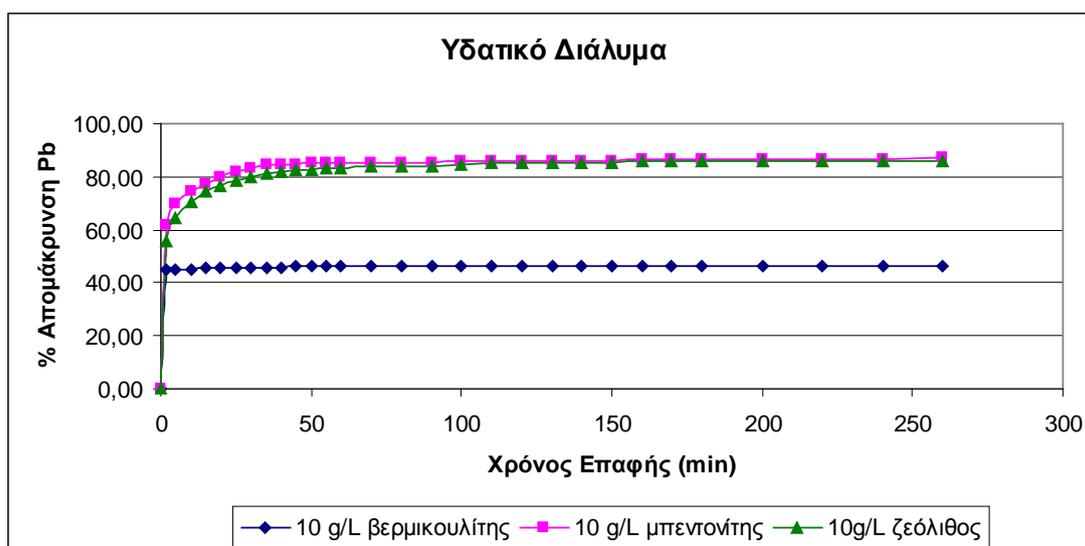
Από τα αποτελέσματα του πειράματος της ανάδευσης του φορτισμένου με μέταλλα υδατικού διαλύματος με τον ζεόλιθο, παρατηρείται ότι για τα πρώτα 35 λεπτά ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου είναι 16,02%. Από τα 35 έως και τα 260 λεπτά παρατηρείται μικρή αύξηση της απομάκρυνσης με μέγιστη τιμή τα 18,27% (στα 260 min).

Για τον βερμικουλίτη παρατηρείται ότι για τα πρώτα 45 λεπτά ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου είναι 25,33%. Από τα 45 έως και τα 260 λεπτά παρατηρείται μία πολύ μικρή αύξηση της απομάκρυνσης μεχρι 27,28% .

Τέλος, με την προσθήκη του μπεντονίτη, στα 40 πρώτα λεπτά η απομάκρυνση του ψευδαργύρου έχει λάβει τιμή 28,25%. Μέχρι και το τέλος της ανάδευσης (260 λεπτά) συνεχίζει να παρουσιάζει αυξητική τάση, με πολύ μικρότερο όμως ρυθμό και φτάνει την τιμή 31,34%.

Παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του ψευδαργύρου που επέρχεται μετά τα 60 min είναι αμελητέα (η ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου τείνει να σταθεροποιηθεί), πράγμα που δείχνει ότι περίπου μία ώρα ανάδευσης είναι αποδοτική για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά.

Στο Σχήμα 5.11 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης υδατικού διαλύματος φορτισμένου με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) με το ορυκτό (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος).



Σχήμα 5.11 : Ποσοστιαία απομάκρυνση Pb(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής υδατικού διαλύματος φορτισμένου με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) -βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθου

Από τα αποτελέσματα του πειράματος της ανάδευσης του φορτισμένου με μέταλλα υδατικού διαλύματος με τον βερμικουλίτη, παρατηρείται ότι για τα πρώτα 5 λεπτά ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του μολύβδου είναι 44,92. Στη συνέχεια η απομάκρυνση αυξάνεται με πάρα πολύ αργό ρυθμό (σχεδόν σταθερή) και λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της στο τέλος της ανάδευσης (46,37%).

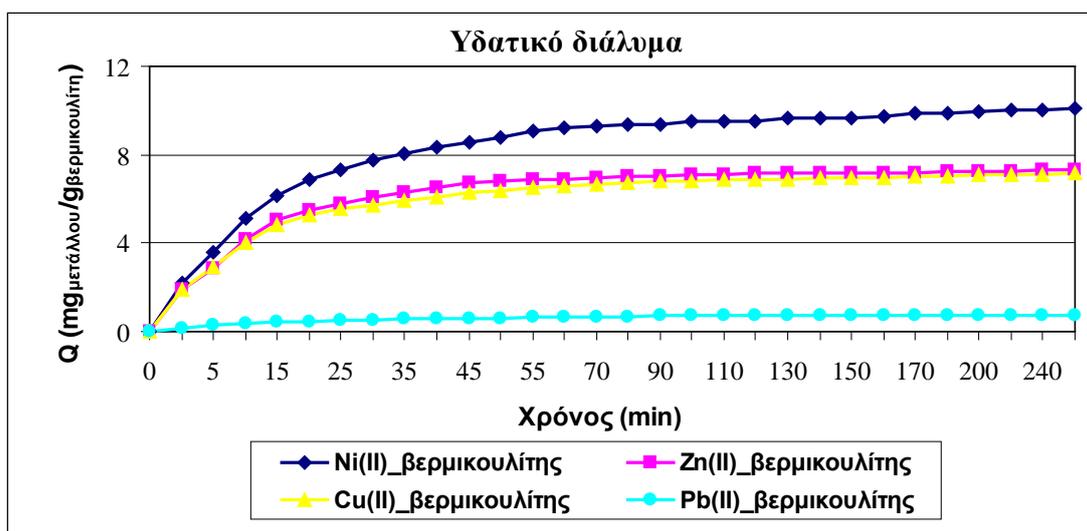
Η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου για τον ζεόλιθο και τον μπεντονίτη παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά με μεγαλύτερες όμως απομακρύνσεις.

Για τον ζεόλιθο στα πρώτα 5 λεπτά αυξάνεται φτάνοντας την τιμή 64,13% και στα 45 λεπτά φτάνει την τιμή 82,41%. Από τα 45 και μέχρι τα 260 λεπτά (τέλος ανάδευσης) η απομάκρυνση του μολύβδου σχεδόν σταθεροποιείται φτάνοντας την τιμή 85,98%.

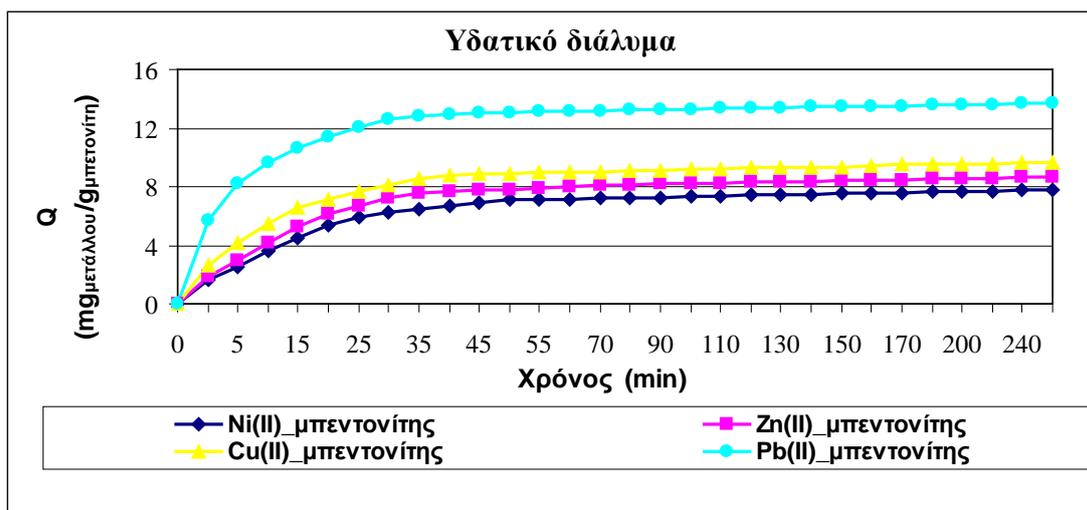
Για τον μπεντονίτη στα πρώτα 5 λεπτά αυξάνεται φτάνοντας την τιμή 69,95% και στα 35 λεπτά φτάνει την τιμή 84,32 %. Από τα 35 και μέχρι τα 260 λεπτά (τέλος ανάδευσης) η απομάκρυνση του μολύβδου τείνει να σταθεροποιηθεί φτάνοντας την τιμή 87%.

Παρατηρείται ότι μετά την πάροδο των 60 min από την έναρξη της ανάδευσης, η ποσοστιαία απομάκρυνση του μολύβδου τείνει να σταθεροποιηθεί και για τα τρία ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη), πράγμα που δείχνει ότι περίπου μία ώρα ανάδευσης είναι αποδοτική για την απομάκρυνση του μολύβδου και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά.

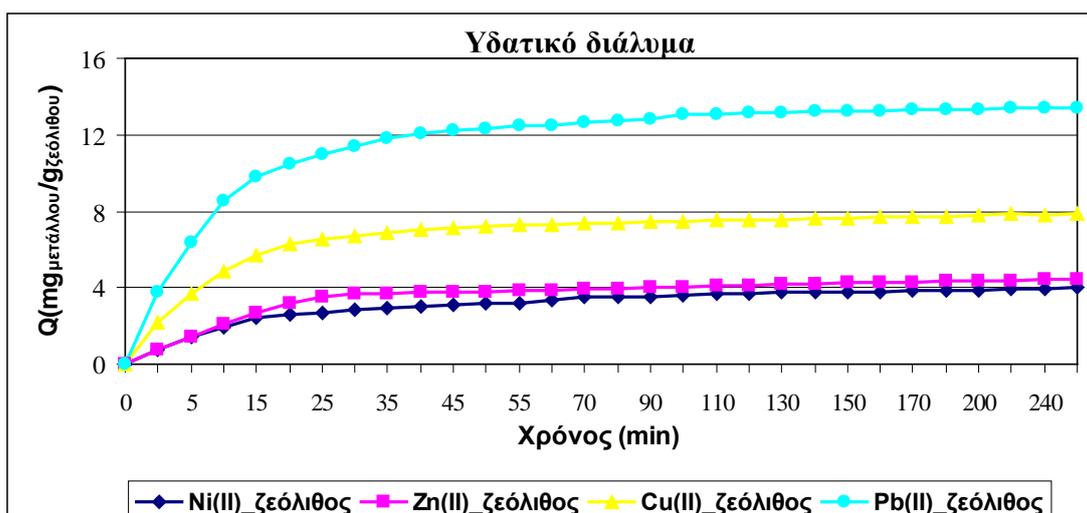
Στα Σχήματα 5.12 – 5.14 δίνεται η ποσότητα Q (mg/g) των μετάλλων Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) που προσροφούνται ανά γραμμάριο του προστιθέμενου στο υδατικό διάλυμα ορυκτού (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.



Σχήμα 5.12: Επίδραση του χρόνου επαφής στην βιοπροσρόφηση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) πάνω σε βερμικουλίτη σε υδατικό διάλυμα



Σχήμα 5.13: Επίδραση του χρόνου επαφής στην βιοπροσρόφηση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) πάνω σε μπεντονίτη σε υδατικό διάλυμα



Σχήμα 5.14: Επίδραση του χρόνου επαφής στην βιοπροσρόφηση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) πάνω σε ζεόλιθο σε υδατικό διάλυμα

Σε όλα τα παραπάνω διαγράμματα διακρίνουμε τα εξής χαρακτηριστικά: Αρχικά παρατηρήθηκε η ταχεία προσρόφηση των ιόντων των μετάλλων πάνω στο ορυκτό λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας των ελεύθερων χώρων. Ακολούθησε η πιο σταδιακή προσρόφηση και τελικά η επίτευξη μιας κατάστασης ισορροπίας. Μία ώρα ήταν αρκετή για να επιτευχθεί ισορροπία σε όλες τις περιπτώσεις (και στα 3 ορυκτά). Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στην πρόσληψη των μετάλλων με περαιτέρω αύξηση του χρόνου επαφής. Πιο αναλυτικά :

Βερμικουλίτης

Παρατηρείται ότι για τα 15 πρώτα λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Ni(II) που προσροφάται ανά g βερμικουλίτη είναι 6,16 mg/g, ενώ μετά την πάροδο των 15 λεπτών συνεχίζει να παρουσιάζει αυξητική τάση. Μέχρι τα 60 λεπτά αυξάνεται σε 9,23 mg/g και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Η ποσότητα Zn(II) που προσροφάται ανά g βερμικουλίτη για τα πρώτα 15 λεπτά της ανάδευσης είναι 5,03 mg/g, ενώ στα 60 λεπτά έχει την τιμή 6,89 mg/g όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Όσον αφορά τον Cu(II), παρατηρείται πως για τα πρώτα 15 λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Cu(II) που προσροφάται ανά g βερμικουλίτη είναι 4,86 mg/g, ενώ μετά την πάροδο των 15 λεπτών παρουσιάζει αυξητική τάση. Μέχρι και τα 60 λεπτά αυξάνεται σε 6,58 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Τέλος, για τα 15 πρώτα λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Pb(II) που προσροφάται ανά g βερμικουλίτη είναι 0.42 mg/g. Μέχρι και τα 60 λεπτά αυξάνεται στα 0.65 mg/g όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Μπεντονίτης

Παρατηρείται πως για τα 25 πρώτα λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Ni(II) που προσροφάται ανά g μπεντονίτη είναι 5,91 mg/g. Μετά την πάροδο των 25 λεπτών παρουσιάζει αυξητική τάση και στα 50 λεπτά λαμβάνει τιμή 7,16 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζει και ο Zn(II). Παρατηρείται πως για τα πρώτα 30 λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Zn(II) που προσροφάται ανά g μπεντονίτη είναι 7,27 mg/g. Μετά την πάροδο των 30 λεπτών παρουσιάζει αυξητική τάση και στα 60 λεπτά λαμβάνει τιμή 7,95 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Όσον αφορά τον Cu(II), παρατηρείται πως για τα πρώτα 15 λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Cu(II) που προσροφάται ανά g μπεντονίτη είναι 6,6 mg/g. Μετά την πάροδο των 15 λεπτών παρουσιάζει αυξητική τάση και στα 40 λεπτά λαμβάνει τιμή 8,79 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Τέλος, για τα 5 πρώτα λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Pb(II) που προσροφάται ανά g μπεντονίτη είναι 8,27 mg/g και μέχρι τα 35 λεπτά αυξάνεται στα 12,87 mg/g όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Ζεόλιθος

Παρατηρείται πως για τα 15 πρώτα λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Ni(II) που προσροφάται ανά g ζεόλιθου είναι 2,40 mg/g. Μέχρι τα πρώτα 60 λεπτά αυξάνεται σε 3,32 mg/g, όπου τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Η ποσότητα Zn(II) που προσροφάται ανά g ζεόλιθου για τα πρώτα 25 λεπτά της ανάδευσης είναι 3,48 mg/g. Στα 60 λεπτά αυξάνεται σε 3,85 mg/g όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως το τέλος της ανάδευσης.

Όσον αφορά τον Cu(II), παρατηρείται ότι για τα πρώτα 20 λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Cu(II) που προσροφάται ανά g ζεόλιθου είναι 6,3 mg/g. Μέχρι τα 50 λεπτά αυξάνεται σε 7,21 mg/g όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Τέλος, για τα 15 πρώτα λεπτά της ανάδευσης η ποσότητα Pb(II) που προσροφάται ανά g ζεόλιθου είναι 9,79 mg/g. Μέχρι και τα 60 λεπτά αυξάνεται στα 12,49 mg/g όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Από τα Σχήματα 5.12 – 5.14, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση των μετάλλων σταθεροποιείται πριν το πέρας των 60 min ανάδευσης και για τα τρία ορυκτά τα οποία εξετάστηκαν, γεγονός που υποδηλώνει την ολοκλήρωση της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά.

Στους Πίνακες 5.13 – 5.16 δίνονται οι τελικές συγκεντρώσεις των μετάλλων που ανιχνεύονται στο διήθημα των διαλυμάτων συναρτήσει της χρονικής διάρκειας της ανάδευσης κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων εύρεσης του χρόνου επαφής της εμπλουτισμένης με μέταλλα βιομάζας

Πίνακας 5.13 : Απομάκρυνση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης βιομάζας εμπλουτισμένης με χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο – χωρίς ορυκτό
($C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}=320\text{ppm}$)

| Χρόνος Επαφής (min) | $C_{\text{τελικό Ni(II) (ppm)}$ | $C_{\text{τελικό Zn(II) (ppm)}$ | $C_{\text{τελικό Cu (II) (ppm)}$ | $C_{\text{τελικό Pb(II) (ppm)}$ |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 0 | 296,88 | 293,43 | 192,44 | 148,61 |
| 2 | 289,11 | 285,97 | 173,39 | 125,04 |
| 5 | 278,14 | 274,86 | 143,57 | 98,33 |
| 10 | 270,71 | 269,31 | 125,55 | 78,32 |
| 15 | 269,03 | 265,93 | 114,13 | 68,93 |
| 20 | 267,61 | 263,71 | 105,78 | 60,92 |
| 25 | 266,67 | 261,84 | 93,27 | 55,34 |
| 30 | 265,94 | 260,92 | 87,54 | 49,07 |
| 35 | 265,48 | 260,21 | 84,66 | 46,00 |
| 40 | 264,97 | 259,89 | 84,00 | 45,65 |
| 45 | 264,55 | 259,31 | 83,56 | 45,01 |
| 50 | 263,98 | 258,98 | 83,07 | 44,46 |
| 55 | 263,55 | 258,66 | 82,66 | 43,43 |
| 60 | 262,97 | 258,33 | 81,89 | 42,66 |
| 70 | 262,77 | 257,79 | 81,53 | 41,97 |
| 80 | 262,24 | 257,29 | 81,24 | 41,44 |
| 90 | 261,99 | 256,88 | 80,98 | 40,98 |
| 100 | 261,67 | 256,49 | 80,53 | 40,47 |
| 110 | 261,35 | 256,34 | 80,15 | 40,22 |
| 120 | 261,15 | 256,06 | 79,94 | 39,94 |
| 130 | 261,08 | 255,87 | 79,55 | 39,32 |
| 140 | 260,89 | 255,58 | 79,34 | 38,87 |
| 150 | 260,61 | 255,36 | 79,14 | 38,44 |
| 160 | 260,35 | 255,03 | 79,03 | 38,16 |
| 170 | 260,09 | 254,88 | 78,72 | 37,84 |
| 180 | 259,81 | 254,59 | 78,48 | 37,66 |
| 200 | 259,42 | 254,29 | 78,04 | 37,03 |
| 220 | 259,37 | 253,89 | 77,98 | 36,63 |
| 240 | 259,13 | 253,62 | 77,58 | 36,47 |
| 260 | 259,09 | 253,31 | 77,45 | 36,31 |

Πίνακας 5.14 : Απομάκρυνση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης βιομάζας εμπλουτισμένης με χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο –βερμικουλίτη
($C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}=320\text{ppm}$)

| Χρόνος Επαφής (min) | $C_{\text{τελικό Ni(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Zn(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Cu (II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Pb(II)}}$ (ppm) |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 296,88 | 293,43 | 192,44 | 148,61 |
| 2 | 272,01 | 273,51 | 162,45 | 118,11 |
| 5 | 251,10 | 255,21 | 126,91 | 86,61 |
| 10 | 232,71 | 242,14 | 102,82 | 62,79 |
| 15 | 222,03 | 231,12 | 86,67 | 52,55 |
| 2 | 211,88 | 224,43 | 76,41 | 43,78 |
| 25 | 204,69 | 217,33 | 62,87 | 37,41 |
| 30 | 201,99 | 214,06 | 56,03 | 30,59 |
| 35 | 199,95 | 211,09 | 52,29 | 26,91 |
| 40 | 197,89 | 208,84 | 50,78 | 25,92 |
| 45 | 195,99 | 206,24 | 49,55 | 24,79 |
| 50 | 194,06 | 204,41 | 48,22 | 23,73 |
| 55 | 192,32 | 203,82 | 47,41 | 22,59 |
| 60 | 191,36 | 203,25 | 46,41 | 21,81 |
| 70 | 190,87 | 202,41 | 45,81 | 20,93 |
| 80 | 190,12 | 201,58 | 45,47 | 20,39 |
| 90 | 189,56 | 200,91 | 45,11 | 19,75 |
| 100 | 188,76 | 200,19 | 44,56 | 19,26 |
| 110 | 187,99 | 199,69 | 44,08 | 18,99 |
| 120 | 187,28 | 199,00 | 43,77 | 18,63 |
| 130 | 186,66 | 198,65 | 43,39 | 17,96 |
| 140 | 185,83 | 198,33 | 43,05 | 17,52 |
| 150 | 185,21 | 197,88 | 42,80 | 17,02 |
| 160 | 184,56 | 197,41 | 42,62 | 16,64 |
| 170 | 183,99 | 197,11 | 42,33 | 16,32 |
| 180 | 183,22 | 196,65 | 42,07 | 16,11 |
| 200 | 182,68 | 196,17 | 41,56 | 15,47 |
| 220 | 182,52 | 195,74 | 41,44 | 15,06 |
| 240 | 181,61 | 195,32 | 41,06 | 14,81 |
| 260 | 180,97 | 194,99 | 40,91 | 14,62 |

Πίνακας 5.15 : Απομάκρυνση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης βιομάζας εμπλουτισμένης με χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο –μπεντονίτη
($C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}=320\text{ppm}$)

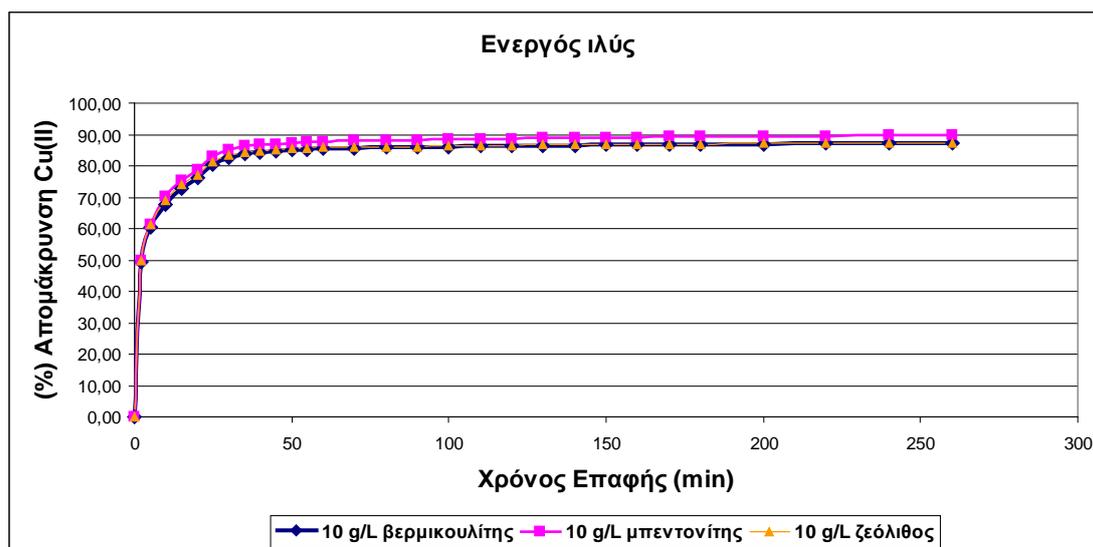
| Χρόνος Επαφής (min) | $C_{\text{τελικό Ni(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Zn(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Cu (II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Pb(II)}}$ (ppm) |
|------------------------------------|--|--|---|--|
| 0 | 296,88 | 293,43 | 192,44 | 148,61 |
| 2 | 275,72 | 262,49 | 160,16 | 117,21 |
| 5 | 256,53 | 239,49 | 123,24 | 87,16 |
| 10 | 240,66 | 219,41 | 95,93 | 62,71 |
| 15 | 230,14 | 206,00 | 79,11 | 50,63 |
| 20 | 223,56 | 199,15 | 67,58 | 41,39 |
| 25 | 217,94 | 195,51 | 54,20 | 34,78 |
| 30 | 214,91 | 192,94 | 47,71 | 27,59 |
| 35 | 213,40 | 190,53 | 44,11 | 23,71 |
| 40 | 211,99 | 188,76 | 42,74 | 22,52 |
| 45 | 210,69 | 186,99 | 41,78 | 21,15 |
| 50 | 209,75 | 185,39 | 40,79 | 20,01 |
| 55 | 209,21 | 184,16 | 39,78 | 18,41 |
| 60 | 208,62 | 183,09 | 38,88 | 17,39 |
| 70 | 208,32 | 181,99 | 38,30 | 16,56 |
| 80 | 207,58 | 180,98 | 37,96 | 15,63 |
| 90 | 207,07 | 180,07 | 37,57 | 14,95 |
| 100 | 206,69 | 178,97 | 37,03 | 14,41 |
| 110 | 206,36 | 178,59 | 36,69 | 13,99 |
| 120 | 206,05 | 177,92 | 36,35 | 13,60 |
| 130 | 205,92 | 177,71 | 36,00 | 12,89 |
| 140 | 205,67 | 177,23 | 35,61 | 12,23 |
| 150 | 205,31 | 176,86 | 35,37 | 11,61 |
| 160 | 205,04 | 176,43 | 35,15 | 11,13 |
| 170 | 204,71 | 176,19 | 34,71 | 10,58 |
| 180 | 204,37 | 175,83 | 34,41 | 10,02 |
| 200 | 203,88 | 175,25 | 33,97 | 9,19 |
| 220 | 203,85 | 174,77 | 33,81 | 8,68 |
| 240 | 203,58 | 174,50 | 33,35 | 8,31 |
| 260 | 203,51 | 174,10 | 33,21 | 7,99 |

Πίνακας 5.16: Απομάκρυνση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης βιομάζας εμπλουτισμένης με χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο – ζεόλιθο
($C_{\text{αρχικό Μετάλλου}}=320\text{ppm}$)

| Χρόνος Επαφής (min) | $C_{\text{τελικό Ni(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Zn(II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Cu (II)}}$ (ppm) | $C_{\text{τελικό Pb(II)}}$ (ppm) |
|------------------------------------|--|--|---|--|
| 0 | 296,88 | 293,43 | 192,44 | 148,61 |
| 2 | 283,41 | 278,54 | 160,23 | 120,04 |
| 5 | 268,98 | 264,11 | 124,19 | 89,56 |
| 10 | 258,56 | 254,62 | 98,99 | 66,17 |
| 15 | 253,31 | 248,03 | 83,37 | 54,34 |
| 20 | 249,09 | 243,81 | 73,47 | 43,83 |
| 25 | 247,25 | 240,84 | 60,16 | 36,69 |
| 30 | 245,79 | 239,22 | 53,70 | 29,75 |
| 35 | 244,61 | 237,91 | 50,19 | 26,05 |
| 40 | 243,46 | 237,00 | 48,97 | 25,18 |
| 45 | 242,48 | 235,90 | 47,87 | 24,02 |
| 50 | 241,68 | 235,01 | 46,84 | 23,28 |
| 55 | 241,09 | 234,48 | 46,42 | 22,09 |
| 60 | 240,39 | 234,04 | 45,57 | 21,29 |
| 70 | 240,12 | 233,43 | 45,10 | 20,49 |
| 80 | 239,48 | 232,67 | 44,83 | 19,80 |
| 90 | 239,21 | 232,11 | 44,48 | 19,28 |
| 100 | 238,77 | 231,35 | 43,99 | 18,68 |
| 110 | 238,45 | 231,09 | 43,51 | 18,46 |
| 120 | 238,04 | 230,51 | 43,32 | 18,09 |
| 130 | 237,99 | 230,11 | 42,81 | 17,43 |
| 140 | 237,59 | 229,58 | 42,61 | 17,00 |
| 150 | 237,11 | 229,28 | 42,32 | 16,44 |
| 160 | 236,79 | 228,82 | 42,28 | 16,16 |
| 170 | 236,41 | 228,48 | 41,97 | 15,89 |
| 180 | 236,00 | 228,09 | 41,54 | 15,56 |
| 200 | 235,42 | 227,65 | 41,12 | 14,89 |
| 220 | 235,29 | 227,21 | 41,00 | 14,51 |
| 240 | 234,93 | 226,96 | 40,61 | 14,23 |
| 260 | 234,83 | 226,48 | 40,41 | 14,06 |

Στο Σχήμα 5.15 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης βιομάζας φορτισμένης με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) με το ορυκτό (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος).

Σχήμα 5.15 : Ποσοστιαία απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής βιομάζας με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) -βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθου



Από τα αποτελέσματα του πειράματος της ανάδευσης της φορτισμένης με μέταλλα βιομάζας με τον ζεόλιθο, παρατηρείται ότι για τα πρώτα 5 λεπτά της ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του χαλκού παρουσιάζει ραγδαία αύξηση φτάνοντας στο 61,19%. Στα 30 λεπτά ανέρχεται στο 83,22%, όπου και σχεδόν σταθεροποιείται μέχρι και τα 260 λεπτά με τελική τιμή 87,37%.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου από μπεντονίτη παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά. Στα πρώτα 5 λεπτά του χρόνου ανάδευσης, η απομάκρυνση αυξάνεται ραγδαία φτάνοντας το 61,49%. Στα 30 λεπτά ανέρχεται στο 85,09%, όπου και σχεδόν σταθεροποιείται μέχρι και τα 260 λεπτά με τελική τιμή 89,62%.

Τέλος η προσθήκη του βερμικουλίτη παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά όπως και στα δυο προαναφερθέντα ορυκτά. Στα πρώτα 5 λεπτά η απομάκρυνση του μετάλλου φθάνει το 60,34%. Στα 35 λεπτά ανέρχεται στο 83,66%, όπου και σχεδόν σταθεροποιείται μέχρι και τα 260 λεπτά με τελική τιμή 87,22 %.

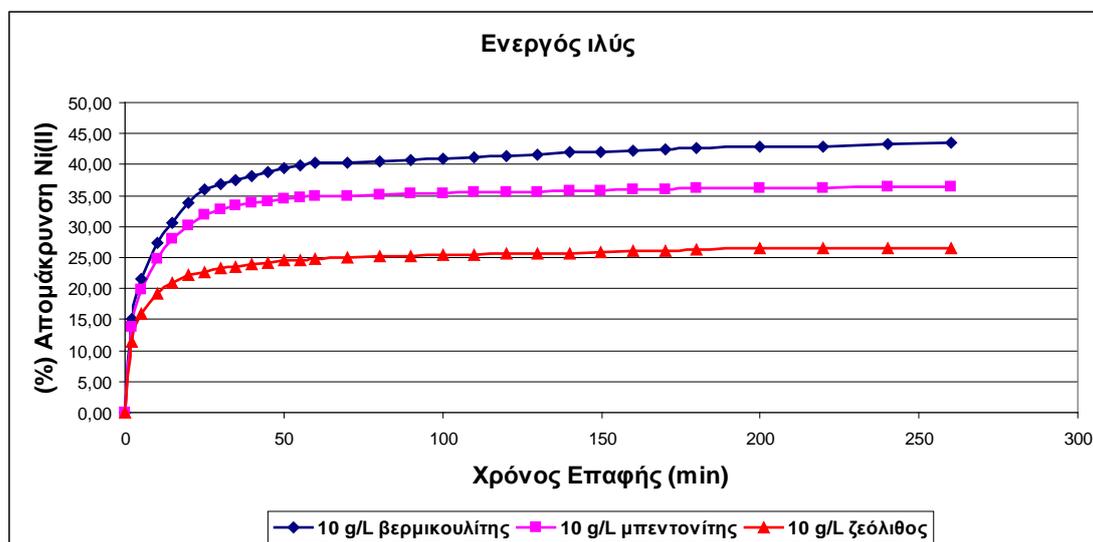
Από την μελέτη του διαγράμματος, παρατηρείται πως η ποσοστιαία απομάκρυνση του χαλκού, σε σχέση με τα τρία ορυκτά είναι ιδιαίτερα υψηλή της τάξεως περίπου του 87-90%.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5.15 (Βιομάζα) και 5.8 (Υδατικό διάλυμα) παρατηρείται ότι στην περίπτωση της βιομάζας οι απομακρύνσεις του χαλκού και για τα τρία ορυκτά είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις απομακρύνσεις που παρατηρούνται στο υδατικό διάλυμα λόγω προσρόφησης στις βιοκροκίδες της βιομάζας.

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του χαλκού που επέρχεται μετά τα 60 min είναι μικρή (η ποσοστιαία απομάκρυνση του χαλκού τείνει να σταθεροποιηθεί), πράγμα που δείχνει ότι περίπου η μία ώρα ανάδευσης είναι αποδοτική για την απομάκρυνση του χαλκού και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά.

Στο Σχήμα 5.16 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης βιομάζας φορτισμένης με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) με το ορυκτό(βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος).

Σχήμα 5.16: Ποσοστιαία απομάκρυνση Ni(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής βιομάζας με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) -βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθου



Από τα αποτελέσματα του πειράματος της ανάδευσης της φορτισμένης με μέταλλα βιομάζας με τον ζεόλιθο, παρατηρείται ότι για τα πρώτα 5 λεπτά ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου είναι 15,94%. Πλησιάζοντας στα 60 λεπτά, η

απομάκρυνση του νικελίου αυξάνει με τιμή 24,88% ,όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί μέχρι το τέλος της ανάδευσης (260 min) λαμβάνοντας τελική τιμή ίση με 26,62%.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση νικελίου από τον μπεντονίτη παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά. Στα πρώτα 5 λεπτά ισούται με 19,83%. Στα 60 λεπτά ανέρχεται στο 34,81%, όπου και σχεδόν σταθεροποιείται μέχρι και τα 260 λεπτά με τελική τιμή 36,40%.

Τέλος η ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου από τον βερμικουλίτη επίσης παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά, όμως οι τιμές της είναι μεγαλύτερες και από τα δύο προαναφερθέντα ορυκτά (ζεόλιθο και μπεντονίτη). Τα πρώτα 5 λεπτά προσεγγίζει ποσοστό ίσο με 21,53%. Στα 60 λεπτά ανέρχεται στο 40,20%, όπου και σχεδόν σταθεροποιείται μέχρι και τα 260 λεπτά με τελική τιμή 43,45%.

Από την μελέτη του διαγράμματος, παρατηρείται πως η μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου, σε σχέση με τα τρία ορυκτά ,είναι η ακόλουθη:

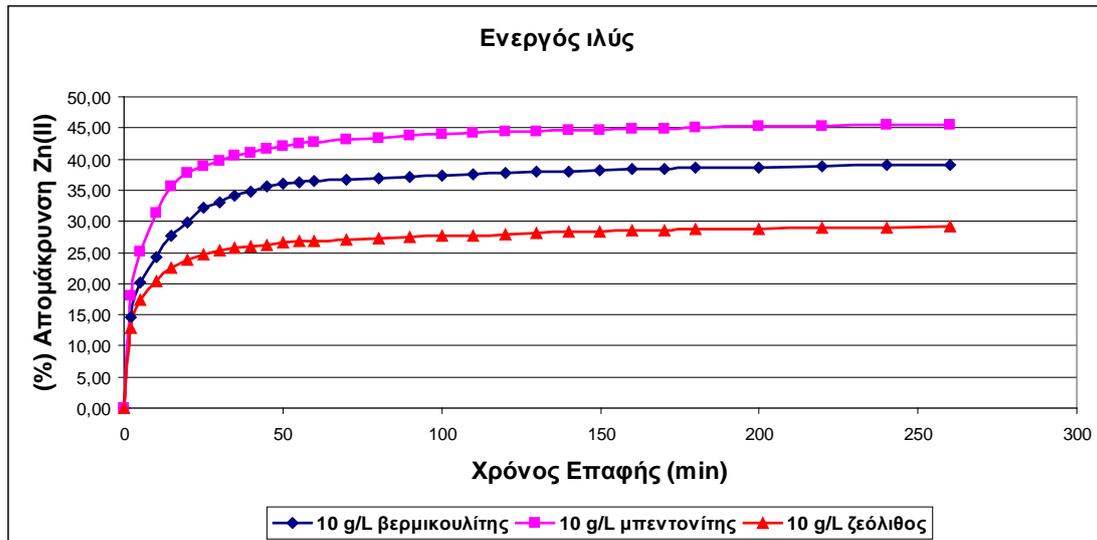
Ζεόλιθος (26,62%) < Μπεντονίτης (36,40%) < Βερμικουλίτης (43,45%)

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5.16 (Βιομάζα) και 5.9 (Υδατικό διάλυμα) παρατηρείται ότι στη βιομάζα λόγω προσρόφησης (στις βιοκροκίδες της βιομάζας), οι απομακρύνσεις του νικελίου και για τα τρία ορυκτά είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις απομακρύνσεις που παρατηρούνται στο υδατικό διάλυμα.

