



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Ι: Χημικών Επιστημών

Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας

**Διπλωματική Εργασία:**

**«Μέθοδοι Επεξεργασίας Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων και  
Εφαρμογή Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών σε Μονάδες  
Επιφανειακής Κατεργασίας Μετάλλων»**

**Μπιτούνης Ιωάννης**

**Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Λοϊζίδου Μαρία**



**Σεπτέμβριος 2012**

## Αντί προλόγου

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της εκπλήρωσης των απαιτήσεων των σπουδών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Κύριος στόχος της εν λόγω διπλωματικής εργασίας ήταν η εργαστηριακή διερεύνηση διαφορετικών εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας βιομηχανικών υγρών αποβλήτων από μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων αναφορικά με τη διαχείριση του χρωμίου. Οι απαιτούμενες πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της.

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, του τομέα Χημικών Επιστημών, κυρία Λοϊζίδου Μαρία για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος.

Ευχαριστώ επίσης θερμά την υποψήφια διδάκτορα Βαλτά Κατερίνα για την ανεκτίμητη βοήθεια και επίβλεψη που μου πρόσφερε με τη καθοδήγησή της, τόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και κατά τη συγγραφή και παρουσίαση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω σε όλο το προσωπικό του εργαστηρίου της Μονάδας Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, τόσο για το φιλικό κλίμα απέναντι μου εντός του εργαστηρίου όσο και για τη συνεργασία, βοήθεια και συμπαράστασή τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε σε αυτή την τόσο σημαντική προσπάθειά μου.

## Περίληψη

Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση διαφορετικών εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας βιομηχανικών υγρών αποβλήτων από μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων αναφορικά με τη διαχείριση του χρωμίου αλλά και η βελτιστοποίηση των εμπλεκόμενων διεργασιών τόσο ως προς τις συνθήκες διεξαγωγής τους όσο και ως προς τις προστιθέμενες ποσότητες των χημικών αντιδραστηρίων σε εργαστηριακό επίπεδο. Επίσης, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφορικά με τον κλάδο της επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων και συγκεκριμένα την παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται κατά την παραγωγή επικαλύψεων, την εφαρμογή μεθόδων επεξεργασίας των παραγομένων υγρών αποβλήτων καθώς και την εφαρμογή των Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (ΒΔΤ) για την ελαχιστοποίηση του όγκου και του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων.

Οι εργαστηριακές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου τόσο σε πραγματικά δείγματα υγρών βιομηχανικών αποβλήτων από μονάδα επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων, όσο και σε εργαστηριακά παρασκευασμένα. Οι εναλλακτικές μέθοδοι που μελετήθηκαν ήταν η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου μέσω: (α) αναγωγής και χημικής κατακρήμνισης, (γ) αναγωγής και κροκίδωσης-συσσωμάτωσης και (γ) προσθήκης πολυμερούς ακολουθούμενη από κροκίδωση-συσσωμάτωση με ή χωρίς αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI) στην τρισθενή μορφή του, Cr(III).

Συγκριμένα, για τη μελέτη της επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι πειραμάτων (Α', Β', Γ'). Κατά τον Α' κύκλο πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του pH, του χρόνου αντίδρασης και της ποσότητας του αναγωγικού μέσου στην αναγωγή του Cr(VI) με τη χρήση διαλύματος μεταδιθειώδους νατρίου ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) τόσο σε πραγματικό όσο και σε εργαστηριακό δείγμα. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν δύο ομάδες πειραμάτων. Στη συνέχεια, διεξάχθηκε ο Β' κύκλος πειραμάτων ο οποίος, όπως και στον Α' κύκλο, περιελάμβανε δυο ομάδες πειραμάτων σε πραγματικό και σε συνθετικό δείγμα. Αναλυτικότερα, μελετήθηκε η χημική κατακρήμνιση του Cr(III) με ρύθμιση του pH καθώς και η κροκίδωση-συσσωμάτωση με χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ). Και στις δυο περιπτώσεις είχε προηγηθεί αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Τέλος, στο Γ' κύκλο πραγματοποιήθηκαν δυο ομάδες πειραμάτων. Αρχικά, μελετήθηκε η απευθείας δυνατότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με χρήση εμπορικού διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς και η συνεπακόλουθη προσθήκη κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη σε πραγματικό δείγμα. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αντίδραση κροκίδωσης /συσσωμάτωσης του χρωμίου, τόσο στην εξασθενή όσο και στην τρισθενή μορφή του, με χρήση των προαναφερθέντων μέσων επεξεργασίας σε εργαστηριακό δείγμα.