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του νικελίου που επέρχεται μετά τα 60 min είναι μικρή (η ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου τείνει να σταθεροποιηθεί), πράγμα που δείχνει ότι περίπου η μία ώρα ανάδευσης είναι αποδοτική για την απομάκρυνση του νικελίου και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά.

Στο Σχήμα 5.17 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του Zn(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης βιομάζας φορτισμένης με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) με το ορυκτό (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος).

Σχήμα 5.17: Ποσοστιαία απομάκρυνση Zn(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής βιομάζας με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) -βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθου



Από τα αποτελέσματα του πειράματος της ανάδευσης της φορτισμένης με μέταλλα βιομάζας με τον ζεόλιθο, παρατηρείται ότι για τα πρώτα 60 λεπτά ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου είναι 26,86%. Από τα 60 έως και τα 260 λεπτά παρατηρείται μικρή αύξηση της απομάκρυνσης με μέγιστη τιμή τα 29,23% (στα 260 min).

Για τον βερμικουλίτη παρατηρείται ότι για τα πρώτα 60 λεπτά ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου είναι 36,48%. Από τα 60 έως και τα 260 λεπτά παρατηρείται μία πολύ μικρή αύξηση της απομάκρυνσης μεχρι 39,07% .

Τέλος, με την προσθήκη του μπεντονίτη, στα 60 πρώτα λεπτά η απομάκρυνση του ψευδαργύρου έχει λάβει τιμή 42,78%. Μέχρι και το τέλος της ανάδευσης (260 λεπτά) συνεχίζει να παρουσιάζει αυξητική τάση, με πολύ μικρότερο όμως ρυθμό και φτάνει την τιμή 45,59%.

Από την μελέτη του διαγράμματος, παρατηρείται πως η μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου, σε σχέση με τα τρία ορυκτά είναι η ακόλουθη:

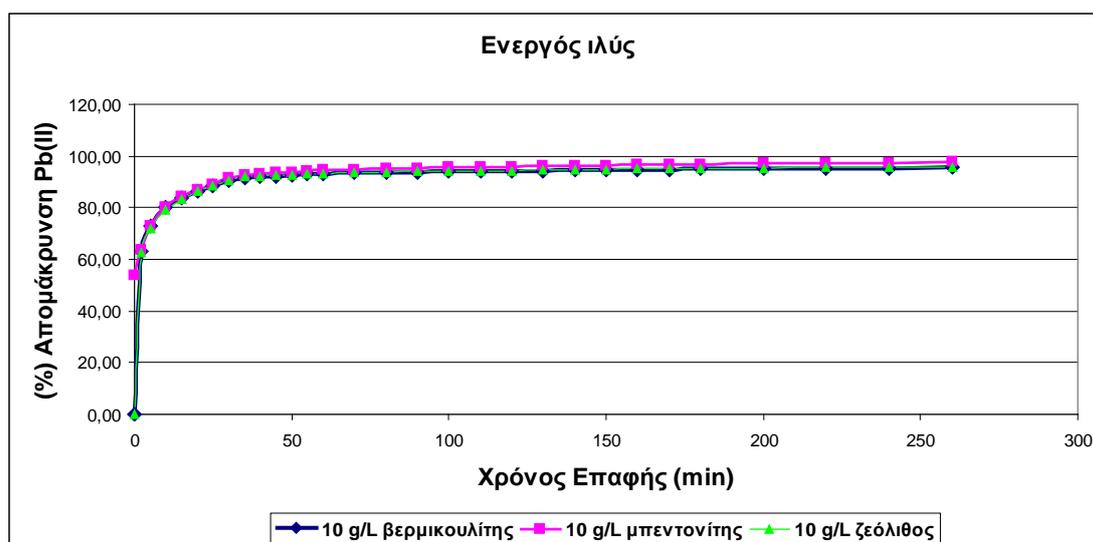
$$\text{Ζεόλιθος (29,23\%)} < \text{Βερμικουλίτης (39,07\%)} < \text{Μπεντονίτης (45,59\%)}$$

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5.17 (Βιομάζα) και 5.10 (Υδατικό διάλυμα) παρατηρείται ότι στη βιομάζα λόγω προσρόφησης, οι απομακρύνσεις του ψευδαργύρου και για τα τρία ορυκτά είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις απομακρύνσεις που παρατηρούνται στο υδατικό διάλυμα.

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του ψευδαργύρου που επέρχεται μετά τα 60 min είναι μικρή (η ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου τείνει να σταθεροποιηθεί), πράγμα που δείχνει ότι περίπου η μία ώρα ανάδευσης είναι αποδοτική για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά.

Στο Σχήμα 5.18 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης βιομάζας φορτισμένης με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) με το ορυκτό (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος).

Σχήμα 5.18: Ποσοστιαία απομάκρυνση Pb(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής βιομάζας με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) -βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθου



Από τα αποτελέσματα του πειράματος της ανάδευσης της φορτισμένης με μέταλλα βιομάζας με τον ζεόλιθο, παρατηρείται ότι για τα πρώτα 30 λεπτά της ανάδευσης η ποσοστιαία απομάκρυνση του μολύβδου παρουσιάζει ραγδαία αύξηση φτάνοντας στο 90,70%, όπου και σχεδόν σταθεροποιείται μέχρι και το τέλος της ανάδευσης (260 λεπτά) με τελική τιμή 95,61%.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου από μπεντονίτη παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά. Στα πρώτα 30 λεπτά του χρόνου ανάδευσης, η απομάκρυνση

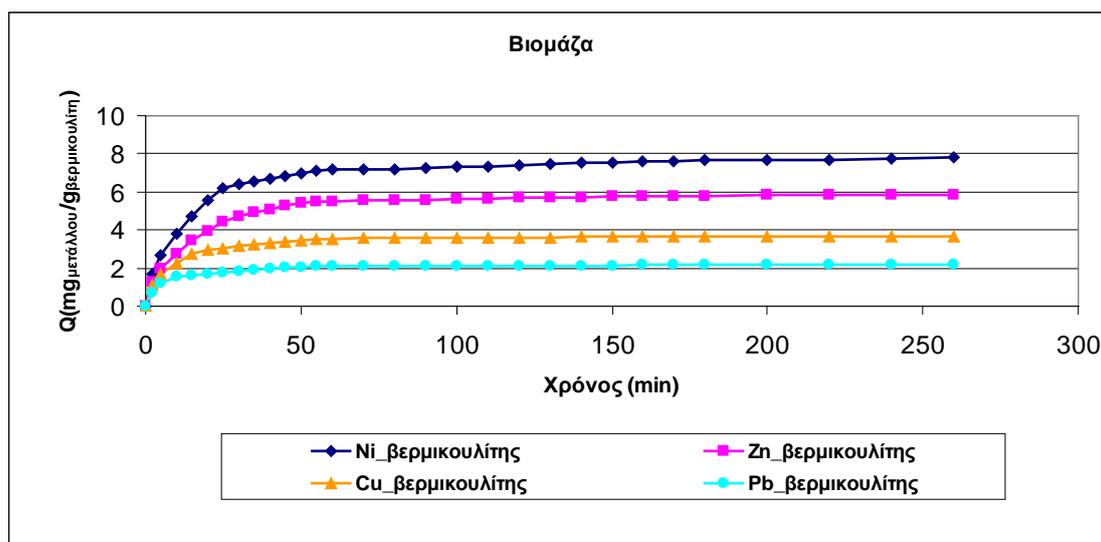
αυξάνεται ραγδαία φτάνοντας το 91,38%, όπου και σχεδόν σταθεροποιείται μέχρι και το τέλος της ανάδευσης (260 λεπτά) με τελική τιμή 97,50%.

Τέλος η προσθήκη του βερμικουλίτη παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά όπως και στα δυο προαναφερθέντα ορυκτά. Στα πρώτα 30 λεπτά η απομάκρυνση του μετάλλου φθάνει το 90,44%, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί μέχρι και τα 260 λεπτά με τελική τιμή 95,43%.

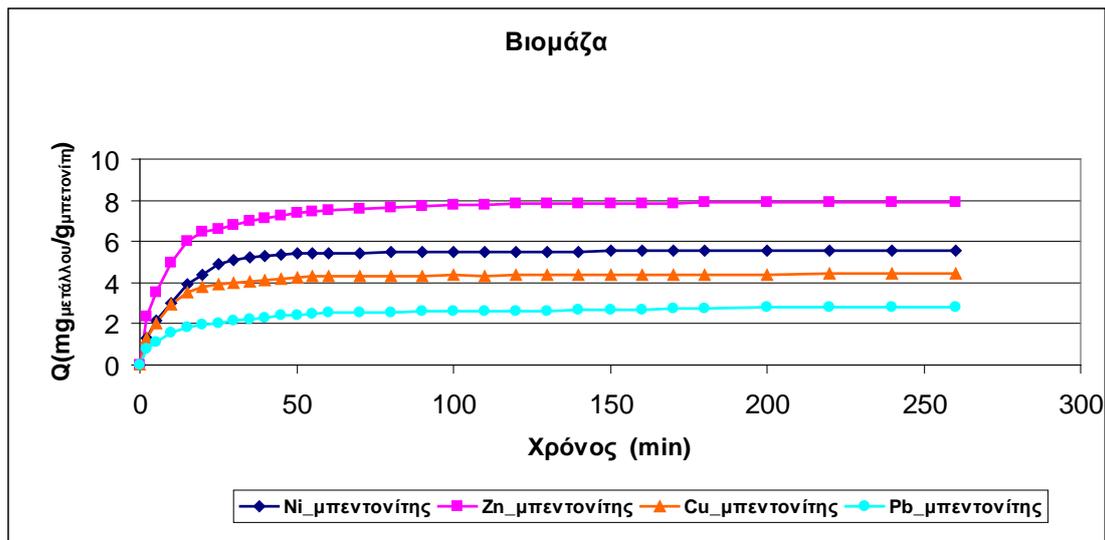
Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι και για τα τρία ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη), η διεργασία της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης έχει σχεδόν ολοκληρωθεί από τα πρώτα 30 λεπτά της ανάδευσης, πράγμα που δείχνει ότι περίπου η μία ώρα ανάδευσης είναι αποδοτική για την απομάκρυνση του μολύβδου και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5.18 (Βιομάζα) και 5.11 (Υδατικό διάλυμα) παρατηρείται ότι στη βιομάζα λόγω προσρόφησης, οι απομακρύνσεις του μολύβδου και για τα τρία ορυκτά είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις απομακρύνσεις που παρατηρούνται στο υδατικό διάλυμα.

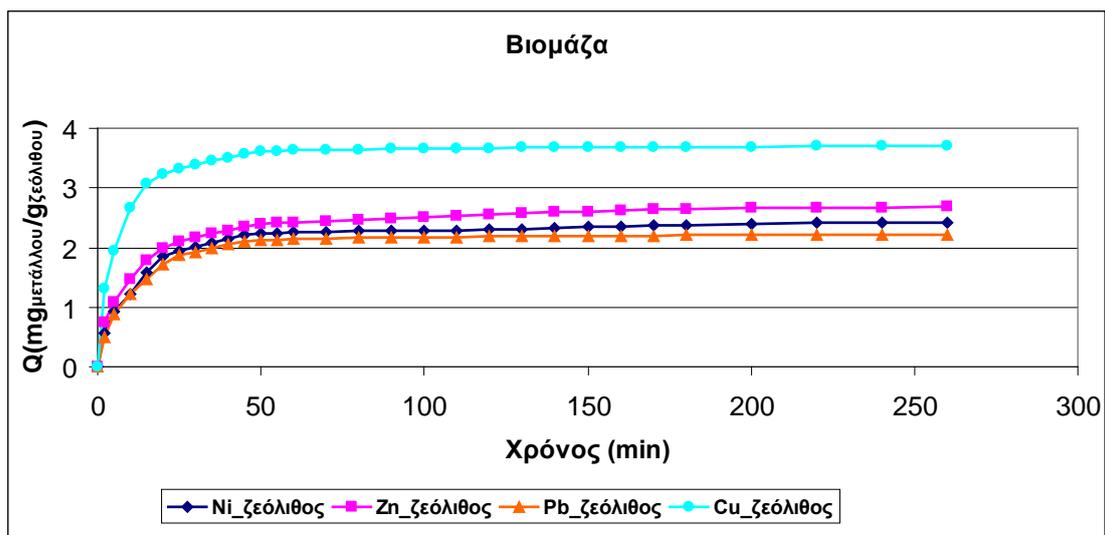
Στα Σχήματα 5.19 – 5.21 δίνεται η ποσότητα Q (mg/g) των μετάλλων Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) που προσροφούνται ανά γραμμάριο του προστιθέμενου στη βιομάζα ορυκτού (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.



Σχήμα 5.19: Επίδραση του χρόνου επαφής στην βιοπροσρόφηση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) πάνω σε βερμικουλίτη σε ενεργό ιλύ



Σχήμα 5.20: Επίδραση του χρόνου επαφής στην βιοπροσρόφηση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) πάνω σε μπεντονίτη σε ενεργό ιλύ



Σχήμα 5.21: Επίδραση του χρόνου επαφής στην βιοπροσρόφηση Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) πάνω σε ζεόλιθο σε ενεργό ιλύ

Σε όλα τα παραπάνω διαγράμματα διακρίνουμε τα εξής χαρακτηριστικά: Αρχικά παρατηρήθηκε η ταχεία προσρόφηση των ιόντων των μετάλλων πάνω στο ορυκτό λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας των ελεύθερων χώρων προσρόφησης τόσο στη βιομάζα όσο και στα ορυκτά. Ακολούθησε η πιο σταδιακή προσρόφηση και τελικά η επίτευξη μιας κατάστασης ισορροπίας. Μία ώρα ήταν αρκετή για να επιτευχθεί ισορροπία σε όλες τις περιπτώσεις (και στα 3 ορυκτά). Δεν παρατηρήθηκαν

σημαντικές αλλαγές στην πρόσληψη των μετάλλων με περαιτέρω αύξηση του χρόνου επαφής. Πιο αναλυτικά :

Βερμικουλίτης

Παρατηρείται πως για τα πρώτα 25 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα Zn(II) που προσροφάται ανά g βερμικουλίτη είναι 4,45 mg/g. Στα 60 λεπτά έχει την τιμή 5,51 mg/g όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Για το Ni(II), στα πρώτα 25 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα Ni(II) που προσροφάται ανά g βερμικουλίτη είναι 6,20 mg/g, ενώ στα 60 λεπτά λαμβάνει την τιμή 7,16 mg/g και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Όσον αφορά τον Cu(II), παρατηρείται ότι για τα πρώτα 15 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα του Cu(II) που προσροφάται ανά g βερμικουλίτη είναι 2,75 mg/g. Μέχρι τα 60 λεπτά αυξάνεται στα 3,55 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί μέχρι το τέλος της ανάδευσης φθάνοντας τα 3.65 mg/g.

Τέλος, ο Pb(II) για τα πρώτα 10 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα του Pb(II) που προσροφάται ανά g βερμικουλίτη είναι 1,55 mg/g, στα 60 λεπτά λαμβάνει την τιμή 2,09 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί μέχρι το τέλος της ανάδευσης .

Μπεντονίτης

Παρατηρείται πως για τα πρώτα 15 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα Zn(II) που προσροφάται ανά g μπεντονίτη είναι 5,99 mg/g. Στα 60 λεπτά λαμβάνει την τιμή 7,52 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Για το Ni(II) στα πρώτα 5 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα Ni(II) που προσροφάται ανά g μπεντονίτη είναι 2,16 mg/g. Στα 30 λεπτά λαμβάνει την τιμή 5,10 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Όσον αφορά τον Cu(II), παρατηρείται ότι για τα πρώτα 15 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα του Cu(II) που προσροφάται ανά g μπεντονίτη είναι 3,50 mg/g. Στα 55 λεπτά έχει την τιμή 4,29 mg/g και τείνει να σταθεροποιηθεί μέχρι το τέλος της ανάδευσης φθάνοντας τελικά τα 4,42 mg/g (260 min).

Τέλος όσο αφορά τον Pb(II), τα πρώτα 15 λεπτά ανάδευσης η ποσότητα του Pb(II) που προσροφάται ανά g μπεντονίτη είναι 1,83 mg/g. Στα 60 λεπτά έχει την τιμή 2,53 mg/g όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί μέχρι το τέλος της ανάδευσης φθάνοντας τελικά τα 2,83 mg/g (260 min).

Ζεόλιθος

Παρατηρείται πως για τα πρώτα 20 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα Zn(II) που προσροφάται ανά g ζεόλιθου είναι 1,99 mg/g. Στα 60 λεπτά έχει την τιμή 2,43 mg/g όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Για το Ni(II), στα πρώτα 20 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα Ni(II) που προσροφάται ανά g ζεόλιθου είναι 1,85 mg/g. Στα 55 λεπτά λαμβάνει την τιμή 2,25 mg/g και τείνει να σταθεροποιηθεί έως και το τέλος της ανάδευσης.

Όσον αφορά τον Cu(II), παρατηρείται ότι για τα πρώτα 15 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα του Cu(II) που προσροφάται ανά g ζεόλιθου είναι 3,08 mg/g. Στα 50 λεπτά λαμβάνει την τιμή 3,62 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί μέχρι και το τέλος της ανάδευσης φθάνοντας τελικά τα 3,70 mg/g (260 min).

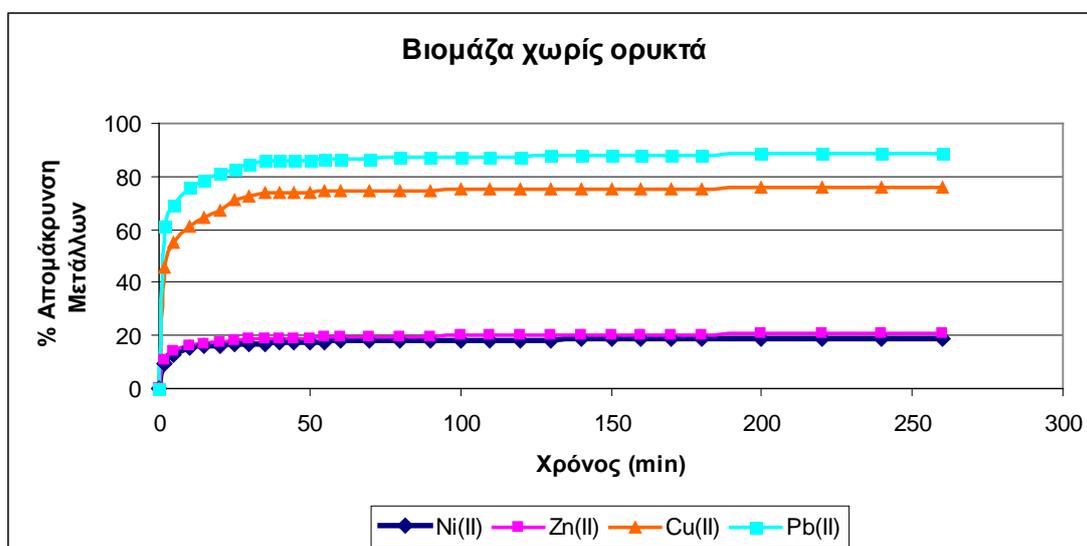
Τέλος, ο Pb(II), όπου για τα πρώτα 25 λεπτά της ανάδευσης, η ποσότητα του Pb(II) που προσροφάται ανά g ζεόλιθου είναι 1,87 mg/g. Στα 50 λεπτά λαμβάνει την τιμή 2,12 mg/g, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί μέχρι το τέλος της ανάδευσης φθάνοντας τελικά τα 2,23 mg/g (260 min).

Από τα Σχήματα 5.19 – 5.21, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση των μετάλλων σταθεροποιείται πριν το πέρας των 60 min ανάδευσης και για τα τρία ορυκτά τα οποία εξετάστηκαν, γεγονός που υποδηλώνει την ολοκλήρωση της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά.

Η ποσότητα Q (mg/g) των μετάλλων Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) που προσροφούνται ανά γραμμάριο του προστιθέμενου ορυκτού (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος), είναι χαμηλότερη στο μείγμα της ενεργού ιλύος (Σχήματα 5.19 – 5.21) απ' ότι στα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα (Σχήματα 5.12 – 5.14). Αυτό αποδίδεται στην αύξηση του ανταγωνισμού μεταξύ των ορυκτών και των συσσωματωμάτων της ενεργού ιλύος να προσροφήσουν τα ιόντα των μετάλλων. Ένα μέρος δηλαδή των μετάλλων προσροφάται από τις βιοκροκίδες της βιομάζας,

συνεπώς μειώνονται τα διαθέσιμα ιόντα μετάλλων για την προσρόφηση από τα ορυκτά. Σε αντίθεση με τα υδατικά διαλύματα, όπου όλα τα ιόντα μετάλλων είναι διαθέσιμα για προσρόφηση μόνο από τα ορυκτά.

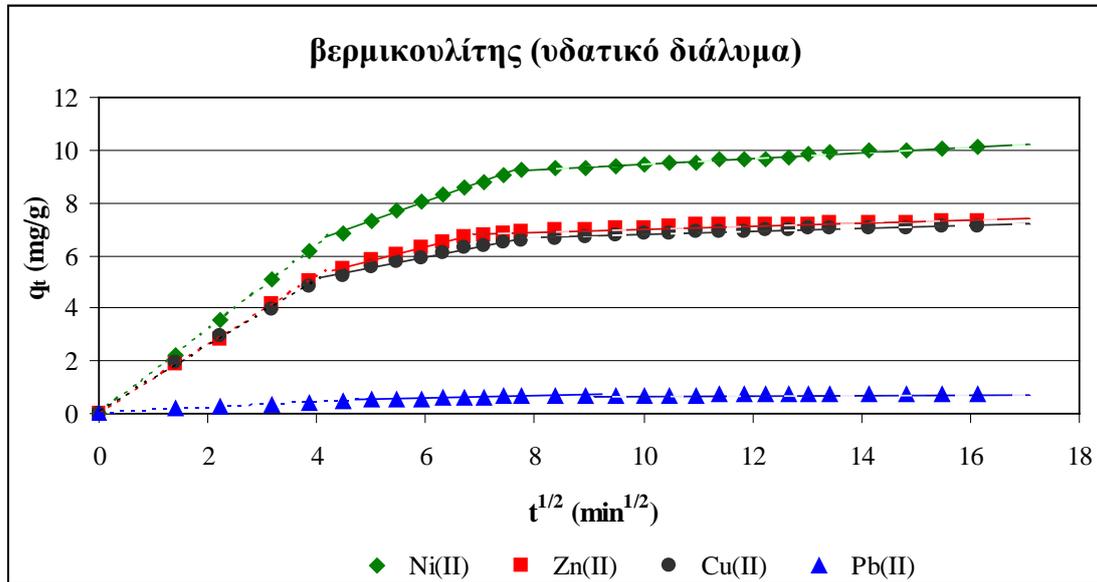
Στο Σχήμα 5.22 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης σε ενεργό ιλύ φορτισμένη με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) χωρίς ορυκτό.



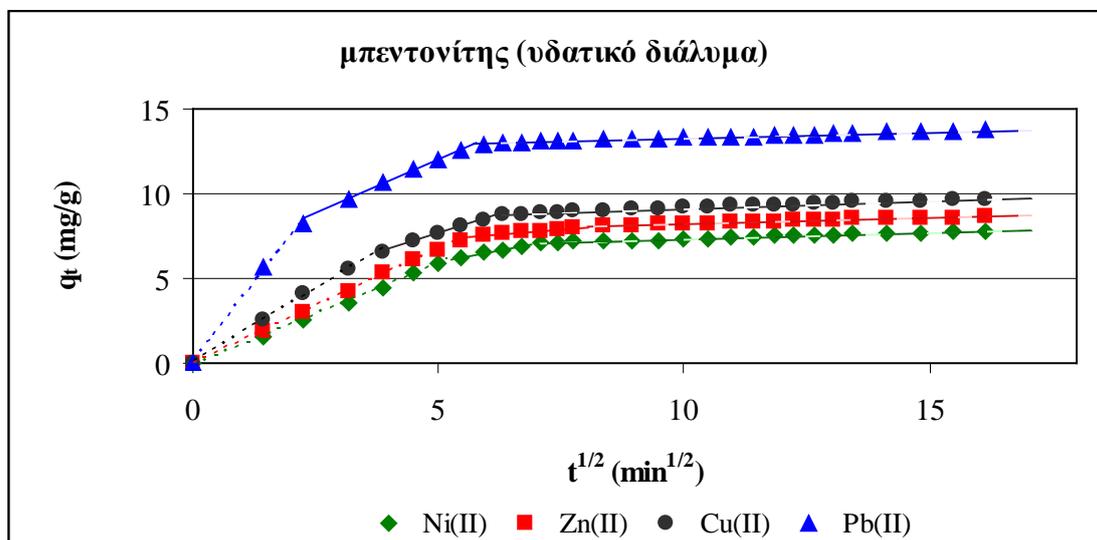
Σχήμα 5.22: ποσοστιαία απομάκρυνση Pb(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) συναρτήσει του χρόνου επαφής βιομάζας με ιόντα Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) – χωρίς χρήση ορυκτών

Παρατηρούμε ότι υπάρχει και στις 4 περιπτώσεις μετάλλων μία σημαντική ποσοστιαία απομάκρυνση, η οποία οφείλεται στην προσρόφηση των μετάλλων αυτών στις βιοκροκίδες της βιομάζας καθώς και στη χημική κατακρήμνιση που λαμβάνει χώρα. Στην περίπτωση του μολύβδου και του χαλκού παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης, φτάνοντας μέχρι 88,65% και 75,80 % αντίστοιχα. Σε όλες όμως τις περιπτώσεις παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων που επέρχεται μετά τα 60 λεπτά είναι ελάχιστη (η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων τείνει να σταθεροποιηθεί), πράγμα που δείχνει ότι περίπου μία ώρα ανάδευσης είναι αποδοτική για την απομάκρυνση των μετάλλων αυτών.

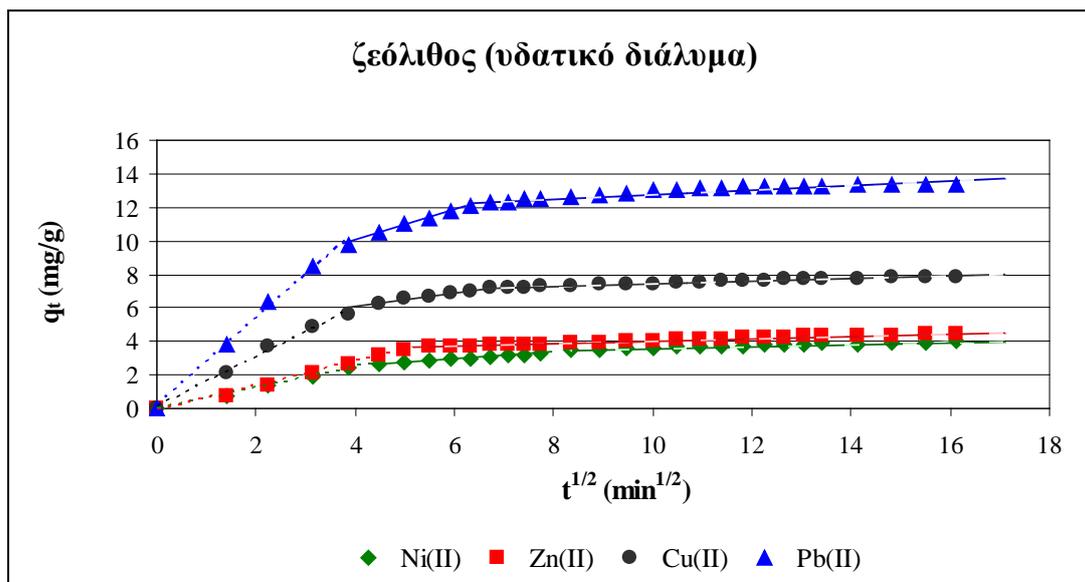
Στα Σχήματα 5.23(α) - 5.23(γ), παρουσιάζεται το ποσό που προσροφάται, q_t σε συνάρτηση με το $t^{1/2}$ για τα υδατικά διαλύματα με χρήση ορυκτών.



Σχήμα 5.23(α): Ποσό προσρόφησης q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ για βερμικουλίτη σε υδατικό διάλυμα

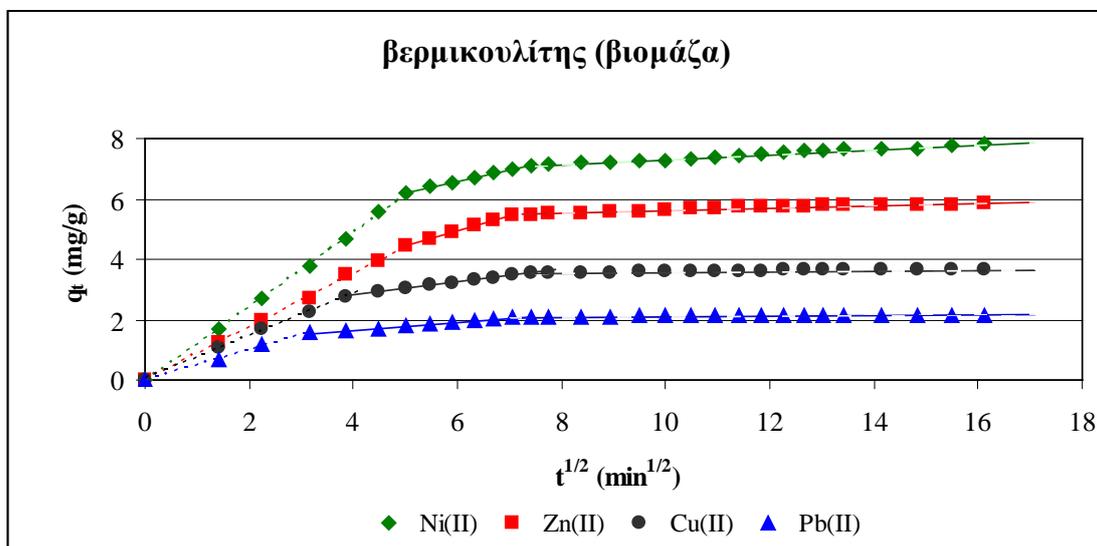


Σχήμα 5.23(β): Ποσό προσρόφησης q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ για μπεντονίτη σε υδατικό διάλυμα

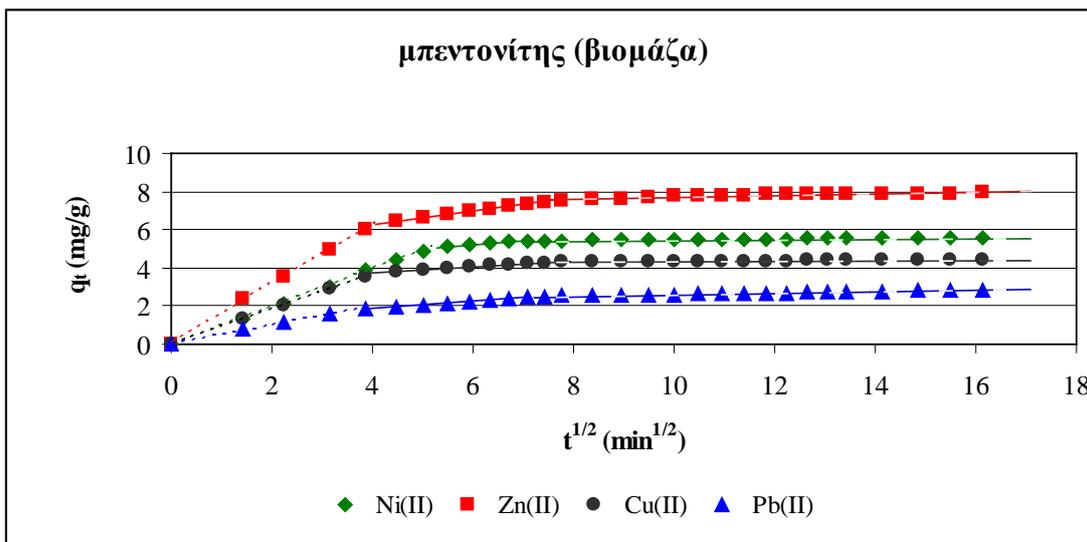


Σχήμα 5.23(γ): Ποσό προσρόφησης q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ για ζεόλιθο σε υδατικό διάλυμα

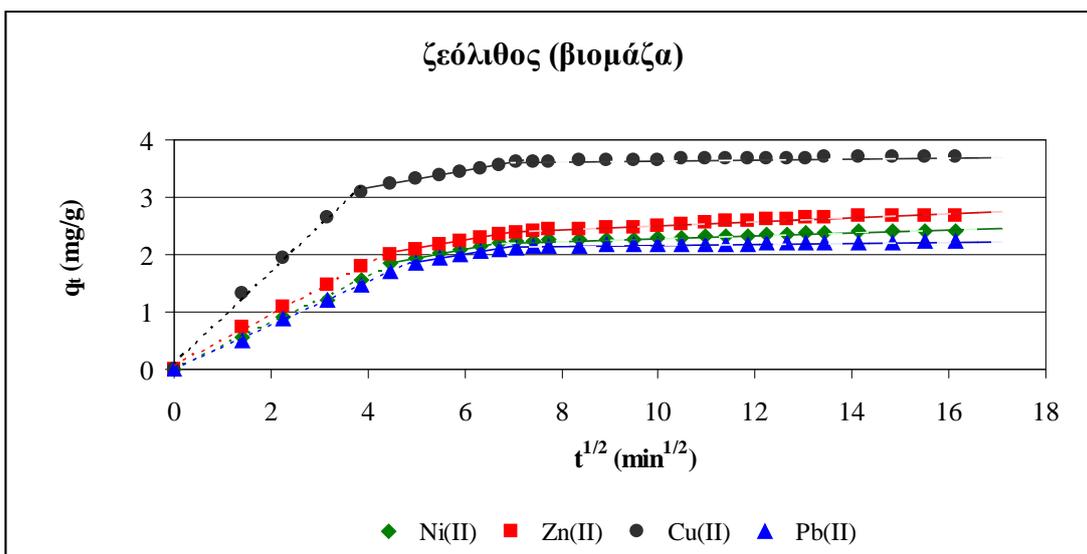
Στα Σχήματα 5.24(α) - 5.24(γ), παρουσιάζεται το ποσό που προσροφάται, q_t σε συνάρτηση με το $t^{1/2}$ για την ενεργό ιλύ με χρήση ορυκτών.



Σχήμα 5.24(α): Ποσό προσρόφησης q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ για βερμικουλίτη σε ενεργό ιλύ



Σχήμα 5.24(β): Ποσό προσρόφησης q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ για μπεντονίτη σε ενεργό ιλύ



Σχήμα 5.24(γ): Ποσό προσρόφησης q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ για ζεόλιθο σε ενεργό ιλύ

Ειδικότερα, διαπιστώθηκε μια διεργασία τριών σταδίων (Σχήματα 5.23 και 5.24). Η κλίση του κάθε γραμμικού τμήματος δείχνει τον ρυθμό της προσρόφησης. Κατά το πρώτο στάδιο ταχεία προσρόφηση των ιόντων μετάλλου έγινε πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού και ο ρυθμός διάχυσης είναι πολύ υψηλός. Η γρήγορη προσρόφηση σε αυτό το στάδιο μπορεί να αποδοθεί στη μεγάλη συγκέντρωση και στην διαθεσιμότητα ελεύθερων θέσεων στα ορυκτά.