Η εφαρμογή του συστήματος των παραπάνω χημικών επεξεργασιών στα δείγματα οδήγησε στην εύρεση των βέλτιστων συνθηκών κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η αναγωγή του χρωμίου από Cr(VI) σε Cr(III) και εν τέλει στην 100% απομάκρυνσή του είτε με χημική κατακρήμνιση είτε με κροκίδωση/συσσωμάτωση. Τέλος, από τη μελέτη απομάκρυνσης χρωμίου μέσω διεργασιών κατακρήμνισης με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα – κροκίδωση - συσσωμάτωση και υπό τις συνθήκες και αναλογίες των χημικών μέσων προκύπτει επιτυχής 100% απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου χωρίς προηγουμένως να απαιτείται αναγωγή.

## Abstract

The main scope of the present thesis is the investigation of alternative methods for the treatment of wastewater from the industry of surface treatment of metals concerning chromium management but also the optimization of the experimental conditions of the involved chemical processes in laboratory scale. Furthermore, a literature review took place concerning the production process of the industry of surface treatment of metals and the implementation of wastewater treatment methods commonly applied for the treatment of wastewater produced. Moreover, best available techniques (BAT's) for the minimization of volume and pollution load of wastewater were also reviewed.

The experimental procedure was accomplished at the Unit of Environmental Sciences and Technology of the School of Chemical Engineering at the National Technical University of Athens. The samples under investigation were real samples from an industrial unit for surface treatment of metals from Greece as well as laboratory prepared samples.

The alternative methods being studied was the removal of the hexavalent chromium through (a) reduction and chemical precipitation, (b) reduction and coagulation-flocculation, (c) addition polymer followed by coagulation-flocculation with or without reduction of the hexavalent chromium (Cr(VI)) to the trivalent form (Cr(III)).

Specifically, three cycles (A, B, C) of experiments took place for the study of wastewater treatment process. The effect of pH, the time of reaction and the quantity of reductive chemical means for the reduction of Cr(VI) with the use of metabisulfite solution ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) to both real and laboratory samples took place during cycle A. As a result, two experimental groups were performed. Moving on, the second cycle experiments (cycle B) was conducted in which, as in cycle A, two experimental groups were included. In more detail, the chemical precipitation was studied by setting of pH value, as well as the coagulation-flocculation with the use of sodium aluminate ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ) solution. In both cases, a reduction of Cr(VI) to Cr(III) had previously occurred. Finally, in cycle C two experimental groups were also performed. Initially, the direct capability of Cr(VI) reduction was studied by use of a commercial solution of ditheiocarbamidic polymer and the follow up of coagulative and polyelectrolyte addition into real sample. Continuing, the reaction of coagulation-flocculation of chromium was studied both to the hexavalent and to the trivalent form, by use of the previously mentioned means of treatment in laboratory prepared samples.

The implementation of the above mentioned experimental cycles led to the foundation of optimum conditions in which the reduction of Cr(VI) to Cr(III) occurs and finally into the 100% removal of chromium either by chemical precipitation or by coagulation-flocculation. In conclusion, based on the study of chromium removal through the application of the ditheiocarbamidic polymer solution followed by coagulation-flocculation and under specific conditions and chemical quantities, a 100% removal of Cr(VI) arises without been mandatory to previously perform reduction.

# Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακες .....	VI
Εικόνες .....	VIII
<b>1. Εισαγωγή.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Διεργασίες χημικού καθαρισμού και επιμετάλλωσης κατά την επιφανειακή κατεργασία μετάλλων.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Γενικά .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Χημικός καθαρισμός μεταλλικών επιφανειών .....</b>	<b>5</b>
2.2.1 Απολίπανση .....	5
2.2.2 Καθαρισμός με αλκαλικά διαλύματα.....	6
2.2.3 Καθαρισμός με όξινα διαλύματα .....	7
<b>2.3 Επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών .....</b>	<b>8</b>
2.3.1 Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις .....	9
2.3.1.1 Ηλεκτρολυτική Επικαθμίωση .....	9
2.3.1.2 Σκληρή Ηλεκτρολυτική Επιχρωμίωση .....	10
2.3.1.3 Ηλεκτρολυτική Επινικέλωση .....	11
2.3.1.4 Ηλεκτρολυτική Επιχάλκωση .....	12
2.3.1.5 Ηλεκτρολυτική Επαργύρωση.....	13
2.3.1.6 Ηλεκτρολυτική Επικασσιτέρωση .....	14
2.3.1.7 Επιμολύβδωση .....	15
2.3.1.8 Επιινδίωση.....	15
2.3.1.9 Ανοδιώσεις .....	16
2.3.2 Χημικές επικαλύψεις.....	18
2.3.2.1 Αυτοκαταλυόμενη Επινικέλωση με αυτοκαταλυόμενη αναγωγή .....	18
2.3.2.2 Χρωμίωση.....	20
2.3.2.3 Φωσφάτωση.....	21
<b>3. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Σημεία παραγωγής υγρών αποβλήτων κατά την επιφανειακή κατεργασία μετάλλων.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2 Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές (ΒΔΤ) στον τομέα επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων.....</b>	<b>24</b>
3.2.1 Γενικά.....	24
3.2.2 Τεχνικές διαχείρισης.....	26
3.2.3 Ανάδευση διαλυμάτων διεργασιών .....	26
3.2.4 Ελαχιστοποίηση κατανάλωσης νερού και υλικών .....	27
3.2.5 Ανάκτηση υλικών και διαχείριση αποβλήτων.....	30
3.2.6 Συντήρηση διαλυμάτων διεργασιών.....	31
3.2.7 Εκπομπές υγρών αποβλήτων .....	35
<b>3.3 Τεχνικές επεξεργασίας αποβλήτων από διεργασίες επιμετάλλωσης .....</b>	<b>36</b>
3.3.1 Τεχνικές απομάκρυνσης κυανιούχων .....	36
3.3.1.1 Μέθοδοι καταστοφής .....	37
3.3.1.2 Μέθοδοι διαχωρισμού .....	40
3.3.2 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων .....	42
3.3.2.1 Κροκίδωση – Συσσωμάτωση – Καθίζηση.....	42
3.3.2.2 Χημική κατακρήμνιση .....	47
3.3.2.3 Ιοντοεναλλαγή.....	51
3.3.2.4 Τεχνικές χρήσης μεμβρανών .....	53