Το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από σταδιακή προσρόφηση, όπου η ενδομοριακή διάχυση καθορίζει το ρυθμό της διάχυσης και αφορά την προσρόφηση των ιόντων μετάλλου στους μεσοπόρους των ορυκτών.

Στο τρίτο βήμα, μια κατάσταση ισορροπίας είχε επιτευχθεί για την οποία η ενδομοριακή διάχυση άρχισε να επιβραδύνεται και ο ρυθμός προσρόφησης ήταν εξαιρετικά χαμηλός, υποδηλώνοντας προσρόφηση πάνω στους μικροπόρους.

5.3 Ισόθερμες Προσρόφησης

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθότι βοηθάει στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος και τη βελτιστοποίηση της χρήσης του προσροφητή. Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης παρέχει σημαντικά φυσικοχημικά δεδομένα για την αξιολόγηση της εφαρμογής της διεργασίας της προσρόφησης ως μια λειτουργική μονάδα. Η ισορροπία της προσρόφησης συνήθως περιγράφεται με μία εξίσωση ισόθερμης, οι παράμετροι της οποίας εκφράζουν τις επιφανειακές ιδιότητες και την εκλεκτικότητα – συγγένεια (affinity) του μέσου προσρόφησης σε μία δεδομένη θερμοκρασία και pH. Επομένως, μία ακριβής μαθηματική περιγραφή της ισόθερμης ισορροπίας, που βασίζεται σε ένα σωστό μηχανισμό προσρόφησης, είναι απαραίτητη για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης (Ho et al., 2002).

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, πραγματοποιείται εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε εξισώσεις ισόθερμων δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich και Temkin).

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιείται στις γραμμικές μορφές των εξισώσεων δύο παραμέτρων.

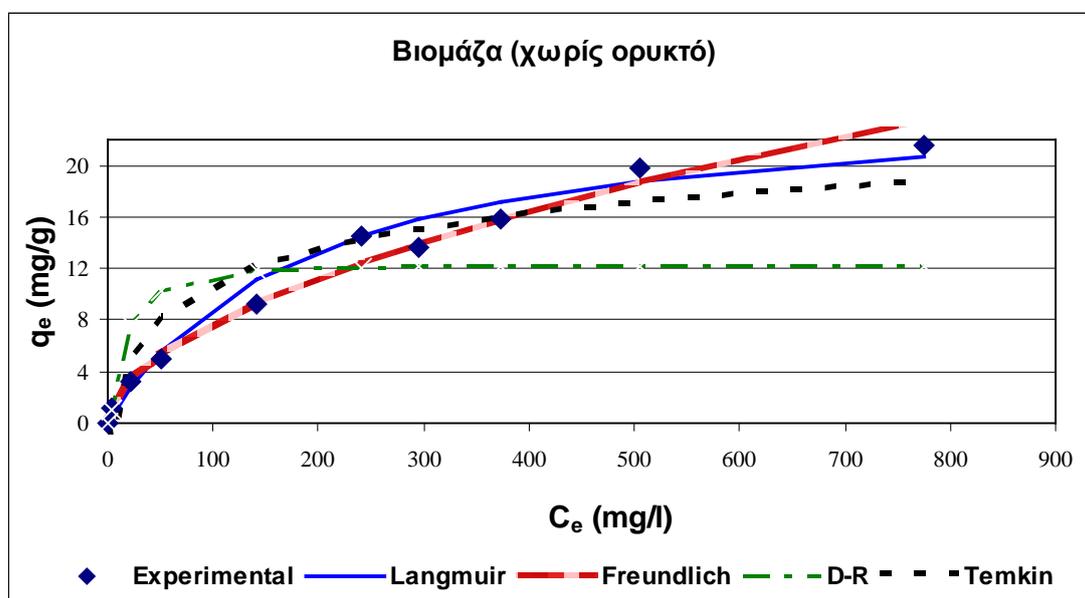
Ο προσδιορισμός των τιμών των παραμέτρων των γραμμικών μορφών των εξισώσεων των ισόθερμων δύο παραμέτρων γίνεται με ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης. Η εύρεση της ισόθερμης που εμφανίζει καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα για κάθε σύστημα προσρόφησης που εξετάζεται

πραγματοποιείται μέσω της εύρεσης του συντελεστή προσδιορισμού R^2 και του στατιστικού σφάλματος χ^2 .

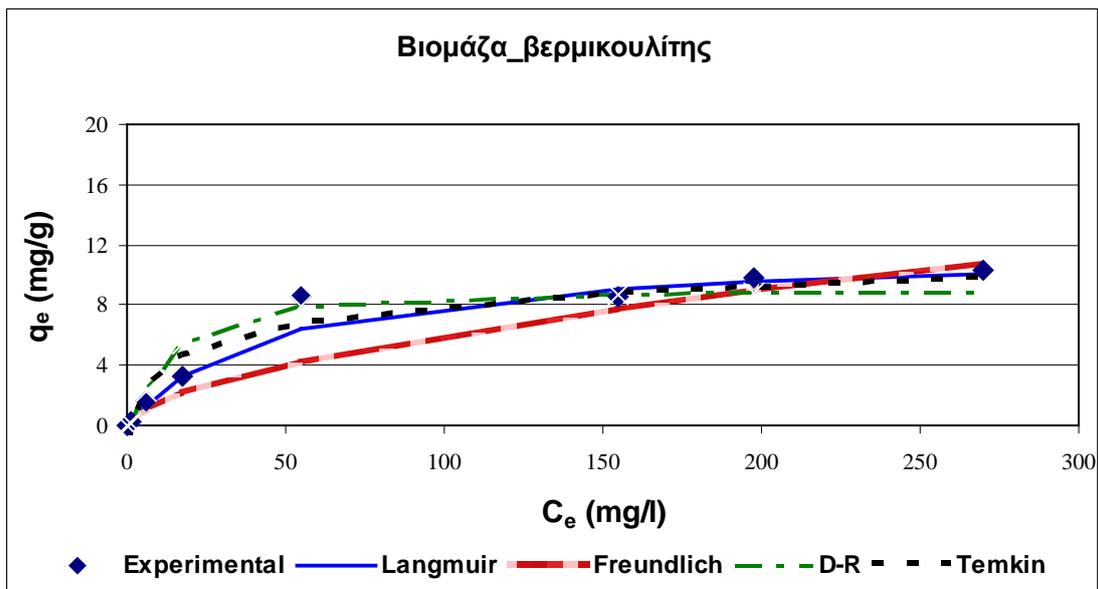
Παράλληλα, γίνεται σύγκριση των τιμών των σταθερών και του σφάλματος που προκύπτουν από τη γραμμική εφαρμογή των μοντέλων προσρόφησης. Η ισόθερμη που εμφανίζει μεγαλύτερο R^2 στην περίπτωση εφαρμογής των γραμμικών εξισώσεων και μικρότερο σφάλμα χ^2 θεωρείται ότι περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

5.3.1 Ισόθερμες Προσρόφησης Ni(II) σε διάλυμα Πολυστοιχειακού

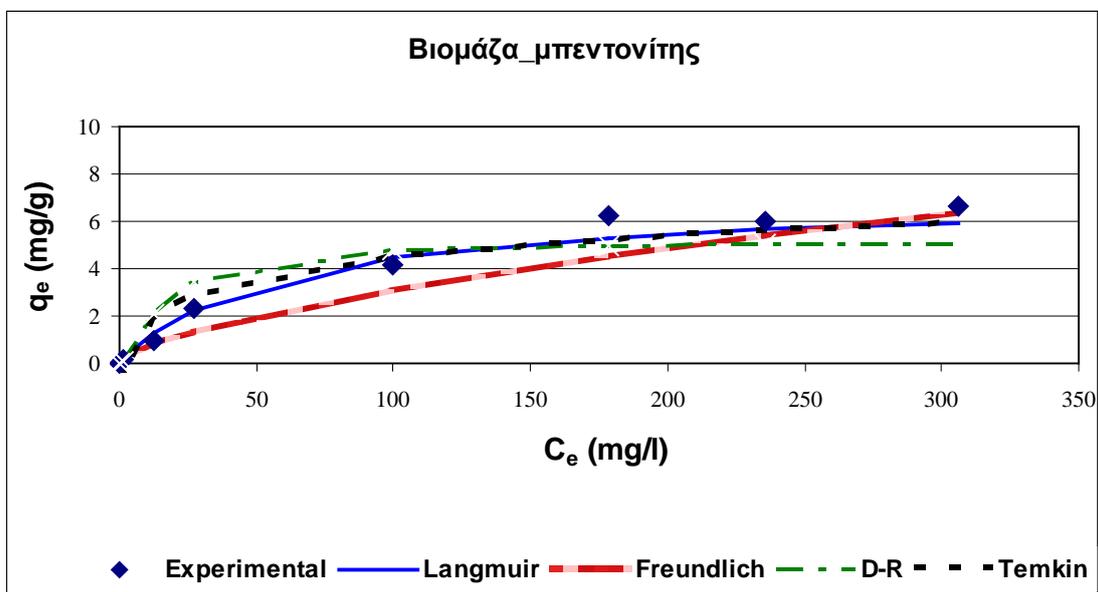
Στα σχήματα 5.25 (α)-(ζ) παρουσιάζεται η ισορροπία προσρόφησης των ιόντων Ni(II) (q_e έναντι C_e) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υδατικών διαλυμάτων, με ή χωρίς την χρήση ορυκτών, για κάθε μοντέλο κατά των πειραματικών αποτελεσμάτων, ενώ στους πίνακες 5.17 – 5.19 παρουσιάζονται ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2), το σφάλμα χ (χ^2) και ο παράμετρο ν του ν κάθε ενός απ' τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται.



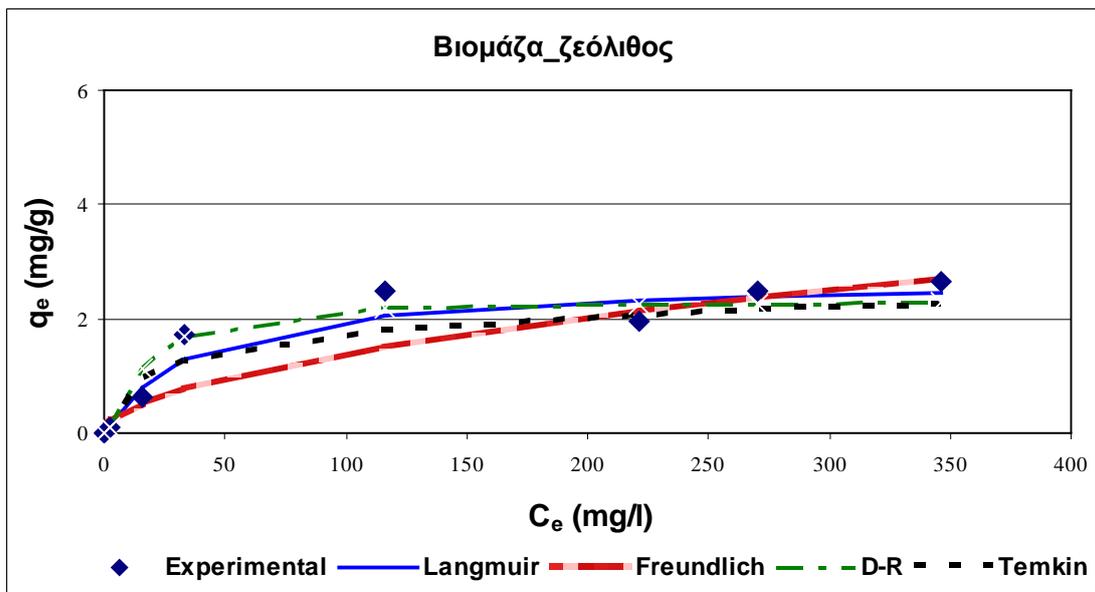
Σχήμα 5.25(α): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Ni(II) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



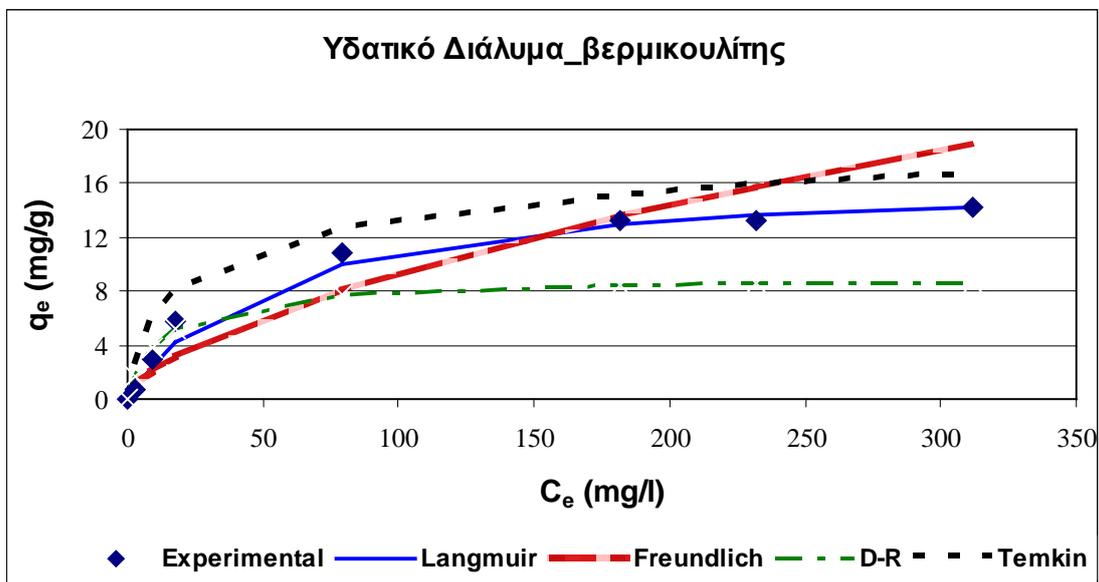
Σχήμα 5.25(β): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Ni(II) σε βερμικουλίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



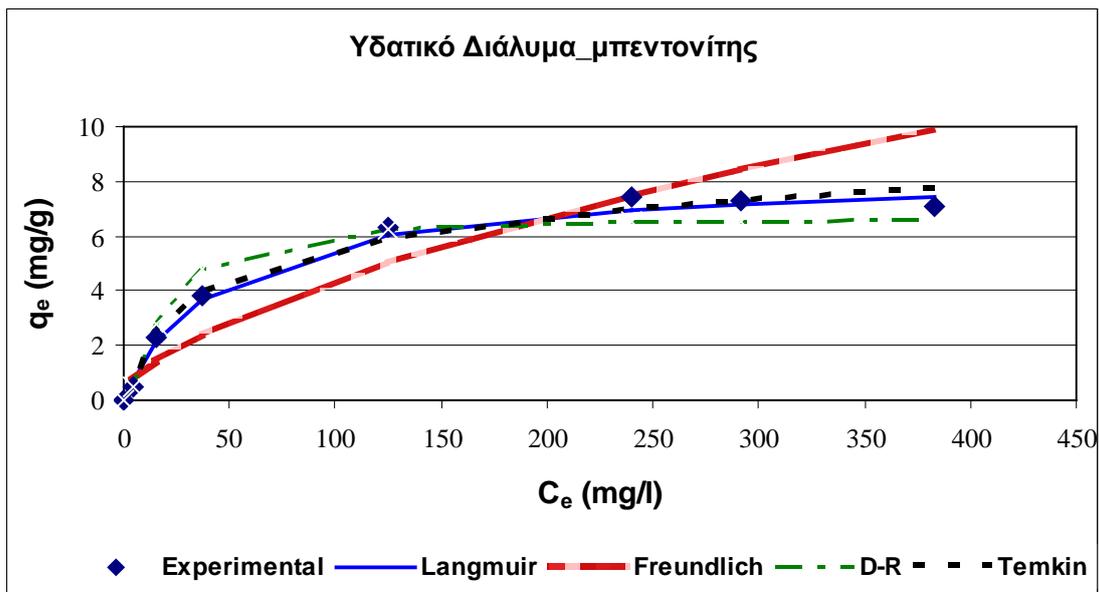
Σχήμα 5.25(γ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Ni(II) σε μπεντονίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



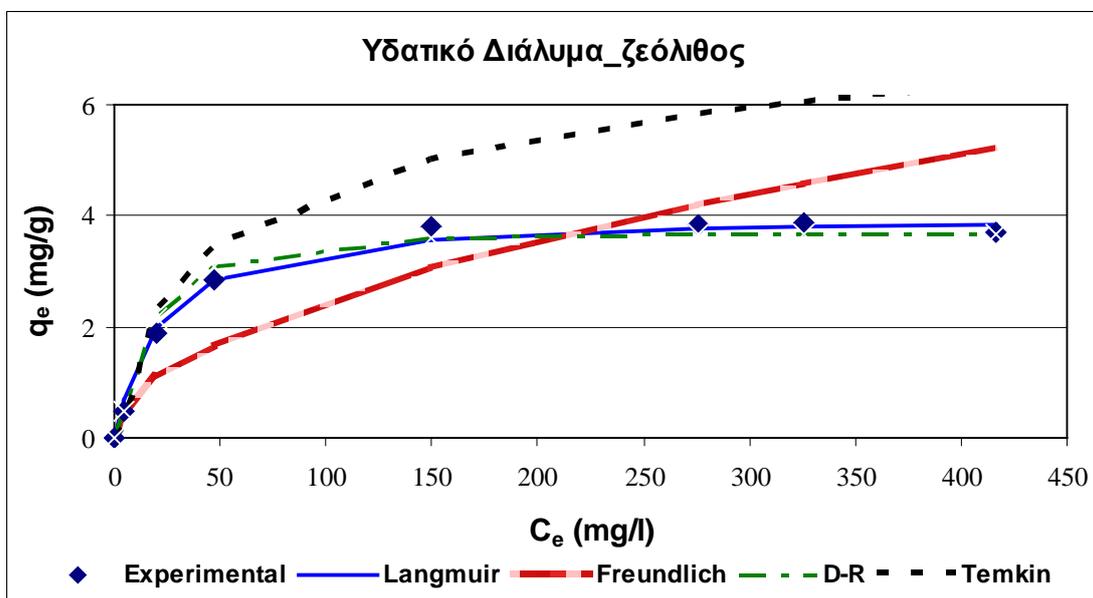
Σχήμα 5.25(δ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Ni(II) σε ζεόλιθο σε περιβάλλον ενεργού υλός (MLSS=5.8 g/l)



Σχήμα 5.25(ε): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Ni(II) σε βερμικουλίτη σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος



Σχήμα 5.25(στ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Ni(II) σε μπεντονίτη σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος



Σχήμα 5.25(ζ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Ni(II) σε ζεόλιθο σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος

Πίνακας 5.17: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Ni(II) πάνω σε ενεργό ιλύ(MLSS= 5.8g/l) χωρίς της χρήση ορυκτών

| Langmuir | | Freundlich | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | Temkin | | | | | | | |
|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-----------------------------|--------|----------|---------------|---------------|--------------|--------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | K_f | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| 25,45 | 0,0056 | 0,17-0,95 | 0,9439 | 2,359 | 0,623 | 1,829 | 0,9942 | 0,632 | 0,2081909 | 4,64E-08 | 3,282 | 0,7288 | 19,757 | 0,170 | 641,36 | 0,8729 | 2,587 |

Πίνακας 5.18: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Ni(II) σε ορυκτά (συγκέντρωση:10g/l) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)

| Ορυκτό | Langmuir | | Freundlich | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | Temkin | | | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-----------------------------|--------|----------|---------------|---------------|--------------|--------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| | q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | K_f | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| Βερμικουλίτης | 11,792 | 0,0218 | 0,06-0,94 | 0,9878 | 0,996 | 0,422 | 1,728 | 0,8852 | 8,987 | 0,1524376 | 3,92E-08 | 3,571 | 0,9658 | 2,184 | 0,715 | 1322,17 | 0,9377 | 0,380 |
| Μπεντονίτης | 7,018 | 0,0176 | 0,07-0,95 | 0,9887 | 0,395 | 0,170 | 1,576 | 0,915 | 4,213 | 0,0868911 | 4,91E-08 | 3,190 | 0,9237 | 2,529 | 0,383 | 1983,94 | 0,9212 | 0,147 |
| Ζεόλιθος | 2,706 | 0,0272 | 0,05-0,92 | 0,9889 | 0,384 | 0,124 | 1,894 | 0,8372 | 2,526 | 0,0390583 | 4,79E-08 | 3,230 | 0,9524 | 0,458 | 0,627 | 5339,73 | 0,8877 | 0,707 |

Πίνακας 5.19: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Ni(II) σε ορυκτά (συγκέντρωση: 10 g/l) σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος

| Ορυκτό | Langmuir | | Freundlich | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | Temkin | | | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-----------------------------|--------|----------|---------------|---------------|--------------|--------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| | q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | K_f | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| Βερμικουλίτης | 16,611 | 0,0194 | 0,10-0,85 | 0,9946 | 0,688 | 0,561 | 1,631 | 0,8737 | 4,738 | 0,2136962 | 4,99E-08 | 3,166 | 0,9861 | 11,210 | 0,880 | 825,48 | 0,9902 | 4,947 |
| Μπεντονίτης | 8,292 | 0,0219 | 0,09-0,83 | 0,9915 | 0,125 | 0,283 | 1,672 | 0,8624 | 2,506 | 0,1128044 | 5,96E-08 | 2,896 | 0,9777 | 0,548 | 0,309 | 1521,25 | 0,9810 | 0,175 |
| Ζεόλιθος | 4,029 | 0,0502 | 0,04-0,69 | 0,9964 | 0,091 | 0,234 | 1,940 | 0,7674 | 2,103 | 0,0629194 | 4,56E-08 | 3,311 | 0,9881 | 0,101 | 0,649 | 3324,44 | 0,9489 | 3,428 |

Στα σχήματα 5.25(ε)- 5.25(ζ) των υδατικών διαλυμάτων για τα τρία ορυκτά (ζεολίθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη R^2 ($> 0,99$) και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 ($< 0,688$) σε σύγκριση με τα άλλα μοντέλα. Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών. Επιπλέον, ήταν δυνατό να εξακριβωθεί αν η διεργασία προσρόφησης ήταν ευνοϊκή ή δυσμενής. Στην περίπτωση αυτή, αυτό διαπιστώθηκε από τον καθορισμό του παράγοντα διαχωρισμού RL. Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.19, οι τιμές RL ήταν της τάξεως 0-1 επιβεβαιώνοντας την ευνοϊκή προσρόφηση.

Η παράμετρος q_m της εξίσωσης Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης. Συνεπώς, η εκλεκτικότητα των ορυκτών ως προς τη δέσμευση του μετάλλου Ni(II) από πολυστοιχειακό υδατικό διάλυμα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά: βερμικουλίτης $>$ μπεντονίτης $>$ ζεόλιθος.

Η σταθερά K_L της εξίσωσης Langmuir εκφράζει τη συγγένεια μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή και χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης. Η σειρά που ακολουθούν τα K_L στην περίπτωσή μας είναι η εξής: ζεόλιθος $>$ μπεντονίτης $>$ βερμικουλίτης (πίνακας 5.19)

Στο σχήμα 5.25 (α) όπου έχουμε την περίπτωση της ενεργού ιλύος χωρίς την προσθήκη ορυκτών το καλύτερο μοντέλο που ταιριάζει με τα πειραματικά δεδομένα είναι το μοντέλο Freundlich ($R^2=0,9942$, $\chi^2=0,632$). Η ενεργός ιλύς είναι εξαιρετικά ανομοιογενές μείγμα που αποτελείται από πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και άλλες ουσίες. Έτσι, η χρήση του μοντέλου Freundlich έδωσε μια καλύτερη περιγραφή της διεργασίας προσρόφησης, καθώς έκρινε την ετερογένεια του απορροφητικού.

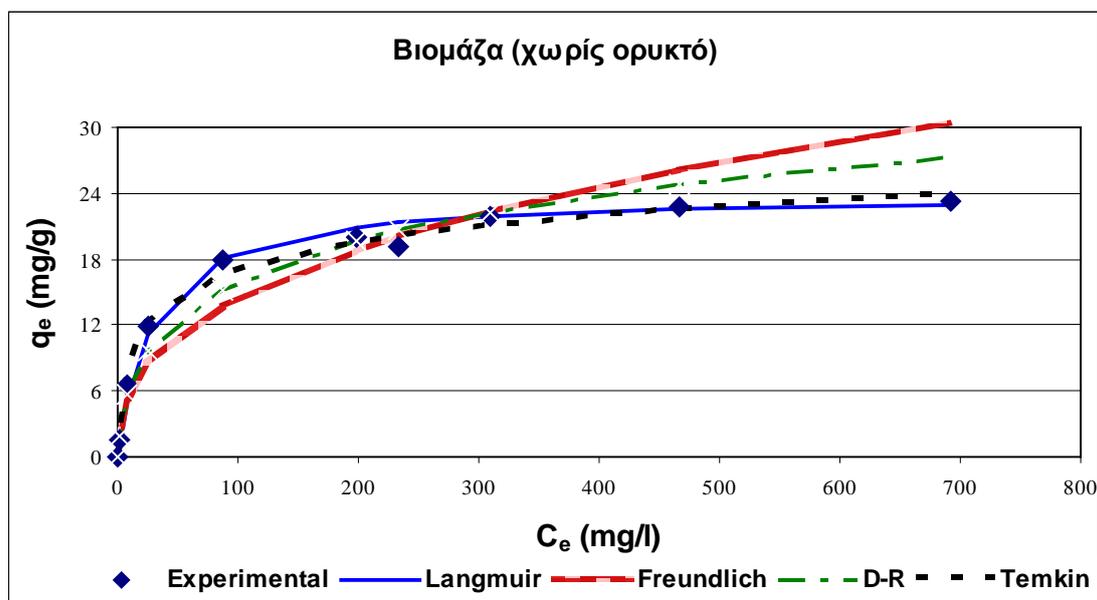
Στα σχήματα 5.25(β)-5.25(δ) όπου έχουμε την περίπτωση των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος το μοντέλου του Langmuir κατέληξε σε πολύ καλό συνδυασμό χαμηλού σφάλματος ($\chi^2 < 0,996$) και υψηλής R^2 ($> 0,9878$). Επιπλέον, ήταν δυνατό να εξακριβωθεί αν η διεργασία προσρόφησης ήταν ευνοϊκή ή δυσμενής. Στην περίπτωση αυτή, αυτό διαπιστώθηκε από τον καθορισμό του παράγοντα διαχωρισμού RL. Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.18, οι τιμές RL ήταν της τάξεως 0-1

επιβεβαιώνοντας την ευνοϊκή προσρόφηση. Τα q_m ακολούθησαν την εξής σειρά :
βερμικουλίτης > μπεντονίτης > ζεόλιθος (πίνακας 5.18)

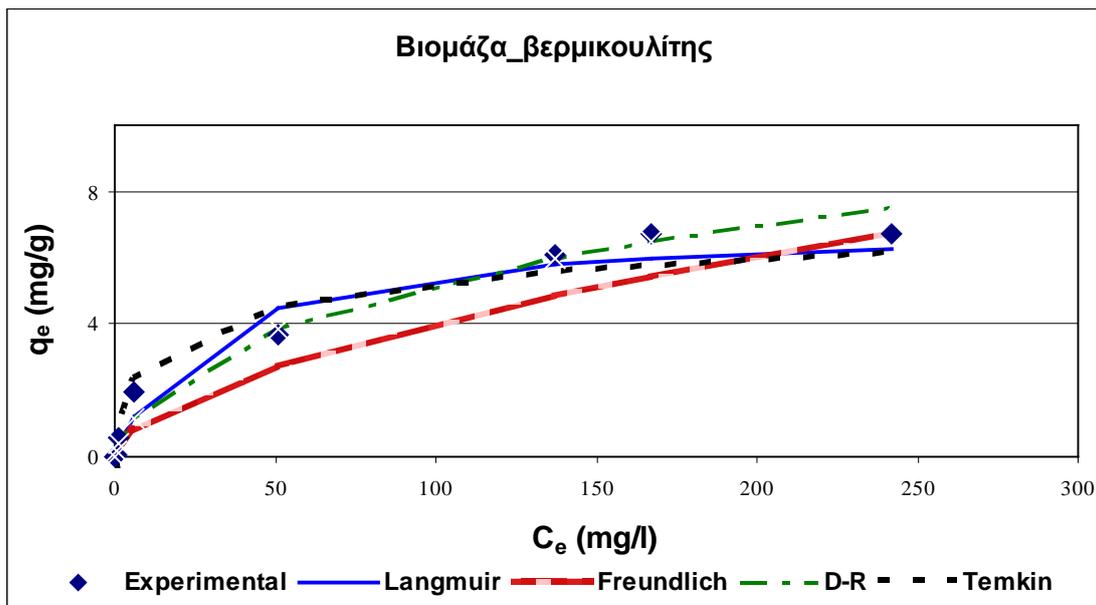
Σε γενικές γραμμές τα ορυκτά, ανεξαρτήτως του περιβάλλοντος στο οποίο βρέθηκαν, (υδ.δ/μα ή εν.ιλύς) ακολούθησαν το ίδιο μοντέλο ισόθερων.

5.3.2 Ισόθερμες Προσρόφησης Zn(II) σε διάλυμα Πολυστοιχειακού

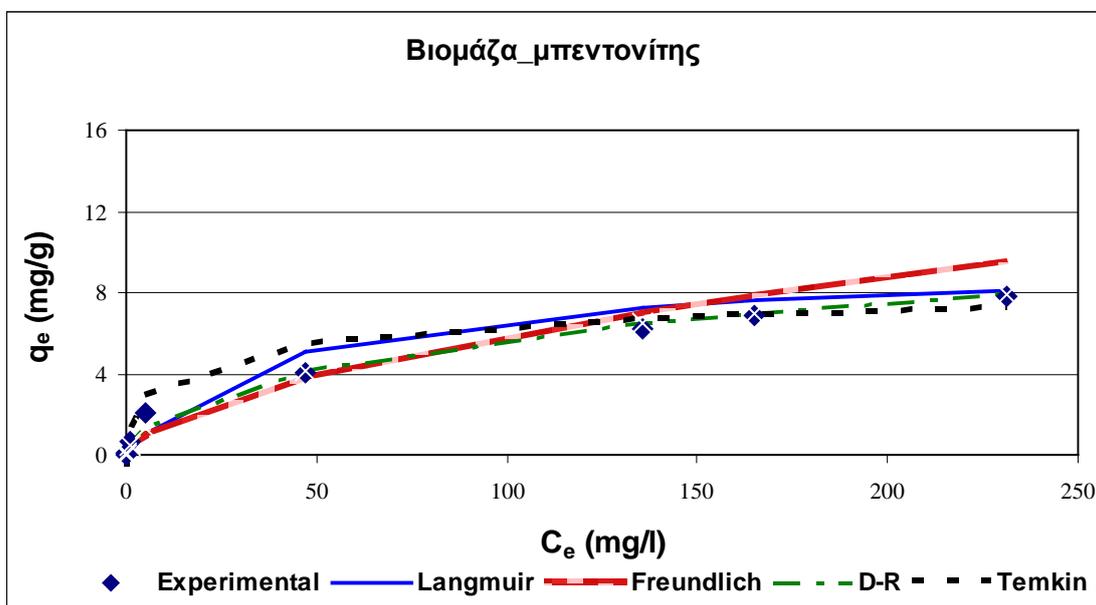
Στο σχήματα 5.26 (α)-(ζ) παρουσιάζεται η ισορροπία προσρόφησης των ιόντων Zn(II) (q_E έναντι C_e) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υδατικών διαλυμάτων, με ή χωρίς την χρήση ορυκτών, για κάθε μοντέλο κατά των πειραματικών αποτελεσμάτων, ενώ στους πίνακες 5.20-5.22 παρουσιάζονται ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2), το σφάλμα χ (χ^2) και οι παράμετροι του κάθε ενός απ' τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται.



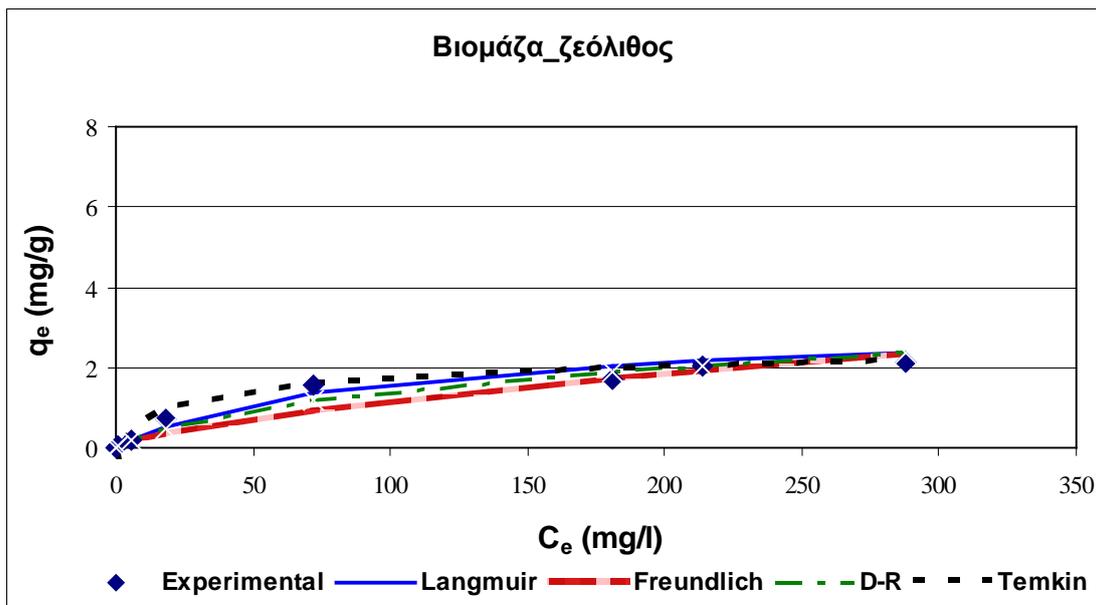
Σχήμα 5.26(α): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Zn (II) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



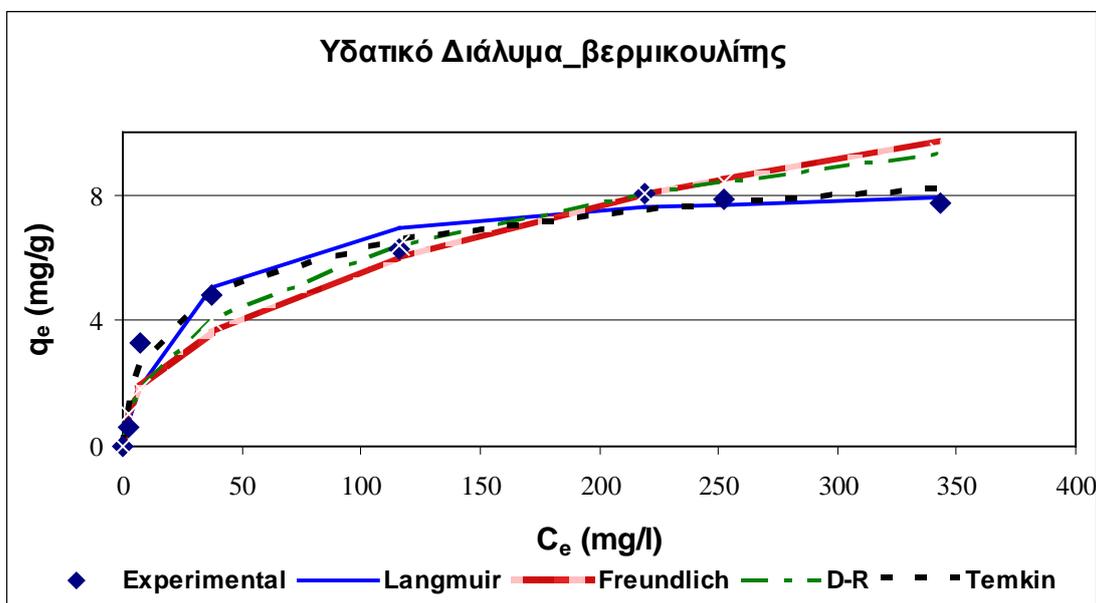
Σχήμα 5.26(β): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Zn(II) σε βερμικουλίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



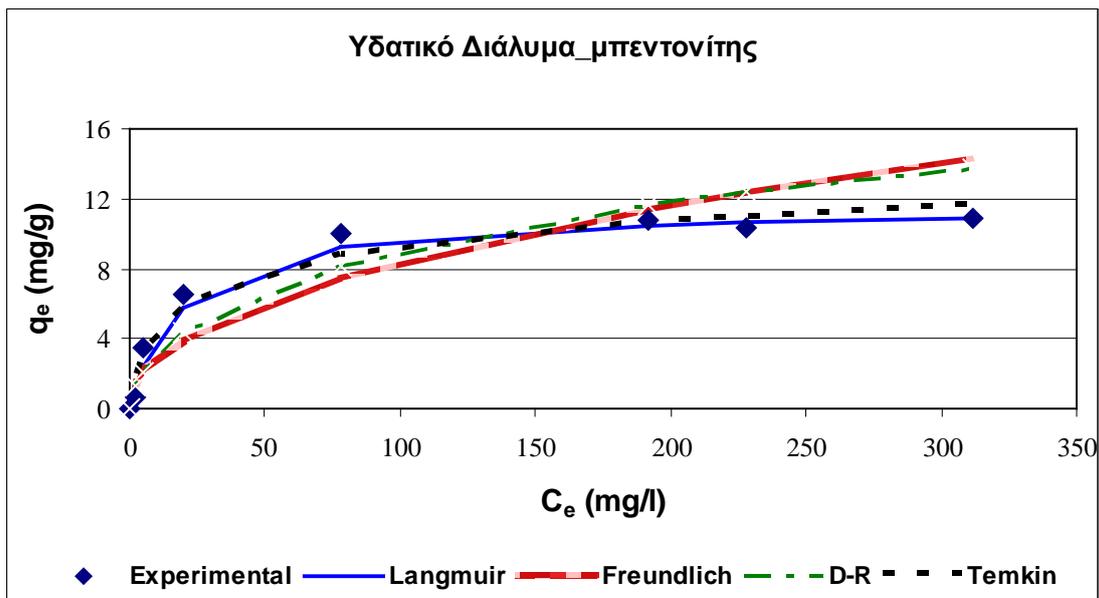
Σχήμα 5.26(γ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Zn(II) σε Μπεντονίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



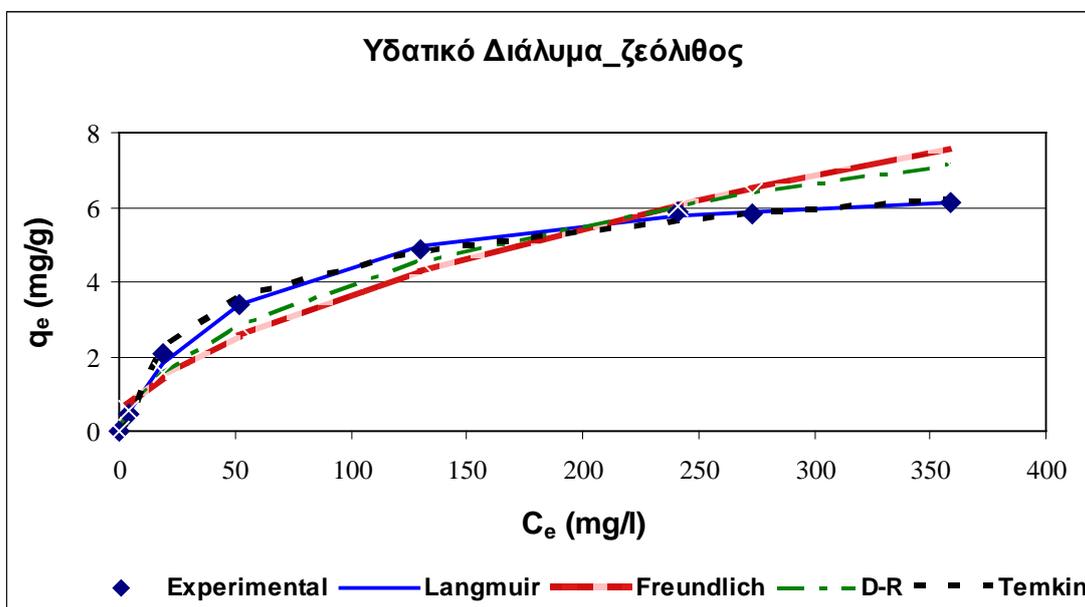
Σχήμα 5.26(δ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Zn (II) σε ζεόλιθο σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



Σχήμα 5.26(ε): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Zn (II) σε βερμικουλίτη σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος



Σχήμα 5.26(στ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Zn (II) σε μπεντονίτη σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος



Σχήμα 5.26(ζ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Zn(II) σε ζεόλιθο σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος

Πίνακας 5.20: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Zn (II) πάνω σε ενεργό ιλύ (MLSS= 5.8g/l) χωρίς της χρήση ορυκτών

| Langmuir | | Freundlich | | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | Temkin | | | | | | |
|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-------|-----------------------------|----------|---------------|----------|---------------|--------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | K_f | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| 23,92 | 0,0353 | 0,03-0,76 | 0,9966 | 1,856 | 2,434 | 2,584 | 0,9254 | 5,456 | 0,0007061 | 4,18E-09 | 10,933 | 0,9748 | 1,294 | 1,387 | 707,11 | 0,9843 | 1,841 |

Πίνακας 5.21: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Zn (II) σε ορυκτά (συγκέντρωση: 10g/l) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)

| Ορυκτό | Langmuir | | Freundlich | | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | Temkin | | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-------|-----------------------------|----------|---------------|----------|---------------|--------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| | q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | K_f | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| Βερμικουλίτης | 7,018 | 0,0352 | 0,04-0,97 | 0,9895 | 1,026 | 0,279 | 1,719 | 0,8537 | 6,019 | 0,0003304 | 5,56E-09 | 9,482 | 0,9126 | 2,970 | 1,698 | 2409,99 | 0,9477 | 0,131 |
| Μπεντονίτης | 9,479 | 0,0243 | 0,06-0,98 | 0,9825 | 2,591 | 0,429 | 1,750 | 0,9297 | 6,691 | 0,0003231 | 5,10E-09 | 9,901 | 0,9700 | 0,914 | 2,587 | 2167,78 | 0,9399 | 0,325 |
| Ζεόλιθος | 3,100 | 0,0108 | 0,12-0,93 | 0,9796 | 0,184 | 0,058 | 1,527 | 0,9469 | 1,116 | 0,0001225 | 6,88E-09 | 8,525 | 0,9857 | 0,331 | 0,616 | 5884,94 | 0,9257 | 0,076 |

Πίνακας 5.22: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Zn (II) σε ορυκτά (συγκέντρωση: 10 g/l) σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος

| Ορυκτό | Langmuir | | Freundlich | | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | Temkin | | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-------|-----------------------------|----------|---------------|----------|---------------|--------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| | q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | K_f | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| Βερμικουλίτης | 8,496 | 0,0389 | 0,06-0,74 | 0,9928 | 1,099 | 0,739 | 2,260 | 0,8318 | 2,283 | 0,0003227 | 4,90E-09 | 10,106 | 0,8738 | 1,731 | 0,797 | 1687,99 | 0,9730 | 0,445 |
| Μπεντονίτης | 11,574 | 0,0505 | 0,04-0,69 | 0,9937 | 1,005 | 0,975 | 2,133 | 0,7916 | 5,182 | 0,0005133 | 5,14E-09 | 9,860 | 0,8416 | 3,848 | 0,942 | 1205,05 | 0,9620 | 0,883 |
| Ζεόλιθος | 7,082 | 0,0179 | 0,12-0,86 | 0,9981 | 0,052 | 0,288 | 1,798 | 0,9275 | 0,971 | 0,0003105 | 6,36E-09 | 8,865 | 0,9639 | 0,494 | 0,283 | 1841,99 | 0,9941 | 0,164 |

Στα σχήματα 5.26 (ε)- 5.26 (ζ) των υδατικών διαλυμάτων για τα τρία ορυκτά (ζεόλιθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη R^2 ($> 0,99$) και πολύ χαμηλό σφάλμα χ^2 ($< 1,099$) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μοντέλα. Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών. Στην περίπτωση του μοντέλου Langmuir, η τιμή του RL χρησιμοποιείται για να καθοριστεί αν η διαδικασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή ή δυσμενής. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.22 η τιμή του RL είναι από 0-1 και αναφέρεται σε ευνοϊκούς όρους.

Η παράμετρος q_m της εξίσωσης Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης. Συνεπώς, η εκλεκτικότητα των ορυκτών ως προς τη δέσμευση του μετάλλου Zn(II) από πολυστοιχειακό υδατικό διάλυμα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά : μπεντονίτης > βερμικουλίτης > ζεόλιθος

Η σταθερά K_L της εξίσωσης Langmuir εκφράζει τη συγγένεια μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή και χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης. Η σειρά που ακολουθούν τα K_L στην περίπτωσή μας είναι η εξής : μπεντονίτης > βερμικουλίτης > ζεόλιθος

Οι προσροφητές που χαρακτηρίζονται από υψηλό q_m και υψηλό K_L θεωρούνται ιδιαίτερα αποδοτικοί. Η σειρά εκλεκτικότητας προκύπτει από συναξιολόγηση των q_m που προσδιορίζονται από την πλειοψηφία των εξεταζόμενων ισόθερμων που περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Η σειρά που ακολουθούν τα q_m δεν συμπίπτει πάντα με αυτή των K_L , καθώς οι συντελεστές αυτοί εξαρτώνται από την αρχική κλίση της ισόθερμης, που προκύπτει από τις μικρότερες αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις που εξετάζονται. Παρ' όλα αυτά στην περίπτωσή μας η σειρά των q_m συμπίπτει με αυτή των K_L . Παρατηρείται ότι ο μπεντονίτης εμφανίζει μεγαλύτερο q_m και K_L για την προσρόφηση του Zn σε σύγκριση με αυτά του βερμικουλίτη και του ζεόλιθου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υψηλή απόδοση του μπεντονίτη για το συγκεκριμένο μέταλλο.

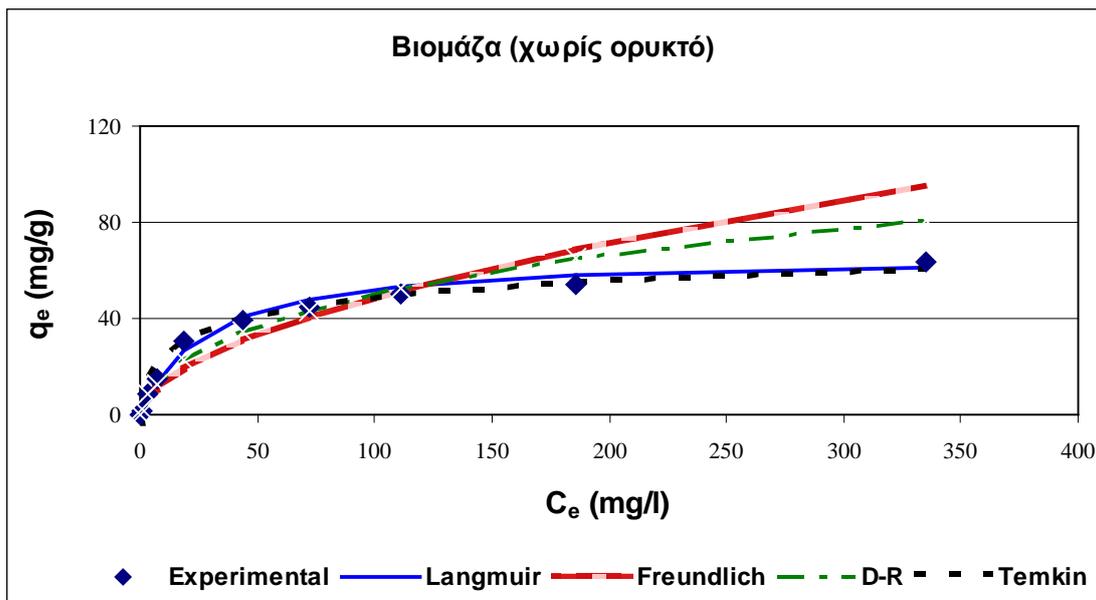
Στο σχήμα 5.26 (α) όπου έχουμε την περίπτωση της ενεργού ιλύος χωρίς την προσθήκη ορυκτών το καλύτερο μοντέλο που ταιριάζει με τα πειραματικά δεδομένα είναι ξανά το μοντέλο Langmuir ($R^2 = 0,9966$, $\chi^2 = 1,856$). Παρ' όλα αυτά από τον πίνακα 5.20 παρατηρούμε πως σε όλα τα μοντέλα η τιμή του R^2 είναι πάνω από την τιμή 0.9. Η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 (Πίνακας 5.20) δείχνοντας ότι η ισόθερμη είναι ευνοϊκή.

Στα σχήματα 5.26(β)-5.26(δ) όπου έχουμε την περίπτωση των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος το μοντέλο του Langmuir κατέληξε στον καλύτερο συνδυασμό χαμηλού σφάλματος και υψηλής R^2 (>0.9796). Στην περίπτωση αυτή είχαμε πολύ καλά αποτελέσματα και στο μοντέλο του Dubinin-Radushkevich κυρίως για το μπεντονίτη και το ζεόλιθο. Σύμφωνα με τον πίνακα 5.21 η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 δείχνοντας ότι η ισόθερμη είναι ευνοϊκή. Επίσης, απ' τον ίδιο πίνακα, η μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση D-R για τα υπό εξέταση συστήματα βρίσκεται στο εύρος των $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή.

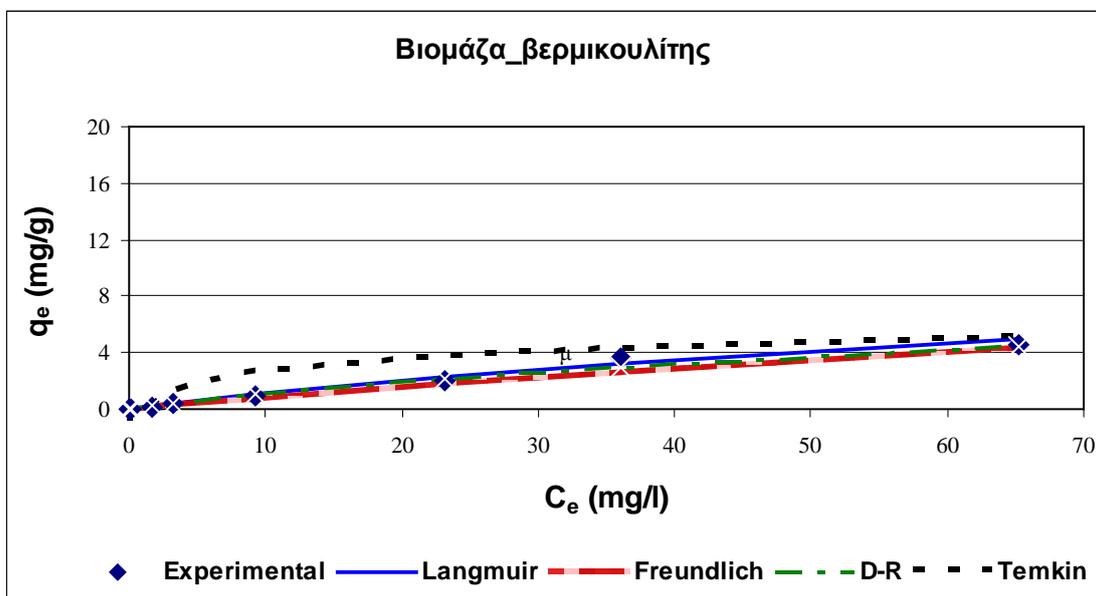
Σε γενικές γραμμές τα ορυκτά, ανεξαρτήτως του περιβάλλοντος στο οποίο βρέθηκαν, (υδ.δ/μα ή εν.ιλύς) ακολούθησαν το ίδιο μοντέλο ισόθερμων.

5.3.3 Ισόθερμες Προσρόφησης Cu(II) σε διάλυμα Πολυστοιχειακού

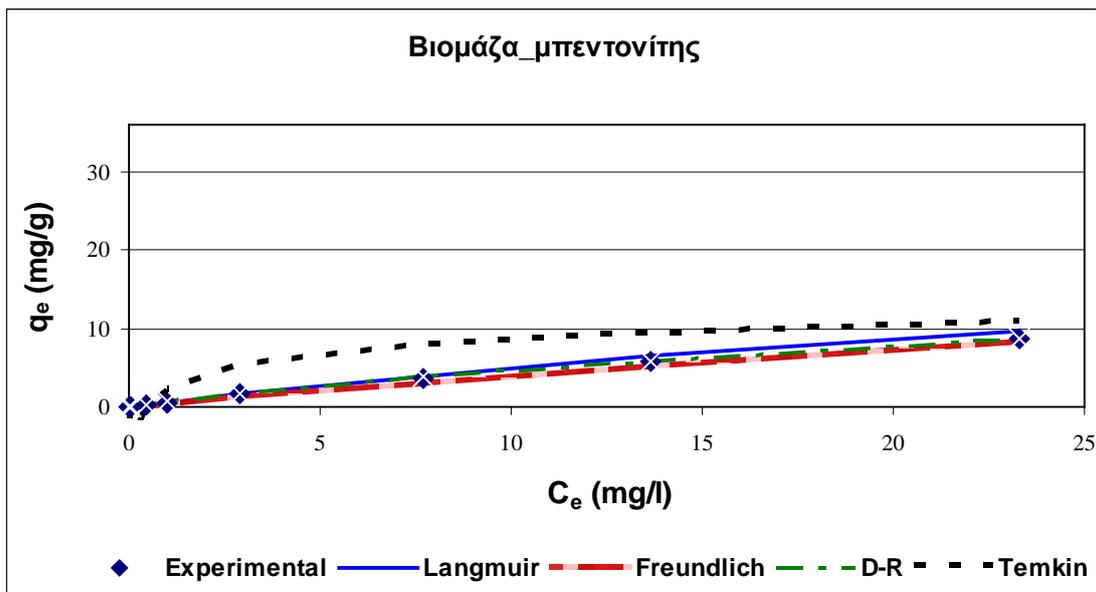
Στα σχήματα 5.27 (α)-(ζ) παρουσιάζεται η ισορροπία προσρόφησης των ιόντων Cu(II) (q_E έναντι Ce) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υδατικών διαλυμάτων, με ή χωρίς την χρήση ορυκτών για κάθε μοντέλο κατά των πειραματικών αποτελεσμάτων, ενώ στους πίνακες 5.23 – 5.25 παρουσιάζονται ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2), το σφάλμα χ (χ^2) και οι παράμετροι του κάθε ενός απ' τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται.



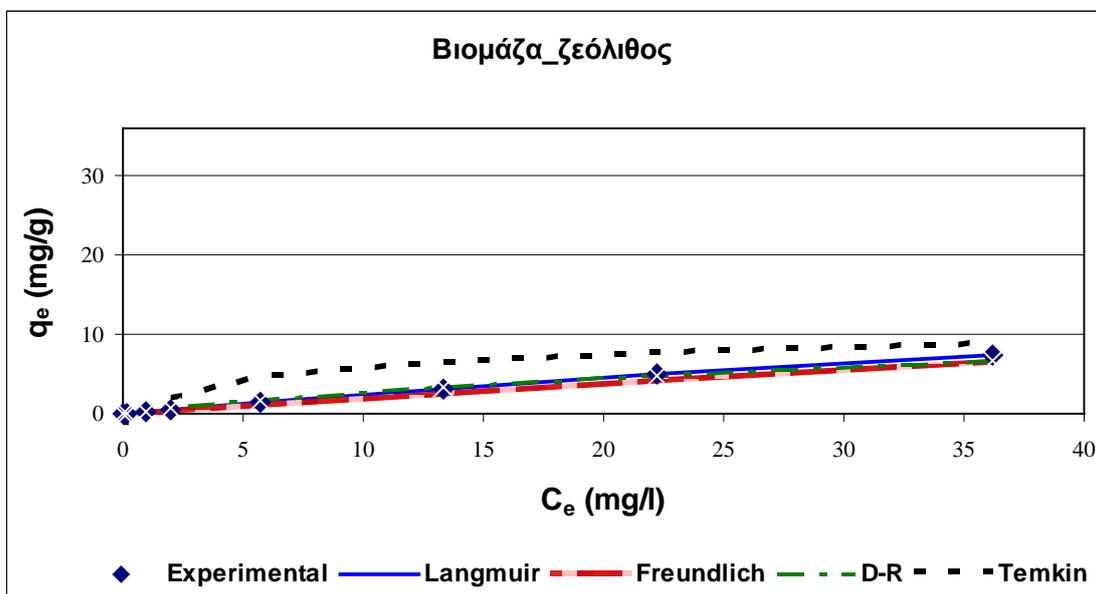
Σχήμα 5.27(α): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Cu (II) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



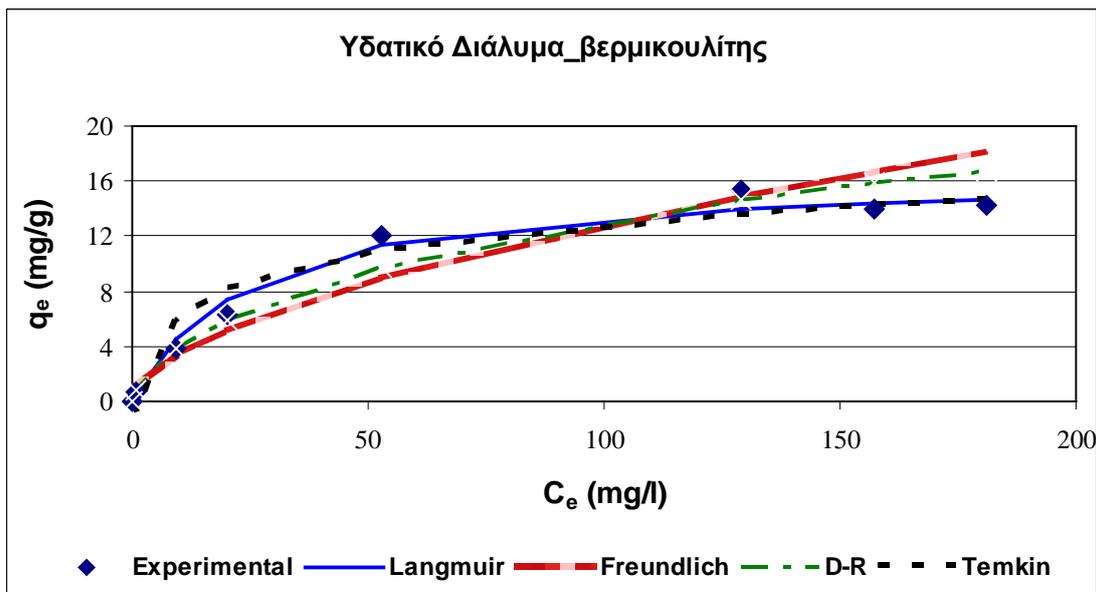
Σχήμα 5.27(β): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Cu(II) σε βερμικουλίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



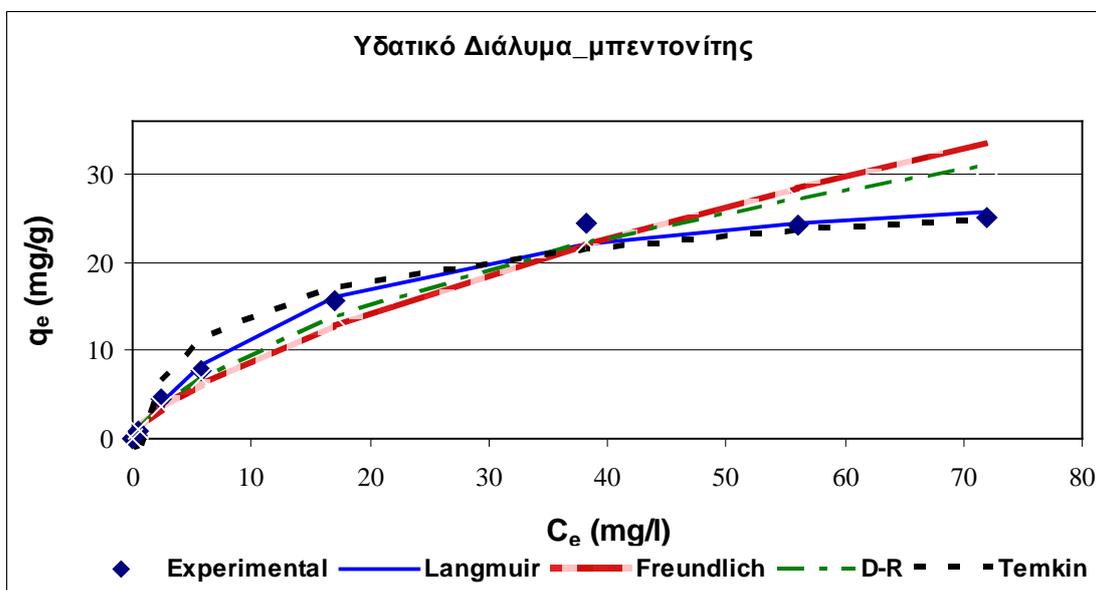
Σχήμα 5.27(γ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Cu(II) σε Μπεντονίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



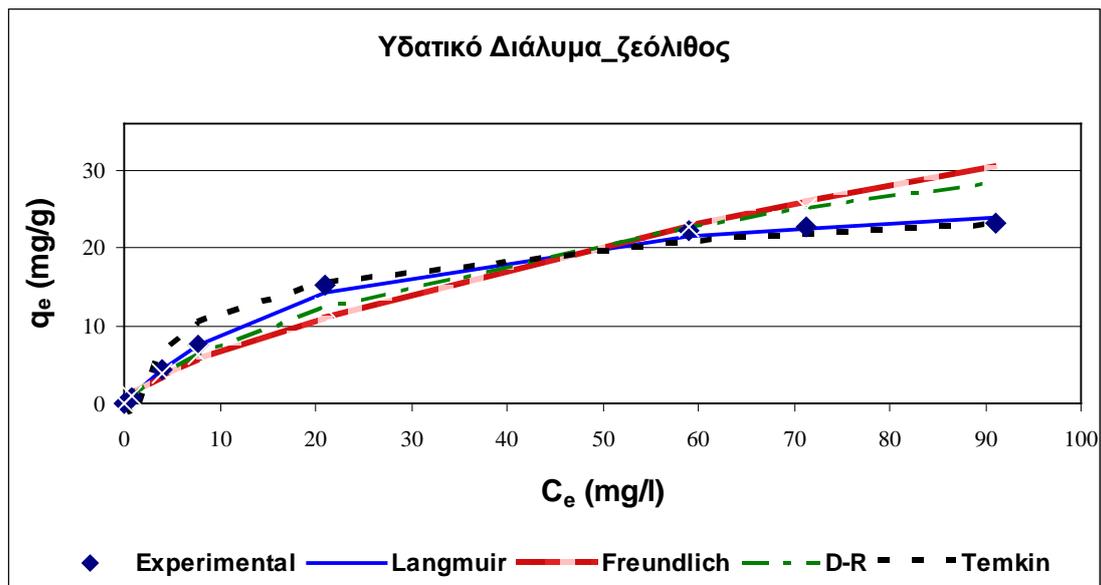
Σχήμα 5.27(δ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Cu (II) σε ζεόλιθο σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



Σχήμα 5.27(ε): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Cu (II) σε βερμικουλίτη σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος



Σχήμα 5.27(στ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Cu (II) σε μπεντονίτη σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος



Σχήμα 5.27(ζ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Cu (II) σε ζεόλιθο σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος

Πίνακας 5.23: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Cu(II) πάνω σε ενεργό ιλύ(MLSS= 5.8g/l) χωρίς της χρήση ορυκτών

| Langmuir | | Freundlich | | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | | Temkin | | | | | |
|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-------|-----------------------------|----------|---------------|----------|--------------|---------------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | Kf | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| 66,67 | 0,0354 | 0.12-0.91 | 0,9929 | 1,989 | 3,826 | 1,807 | 0,9289 | 23,023 | 0,0031939 | 5,52E-09 | 9,515 | 0,9755 | 8,868 | 1,108 | 240,43 | 0,9601 | 5,520 |

Πίνακας 5.24: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Cu(II) σε ορυκτά (συγκέντρωση: 10g/l) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)

| Ορυκτό | Langmuir | | Freundlich | | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | | Temkin | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-------|-----------------------------|----------|---------------|----------|--------------|---------------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| | q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | Kf | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| Βερμικουλίτης | 13,550 | 0,0088 | 0,25-1,00 | 0,9772 | 0,090 | 0,133 | 1,194 | 0,9907 | 1,526 | 0,0006162 | 7,60E-09 | 8,110 | 0,9944 | 0,223 | 0,862 | 1942,34 | 0,7651 | 1,681 |
| Μπεντονίτης | 35,971 | 0,0160 | 0,16-0,99 | 0,9508 | 0,261 | 0,565 | 1,167 | 0,9952 | 1,678 | 0,0019128 | 6,99E-09 | 8,455 | 0,9978 | 0,368 | 2,278 | 895,95 | 0,6941 | 7,375 |
| Ζεόλιθος | 32,680 | 0,0081 | 0,27-1,00 | 0,9779 | 0,022 | 0,270 | 1,122 | 0,9956 | 1,672 | 0,0014221 | 7,67E-09 | 8,076 | 0,9946 | 0,427 | 1,222 | 1071,20 | 0,7035 | 5,137 |

Πίνακας 5.25: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Cu(II) σε ορυκτά (συγκέντρωση: 10 g/l) σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος

| Ορυκτό | Langmuir | | Freundlich | | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | | Temkin | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-------|-----------------------------|----------|---------------|----------|--------------|---------------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| | q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | Kf | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| Βερμικουλίτης | 16,722 | 0,0396 | 0,07-0,75 | 0,9891 | 0,471 | 0,959 | 1,768 | 0,9619 | 2,652 | 0,0008512 | 5,62E-09 | 9,429 | 0,9863 | 1,214 | 0,816 | 842,42 | 0,9300 | 1,507 |
| Μπεντονίτης | 31,447 | 0,0621 | 0,05-0,66 | 0,9916 | 0,367 | 1,905 | 1,489 | 0,9551 | 4,617 | 0,0026622 | 6,09E-09 | 9,060 | 0,9810 | 2,223 | 1,405 | 456,37 | 0,9422 | 1,920 |
| Ζεόλιθος | 29,940 | 0,0431 | 0,07-0,74 | 0,9947 | 0,145 | 1,387 | 1,456 | 0,9521 | 4,665 | 0,0024209 | 6,49E-09 | 8,780 | 0,9802 | 2,261 | 0,945 | 475,20 | 0,9547 | 2,143 |

Στα σχήματα 5.27(ε)- 5.27 (ζ) των υδατικών διαλυμάτων για τα τρία ορυκτά (ζεόλιθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη R^2 ($> 0,9891$) και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 ($< 0,471$) σε σύγκριση με τα άλλα μοντέλα. Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών. Στην περίπτωση του μοντέλου Langmuir, η τιμή του RL χρησιμοποιείται για να καθοριστεί αν η διαδικασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή ή δυσμενής. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.22 η τιμή του RL είναι από 0-1 και αναφέρεται σε ευνοϊκούς όρους.

Η παράμετρος q_m της εξίσωσης Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης. Συνεπώς, η εκλεκτικότητα των ορυκτών ως προς τη δέσμευση του μετάλλου $Cu(II)$ από πολυστοιχειακό υδατικό διάλυμα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά : μπεντονίτης $>$ ζεόλιθος $>$ βερμικουλίτης

Η σταθερά K_L της εξίσωσης Langmuir εκφράζει τη συγγένεια μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή και χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης. Η σειρά που ακολουθούν τα K_L στην περίπτωσή μας είναι η εξής : μπεντονίτης $>$ ζεόλιθος $>$ βερμικουλίτης.

Οι προσροφητές που χαρακτηρίζονται από υψηλό q_m και υψηλό K_L θεωρούνται ιδιαίτερα αποδοτικοί. Η σειρά εκλεκτικότητας προκύπτει από συναξιολόγηση των q_m που προσδιορίζονται από την πλειοψηφία των εξεταζόμενων ισόθερμων που περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Η σειρά που ακολουθούν τα q_m δεν συμπίπτει πάντα με αυτή των K_L , καθώς οι συντελεστές αυτοί εξαρτώνται από την αρχική κλίση της ισόθερμης, που προκύπτει από τις μικρότερες αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις που εξετάζονται. Παρ' όλα αυτά στην περίπτωσή μας η σειρά των q_m συμπίπτει με αυτή των K_L . Παρατηρείται ότι ο μπεντονίτης εμφανίζει μεγαλύτερο q_m και K_L για την προσρόφηση του Cu σε σύγκριση με αυτά του βερμικουλίτη και του ζεόλιθου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υψηλή απόδοση του μπεντονίτη για το συγκεκριμένο μέταλλο.

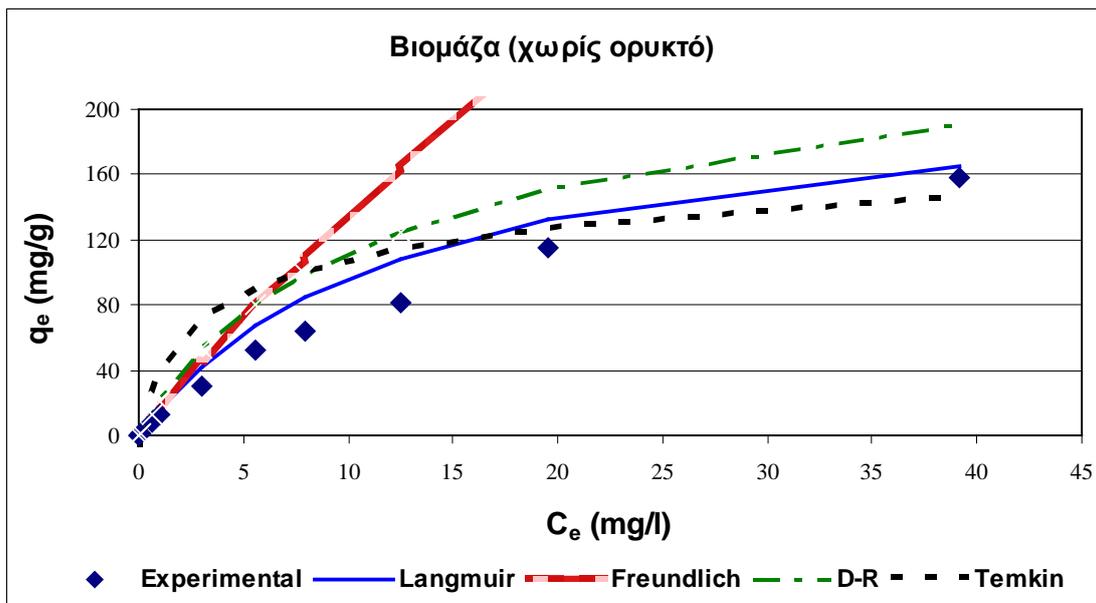
Στο σχήμα 5.27(α) όπου έχουμε την περίπτωση της ενεργού ιλύος χωρίς την προσθήκη ορυκτών το καλύτερο μοντέλο που ταιριάζει με τα πειραματικά δεδομένα είναι ξανά το μοντέλο Langmuir ($R^2 = 0,9929$, $\chi^2 = 1,989$). Παρολ' αυτά από τον πίνακα 5.23 παρατηρούμε πως σε όλα τα μοντέλα η τιμή του R^2 είναι πάνω από την τιμή 0,9. Η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 (Πίνακας 5.23) δείχνοντας ότι η ισόθερμη είναι ευνοϊκή.

Στα σχήματα 5.27(β)-5.27(δ) όπου έχουμε την περίπτωση των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος το μοντέλου του Dubinin-Radushkevich κατέληξε σε πολύ καλό συνδυασμό χαμηλού σφάλματος ($\chi^2 < 0,427$) και υψηλής $R^2 (> 0,9944)$. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή παρουσιάστηκαν πολύ καλά αποτελέσματα και στο μοντέλο του Langmuir (με σφάλμα $\chi^2 < 0,261$). Σύμφωνα με τον πίνακα 5.24 η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 δείχνοντας ότι η ισόθερμη είναι ευνοϊκή. Επίσης, απ' τον ίδιο πίνακα, η μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση D-R για τα υπό εξέταση συστήματα βρίσκεται στο εύρος των 8–16 kJ mol^{-1} , γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή.

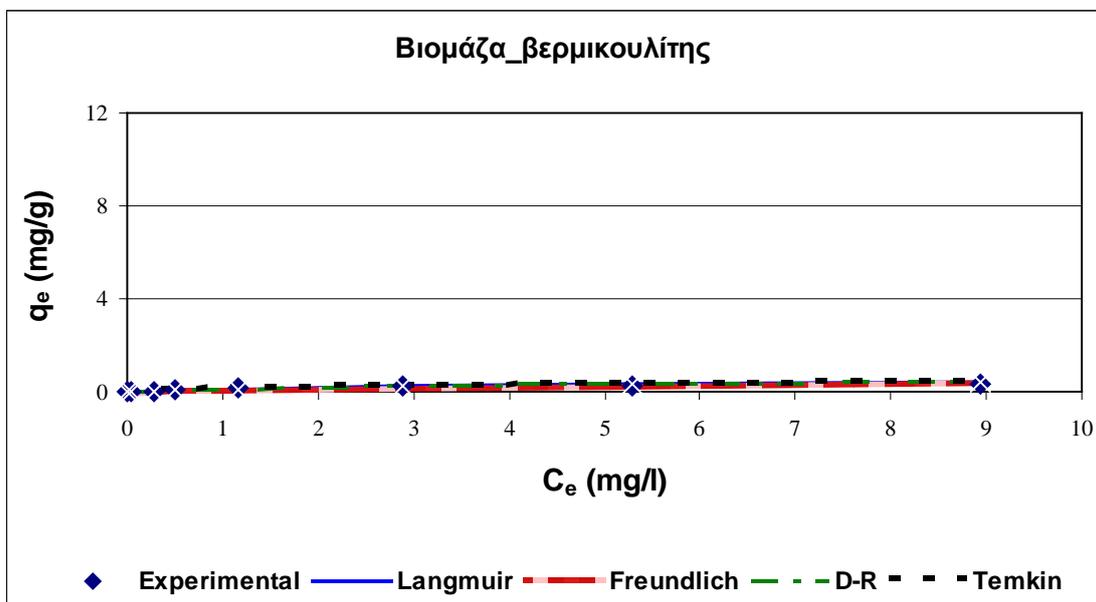
Σε γενικές γραμμές τα ορυκτά, ανεξαρτήτως του περιβάλλοντος στο οποίο βρέθηκαν, (υδ.δ/μα ή εν.ιλύς) ακολούθησαν το ίδιο μοντέλο ισόθερμων.

5.3.4 Ισόθερμες Προσρόφησης Pb(II) σε διάλυμα Πολυστοιχειακού

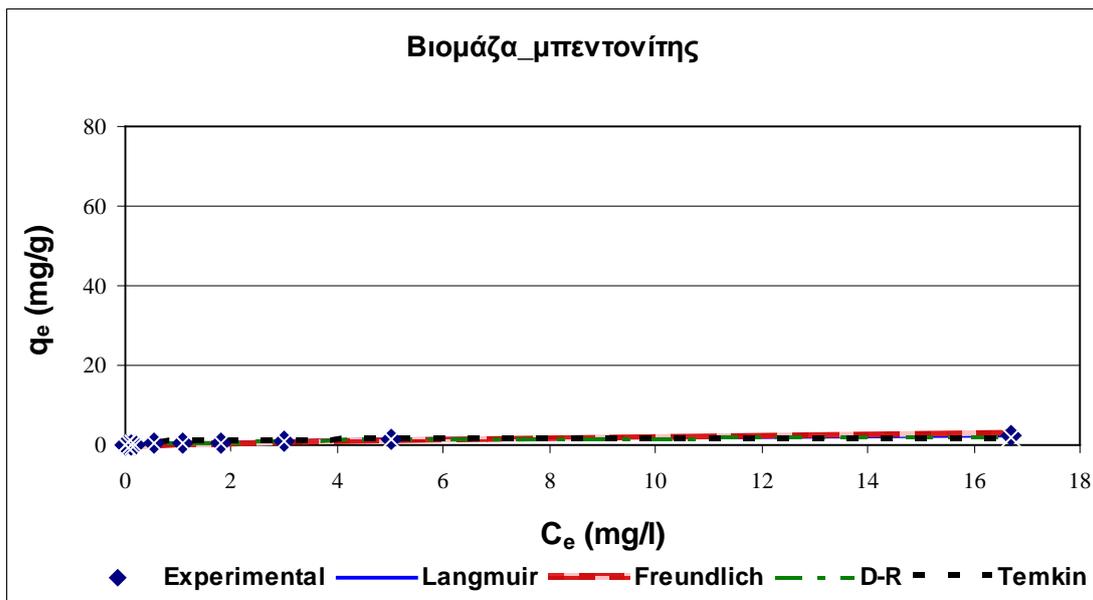
Στα σχήματα 5.28 (α)-(ζ) παρουσιάζεται η ισορροπία προσρόφησης των ιόντων Pb(II) (q_E έναντι Ce) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υδατικών διαλυμάτων, με ή χωρίς την χρήση ορυκτών, για κάθε μοντέλο κατά των πειραματικών αποτελεσμάτων, ενώ στους πίνακες 5.26-5.28 παρουσιάζονται ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2), το σφάλμα χ (χ^2) και οι παράμετροι του κάθε ενός απ' τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται.



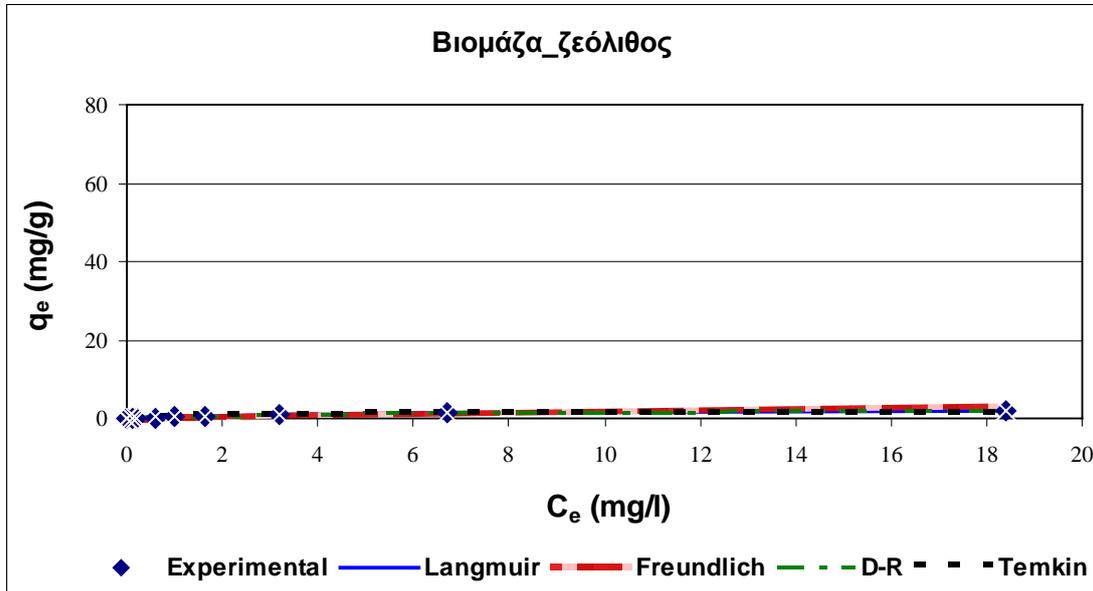
Σχήμα 5.28(α): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Pb (II) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



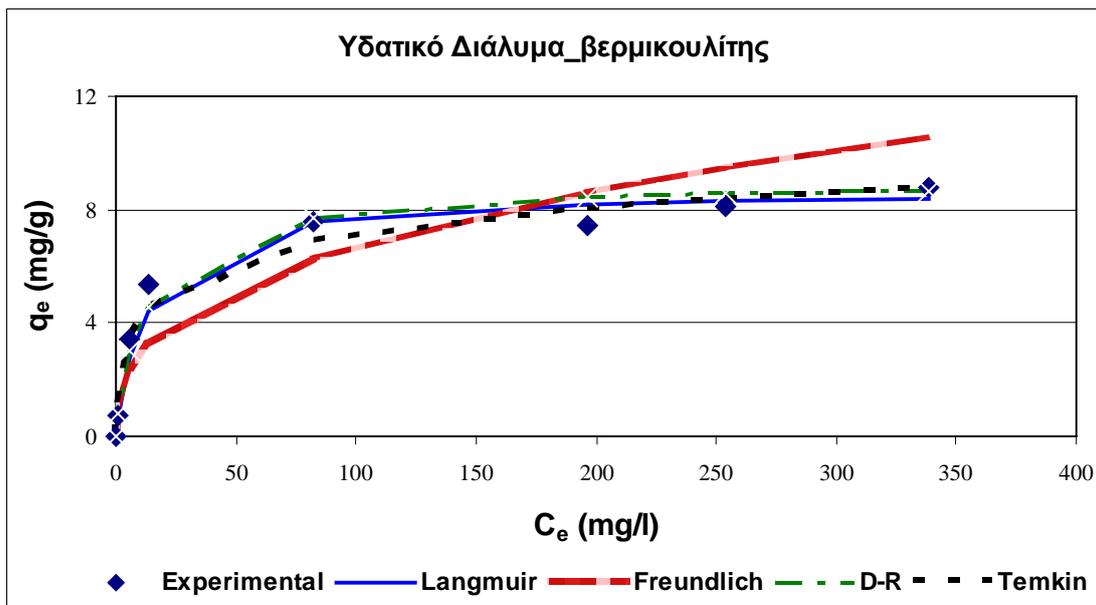
Σχήμα 5.28(β): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Pb (II) σε βερμικουλίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



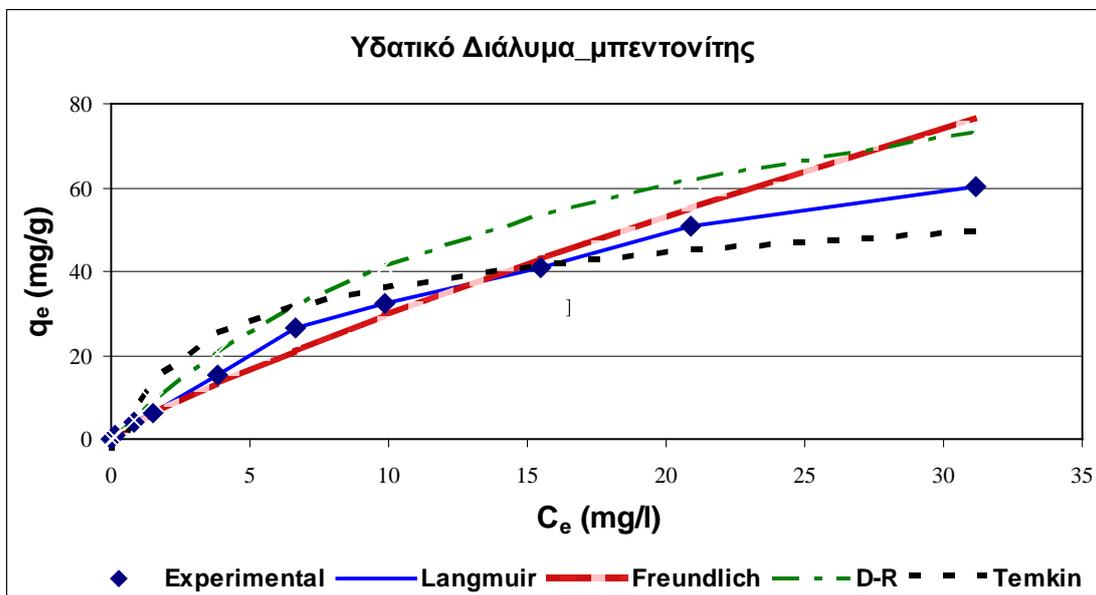
Σχήμα 5.28(γ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Pb (II) σε μπεντονίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



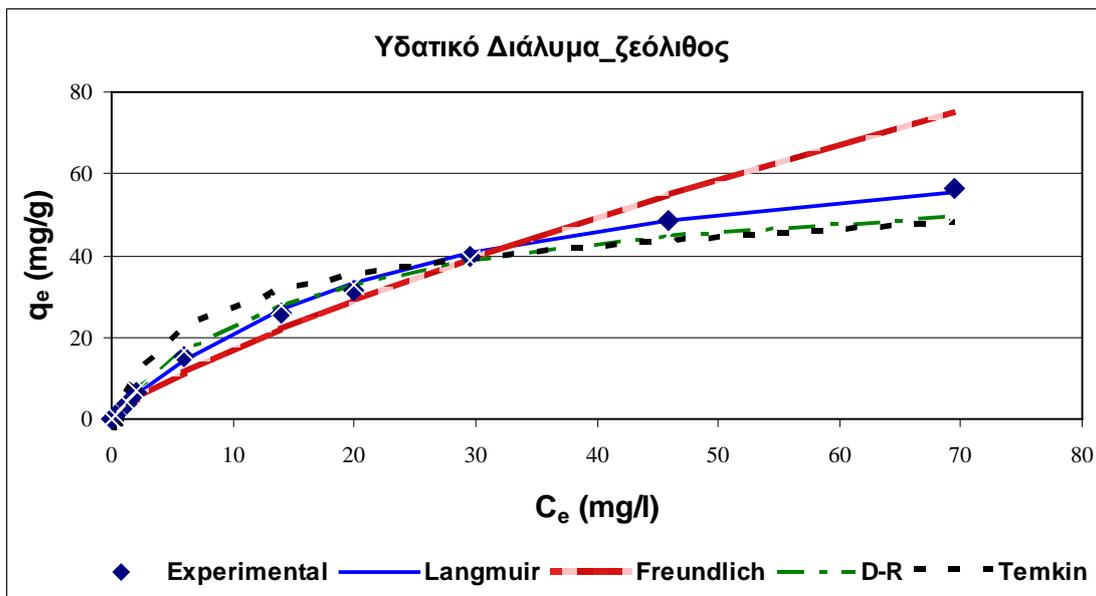
Σχήμα 5.28(δ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Pb (II) σε ζεόλιθο σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)



Σχήμα 5.28(ε): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Pb (II) σε βερμικουλίτη σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος



Σχήμα 5.28(στ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Pb (II) σε μπεντονίτη σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος



Σχήμα 5.28(ζ): Σύγκριση των μοντέλων ισόθερμων με τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ιόντων Pb (II) σε ζεόλιθο σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος

Πίνακας 5.26: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Pb(II) πάνω σε ενεργό ιλύ(MLSS= 5.8g/l) χωρίς της χρήση ορυκτών

| Langmuir | | Freundlich | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | Temkin | | | | | | | |
|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|-----------------------------|--------|----------|---------------|---------------|--------------|--------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | Kf | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| 217,39 | 0,0801 | 0,02-0,69 | 0,9657 | 21,645 | 16,885 | 1,112 | 0,9936 | 74,530 | 1,2318289 | 1,43E-08 | 5,905 | 0,9928 | 60,958 | 3,842 | 84,00 | 0,7954 | 59,668 |

Πίνακας 5.27: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Pb(II) σε ορυκτά (συγκέντρωση:10g/l) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (MLSS=5.8 g/l)

| Ορυκτό | Langmuir | | Freundlich | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | Temkin | | | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-----------------------------|--------|----------|---------------|---------------|--------------|--------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| | q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | Kf | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| Βερμικουλίτης | 0,659 | 0,1749 | 0,13-0,98 | 0,9804 | 0,070 | 0,079 | 1,405 | 0,9323 | 0,323 | 0,0038805 | 1,18E-08 | 6,516 | 0,9832 | 0,060 | 7,581 | 27436,83 | 0,9047 | 0,011 |
| Μπεντονίτης | 3,028 | 0,1680 | 0,13-1,00 | 0,9861 | 0,022 | 0,349 | 1,226 | 0,9865 | 0,485 | 0,0146341 | 1,10E-08 | 6,742 | 0,9925 | 0,122 | 13,211 | 8222,80 | 0,7611 | 0,338 |
| Ζεόλιθος | 2,677 | 0,1708 | 0,13-1,00 | 0,9868 | 0,032 | 0,311 | 1,220 | 0,9731 | 0,693 | 0,0145830 | 1,15E-08 | 6,583 | 0,9958 | 0,026 | 11,599 | 8602,18 | 0,8077 | 0,139 |

Πίνακας 5.28: Παράμετροι ισόθερμων για προσρόφηση Pb(II) σε ορυκτά (συγκέντρωση: 10 g/l) σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος

| Ορυκτό | Langmuir | | Freundlich | | | | Dubinin-Radushkevich | | | | Temkin | | | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|-------------------|--------|----------|-------|-----------------------------|--------|----------|---------------|---------------|--------------|--------|----------|------------|-------------|--------|----------|
| | q_m (mg/g) | K_L | R_L | R^2 | χ^2 | Kf | n | R^2 | χ^2 | q_m (mol/g) | β | E (Kj/mol) | R^2 | χ^2 | A (l/mg) | b (j/mol) | R^2 | χ^2 |
| Βερμικουλίτης | 8,711 | 0,0788 | 0,03-0,61 | 0,9936 | 0,436 | 1,253 | 2,731 | 0,8338 | 2,978 | 0,0426683 | 1,38E-08 | 6,010 | 0,9851 | 0,350 | 2,525 | 1893,72 | 0,9671 | 0,430 |
| Μπεντονίτης | 99,010 | 0,0491 | 0,03-0,74 | 0,9907 | 0,259 | 4,361 | 1,198 | 0,9879 | 6,055 | 0,5441121 | 1,73E-08 | 5,377 | 0,9481 | 0,548 | 2,230 | 211,03 | 0,8648 | 0,311 |
| Ζεόλιθος | 75,188 | 0,0401 | 0,03-0,71 | 0,9933 | 0,322 | 2,994 | 1,314 | 0,9765 | 7,830 | 0,2898476 | 1,68E-08 | 5,459 | 0,9962 | 1,650 | 1,457 | 236,87 | 0,9905 | 2,158 |

Στα σχήματα 5.28 (ε)- 5.28 (ζ) των υδατικών διαλυμάτων για τα τρία ορυκτά (ζεολίθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη R^2 ($> 0,9907$) και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 ($< 0,436$) σε σύγκριση με τα άλλα μοντέλα. Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών. Στην περίπτωση του μοντέλου Langmuir, η τιμή του RL χρησιμοποιείται για να καθοριστεί αν η διαδικασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή ή δυσμενής. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.22 η τιμή του RL είναι από 0-1 και αναφέρεται σε ευνοϊκούς όρους.

Η παράμετρος q_m της εξίσωσης Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης. Συνεπώς, η εκλεκτικότητα των ορυκτών ως προς τη δέσμευση του μετάλλου $Pb(II)$ από πολυστοιχειακό υδατικό διάλυμα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά : μπεντονίτης $>$ ζεόλιθος $>$ βερμικουλίτης

Η σταθερά K_L της εξίσωσης Langmuir εκφράζει τη συγγένεια μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή και χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης. Η σειρά που ακολουθούν τα K_L στην περίπτωσή μας είναι η εξής : βερμικουλίτης $>$ μπεντονίτης $>$ ζεόλιθος .

Στο σχήμα 5.28(α) όπου έχουμε την περίπτωση της ενεργού ιλύος χωρίς την προσθήκη ορυκτών , όλα τα μοντέλα εκτός του Temkin παρουσιάζουν αξιολογη συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα το μοντέλο του Langmuir παρουσιάζει το χαμηλότερο σφάλμα ($\chi^2=21,645$), το μοντέλο του Freundlich έχει την υψηλότερη τιμή R^2 ($0,9936$), ενώ το μοντέλο του Dubinin-Radushkevich έχει τιμές $\chi^2=60,958$ και $R^2=0,9928$.

Στα σχήματα 5.28(β)-5.28(δ) όπου έχουμε την περίπτωση των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος το μοντέλου του Dubinin-Radushkevich κατέληξε σε πολύ καλό συνδυασμό χαμηλού σφάλματος ($\chi^2 < 0,122$) και υψηλής R^2 ($> 0,9832$). Στην περίπτωση αυτή πολύ καλά αποτελέσματα παρουσίασε και το μοντέλο του Langmuir. Σύμφωνα με τον πίνακα 5.27 η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 δείχνοντας ότι η ισόθερμη είναι ευνοϊκή.

5.4 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών

Σε αυτό το κομμάτι πραγματοποιήθηκαν 2 σειρές πειραμάτων για την απομάκρυνση του Ni(II), Cu(II), Pb(II) και το υ Zn(II) από υγρά απόβλητα. Η πρώτη σειρά πειραμάτων αναφέρεται στην συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης - ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου και η δεύτερη στην συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης- ορυκτών σε διεργασία 2 σταδίων. Στην διεργασία η οποία πραγματοποιείται σε 1 στάδιο το ορυκτό προστίθεται στο διάλυμα βιομάζα-μέταλλο πριν την διεργασία της διήθησης. Ενώ στην διεργασία 2 σταδίων πραγματοποιείται η διεργασία της διήθησης μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης και στο διήθημα το οποίο προκύπτει προστίθεται η ποσότητα του ορυκτού.

Αρχικά θα παρουσιαστούν οι απομακρύνσεις των μετάλλων τόσο σε διεργασία 1 σταδίου όσο και σε διεργασία 2 σταδίων και στην συνέχεια θα συγκριθούν τα μεταξύ τους αποτελέσματα προκειμένου να δούμε ποια από τις 2 διεργασίες έχει καλύτερες απομακρύνσεις.

5.4.1 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου (one stage process)

5.4.1.1 Απομάκρυνση Ni(II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου

Στον Πίνακα 5.29 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Ni χωρίς την χρήση ορυκτού στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου. Στον Πίνακα 5.30 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Ni με την χρήση ορυκτών (Βερμικουλίτη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις καθώς επίσης και η προσροφητική ικανότητα Q που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε διεργασία 1 σταδίου.

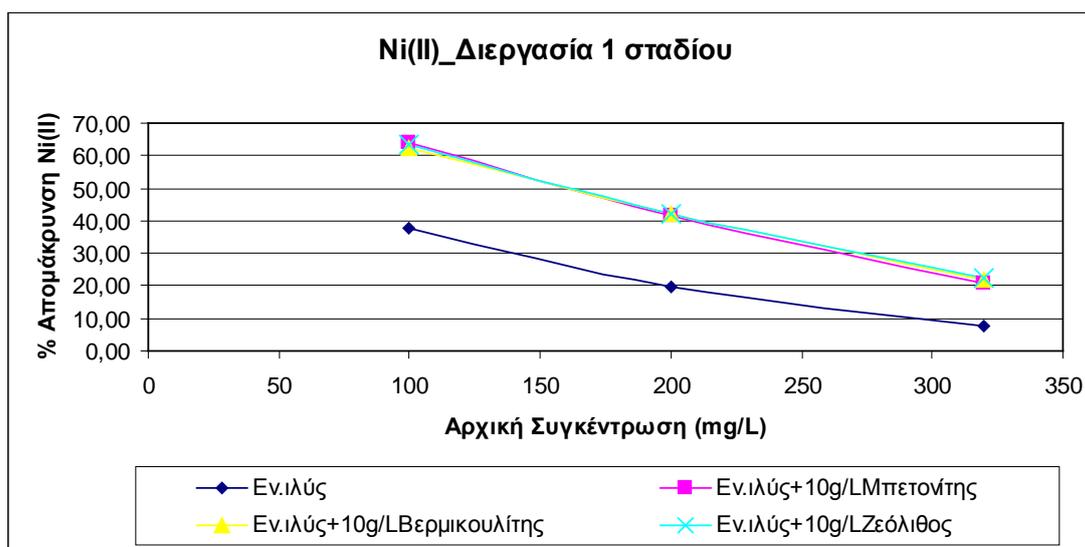
Πίνακας 5.29: (%) Απομακρύνσεις του Νί στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου

| MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Ni(II) | Συγκέντρωση Ni(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Ni(II) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 5850 | 100 | 62,50 | 37,50 |
| 5850 | 200 | 160,40 | 19,80 |
| 5850 | 320 | 295,62 | 7,62 |

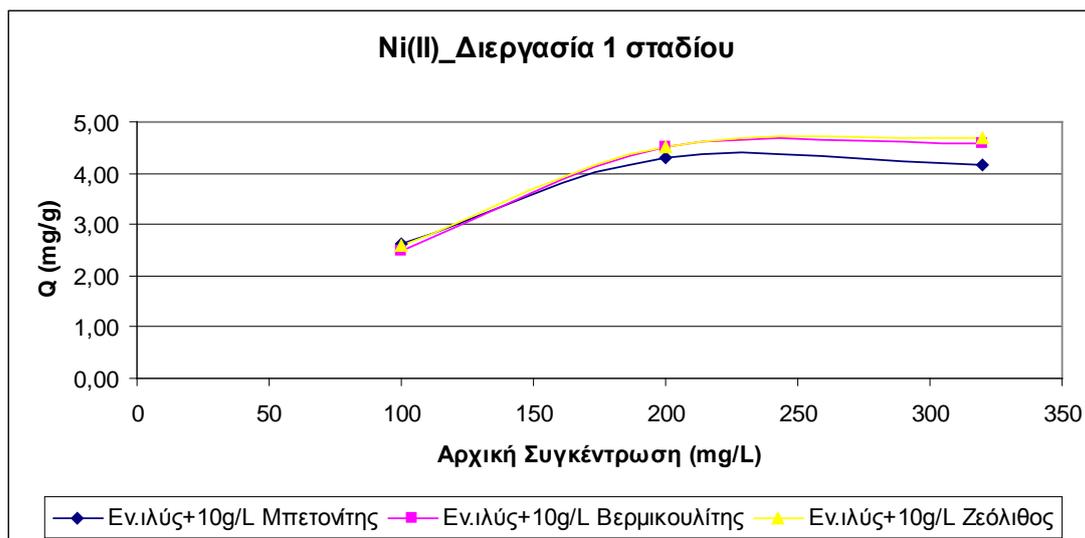
Πίνακας 5.30: (%) Απομακρύνσεις του Νί και προσροφητική ικανότητα Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτού (Μπεντονίτη, Ζεόλιθος και Βερμικουλίτη) σε διεργασία 1 σταδίου

| Ορυκτό | MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Ni(II) | Συγκέντρωση Ni(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Ni(II) | Q(mg/g) |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------|
| Μπεντονίτης | 5850 | 100 | 36,14 | 63,86 | 2,64 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 100 | 36,74 | 63,26 | 2,58 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 100 | 37,70 | 62,30 | 2,48 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 200 | 117,24 | 41,38 | 4,32 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 200 | 115,40 | 42,30 | 4,50 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 200 | 115,24 | 42,38 | 4,52 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 320 | 253,92 | 20,65 | 4,17 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 320 | 248,64 | 22,30 | 4,70 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 320 | 249,73 | 21,96 | 4,59 |

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες έχουμε το διάγραμμα 5.29 και 5.30



Σχήμα 5.29: Μεταβολή της απομάκρυνσης Ni σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου



Σχήμα 5.30: Μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας Q της ιλύος με την χρήση ορυκτών σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις πολυστοιχειακού σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου

Στο σχήμα 5.29 παρουσιάζεται η μεταβολή της απομάκρυνσης του Ni σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Νικελίου. Η μείωση αυτή είναι γραμμική. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Νικελίου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και ως εκ τούτου είχαμε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση (είτε στις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης των ορυκτών είτε στις βιοκροκίδες της ιλύος).

Η προσθήκη ορυκτών (βερμικουλίτη, μπετονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g / l είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω απομάκρυνση των ιόντων Νικελίου.

Στο Σχήμα 5.30 παρουσιάζεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας Q της ιλύος με χρήση ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Ni σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Νικελίου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου δεν είχαμε τόσο υψηλή τιμή της Q. Αντιθέτως σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Νικελίου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν περισσότερα και, ως εκ τούτου είχαμε υψηλή τιμή της Q. Από την σύγκριση των 3 ορυκτών μεταξύ τους τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποτελεσματική απομάκρυνση του Ni έχει το ορυκτό Βερμικουλίτης.

5.4.1.2 Απομάκρυνση Zn(II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου

Στον Πίνακα 5.31 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Zn χωρίς την χρήση ορυκτού στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου. Στον Πίνακα 5.32 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Zn με την χρήση ορυκτών (Βερμικουλίτη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις καθώς επίσης και η ικανότητα βιοπροσρόφησης Q της ιλύος που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε διεργασία 1 σταδίου.

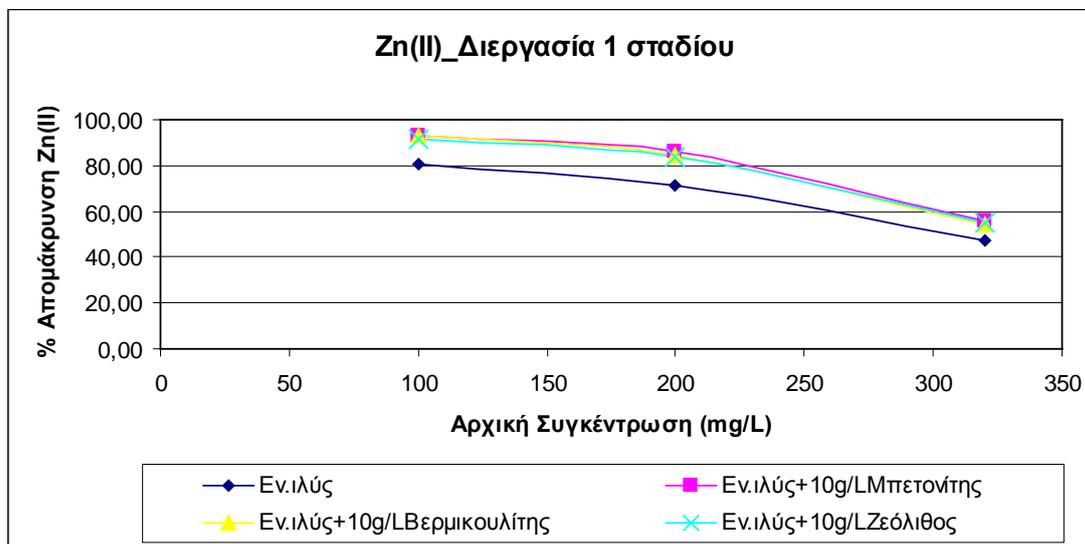
Πίνακας 5.31: (%) Απομακρύνσεις του Zn στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου

| MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Zn(II) | Συγκέντρωση Zn(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Zn(II) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 5850 | 100 | 19,40 | 80,60 |
| 5850 | 200 | 57,30 | 71,35 |
| 5850 | 320 | 169,92 | 46,90 |

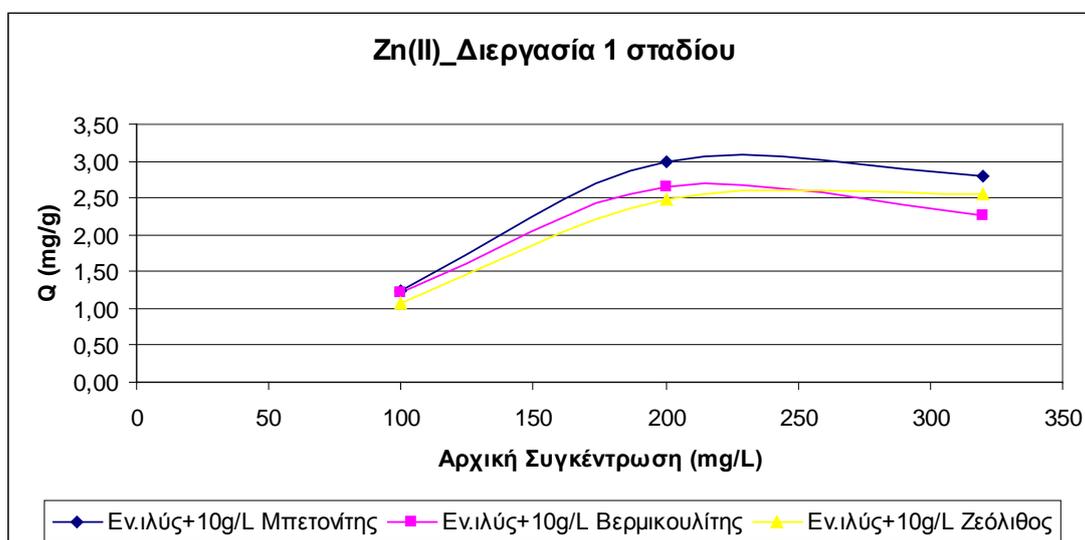
Πίνακας 5.32: (%) Απομακρύνσεις Zn και ικανότητα βιοπροσρόφησης Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτού (Μπεντονίτη, Ζεόλιθο και Βερμικουλίτη) σε διεργασία 1 σταδίου

| Ορυκτό | MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Zn(II) | Συγκέντρωση Zn(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Zn(II) | Q(mg/g) |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------|
| Μπεντονίτης | 5850 | 100 | 7,00 | 93,00 | 1,24 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 100 | 8,70 | 91,30 | 1,07 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 100 | 7,32 | 92,68 | 1,21 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 200 | 27,40 | 86,30 | 2,99 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 200 | 32,62 | 83,69 | 2,47 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 200 | 30,74 | 84,63 | 2,66 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 320 | 142,08 | 55,60 | 2,78 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 320 | 144,32 | 54,90 | 2,56 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 320 | 147,26 | 53,98 | 2,27 |

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες έχουμε τα διαγράμματα 5.31 και 5.32.



Σχήμα 5.31: Μεταβολή της απομάκρυνσης Zn σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου



Σχήμα 5.32: Μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με την χρήση ορυκτών σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου

Στο Σχήμα 5.31 παρουσιάζεται η μεταβολή της απομάκρυνσης του Zn σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτού σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Ψευδαργύρου. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και ως εκ τούτου είχαμε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση (είτε στις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης των ορυκτών είτε στις βιοκροκίδες της ιλύος).

Η προσθήκη ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g / l είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω απομάκρυνση των ιόντων Ψευδαργύρου.

Στο Σχήμα 5.32 παρουσιάζεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας Q της ιλύος με χρήση ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Zn σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου δεν είχαμε τόσο υψηλή τιμή της Q. Αντιθέτως σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν περισσότερα και, ως εκ τούτου είχαμε υψηλή τιμή της Q.

Από την σύγκριση των 3 ορυκτών μεταξύ τους τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποτελεσματική απομάκρυνση του Zn έχει το ορυκτό Μπεντονίτης.

5.4.1.3 Απομάκρυνση Cu (II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου

Στον Πίνακα 5.33 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Cu χωρίς την χρήση ορυκτού στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου. Στον Πίνακα 5.34 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Cu με την χρήση ορυκτών (Βερμικουλίτη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις καθώς επίσης και η ικανότητα βιοπροσρόφησης Q της ιλύος που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε διεργασία 1 σταδίου

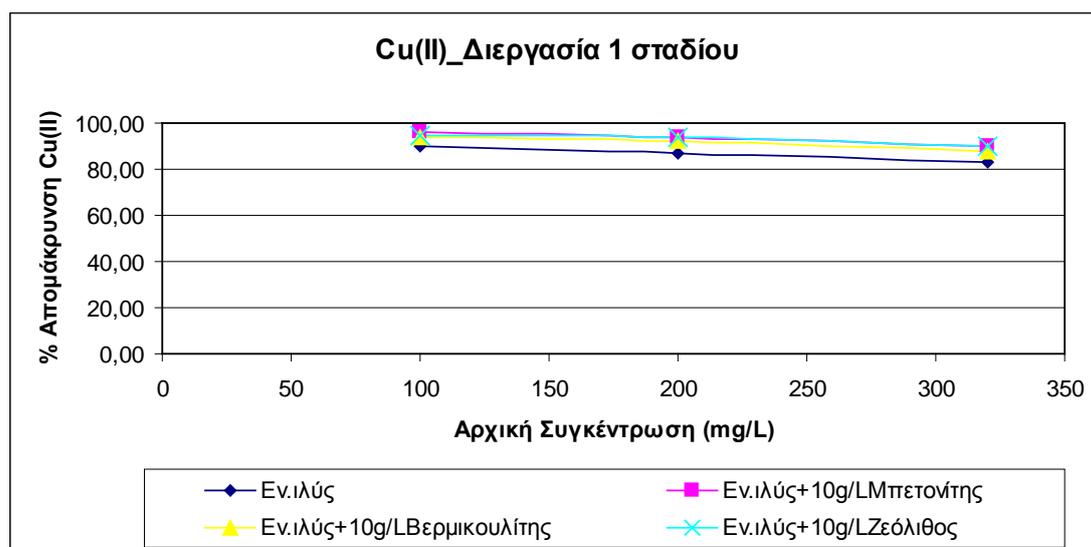
| MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Cu(II) | Συγκέντρωση Cu(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Cu(II) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 5850 | 100 | 9,74 | 90,26 |
| 5850 | 200 | 26,88 | 86,56 |
| 5850 | 320 | 55,23 | 82,74 |

Πίνακας 5.33: (%) Απομακρύνσεις του Cu στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου

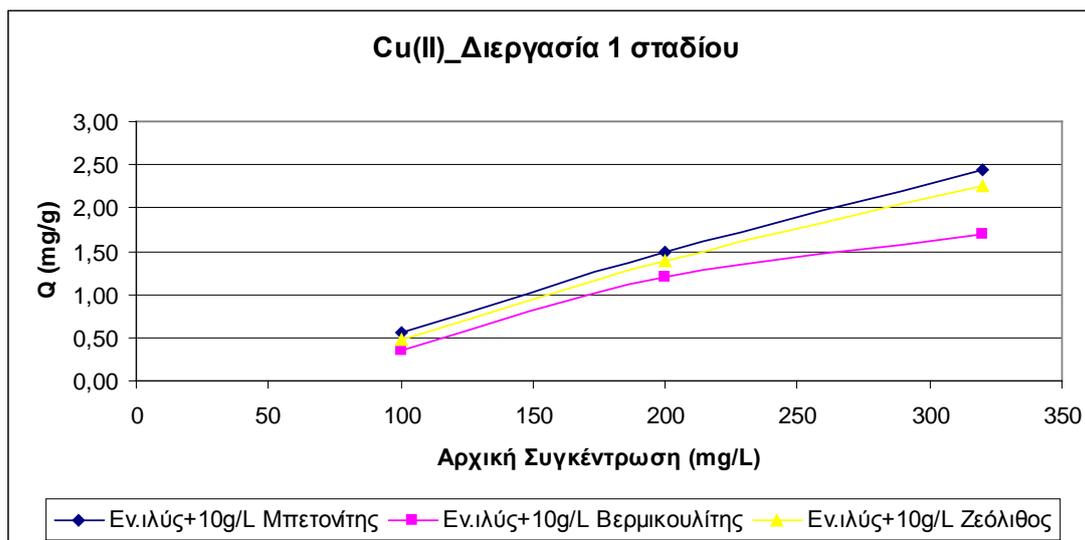
| Ορυκτό | MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Cu(II) | Συγκέντρωση Cu(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Cu(II) | Q(mg/g) |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------|
| Μπεντονίτης | 5850 | 100 | 4,14 | 95,86 | 0,56 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 100 | 5,05 | 94,95 | 0,47 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 100 | 6,27 | 93,73 | 0,35 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 200 | 12,00 | 94,00 | 1,49 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 200 | 12,92 | 93,54 | 1,40 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 200 | 14,82 | 92,59 | 1,21 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 320 | 30,78 | 90,38 | 2,44 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 320 | 32,77 | 89,76 | 2,25 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 320 | 38,30 | 88,03 | 1,69 |

Πίνακας 5.34: (%) Απομακρύνσεις Cu και ικανότητα βιοπροσρόφησης Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτού (Μπεντονίτη, Ζεόλιθο και Βερμικουλίτη) σε διεργασία 1 σταδίου

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες έχουμε τα διαγράμματα 5.33 και 5.34.



Σχήμα 5.33: Μεταβολή της απομάκρυνσης Cu σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου



Σχήμα 5.34: Μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με την χρήση ορυκτών σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου

Στο Σχήμα 5.33 παρουσιάζεται η μεταβολή της απομάκρυνσης του Cu σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτού σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Χαλκού. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Χαλκού τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου είχαμε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση (είτε στις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης των ορυκτών είτε στις βιοκροκίδες της ιλύος).

Η προσθήκη ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g / l είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω απομάκρυνση των ιόντων Χαλκού.

Στο Σχήμα 5.34 παρουσιάζεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας Q της ιλύος με χρήση ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q . Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Χαλκού τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου δεν είχαμε τόσο υψηλή τιμή της Q . Αντιθέτως σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Χαλκού τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν περισσότερα και, ως εκ τούτου είχαμε υψηλή τιμή της Q .

Από την σύγκριση των 3 ορυκτών μεταξύ τους τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποτελεσματική απομάκρυνση του Cu έχει το ορυκτό Μπεντονίτης.

5.4.1.4 Απομάκρυνση Pb (II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου

Στον Πίνακα 5.35 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Pb χωρίς την χρήση ορυκτού στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου. Στον Πίνακα 5.36 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Pb με την χρήση ορυκτών (Βερμικουλίτη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις καθώς επίσης και η ικανότητα βιοπροσρόφησης Q της ιλύος που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε διεργασία 1 σταδίου

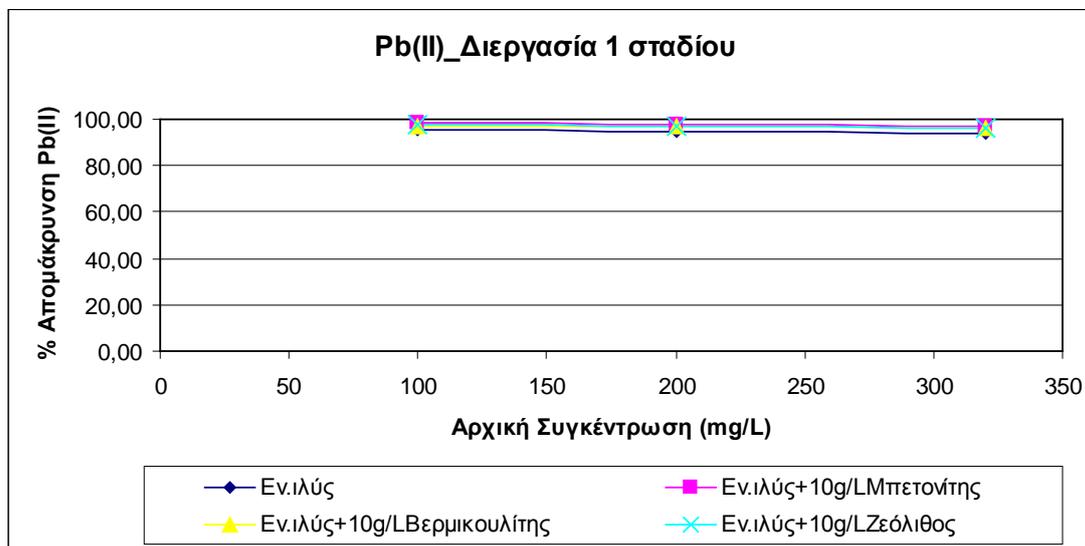
| MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Pb(II) | Συγκέντρωση Pb(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Pb(II) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 5850 | 100 | 4,96 | 95,04 |
| 5850 | 200 | 11,08 | 94,46 |
| 5850 | 320 | 19,46 | 93,92 |

Πίνακας 5.35: (%) Απομακρύνσεις του Pb στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού σε διεργασία 1 σταδίου

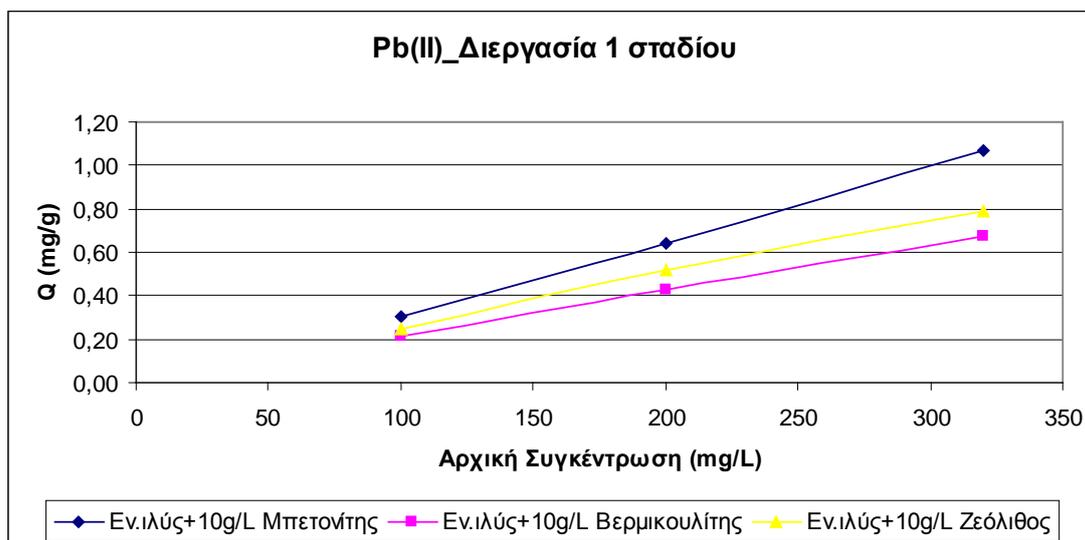
| Ορυκτό | MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Pb(II) | Συγκέντρωση Pb(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Pb(II) | Q(mg/g) |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------|
| Μπεντονίτης | 5850 | 100 | 1,90 | 98,10 | 0,31 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 100 | 2,46 | 97,54 | 0,25 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 100 | 2,84 | 97,16 | 0,21 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 200 | 4,68 | 97,66 | 0,64 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 200 | 5,88 | 97,06 | 0,52 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 200 | 6,84 | 96,58 | 0,42 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 320 | 8,80 | 97,25 | 1,07 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 320 | 11,58 | 96,38 | 0,79 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 320 | 12,74 | 96,02 | 0,67 |

Πίνακας 5.36: (%) Απομακρύνσεις Pb και ικανότητα βιοπροσρόφησης Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτού (Μπεντονίτη, Ζεόλιθο και Βερμικουλίτη) σε διεργασία 1 σταδίου

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες έχουμε τα διαγράμματα 5.35 και 5.36.



Σχήμα 5.35: Μεταβολή της απομάκρυνσης Pb σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου



Σχήμα 5.36: Μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με την χρήση ορυκτών σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου

Στο Σχήμα 5.35 παρουσιάζεται η μεταβολή της απομάκρυνσης του Pb σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτού σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Μολύβδου. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Μολύβδου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου είχαμε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση (είτε στις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης των ορυκτών είτε στις βιοκροκίδες της ιλύος).

Η προσθήκη ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g / l είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω απομάκρυνση των ιόντων Μολύβδου.

Στο Σχήμα 5.36 παρουσιάζεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας Q της ιλύος με χρήση ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Μολύβδου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου δεν είχαμε τόσο υψηλή τιμή της Q. Αντιθέτως σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Μολύβδου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν περισσότερα και, ως εκ τούτου είχαμε υψηλή τιμή της Q.

Από την σύγκριση των 3 ορυκτών μεταξύ τους τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποτελεσματική απομάκρυνση του Pb έχει το ορυκτό Μπεντονίτης.

5.4.2 Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Pb(II) από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης-ορυκτών σε διεργασία 2 σταδίων (one stage process)

5.4.2.1 Απομάκρυνση Ni(II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων

Στον Πίνακα 5.37 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Ni χωρίς την χρήση ορυκτού στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων.

Στον Πίνακα 5.38 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Ni με την χρήση ορυκτών (Βερμικουλίτη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις καθώς επίσης και η προσροφητική ικανότητα Q που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε διεργασία 2 σταδίων.

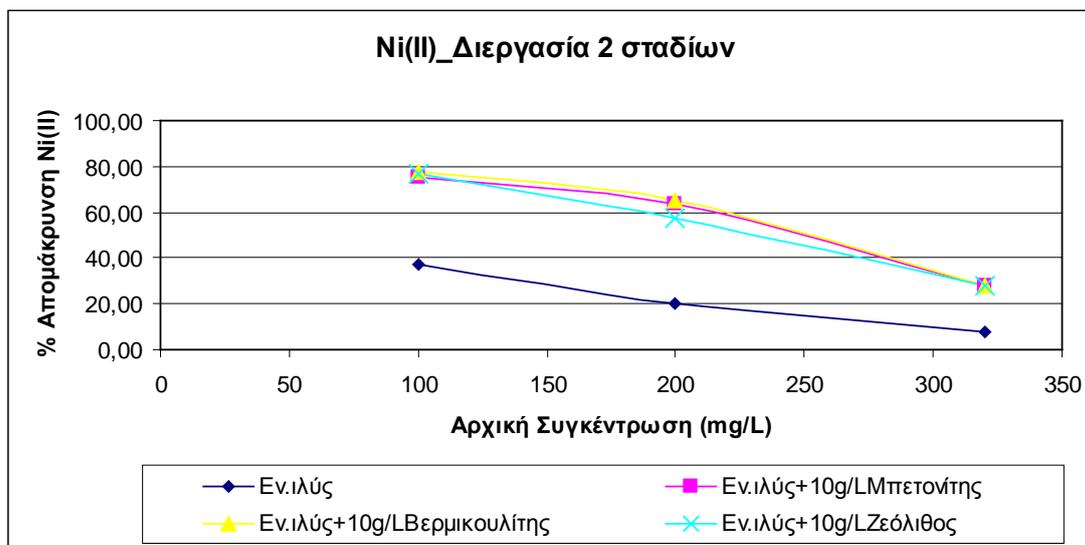
| MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Ni(II) | Συγκέντρωση Ni(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Ni(II) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 5850 | 100 | 62,50 | 37,50 |
| 5850 | 200 | 160,40 | 19,80 |
| 5850 | 320 | 295,62 | 7,62 |

Πίνακας 5.37: (%) Απομακρύνσεις του Ni στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων

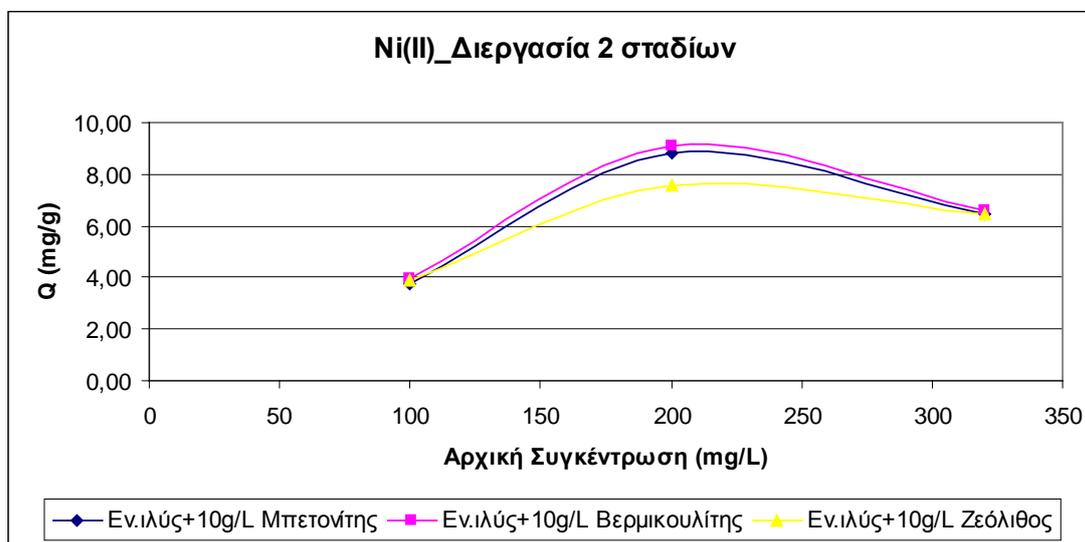
| Ορυκτό | MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Ni(II) | Συγκέντρωση Ni(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Ni(II) | Q(mg/g) |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------|
| Μπεντονίτης | 5850 | 100 | 24,90 | 75,10 | 3,76 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 100 | 23,55 | 76,45 | 3,90 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 100 | 22,70 | 77,30 | 3,98 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 200 | 72,14 | 63,93 | 8,83 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 200 | 84,80 | 57,60 | 7,56 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 200 | 69,30 | 65,35 | 9,11 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 320 | 231,10 | 27,78 | 6,45 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 320 | 231,30 | 27,72 | 6,43 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 320 | 229,50 | 28,28 | 6,61 |

Πίνακας 5.38: (%) Απομακρύνσεις του Ni και προσροφητική ικανότητα Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μετάλλου με χρήση 10 g/l ορυκτού (Μπεντονίτη, Ζεόλιθο και Βερμικουλίτη) σε διεργασία 2 σταδίων

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες έχουμε τα διαγράμματα 5.37 και 5.38.



Σχήμα 5.37: Μεταβολή της απομάκρυνσης Ni σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων



Σχήμα 5.38: Μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με την χρήση ορυκτών σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων

Στο σχήμα 5.37 φαίνεται η μεταβολή της απομάκρυνσης του Ni σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Νικελίου. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Νικελίου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου είχαμε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση (είτε στις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης των ορυκτών είτε στις βιοκροκίδες της ιλύος).

Η προσθήκη ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g / l είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω απομάκρυνση των ιόντων Νικελίου.

Στο Σχήμα 5.38 παρουσιάζεται η μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με χρήση ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Ni σε pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, για την ιλύ έχουμε ότι αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Νικελίου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου δεν είχαμε τόσο υψηλή τιμή της Q. Αντιθέτως σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Νικελίου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν περισσότερα και, ως εκ τούτου είχαμε υψηλή τιμή της Q.

Από την σύγκριση των 3 ορυκτών μεταξύ τους τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποτελεσματική απομάκρυνση του Ni έχει το ορυκτό Βερμικουλίτης.

5.4.2.2 Απομάκρυνση Zn (II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων

Στον Πίνακα 5.39 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Zn χωρίς την χρήση ορυκτού στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων.

Στον Πίνακα 5.40 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Zn με την χρήση ορυκτών (Βερμικουλίτη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού καθώς επίσης και η προσροφητική ικανότητα Q που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε διεργασία 2 σταδίων.

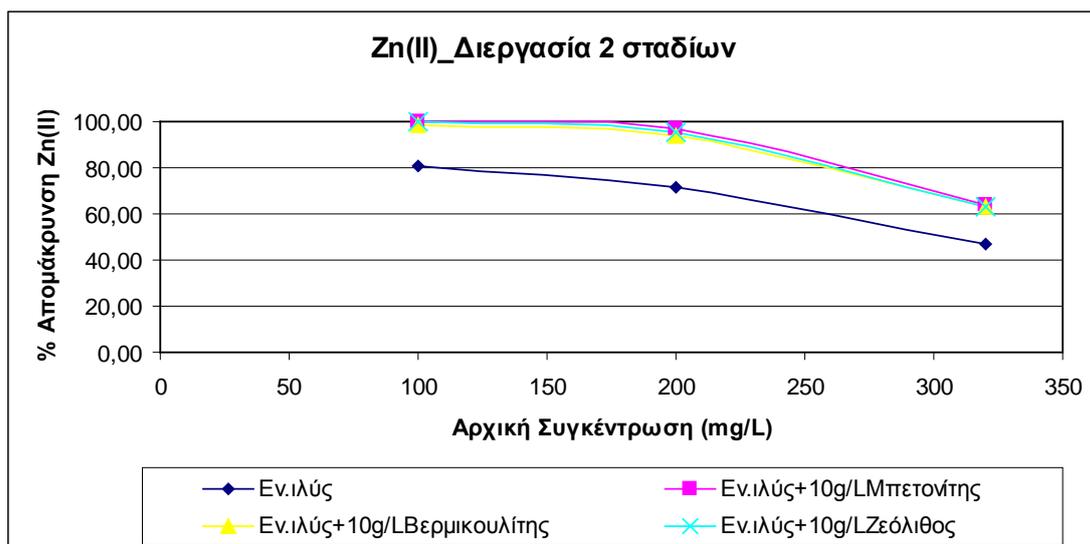
| MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Zn(II) | Συγκέντρωση Zn(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Zn(II) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 5850 | 100 | 19,40 | 80,60 |
| 5850 | 200 | 57,30 | 71,35 |
| 5850 | 320 | 169,92 | 46,90 |

Πίνακας 5.39: (%) Απομακρύνσεις του Zn στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων

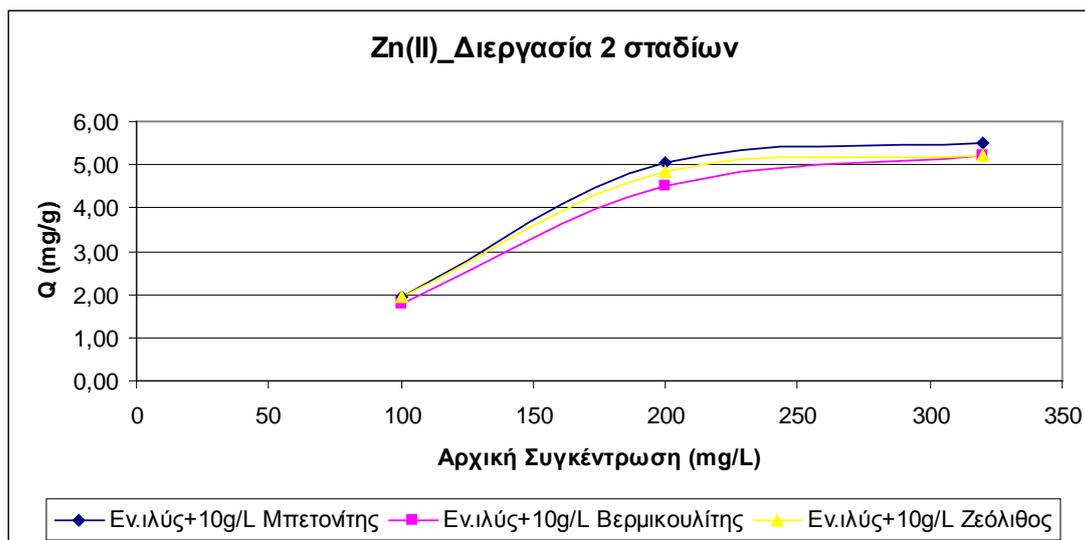
| Ορυκτό | MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Zn(II) | Συγκέντρωση Zn(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Zn(II) | Q(mg/g) |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------|
| Μπεντονίτης | 5850 | 100 | 0,00 | 100,00 | 1,94 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 100 | 0,00 | 100,00 | 1,94 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 100 | 1,70 | 98,30 | 1,77 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 200 | 6,90 | 96,55 | 5,04 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 200 | 9,00 | 95,50 | 4,83 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 200 | 12,10 | 93,95 | 4,52 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 320 | 115,00 | 64,06 | 5,49 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 320 | 117,90 | 63,16 | 5,20 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 320 | 117,82 | 63,18 | 5,21 |

Πίνακας 5.40: (%) Απομακρύνσεις Zn και προσροφητική ικανότητα Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτού (Μπεντονίτη, Ζεόλιθο και Βερμικουλίτη) σε διεργασία 2 σταδίων

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες έχουμε τα διαγράμματα 5.39 και 5.40.



Σχήμα 5.39: Μεταβολή της απομάκρυνσης Zn σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων



Σχήμα 5.40: Μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με την χρήση ορυκτών σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων

Στο Σχήμα 5.39 φαίνεται η μεταβολή της απομάκρυνσης του Zn σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτού σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Ψευδαργύρου. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου είχαμε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση (είτε στις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης των ορυκτών είτε στις βιοκροκίδες της ιλύος).

Η προσθήκη ορυκτών (βερμικουλίτη, μπετονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g / l είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω απομάκρυνση των ιόντων Ψευδαργύρου.

Στο Σχήμα 5.40 παρουσιάζεται η μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με χρήση ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Zn σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου δεν είχαμε τόσο υψηλή τιμή της Q. Αντιθέτως σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν περισσότερα και, ως εκ τούτου είχαμε υψηλή τιμή της Q. Από την σύγκριση των 3 ορυκτών μεταξύ τους τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποτελεσματική απομάκρυνση του Zn έχει το ορυκτό Μπετονίτης.

5.4.2.3 Απομάκρυνση Cu (II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων

Στον Πίνακα 5.41 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Cu χωρίς την χρήση ορυκτού στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων.

Στον Πίνακα 5.42 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Cu με την χρήση ορυκτών (Βερμικουλίτη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού καθώς επίσης και η προσροφητική ικανότητα Q που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε διεργασία 2 σταδίων.

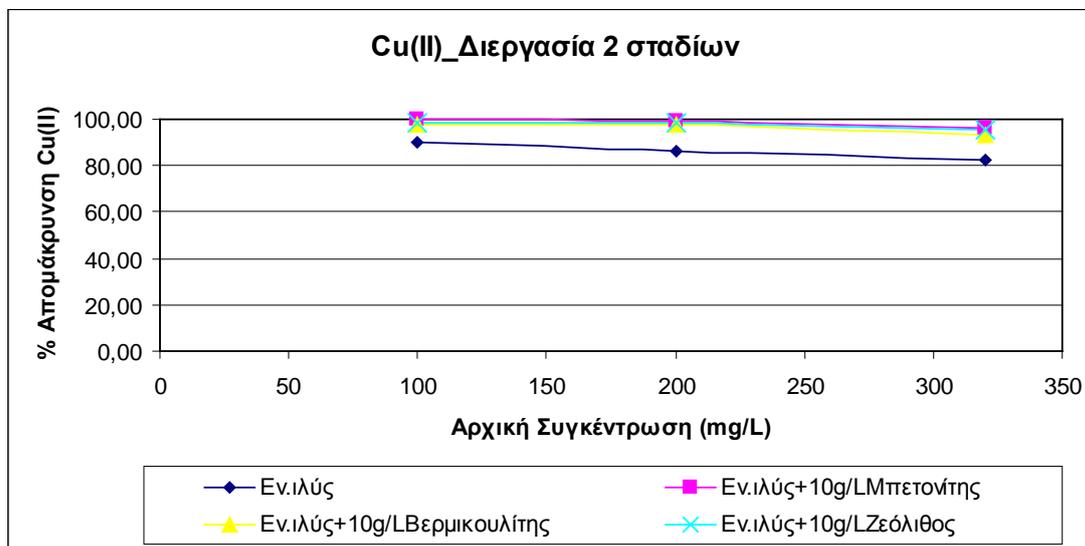
| MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Cu(II) | Συγκέντρωση Cu(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Cu(II) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 5850 | 100 | 9,74 | 90,26 |
| 5850 | 200 | 26,88 | 86,56 |
| 5850 | 320 | 55,23 | 82,74 |

Πίνακας 5.41: (%) Απομακρύνσεις του Cu στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων

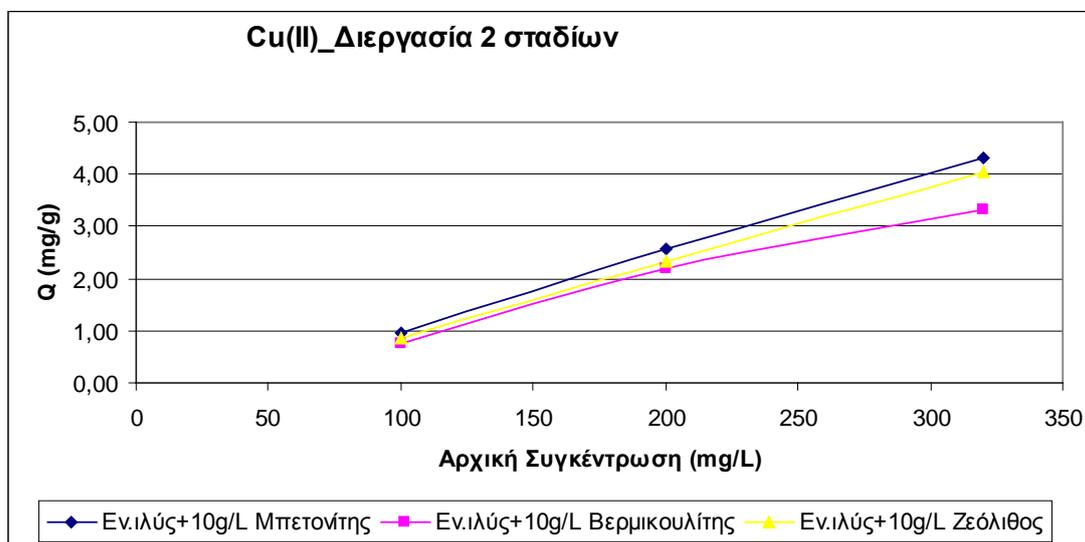
| Ορυκτό | MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Cu(II) | Συγκέντρωση Cu(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Cu(II) | Q(mg/g) |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------|
| Μπεντονίτης | 5850 | 100 | 0,16 | 99,84 | 0,96 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 100 | 1,32 | 98,68 | 0,84 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 100 | 2,05 | 97,95 | 0,77 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 200 | 1,28 | 99,36 | 2,56 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 200 | 3,44 | 98,28 | 2,34 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 200 | 4,87 | 97,57 | 2,20 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 320 | 11,94 | 96,27 | 4,33 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 320 | 14,94 | 95,33 | 4,03 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 320 | 21,89 | 93,16 | 3,33 |

Πίνακας 5.42: (%) Απομακρύνσεις Cu και προσροφητική ικανότητα Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτού (Μπεντονίτη, Ζεόλιθο και Βερμικουλίτη) σε διεργασία 2 σταδίων

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες έχουμε τα διαγράμματα 5.41 και 5.42.



Σχήμα 5.41: Μεταβολή της απομάκρυνσης Cu σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων



Σχήμα 5.42: Μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με την χρήση ορυκτών σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων

Στο Σχήμα 5.41 φαίνεται η μεταβολή της απομάκρυνσης του Cu σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτού σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Χαλκού. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Χαλκού τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου είχαμε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση (είτε στις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης των ορυκτών είτε στις βιοκροκίδες της ιλύος).

Η προσθήκη ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g / l είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω απομάκρυνση των ιόντων Χαλκού.

Στο Σχήμα 5.42 παρουσιάζεται η μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με χρήση ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cu σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Χαλκού τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου δεν είχαμε τόσο υψηλή τιμή της Q. Αντιθέτως σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Χαλκού τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν περισσότερα και, ως εκ τούτου είχαμε υψηλή τιμή της Q.

Από την σύγκριση των 3 ορυκτών μεταξύ τους τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποτελεσματική απομάκρυνση του Cu έχει το ορυκτό Μπεντονίτης.

5.4.2.4 Απομάκρυνση Pb (II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων

Στον Πίνακα 5.43 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Pb χωρίς την χρήση ορυκτού στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων.

Στον Πίνακα 5.44 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Pb με την χρήση ορυκτών (Βερμικουλίτη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού καθώς επίσης και η προσροφητική ικανότητα Q που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε διεργασία 2 σταδίων.

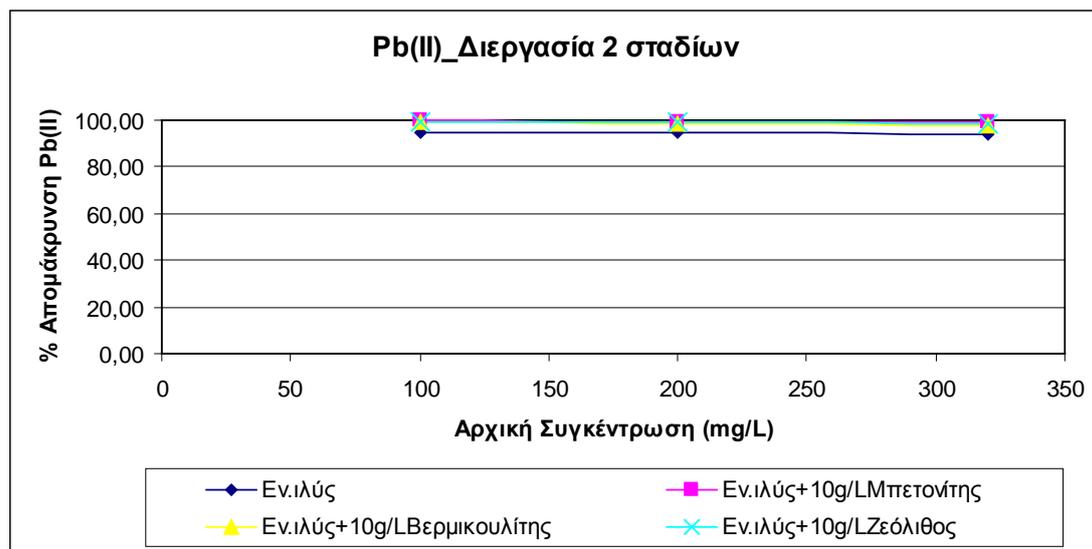
| MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Pb(II) | Συγκέντρωση Pb(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Pb(II) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 5850 | 100 | 4,96 | 95,04 |
| 5850 | 200 | 11,08 | 94,46 |
| 5850 | 320 | 19,46 | 93,92 |

Πίνακας 5.43: (%) Απομακρύνσεις του Pb στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού σε διεργασία 2 σταδίων

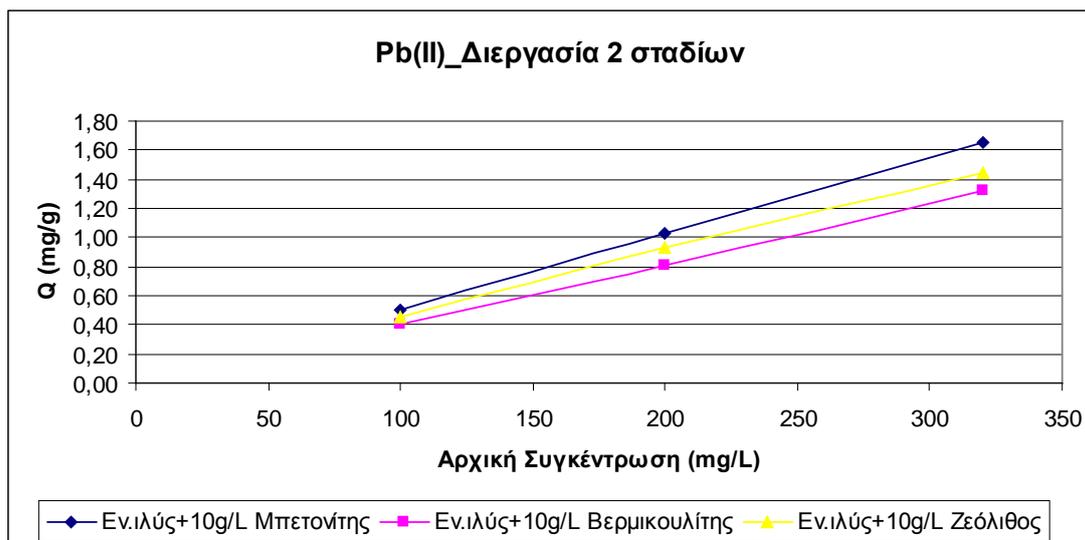
| Ορυκτό | MLSS (mg/l) | Αρχική Συγκέντρωση Pb(II) | Συγκέντρωση Pb(II) στο διήθημα (mg/l) | % Απομάκρυνση Pb(II) | Q(mg/g) |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------|
| Μπεντονίτης | 5850 | 100 | 0,00 | 100,00 | 0,50 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 100 | 0,48 | 99,52 | 0,45 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 100 | 0,92 | 99,08 | 0,40 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 200 | 0,82 | 99,59 | 1,03 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 200 | 1,76 | 99,12 | 0,93 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 200 | 3,02 | 98,49 | 0,81 |
| Μπεντονίτης | 5850 | 320 | 2,88 | 99,10 | 1,66 |
| Ζεόλιθος | 5850 | 320 | 5,02 | 98,43 | 1,44 |
| Βερμικουλίτης | 5850 | 320 | 6,21 | 98,06 | 1,32 |

Πίνακας 5.44: (%) Απομακρύνσεις Pb και προσροφητική ικανότητα Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτού (Μπεντονίτη, Ζεόλιθο και Βερμικουλίτη) σε διεργασία 2 σταδίων

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες έχουμε τα διαγράμματα 5.43 και 5.44.



Σχήμα 5.43: Μεταβολή της απομάκρυνσης Pb σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων



Σχήμα 5.44: Μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με την χρήση ορυκτών σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε pH 6 σε διεργασία 2 σταδίων

Στο Σχήμα 5.43 φαίνεται η μεταβολή της απομάκρυνσης του Pb σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτού σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Μολύβδου. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Μολύβδου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου είχαμε πιο αποτελεσματική απομάκρυνση (είτε στις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης των ορυκτών είτε στις βιοκροκίδες της ιλύος).

Η προσθήκη ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g / l είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω απομάκρυνση των ιόντων Μολύβδου.

Στο Σχήμα 5.44 παρουσιάζεται η μεταβολή της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q της ιλύος με χρήση ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Pb σε pH 6. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για την ιλύ έχουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q. Σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Μολύβδου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν λιγότερα και, ως εκ τούτου δεν είχαμε τόσο υψηλή τιμή της Q. Αντιθέτως σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις Μολύβδου τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου ήταν περισσότερα και, ως εκ τούτου είχαμε υψηλή τιμή της Q.

Από την σύγκριση των 3 ορυκτών μεταξύ τους τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποτελεσματική απομάκρυνση του Pb έχει το ορυκτό Μπεντονίτης.

5.4.3 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου και διεργασίας 2 σταδίων

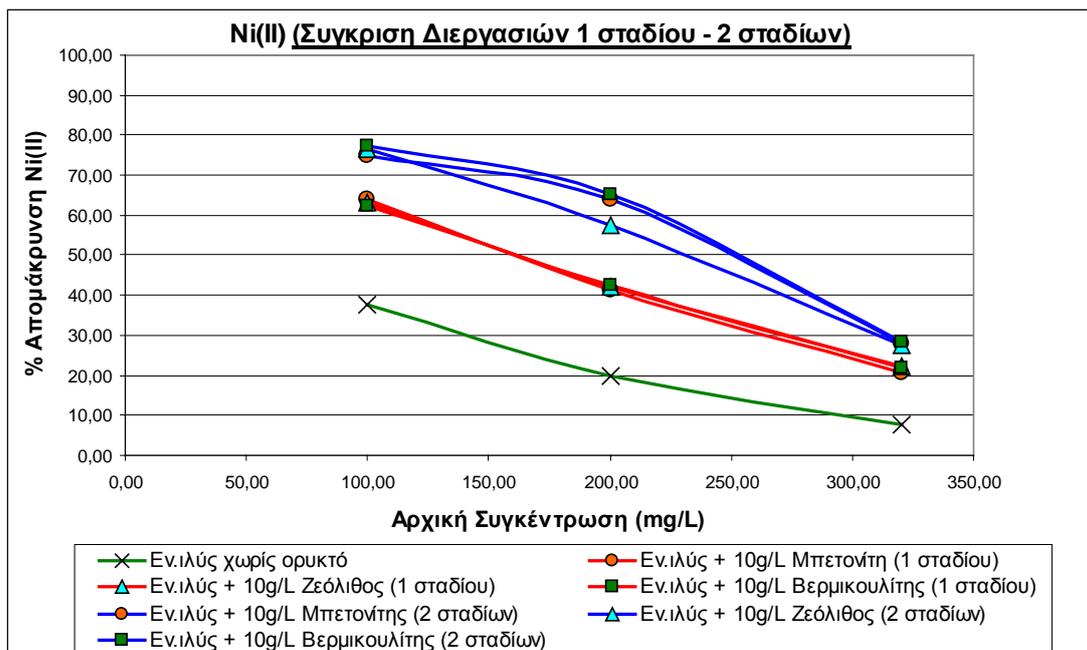
5.4.3.1 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου- 2 σταδίων για την απομάκρυνση Ni(II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού

Στον Πίνακα 5.45 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Ni με την χρήση ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού καθώς επίσης και η προσροφητική ικανότητα Q που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις τόσο σε διεργασία 1 σταδίου όσο και σε διεργασία 2 σταδίων.

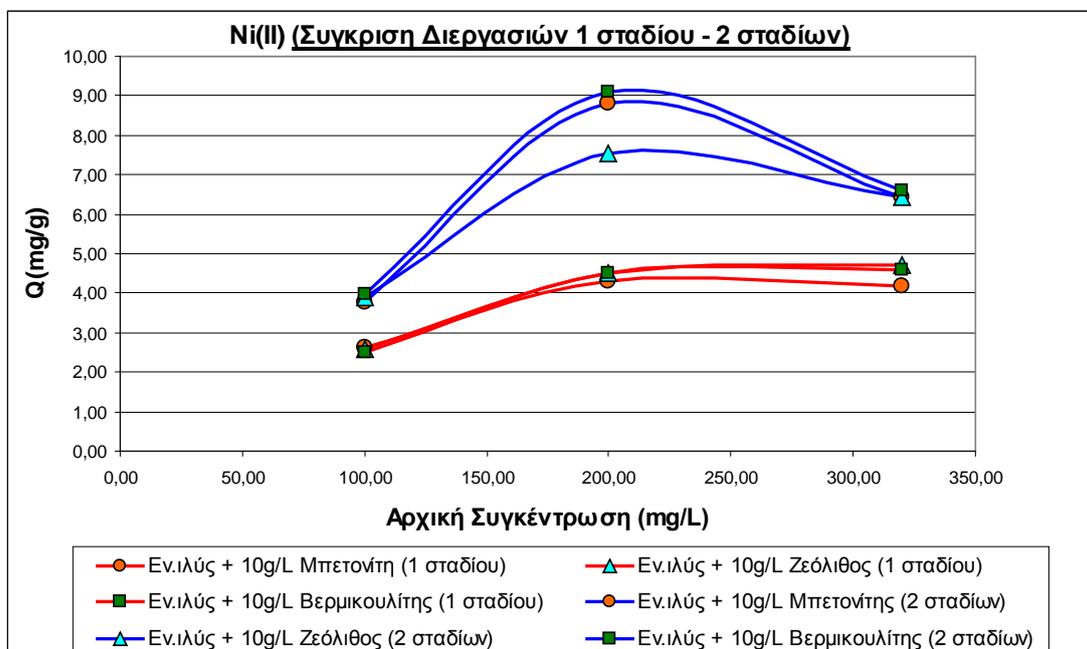
Πίνακας 5.45: (%) Απομακρύνσεις Ni και προσροφητική ικανότητα Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων

| Ορυκτό | Αρχική Συγκέντρωση Ni(II) | % Απομάκρυνση Ni(II) (1 στάδιο) | Q (mg/g) (1 στάδιο) | % Απομάκρυνση Ni(II) (2 στάδια) | Q (mg/g) (2 στάδια) |
|---------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|
| Μπεντονίτης | 100,00 | 63,86 | 2,64 | 75,10 | 3,76 |
| Ζεόλιθος | 100,00 | 63,26 | 2,58 | 76,45 | 3,90 |
| Βερμικουλίτης | 100,00 | 62,30 | 2,48 | 77,30 | 3,98 |
| Μπεντονίτης | 200,00 | 41,38 | 4,32 | 63,93 | 8,83 |
| Ζεόλιθος | 200,00 | 42,30 | 4,50 | 57,60 | 7,56 |
| Βερμικουλίτης | 200,00 | 42,38 | 4,52 | 65,35 | 9,11 |
| Μπεντονίτης | 320,00 | 20,65 | 4,17 | 27,78 | 6,45 |
| Ζεόλιθος | 320,00 | 22,30 | 4,70 | 27,72 | 6,43 |
| Βερμικουλίτης | 320,00 | 21,96 | 4,59 | 28,28 | 6,61 |

Με βάση τον παραπάνω πίνακα προκύπτουν τα διαγράμματα 5.45 και 5.46.



Σχήμα 5.45: Σύγκριση της απομάκρυνσης Ni σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων



Σχήμα 5.46: Σύγκριση της μεταβολής της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q του ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Ni σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων

Όπως παρατηρείται και από το σχήμα 5.45, σε όλες τις υπό εξέταση αρχικές συγκεντρώσεις Ni, η προσθήκη των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου συγκριτικά με αυτή που επιτυγχάνεται όταν η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στην ιλύ. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από το σχήμα 5.46, καθώς σε όλες τις υπό εξέταση αρχικές συγκεντρώσεις Ni, η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή που παρατηρείται όταν η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στην ιλύ. Η ταυτόχρονη παρουσία ιλύος και ορυκτών μειώνει σημαντικά την συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό σε σύγκριση με αυτή που προσροφάται στο ορυκτό όταν προστίθεται στο διήθημα κατά τη διεργασία δύο σταδίων. Αυτό πιθανά συμβαίνει διότι στη διεργασία ενός σταδίου: (α) οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι λιγότερες λόγω της συσσωμάτωσης κάποιων σωματιδίων του ορυκτού στην ιλύ, (β) η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης ανταγωνιστικών ιόντων ως προς το απομάκρυνση μέταλλο στο ανάμικτο υγρό σε σχέση με το διήθημα αυτού, όπως είναι το Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης οργανικών και ανόργανων ουσιών πιθανά παρεμποδίζει σε ένα βαθμό τη διεργασία της προσρόφησης.

Συνεπώς, στη διεργασία ενός σταδίου το ορυκτό εισάγεται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον που περιέχει πληθώρα ουσιών που μπορεί να μειώσουν – «μπλοκάρουν» τις ενεργές θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητάς του ως προς την πρόσληψη του προς απομάκρυνση μετάλλου. Επιπλέον, οι ίδιες οι βιοκροκίδες της ιλύος λειτουργούν ανασταλτικά ως προς τη δράση των ορυκτών λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων που έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων. Αντίθετα, το διήθημα UF αποτελεί ένα λιγότερο επιβαρυνμένο και ανταγωνιστικό περιβάλλον για τα ορυκτά με αποτέλεσμα τη μικρότερη παρεμπόδιση της δράσης τους.

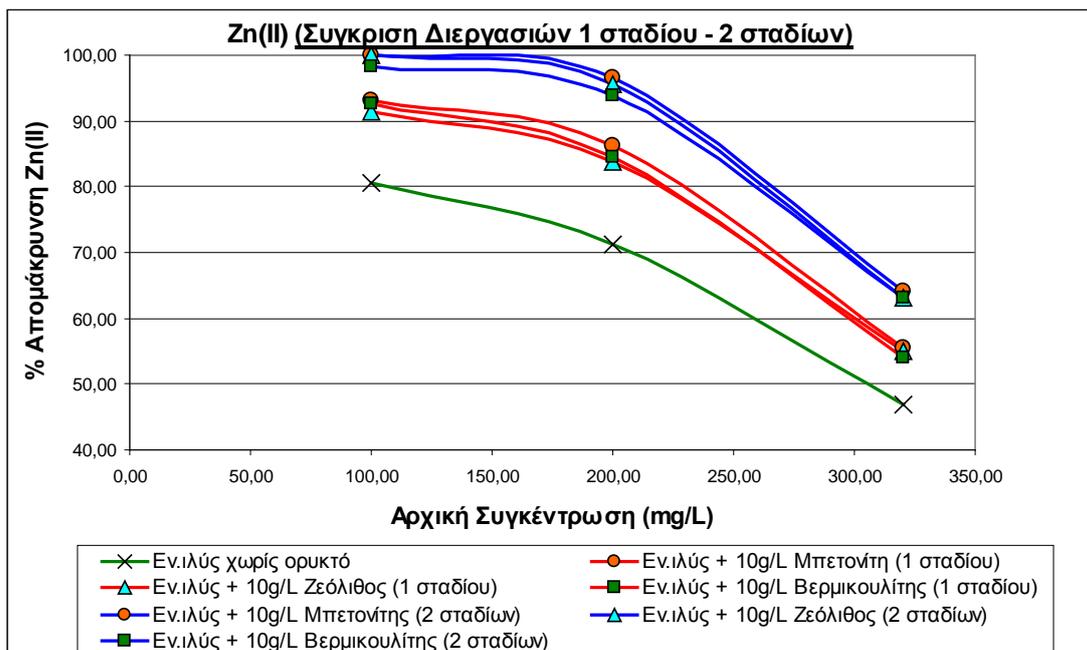
5.4.3.2 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου-2 σταδίων για την απομάκρυνση Zn(II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού

Στον Πίνακα 5.46 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Zn με την χρήση ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού καθώς επίσης και η προσροφητική ικανότητα Q που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις τόσο σε διεργασία 1 σταδίου όσο και σε διεργασία 2 σταδίων.

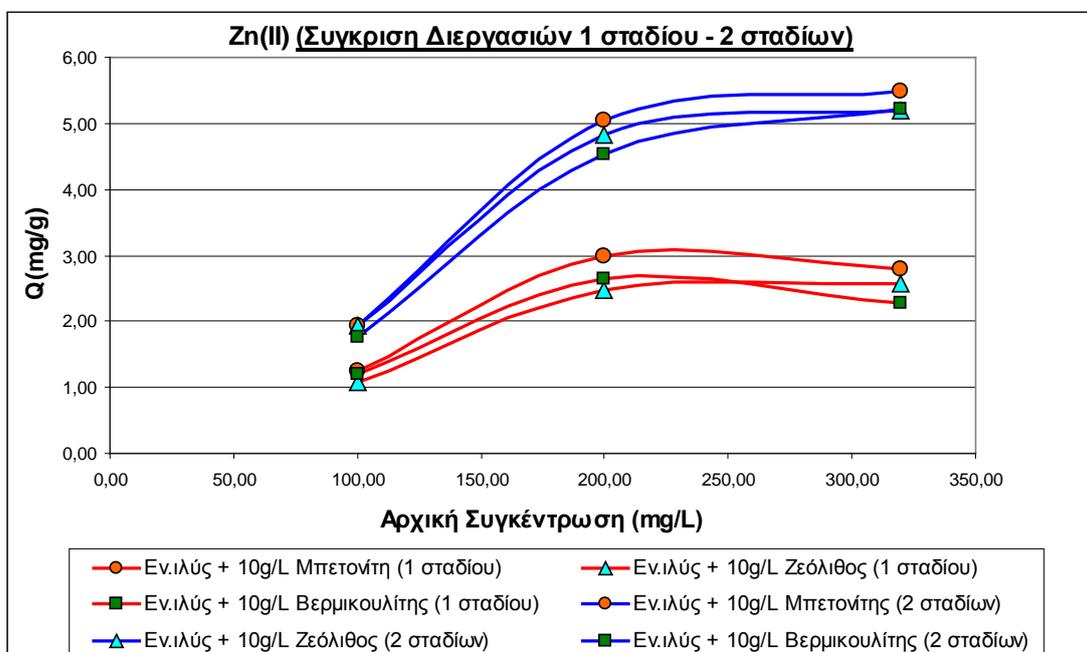
Πίνακας 5.46: (%) Απομακρύνσεις Zn και προσροφητική ικανότητα Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων

| Ορυκτό | Αρχική Συγκέντρωση Zn(II) | % Απομάκρυνση Zn(II) (1 στάδιο) | Q (mg/g) (1 στάδιο) | % Απομάκρυνση Zn(II) (2 στάδια) | Q (mg/g) (2 στάδια) |
|---------------|----------------------------------|--|----------------------------|--|----------------------------|
| Μπεντονίτης | 100,00 | 93,00 | 1,24 | 100,00 | 1,94 |
| Ζεόλιθος | 100,00 | 91,30 | 1,07 | 100,00 | 1,94 |
| Βερμικουλίτης | 100,00 | 92,68 | 1,21 | 98,30 | 1,77 |
| Μπεντονίτης | 200,00 | 86,30 | 2,99 | 96,55 | 5,04 |
| Ζεόλιθος | 200,00 | 83,69 | 2,47 | 95,50 | 4,83 |
| Βερμικουλίτης | 200,00 | 84,63 | 2,66 | 93,95 | 4,52 |
| Μπεντονίτης | 320,00 | 55,60 | 2,78 | 64,06 | 5,49 |
| Ζεόλιθος | 320,00 | 54,90 | 2,56 | 63,16 | 5,20 |
| Βερμικουλίτης | 320,00 | 53,98 | 2,27 | 63,18 | 5,21 |

Με βάση τον παραπάνω πίνακα προκύπτουν τα διαγράμματα 5.47 και 5.48.



Σχήμα 5.47: Σύγκριση της απομάκρυνσης Zn σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς τη χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων



Σχήμα 5.48: Σύγκριση της μεταβολής της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q του ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Zn σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων

Όπως παρατηρείται και από το σχήμα 5.48 , σε όλες τις υπό εξέταση αρχικές συγκεντρώσεις Zn, η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή που παρατηρείται όταν η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στην ιλύ. Συνεπώς, είναι φυσικό ότι και σε όλες τις υπό εξέταση αρχικές συγκεντρώσεις Zn, η προσθήκη των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου συγκριτικά με αυτή που επιτυγχάνεται όταν η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στην ιλύ (σχήμα 5.47). Η ταυτόχρονη παρουσία ιλύος και ορυκτών μειώνει σημαντικά την συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό σε σύγκριση με αυτή που προσροφάται στο ορυκτό όταν προστίθεται στο διήθημα κατά τη διεργασία δύο σταδίων. Αυτό πιθανά συμβαίνει διότι στη διεργασία ενός σταδίου: (α) οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι λιγότερες λόγω της συσσωμάτωσης κάποιων σωματιδίων του ορυκτού στην ιλύ, (β) η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης ανταγωνιστικών ιόντων ως προς το απομάκρυνση μέταλλο στο ανάμικτο υγρό σε σχέση με το διήθημα αυτού, όπως είναι το Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης οργανικών και ανόργανων ουσιών πιθανά παρεμποδίζει σε ένα βαθμό τη διεργασία της προσρόφησης.

Συνεπώς , στη διεργασία ενός σταδίου το ορυκτό εισάγεται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον που περιέχει πληθώρα ουσιών που μπορεί να μειώσουν – «μπλοκάρουν» τις ενεργές θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητάς του ως προς την πρόσληψη του προς απομάκρυνση μετάλλου. Επιπλέον, οι ίδιες οι βιοκροκίδες της ιλύος λειτουργούν ανασταλτικά ως προς τη δράση των ορυκτών λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων που έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων. Αντίθετα, το διήθημα UF αποτελεί ένα λιγότερο επιβαρυνμένο και ανταγωνιστικό περιβάλλον για τα ορυκτά με αποτέλεσμα τη μικρότερη παρεμπόδιση της δράσης τους.

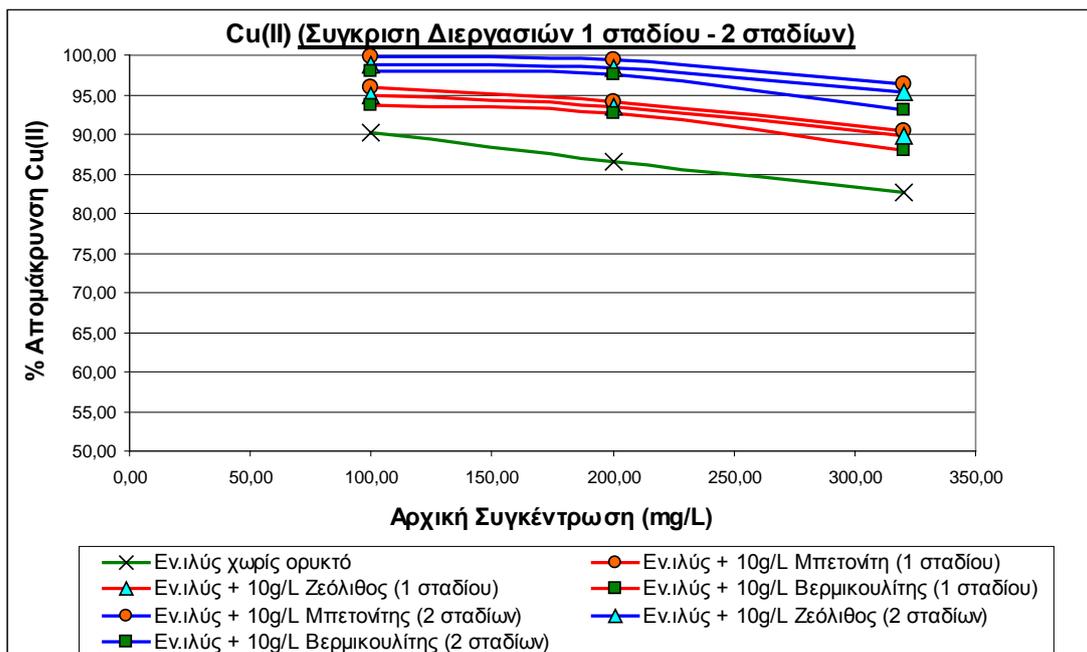
5.4.3.3 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου-2 σταδίων για την απομάκρυνση Cu(II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού

Στον Πίνακα 5.47 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Cu με την χρήση ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού καθώς επίσης και η προσροφητική ικανότητα Q που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις τόσο σε διεργασία 1 σταδίου όσο και σε διεργασία 2 σταδίων.

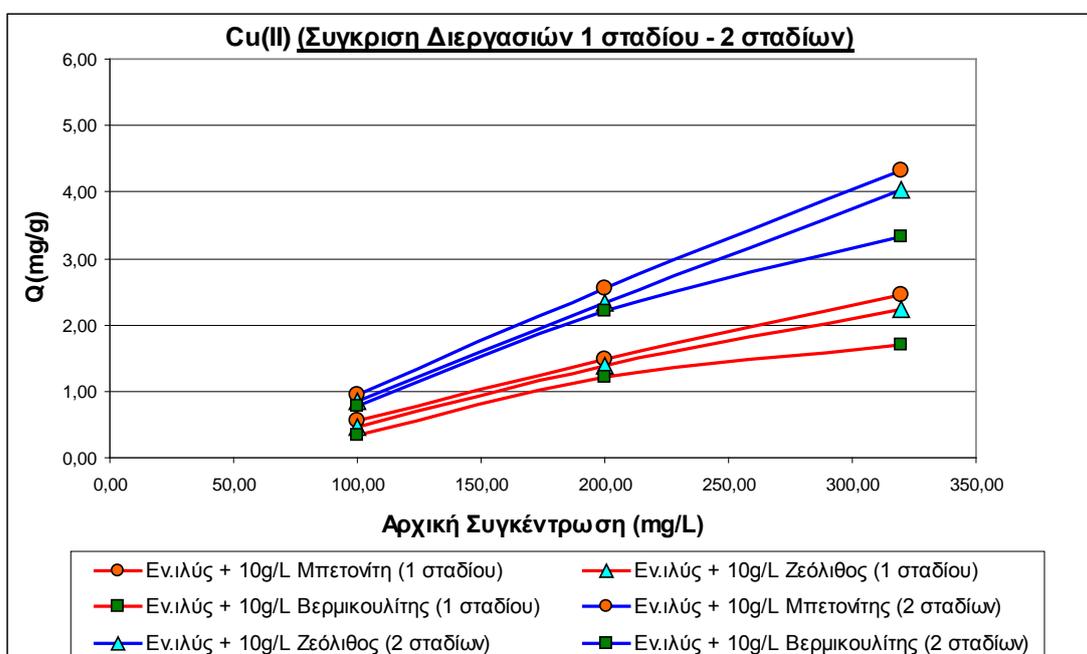
Πίνακας 5.47: (%) Απομακρύνσεις Cu και προσροφητική ικανότητα Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων

| Ορυκτό | Αρχική Συγκέντρωση Cu(II) | % Απομάκρυνση Cu(II) (1 στάδιο) | Q (mg/g) (1 στάδιο) | % Απομάκρυνση Cu(II) (2 στάδια) | Q (mg/g) (2 στάδια) |
|---------------|----------------------------------|--|----------------------------|--|----------------------------|
| Μπεντονίτης | 100,00 | 95,86 | 0,56 | 99,84 | 0,96 |
| Ζεόλιθος | 100,00 | 94,95 | 0,47 | 98,68 | 0,84 |
| Βερμικουλίτης | 100,00 | 93,73 | 0,35 | 97,95 | 0,77 |
| Μπεντονίτης | 200,00 | 94,00 | 1,49 | 99,36 | 2,56 |
| Ζεόλιθος | 200,00 | 93,54 | 1,40 | 98,28 | 2,34 |
| Βερμικουλίτης | 200,00 | 92,59 | 1,21 | 97,57 | 2,20 |
| Μπεντονίτης | 320,00 | 90,38 | 2,44 | 96,27 | 4,33 |
| Ζεόλιθος | 320,00 | 89,76 | 2,25 | 95,33 | 4,03 |
| Βερμικουλίτης | 320,00 | 88,03 | 1,69 | 93,16 | 3,33 |

Με βάση τον παραπάνω πίνακα προκύπτουν τα διαγράμματα 5.49 και 5.50.



Σχήμα 5.49: Σύγκριση της απομάκρυνσης Cu σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς τη χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων



Σχήμα 5.50: Σύγκριση της μεταβολής της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q του ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cu σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων

Όπως παρατηρείται και από το σχήμα 5.50 , σε όλες τις υπό εξέταση αρχικές συγκεντρώσεις Cu, η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή που παρατηρείται όταν η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στην ιλύ. Συνεπώς, το διάγραμμα 5.49 αποτελεί φυσική συνέπεια του σχήματος 5.50. Είναι λογικό πλέον ότι και σε όλες τις υπό εξέταση αρχικές συγκεντρώσεις Cu, η προσθήκη των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου συγκριτικά με αυτή που επιτυγχάνεται όταν η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στην ιλύ (σχήμα 5.47). Η ταυτόχρονη παρουσία ιλύος και ορυκτών μειώνει σημαντικά την συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό σε σύγκριση με αυτή που προσροφάται στο ορυκτό όταν προστίθεται στο διήθημα κατά τη διεργασία δύο σταδίων. Αυτό πιθανά συμβαίνει διότι στη διεργασία ενός σταδίου: (α) οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι λιγότερες λόγω της συσσωμάτωσης κάποιων σωματιδίων του ορυκτού στην ιλύ, (β) η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης ανταγωνιστικών ιόντων ως προς το απομάκρυνση μέταλλο στο ανάμικτο υγρό σε σχέση με το διήθημα αυτού, όπως είναι το Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης οργανικών και ανόργανων ουσιών πιθανά παρεμποδίζει σε ένα βαθμό τη διεργασία της προσρόφησης.

Συνεπώς , στη διεργασία ενός σταδίου το ορυκτό εισάγεται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον που περιέχει πληθώρα ουσιών που μπορεί να μειώσουν – «μπλοκάρουν» τις ενεργές θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητάς του ως προς την πρόσληψη του προς απομάκρυνση μετάλλου. Επιπλέον, οι ίδιες οι βιοκροκίδες της ιλύος λειτουργούν ανασταλτικά ως προς τη δράση των ορυκτών λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων που έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων. Αντίθετα, το διήθημα UF αποτελεί ένα λιγότερο επιβαρυνμένο και ανταγωνιστικό περιβάλλον για τα ορυκτά με αποτέλεσμα τη μικρότερη παρεμπόδιση της δράσης τους.

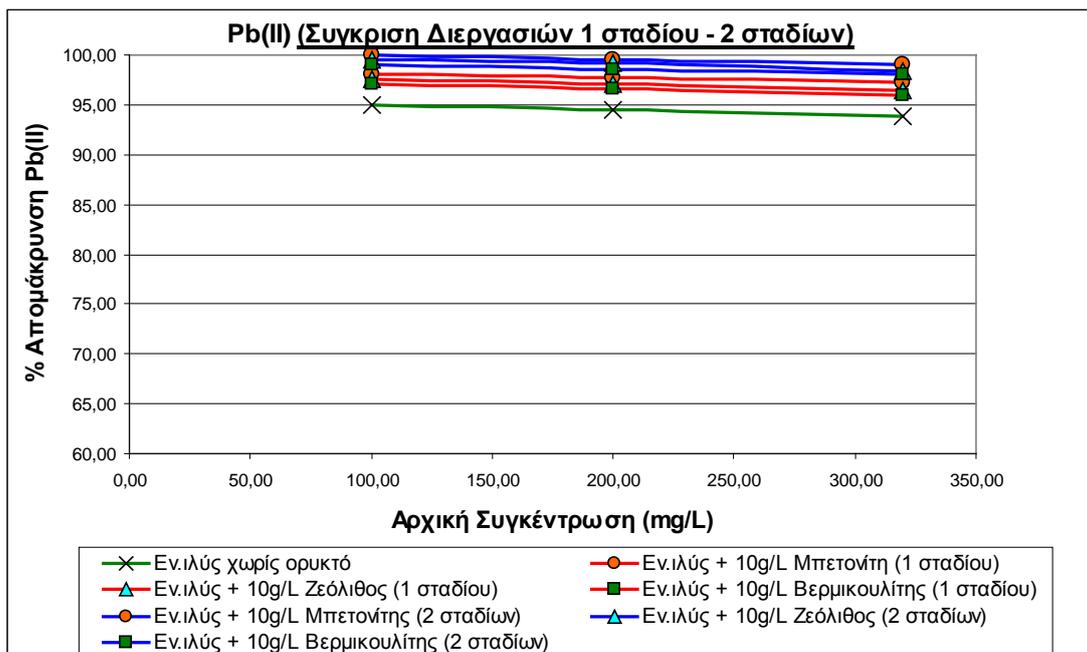
5.4.3.4 Σύγκριση διεργασίας 1 σταδίου-2 σταδίων για την απομάκρυνση Pb(II) από διάλυμα Πολυστοιχειακού

Στον Πίνακα 5.48 φαίνονται οι απομακρύνσεις του Pb με την χρήση ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) σε συγκέντρωση 10 g/l στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού καθώς επίσης και η προσροφητική ικανότητα Q που δείχνει την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται πάνω στο ορυκτό στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις τόσο σε διεργασία 1 σταδίου όσο και σε διεργασία 2 σταδίων.

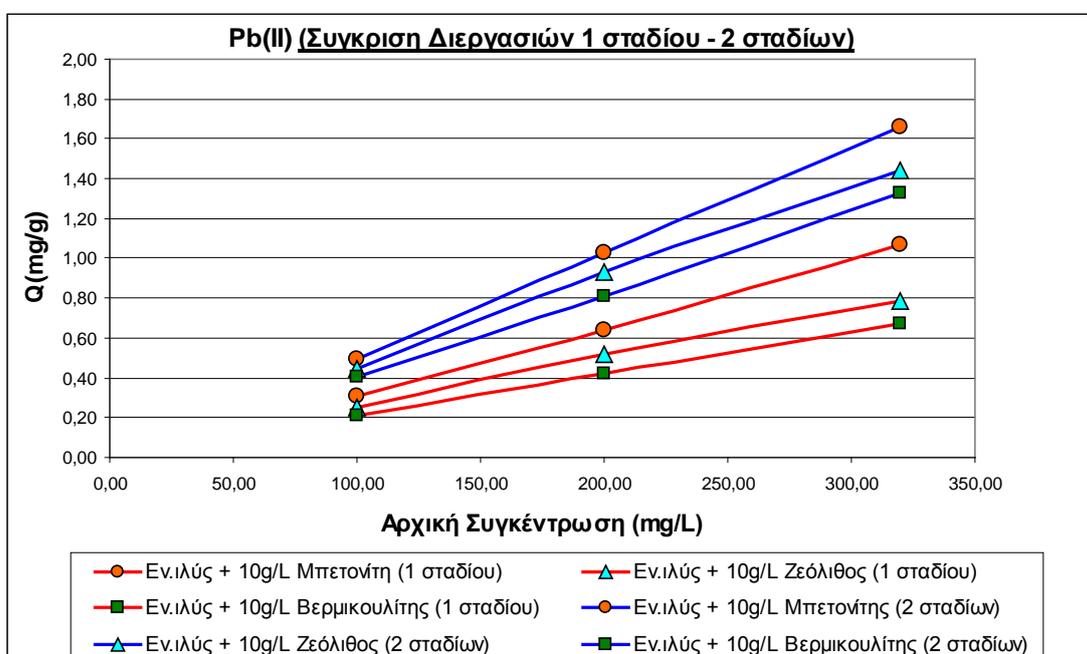
Πίνακας 5.48: (%) Απομακρύνσεις Pb και προσροφητική ικανότητα Q στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού με χρήση 10 g/l ορυκτών σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων

| Ορυκτό | Αρχική Συγκέντρωση Pb(II) | % Απομάκρυνση Pb(II) (1 στάδιο) | Q (mg/g) (1 στάδιο) | % Απομάκρυνση Pb(II) (2 στάδια) | Q (mg/g) (2 στάδια) |
|---------------|----------------------------------|--|----------------------------|--|----------------------------|
| Μπεντονίτης | 100,00 | 98,10 | 0,31 | 100,00 | 0,50 |
| Ζεόλιθος | 100,00 | 97,54 | 0,25 | 99,52 | 0,45 |
| Βερμικουλίτης | 100,00 | 97,16 | 0,21 | 99,08 | 0,40 |
| Μπεντονίτης | 200,00 | 97,66 | 0,64 | 99,59 | 1,03 |
| Ζεόλιθος | 200,00 | 97,06 | 0,52 | 99,12 | 0,93 |
| Βερμικουλίτης | 200,00 | 96,58 | 0,42 | 98,49 | 0,81 |
| Μπεντονίτης | 320,00 | 97,25 | 1,07 | 99,10 | 1,66 |
| Ζεόλιθος | 320,00 | 96,38 | 0,79 | 98,43 | 1,44 |
| Βερμικουλίτης | 320,00 | 96,02 | 0,67 | 98,06 | 1,32 |

Με βάση τον παραπάνω πίνακα προκύπτουν τα διαγράμματα 5.51 και 5.52.



Σχήμα 5.51: Σύγκριση της απομάκρυνσης Pb σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Πολυστοιχειακού σε ενεργό ιλύ με και χωρίς τη χρήση ορυκτών σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων



Σχήμα 5.52: Σύγκριση της μεταβολής της ικανότητας βιοπροσρόφησης Q του ορυκτού σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Pb σε pH 6 σε διεργασία 1 σταδίου και σε διεργασία 2 σταδίων

Όπως παρατηρείται και από το σχήμα 5.51, σε όλες τις υπό εξέταση αρχικές συγκεντρώσεις Pb, η προσθήκη των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου συγκριτικά με αυτή που επιτυγχάνεται όταν η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στην ιλύ. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από το σχήμα 5.52, καθώς σε όλες τις υπό εξέταση αρχικές συγκεντρώσεις Pb, η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή που παρατηρείται όταν η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στην ιλύ. Η ταυτόχρονη παρουσία ιλύος και ορυκτών μειώνει σημαντικά την συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό σε σύγκριση με αυτή που προσροφάται στο ορυκτό όταν προστίθεται στο διήθημα κατά τη διεργασία δύο σταδίων. Αυτό πιθανά συμβαίνει διότι στη διεργασία ενός σταδίου: (α) οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι λιγότερες λόγω της συσσωμάτωσης κάποιων σωματιδίων του ορυκτού στην ιλύ, (β) η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης ανταγωνιστικών ιόντων ως προς το απομάκρυνση μέταλλο στο ανάμικτο υγρό σε σχέση με το διήθημα αυτού, όπως είναι το Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης οργανικών και ανόργανων ουσιών πιθανά παρεμποδίζει σε ένα βαθμό τη διεργασία της προσρόφησης.

Συνεπώς, στη διεργασία ενός σταδίου το ορυκτό εισάγεται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον που περιέχει πληθώρα ουσιών που μπορεί να μειώσουν – «μπλοκάρουν» τις ενεργές θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητάς του ως προς την πρόσληψη του προς απομάκρυνση μετάλλου. Επιπλέον, οι ίδιες οι βιοκροκίδες της ιλύος λειτουργούν ανασταλτικά ως προς τη δράση των ορυκτών λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων που έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων. Αντίθετα, το διήθημα UF αποτελεί ένα λιγότερο επιβαρυνμένο και ανταγωνιστικό περιβάλλον για τα ορυκτά με αποτέλεσμα τη μικρότερη παρεμπόδιση της δράσης τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που εξάγονται βάσει των αποτελεσμάτων που παρατίθενται στο πέμπτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας. Η απόμακρυνση των μετάλλων (νικελίου, ψευδαργύρου, μολύβδου, χαλκού) από την ενεργό ιλύ επιτεύχθηκε με την συνδυασμένη εφαρμογή των ακόλουθων διεργασιών: (i) χημική κατακρήμνιση των μεταλλικών ιόντων, (ii) προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά, (iii) βιοπροσρόφηση των των μεταλλικών ιόντων στις βιοκροκίδες της ιλύος, (iv) κατακράτηση των μετάλλων που βρίσκονται σε μη διαλυτή μορφή από τις μεμβράνες υπερδιήθησης.

▪ Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των μετάλλων

Η απομάκρυνση του Zn από πολυστοιχειακά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή UF είναι αμελητέα (<5,5%) σε pH 6 για όλες τις συγκεντρώσεις του μετάλλου που εξετάζονται. Επομένως, ο Zn βρίσκεται σε διαλυτή μορφή σε pH 6. Αντίστοιχα, η διήθηση πολυστοιχειακών υδατικών διαλυμάτων εμπλουτισμένων με διαφορετικές συγκεντρώσεις Ni διαμέσου των UF μεμβρανών απουσία ορυκτών επιτυγχάνει πολύ χαμηλές απομακρύνσεις μετάλλου ($\leq 2\%$) για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων. Τα ιόντα Ni βρίσκονται σε διαλυτή μορφή στο pH 6 με αποτέλεσμα να διαπερνούν τις μεμβράνες του συστήματος.

Αντιθέτως, τόσο για τον Pb(II) όσο και για τον Cu(II) τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι πολύ υψηλά σε σχέση με τα ποσοστά απομάκρυνσης του Ni(II) και του Zn(II). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στον Pb και στον Cu σε pH 6 έχουμε απομάκρυνση λόγω της δημιουργίας ιζήματος που κατακρατείται στην συνέχεια από το σύστημα υπερδιήθησης μεμβρανών.

▪ Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων

Είναι σαφώς αναγνωρισμένο ότι η τιμή του pH είναι μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τη διεργασία της προσρόφησης και της χημικής κατακρήμνισης και, κατά συνέπεια, την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα και την ενεργό ιλύ .

Σε πολύ όξινο περιβάλλον (pH 3) παρατηρείται μειωμένη προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και στην ενεργό ιλύ λόγω της πρωτονίωσης των λειτουργικών τους ομάδων που οδηγεί σε περιορισμό της ικανότητάς τους να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα. Η αύξηση του pH στην ελαφρά όξινη/ουδέτερη περιοχή έχει ως αποτέλεσμα την αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων των προσροφητών (αύξηση αρνητικού επιφανειακού φορτίου) που ευνοεί την προσρόφηση των κατιόντων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μέγιστη προσρόφηση παρατηρείται σε pH 4-7, ενώ σε pH >7, η κατακρήμνιση γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός για την απομάκρυνση των μετάλλων με αποτέλεσμα να παρατηρείται μειωμένη διαθεσιμότητα των μετάλλων για τη διεργασία της προσρόφησης. Ο σχηματισμός αδιάλυτων αλάτων των υπο εξέταση μετάλλων είχε ως αποτέλεσμα τη διακράτησή τους από τις μεμβράνες UF, και, συνεπώς, και την επίτευξη πολύ υψηλής απομάκρυνσης σε pH = 8-9 .

Τα αυξημένα επίπεδα της απομάκρυνσης των μετάλλων που παρατηρήθηκαν στην ενεργό ιλύ σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα για τα ίδια επίπεδα pH αποδίδονται στην βιοπροσρόφηση των ιόντων των μετάλλων πάνω στις βιοκροκίδες ιλύος.

Η προσρόφηση των μετάλλων πάνω σε ορυκτά ως συνάρτηση του pH μελετήθηκε επίσης με την παρουσία των 10 g / l του μπεντονίτη, ζεόλιθος και βερμικουλίτη σε υδατικά διαλύματα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η αύξηση του pH του διαλύματος είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απομάκρυνσης του μετάλλου γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφηση των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά στην χημική κατακρήμνιση ή λόγω συνδυασμένης δράσης τους.

Κατά συνέπεια, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, επιλέχθηκε η ρύθμιση της τιμής του pH της βιομάζας στο 6 καθότι:

i) δεν αναχαιτίζεται πλήρως η δράση της ενεργούς ιλύος του συστήματος και επομένως δεν αναστέλλεται πλήρως η διεξαγωγή των βιολογικών διεργασιών

ii) ελαχιστοποιείται η απομάκρυνση των μετάλλων, λόγω ιζηματοποίησης (χημική κατακρήμνιση).

- **Επίδραση της συγκέντρωσης των MLSS στην απομάκρυνση των μετάλλων**

Όσον αφορά την επίδραση των MLSS, παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στην ενεργό ιλύ, τόσο μεγαλύτερη είναι η απομάκρυνση του μετάλλου λόγω της παρουσίας περισσότερων διαθέσιμων θέσεων για τη διεργασία της προσρόφησης των ιόντων του μετάλλου στις βιοκροκίδες της ιλύος με αποτέλεσμα την κατακράτησή τους από τις μεμβράνες υπερδιήθησης. Αυτή η διαπίστωση είναι πολύ σημαντική καθώς τα συστήματα MBR λειτουργούν σε υψηλά MLSS (6-12 g/l) και αναμένεται οι απομακρύνσεις των μετάλλων να είναι υψηλές.

- **Χρόνος Επαφής (Κινητική του συστήματος)**

Σε αυτό το τμήμα εξετάστηκαν οι κινητικές του συστήματος τόσο για τα ορυκτά σε επαφή με υδατικά διαλύματα όσο και για τα ορυκτά σε επαφή με την ενεργό ιλύ, για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 320 mg / l, σε pH = 6.

Στα αρχικά στάδια προσρόφησης (5–25 min) πραγματοποιείται γρήγορη πρόσληψη των μεταλλικών ιόντων από τον προσροφητή που ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση καταλήγοντας στην προσέγγιση της ισορροπίας.

Η χρήση της ενεργού ιλύος αντί του νερού, οδήγησε σε αύξηση της συνολικής πρόσληψης του μετάλλου που οφείλεται στην βιοπροσρόφηση των ιόντων του μετάλλου στις βιοκροκίδες ιλύος.

Συνήθως, ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά που προστίθενται σε υδατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο χρόνο για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά που περιέχονται σε ενεργό ιλύ. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση στα ορυκτά που βρίσκονται σε ενεργό ιλύ.

Όταν τα ορυκτά χρησιμοποιήθηκαν μαζί με την ενεργό ιλύ η προσροφητική ικανότητά τους ήταν χαμηλότερη σε σύγκριση με αυτή που διαπιστώθηκε σε υδατικά διαλύματα, λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού μεταξύ της ιλύος και των ορυκτών για να «συλλάβουν» τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου. Παρ' όλα αυτά, η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων με την παρουσία της ιλύος ήταν πολύ υψηλότερη από ό,τι στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων.

Για τα τρία ορυκτά που εξετάζονται παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του χαλκού, νικελίου μολύβδου, ψευδαργύρου σταθεροποιείται πριν το πέρας των 60 min ανάδευσης, γεγονός που υποδηλώνει την ολοκλήρωση της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά πριν την ολοκλήρωση της 1 ώρας ανάδευσης.

Ειδικότερα, η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και την ιλύ περιλαμβάνει μια διεργασία τριών σταδίων. Η κλίση του κάθε γραμμικού τμήματος δείχνει τον ρυθμό της προσρόφησης. Κατά το πρώτο στάδιο ταχεία προσρόφηση των ιόντων μετάλλου έγινε πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού και ο ρυθμός διάχυσης είναι πολύ υψηλός. Η γρήγορη προσρόφηση σε αυτό το στάδιο μπορεί να αποδοθεί στη μεγάλη συγκέντρωση και στην διαθεσιμότητα ελεύθερων θέσεων στα ορυκτά.

Το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από σταδιακή προσρόφηση, όπου η ενδομοριακή διάχυση καθορίζει το ρυθμό της διάχυσης και αφορά την προσρόφηση των ιόντων μετάλλου στους μεσοπόρους των ορυκτών.

Στο τρίτο στάδιο, μια κατάσταση ισορροπίας είχε επιτευχθεί για την οποία η ενδομοριακή διάχυση άρχισε να επιβραδύνεται και ο ρυθμός προσρόφησης ήταν πολύ χαμηλός, υποδηλώνοντας προσρόφηση πάνω στους μικροπόρους.

▪ **Ισόθερμες Προσρόφησης**

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθότι βοηθάει στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος και τη βελτιστοποίηση της χρήσης του προσροφητή. Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης παρέχει σημαντικά φυσικοχημικά δεδομένα για την αξιολόγηση της εφαρμογής της διεργασίας της προσρόφησης ως μια λειτουργική μονάδα. Η ισορροπία της προσρόφησης συνήθως

περιγράφεται με μία εξίσωση ισόθερμης, οι παράμετροι της οποίας εκφράζουν τις επιφανειακές ιδιότητες και την εκλεκτικότητα – συγγένεια (affinity) του μέσου προσρόφησης σε μία δεδομένη θερμοκρασία και pH. Επομένως, μία ακριβής μαθηματική περιγραφή της ισόθερμης ισορροπίας, που βασίζεται σε ένα σωστό μηχανισμό προσρόφησης, είναι απαραίτητη για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης.

➤ Κατά την προσρόφηση του Zn, του Ni του Cu και του Pb στα ορυκτά σε πολυστοιχειακό υδατικό διάλυμα, η ισόθερμη Langmuir παρουσιάζει την καλύτερη σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με τις υπόλοιπες ισόθερμες δύο παραμέτρων, καθώς έχει τον υψηλότερο συντελεστή προσδιορισμού (R^2) και το μικρότερο σφάλμα (χ^2). Η ισόθερμη Langmuir προβλέπει μονοστρωματική προσρόφηση, ομοιογένεια και ενεργειακή ισοδυναμία των ενεργών θέσεων προσρόφησης των ορυκτών. Σε όλες τις περιπτώσεις, η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ $0 < R_L < 1$ δείχνοντας ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Η εκλεκτικότητα των ορυκτών ως προς τη δέσμευση των υπό εξέταση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά :

- Βερμικουλίτης : Cu > Ni > Pb > Zn
- Μπεντονίτης : Pb > Cu > Zn > Ni
- Ζεόλιθος : Pb > Cu > Zn > Ni

Η σειρά που ακολουθούν τα K_L είναι η εξής:

- Βερμικουλίτης : Pb > Cu > Zn > Ni
- Μπεντονίτης : Cu > Zn > Pb > Ni
- Ζεόλιθος : Ni > Cu > Pb > Zn

➤ Στην περίπτωση που έχουμε τις ισοθερμες προσρόφησης μετάλλων στην ιλύ χωρίς τη χρήση ορυκτών, τα μοντελα των Langmuir και Freundlich παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, για το Ni και τον Pb, τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ περιγράφονται καλύτερα από την εξίσωση Freundlich, καθώς εμφανίζει μικρότερο χ^2 και μεγαλύτερο R^2 . Η εξίσωση αυτή λαμβάνει υπόψη την ετερογενή φύση της ιλύος. Στην περίπτωση όμως των Zn και Cu η εξίσωση Langmuir παρουσιάζει σημαντικά μικρότερο σφάλμα χ^2 και μεγαλύτερο R^2 σε σύγκριση με τη Freundlich. Η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 δείχνοντας ότι η ισόθερμη είναι ευνοϊκή.

➤ Στην περίπτωση που έχουμε τις ισοθερμες προσρόφησης μετάλλων στην ιλύ με τη χρήση ορυκτών Η ισόθερμη Langmuir εμφανίζει χαμηλό σφάλμα και καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 δείχνοντας ευνοϊκές συνθήκες προσρόφησης. Ωστόσο, και Η εξίσωση D-R εμφανίζει υψηλό R^2 και μικρό χ^2 για την προσρόφηση των Zn, Cu, Pb στα τρία ορυκτά. Η μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση D-R για τις περιπτώσεις των Zn και Cu βρίσκεται στο εύρος των 8–16 kJ mol⁻¹, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή.

Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η εξίσωση Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά την ισορροπία των συστημάτων προσρόφησης μετάλλων σε ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος. Παρότι η φύση της υγρής φάσης παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια (ανάμικτο υγρό), εντούτοις η προσρόφηση ακολουθεί την ίδια ισόθερμη με αυτή που προσδιορίζεται για τα υδατικά διαλύματα.

- **Απομάκρυνση Ni(II), Cu(II), Pb(II) και Zn(II) από ενεργό ιλύ με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης –ορυκτών**

Η διεργασία προσρόφησης – διήθησης δύο σταδίων, κατά την οποία το ορυκτό προστίθεται στο διήθημα ενεργού ιλύος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων και της απόδοσης των ορυκτών για την προσρόφηση των μετάλλων σε σύγκριση με τη διεργασία ενός σταδίου όπου το ορυκτό προστίθεται απευθείας στην ενεργό ιλύ. Η αύξηση αυτή είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση του Ni και του Zn . Αντίθετα, η διεργασία δύο σταδίων συμβάλλει σε πολύ μικρή αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Cu και του Pb. Οι απομακρύνσεις, των συγκεκριμένων μετάλλων κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα ακόμα και στη διεργασία του ενός σταδίου με αποτέλεσμα να υπάρχει μικρό περιθώριο στην περαιτέρω αύξηση της απομάκρυνσής τους από την εφαρμογή της διεργασίας δύο σταδίων. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση η παραγόμενη εκροή από το σύστημα δύο σταδίων περιέχει μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων από αυτή του συστήματος ενός σταδίου.

- **Γενικά συμπεράσματα:**

1) Η απόδοση των συστημάτων που εξετάζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων στις περισσότερες περιπτώσεις μειώνεται κατά τη σειρά: Pb>Cu>Zn>Ni.

2) Η αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του Pb οφείλεται (α) στην αυξημένη καταβύθιση του μετάλλου συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα σε ελαφρά όξινο, ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον (pH 5–8), (β) στη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα της ιλύος και των ορυκτών (ζεόλιθος, μπεντονίτης) για το Pb. Η μικρότερη απόδοση των συστημάτων για την απομάκρυνση του Ni συγκριτικά με αυτή των υπολοίπων μετάλλων οφείλεται (α) στη μικρότερη καταβύθιση του Ni στα εξεταζόμενα pH με αποτέλεσμα μεγάλο μέρος του μετάλλου να βρίσκεται σε διαλυτή μορφή και να διαπερνά τις μεμβράνες του συστήματος (β) στη χαμηλότερη εκλεκτικότητα της ιλύος και των ορυκτών για τη δέσμευση του Ni σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα.

3) Το σύστημα ενεργού ιλύος–ορυκτών–UF συντελεί σε υψηλότερη απομάκρυνση μετάλλων σε σύγκριση με το σύστημα ορυκτών–UF για υδατικά διαλύματα, παρότι η

προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά είναι μειωμένη. Επομένως, η συνεργιστική δράση ιλύος και ορυκτών λειτουργεί ευεργετικά στο σύστημα.

4) Στα πολυστοιχειακά διαλύματα, η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών κατιόντων (Ni, Zn, Cu, Pb) στο διάλυμα έχει αρνητική επίδραση στην προσρόφηση του μετάλλου λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού μεταξύ των μεταλλικών ιόντων για τη δέσμευση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης.

5) Η παρουσία των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος συντελεί σε μείωση της μέγιστης προσροφητικής τους χωρητικότητας συγκριτικά με την παρουσία τους σε υδατικό περιβάλλον. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται: (α) στη δημιουργία συσσωματωμάτων μεταξύ της ιλύος και των ορυκτών που πιθανά μειώνουν την προσβασιμότητα σε διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, (β) στην κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης από ανταγωνιστικά ιόντα και άλλες ουσίες που μειώνουν τόσο τη διαθεσιμότητα όσο και την προσβασιμότητα σε αυτές (γ) στη μειωμένη αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά, καθώς μεγάλο μέρος τους έχει ήδη προσροφηθεί στην ιλύ.

6) Η παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών για τη δέσμευση του Pb και του Cu σε περιβάλλον εν. ιλύος είναι συνήθως μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται για το Ni και τον Zn. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb και του Cu για προσρόφηση στα ορυκτά.

7) Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων οδηγεί σε μείωση της συνολικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων και σε αύξηση της συγκέντρωσης αυτών που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού.

8) Το είδος του ορυκτού που εφαρμόζεται (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος) για την απομάκρυνση των μετάλλων έχει σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, κυρίως σε σχέση με το μέταλλο που δεσμεύει, καθώς η σειρά της εκλεκτικότητας των τριών ορυκτών αλλάζει ανάλογα με το είδος του προς απομάκρυνση μετάλλου. Ο μπεντονίτης είναι το πιο αποτελεσματικό ορυκτό για την απομάκρυνση Zn, Pb, Cu, ενώ ο βερμικουλίτης εμφανίζεται πιο αποδοτικός για την απομάκρυνση του Ni.

9) Η προσθήκη ορυκτών στην ενεργό ιλύ συμβάλλει στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών. Τα φυσικά ορυκτά έχουν τη δυνατότητα προσρόφησης μέρους των οργανικών κολλοειδών ουσιών, οι οποίες σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να επικάθονταν στη μεμβράνη και να συνέβαλαν σε μεγαλύτερη έμφραξη των μεμβρανών.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Andreadakis A., Gavalaki E., Mamais D., Tzimas A.,(2003), Wastewater Reuse Criteria in Greece. *Global Nest: the Int. J.* Vol. 5, No 1, pp 9-14
- ATDSR, Case Studies in Environmental Medicine (CSEM), Lead Toxicity
- ATDSR, Toxicological Profile for Nickel, 2005
- ATSDR, Toxicological Profile for Copper, 2004
- ATSDR, Toxicological Profile for Lead, 2007
- Babel S., T.A. Kurniawan T.A., (2003), Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.97(1-3), pp. 219–243
- Bae T.H., Han S.S. & Tak, T.M., (2003), Membrane Sequencing Batch Reactor System for the Treatment of Dairy Industry Wastewater, Vol. 39, pp. 221-231
- Baker R.W., (2000), *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York
- Bereket G., Arog A.Z. and Ozel M.Z., (1996), Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*
- Bessbousse H., T. Rhlalou , J.-F. Verchère , L. Lebrun , Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix, *Journal of Membrane Science* 307 (2008) 249–259
- Bhattacharyya D., Hestekin J.A., Brushaber P., Cullen L., Bachas L.G., Sikdar S.K., (1998), Novel poly-glutamic acid functionalized microfiltration membranes for sorption of heavy metals at high capacity, *Journal of Membrane Science*, Vol.141(1), pp.121-135
- Biškup B., Subotic B., (2004), Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Sep. Purif. Technol.* 37 17–31.
- Blanchard G., Maunaye M., Martin G., (1984), Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolite. *Water Res.* 18:1501-1507.

- Blöcher C., J. Dorda, V. Mavrov, H. Chmiel, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, Hybrid flotation-membrane filtration processes for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Res.* 37 (2003) 4018–4026.
- Bouwer, H. (2000). "Integrated Water Management: Emerging Issues and Challenges." *Agricultural Water Management*
- Bradl H. B., *Heavy Metals in the Environment*, Volume 6, Elsevier Academic Press, 2005
- Casas Jose, Jose Sordo, *Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*, Elsevier, 2006
- Charerntanyarak L., *Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation*, *Water Sci. Technol.* 39 (10/11) (1999) 135–138.
- Chou L.-J., Zheng Y., (2006), Technical Report, Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, Fredericton, Canada.
- Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V., Manem J., (1999), Characterisation and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated-sludge system in the treatment of wastewater containing high-molecular-weight compounds, *Water Environ. Res.*, 71, 64–70
- Daigger G.T., Poland, (2005), *Membrane Bio-Reactors (MBRs) – The Future of Wastewater Technology, Science and Economy Aspects*
- Diamadopoulos E., Benedek A., (1984), The Precipitation of Phosphorous From Wastewater Through pH Variation in The Presence and Absence of Coagulants, *Water Research*, Vol 18, No 9, pp 1175-1179
- Doyle F.M., Z.D. Liu, The effect of triethylenetetraamine (trien) on the ion flotation of Cu^{2+} and Ni^{2+} , *J. Coll. Int. Sci.* 258 (2003) 396–403.
- EPA US (2004). *Guidelines for Water Reuse*. EPA/625/R-04/108, U.S Agency for Inter. Development, Washington, DC, USA.
- EPA US, (2003), *National Drinking Water Standards. Safe Drinking Water Act*
- EPA, *Technical Factsheet on: Nickel*
- FAO (1992). "Wastewater Treatment and Use in Agriculture, M.B. Westcot". *FAO Water Report 10*. FAO. Rome.
- FAO (1994). "Water Quality for Agriculture, R.S. Ayers & D.W. Westcot". *FAO Irrigation and Drainage Paper*. Rome.

- FNB, IOM, (2002), Dietary reference intakes of vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Washington
- Gunder, B., (2001), The Membrane-coupled Activated Sludge Process in Municipal Wastewater Treatment, Technomic Publishing Co., Lancaster PA
- H.F. van der Roest, D.P. Lawrence, A.G.N. van Bentem, (2002), Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment: STOWA Report, Utrecht
- Hammer M., (1986), Water and Wastewater Technology, second edition
- Huang X., Gui P. & Qian Y., (2001), Effect of Sludge Retention Time on Microbial Behaviour in a Submerged Membrane Bioreactor, Process Biochemistry, Vol. 36, pp. 1001-1006
- Humphrey, J.M. & Keller II, G.E., (1997), Separation Process Technology: Performance, Selection, Scaleup, McGraw-Hill, New York
- Inglezakis V.J., M.A. Stylianou, D. Gkantzou, M.D. Loizidou, Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents Desalination 210 (1-3) (2007) 248-256
- Inglezakis V.J., M.M. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility Journal of Colloid and Interface Science 275 (2 (2004) 570-576
- International Copper Study Group (ICSG), The World Copper factbook, 2007
- International Lead and Zinc Study Group (2006), Lead and Zinc Statistics. Monthly Bulletin, Vol.46, No2
- International Lead and Zinc Study Group (ILZSG): End Uses of Lead
- IPCS, Environmental Health Criteria (EHC) 108, Nickel, 1991
- IPCS, Environmental Health Criteria (EHC) 200, Copper, Geneva, 1998
- IPCS, Environmental Health Criteria 3, Lead
- Jandová J., Maixner J., Grygar T. ,(2002), Reprocessing of zinc galvanic waste sludge by selective precipitation, Ceramics-Silikáty, Vol. 46 , pp. 52-55
- Juang R.S., R.C. Shiau, Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration, J. Membr. Sci. 165 (2000) 159–167.
- Judd S., (2004), A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment, Water Science and Technology, Vol. 49, No 2, pp. 229-235

- Kadirvelu K., K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, *Bioresource Technology* 76 (2001) 63±65
- Keane M.A., The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers, *Coll. Surf. A* 138 (1998) 11–20.
- Keskinler, B., Yildiz, E., Erhan, E., Dogru, M., Bayhan, Y.K., Akay, G., (2004), Cross-flow microfiltration of low concentration-nonliving yeast suspensions, *J. Membr. Sci.*, 233, 59-69.
- Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C. R., Perry R., (1994), Natural zeolite utilization in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 59:2 , p. 121.
- Kim J.S., Zhang L., Keane M.A., (2001), Removal of iron from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite, *Sep. Sci. Technol.* 37: 1509–1525.
- Konishi S., Kyoichi S., Furusaki S., Sugo T., (1996), Binary metal-ion sorption during permeation through cheleating porous membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 111(1), pp.1-6
- Kryvoruchko A., L. Yurlova, B. Kornilovich, Purification of water containing heavy metal by chelating-enhanced ultrafiltration, *Desalination* 144 (2002) 243–248.
- Langella A., Pansini M., Cappelletti P., Gerraro B., Gennaro M., Collela C., (2000), NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous Mesoporous Mater* 37:3 , p. 337
- Lazaridis N.K., Blöcher C., Dorda J., Matis K.A., (2003), A hybrid MF process based on flotation. *Journal of Membrane Science*, 228, 83–88.
- Le - Clech P., Chen V., Fane T., (2006), Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *Journal of membrane Science*, 284, 17-53
- Lesjean B. and Huisjes E.H., (2007), IWA 4th International Membrane Technologies Conference, 15 - 17 May 2007, Harrogate, UK
- Li X.-Y., Wang X.-M., (2006), Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.*, 278, 151–161

- Li Y.J., X.P. Zeng, Y.F. Liu, S.S. Yan, Z.H. Hu, Ya-Ming, Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 91–95.
- Liu R., Chen L., Wen X. & Qian Y., (2004), Operational Performance of a Submerged Membrane Bioreactor for Reclamation of Bath Wastewater, *Process Biochemistry*, In Press
- Liu Yong, Dan Xiao, Hui Li, Kinetics and Thermodynamics of Lead (II) Adsorption on Vermiculite, *Separation Science and Technology*, 42: 185–202, 2007
- London Metal Exchange: Copper
- Masse, A., Sperandio, M. & Cabassaud C., (2006) Comparison of Sludge Characteristics and Performance of a Submerged Membrane Bioreactor and an Activated Sludge Process at High Solids Retention Time, *Water Research*, Vol. 40, pp. 2405 – 2415
- Mavrov V., T. Erwe, C. Blöcher, H. Chmiel, Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, *Desalination* 157 (2003) 97–104.
- Melin T., Jefferson B., Bixio D., Thoeye C., De Wilde W., De Koning J., van der Graaf J. & Wintgens T., (2006), Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment and Reuse, *Desalination*, Vol. 187, pp. 271-282
- Metcalf & Eddy, Inc., (2003), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill Companies, Inc., New York
- Mohammad A.W., R. Othaman, N. Hilal, Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni–P electroless plating, *Desalination* 168 (2004) 241–252.
- Molinari Raffaele, Teresa Poerio, Pietro Argurio Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation–ultrafiltration process, *Chemosphere* 70 (2008) 341–348
- Mondale K. D., Carland R. M., Aplan F. F., (1995), The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Minerals Eng.* 8:4-5 , p. 535.

- Nah In Wook, Kyung-Yub Hwang , Choong Jeon , Hong Bok Choi, Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite, *Minerals Engineering* 19 (2006) 1452–1455
- Naiya Tarun Kumar, Ashim Kumar Bhattacharya, Sudip Kumar Das, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009) 14–26
- Naseem R., S. S. Tahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, PII: S0043-1354(01)00130-0
- New Water Caribbean Inc., (2007), Zenon Wastewater Treatment & Reclamation Systems
- Nickel Institute: Nickel and its Uses
- Noble, R.D. & Stern, S.A., (1995), *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Membrane Science and Technology Series, 2, Elsevier Science B.V., Amsterdam, the Netherlands
- Ozaki H., K. Sharma, W. Saktaywin, Performance of an ultra-lowpressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination* 144 (2002) 287–294.
- Papadopoulos A., D. Fatta, K. Parperis, A. Mentzis, K.-J. Haralambous, M. Loizidou, Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods, *Separation and Purification Technology* 39 (2004) 181–188
- Petsev, D.N., Starov, V.M., Ivanov, I.B., (1993), Concentrated dispersions of charged colloidal particles: sedimentation, ultrafiltration and diffusion, *Colloid Surf. A: Physiochem. Eng. Asp.*, 81, 65-81
- Pollice, a., Laera, G, (2005), Effects of Complete Sludge Retention on Biomass Build-up in a Membrane Bioreactor, *Water Science and Technology*, Vol. 52, No 10 – 11, pp. 369 – 375
- Qdais H.A., H. Moussa, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, *Desalination* 164 (2004) 105–110.
- Qin J.J., M.N. Wai, M.H. Oo, F.S. Wong, A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 213–221.

- Qiu Wei, Ying Zheng. (2008). "Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash." *Chemical Engineering Journal*
- Rubio J., F. Tessele, Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation, *Min. Eng.* 10 (7) (1997) 671–679
- Schnoor J. L., (2003) Περιβαλλοντικά Μοντέλα – Τύχη και Μεταφορά Ρύπων σε Αέρα, Νερό και Έδαφος, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ
- Seader, J.D & Henley, E.J., (1998), *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Sengupta S., SenGupta A.K., (1997), Heavy metal separation from sludge using chelating ion exchangers with nontraditional morphology, *Reactive and Functional Polymers*, Vol.35(1-2), pp.111-134
- Shawabkeh R., Al-Harahsheh A., Hami M., Khlaifat A., (2004), Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater, *Fuel* 83: 981–985.
- Shawabkeh R.A., Rockstraw D.A., Bhada R.K., (2002), Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells, *Carbon*, Vol. 40(5), pp.781-786
- Stephenson T., Judd, S., Jefferson, B. & Brindle, K., (2000), *Membrane Bioreactors for Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK
- Stylianiou M.A., V.J. Inglezakis, K.J. Moustakas, S.P. Malamis, M.D. Loizidou, Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, *Desalination* 215 (2007) 133-142
- Stylianiou Marinos A., Michalis P. Hadjiconstantinou, Vasilis J. Inglezakis, Konstantinos G. Moustakas, Maria D. Loizidou, Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 575–581
- Till S. & Mallia H., (2001), *Membrane Bioreactors: Wastewater treatment applications to achieve high quality effluent*, Water Industry group – Fisher Stewart, 64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, Bendigo

- Tsalakanidou I., (2006), Potential of Reactive Filter Materials for Small-Scale Wastewater Treatment in Greece
- Tünay O., N.I. Kabdasli, Hydroxide precipitation of complexed metals, *Water Res.* 28 (10) (1994) 2117–2124.
- U.S. Geological Survey ,(2008),2006 Minerals Yearbook, Clay and Shale, Robert L. Virta
- U.S. Geological Survey ,(2008),2006 Minerals Yearbook, Vermiculite, Michael J. Potter
- U.S. Geological Survey ,(2008),2006 Minerals Yearbook, Zinc, Amy C. Tolcin
- U.S. Geological Survey ,(2008),2007 Minerals Yearbook, Zeolites (Advance Release), Robert L. Virta
- U.S. Geological Survey, 2006 Minerals Yearbook, Nickel [Advance Release]
- U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Copper [Advance Release]
- U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Lead [Advance Release]
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009, Nickel
- Ujang Z., G.K. Anderson, Application of low-pressure reverse osmosis membrane for Zn²⁺ and Cu²⁺ removal from wastewater, *Water Sci. Technol.* 34 (9) (1996) 247–253.
- Van der Roest, H.F., Lawrence, D.P. & Van Bentem A.G.N., (2002), *Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK
- Veli Sevil, Bilge Alyüz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 226–233
- Verbych S., M. Bryk, M. Zaichenko, Water treatment by enhanced ultrafiltration, *Desalination* 198 (2006) 295–302
- WHO, (1989), *Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture: Report of a WHO Scientific Group*. WHO Technical Report Series. Geneva.
- WHO, (2001), *Environmental Health Criteria, Zinc*. Geneva

- WHO, (2003), Zinc in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
- WHO, (2006), Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
- WHO, FAO, IAEA, (1996), Trace elements in human health and nutrition. Geneva
- WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, Third edition, Geneva, 2008
- WHO/SDE/WSH/03.04/09, Lead in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality
- WHO/SDE/WSH/03.04/88, Copper in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality
- WHO/SDE/WSH/07.08/55, Nickel in Drinking-water, 2007
- Wingenfelder Ulla, Carsten Hansen, Gerhard Furrer, and Rainer Schulin , Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites, Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 4606-4613
- Wintgens, T., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K. & Engelhardt N, (2003), Modelling of a Membrane Bioreactor System for Municipal Wastewater Treatment, Journal of Membrane Science, Vol. 216, pp.55-65
- www.webelements.com
- Yurlova L., A. Kryvoruchko, B. Kornilovich, Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, Desalination 144 (2002) 255–260.
- Zamboulis D., S.I. Pataroudi, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, The application of sorptive flotation for the removal of metal ions, Desalination 162 (2004) 159–168.
- Zamzow M. J., Eichbaum B. R., Sandgren K. R., Shanks D. E., (1990), Removal of heavy metal and other cations from wastewater using zeolites. Sep. Sci. Technol. 25: 1555-1569.
- Zamzow M. J., Murphy J. E., (1992), Removal of metal cations from water using zeolites. Separation Science and Technology 27:14 , p. 1969.
- Zeman, L.J. & Zydney, A.L., (1996), Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications, Marcel Dekker, Inc., New York
- Αγγελάκης Α. Ν., Παρανυχιάκης Ν. Β., (2005), Επαναχρησιμοποίηση Επεξεργασμένων Αστικών Υγρών Απόβλητων: Ανάγκη Θέσπισης Κριτηρίων.

- Ανδρεαδάκης Α., (2007), Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος με τίτλο: Παραγωγή πόσιμου και ανακτημένου νερού. ΔΠΜΣ στην Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων. Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
- Γκέκας Β., Φρατζεσκάκη Ν., Κατσιβέλα Ε., (2002) Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών Επικίνδυνων Αποβλήτων , Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ
- Γκίκας Π., (2003), Ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση λυμάτων
- Γλύκα, Ε., (2003), Η Εφαρμογή των μεμβρανών στην επεξεργασία νερού και επαναχρησιμοποίηση λυμάτων, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα
- Δημήτριος Β. Βαγενάς, Αγρίνιο (2003), Διαχείριση υγρών αποβλήτων
- ΕΚ (1998), Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, 98/83/ΕΚ της 3ης Νοεμβρίου 1998
- Κ.Υ.ΑΥ2/2600/2001, (2001), Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998.
- Λαμπροπούλου Δ., Λασπάκη Σ., (2008) Αργιλικά ορυκτά και πετρώματα. Ιδιότητες - Χρήσεις - Οικονομικά Στοιχεία
- Μαλαμής Σ. Α., (2005), Διερεύνηση της χρήσης μεμβρανών στην δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων, ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδάτινων Πόρων»
- Π.Υ.Σ.2/2001, (2001) Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976.
- Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Μπεντονίτης. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ
- Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Ζεόλιθος. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ
- Τσιραμπίδης Α., (2004) Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Υπηρεσία δημοσιευμάτων Α.Π.Θ.