3.3.3 Τεχνικές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου .....	54
<b>4. Διεξαγωγή εργαστηριακών κύκλων πειραμάτων για τη βέλτιστη επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1 Πειραματικό πρωτόκολλο .....</b>	<b>57</b>
<b>4.2 Α΄ κύκλος πειραμάτων: Μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο με χρήση διθειώδους νατρίου σε πραγματικά και πρότυπα διαλύματα .....</b>	<b>61</b>
4.2.1 Διεξαγωγή Α΄ Κύκλου Πειραμάτων .....	61
4.2.2 Συμπεράσματα Α΄ Κύκλου Πειραμάτων .....	78
<b>4.3 Β΄ κύκλος πειραμάτων: Μελέτη της χημικής κατακρήμνισης τρισθενούς χρωμίου με ρύθμιση του pH και της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου και άλλων μετάλλων με χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου .....</b>	<b>80</b>
4.3.1 Διεξαγωγή Β΄ Κύκλου Πειραμάτων.....	80
4.3.2 Συμπεράσματα Β΄ Κύκλου Πειραμάτων .....	90
<b>4.4 Γ΄ κύκλος πειραμάτων: Μελέτη της απομάκρυνσης χρωμίου, καδμίου και χαλκού μέσω διεργασιών κατακρήμνισης με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, και διεργασιών κροκίδωσης και συσσωμάτωσης.....</b>	<b>91</b>
4.4.1 Διεξαγωγή Γ΄ Κύκλου Πειραμάτων .....	91
4.4.2 Συμπεράσματα Γ΄ Κύκλου Πειραμάτων.....	104
<b>5. Συμπεράσματα .....</b>	<b>105</b>
<b>Βιβλιογραφικές Αναφορές.....</b>	<b>107</b>

## Πίνακες

Πίνακας 1: Τεχνικές απομάκρυνσης οξειδίων ανάλογα με το είδος της μεταλλικής επιφάνειας (Σπυρέλλης Ν., 1997) .....	7
Πίνακας 2: Παραγόμενα Απόβλητα (ΕΥΑΘ ΑΕ κ.α., 2003).....	23
Πίνακας 3: Χρόνοι απομάκρυνσης και αιώρησης των διατάξεων στήριξης και εμβάπτισης (EC, 2006) .....	29
Πίνακας 4: Οι κύριοι ρυπαντές των διαλυμάτων διεργασιών για διαφορετικές διεργασίες της επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων (EC, 2006) .....	32
Πίνακας 5: Μέθοδοι διαχωρισμού κυανιούχων (US EPA, 2000, Young A. et al., 2011) .....	40
Πίνακας 6: Χημικά μέσα συσσωμάτωσης – κροκιδώσης (Metcalf & Eddy, 2007) .....	44
Πίνακας 7: Τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων (Eckenfelder W., 2000).....	47
Πίνακας 8: Γινόμενα διαλυτότητας ελεύθερων μετάλλων σε ισορροπία με τα ιζήματα υδροξειδίων και σουλφιδίων τους (Metcalf & Eddy, 2007) .....	49
Πίνακας 9: Εκλεκτικότητες των ισχυρά όξινων κατιονικών ρητινών για διάφορα κατιόντα (Παρπέρης Κ., 1998) .....	51
Πίνακας 10: Όργανα μέτρησης και όριο ανίχνευσης παραμέτρων .....	57
Πίνακας 11: Απόδοση της αναγωγής Cr(VI) σε pH 2 συναρτήσει της δοσολογίας αναγωγικού για απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L.....	64
Πίνακας 12: Απόδοση της αναγωγής Cr(VI) σε pH 4 συναρτήσει της δοσολογίας αναγωγικού για απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 23,76mg/L.....	68
Πίνακας 13: Απόδοση της αναγωγής Cr(VI) σε pH 7 συναρτήσει της δοσολογίας αναγωγικού για απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 23,76mg/L.....	72
Πίνακας 14: Απόδοση της αναγωγής Cr(VI) σε pH 2 συναρτήσει της δοσολογίας αναγωγικού για απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 5mg/L.....	76
Πίνακας 15: Συγκριτικά αποτελέσματα αναγωγής εξασθενούς χρωμίου με χρήση Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (97% καθαρότητας) σε pH 2, 4 και 7.....	79
Πίνακας 16: Μελέτη της χημικής κατακρήμνισης του τρισθενούς χρωμίου με ρύθμιση pH .....	82
Πίνακας 17: Μελέτη της κροκιδώσης-συσσωμάτωσης του τρισθενούς χρωμίου με προσθήκη διαλύματος αργλικού νατρίου μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 23,76mg/L .....	85
Πίνακας 18: Μελέτη της κροκιδώσης-συσσωμάτωσης του τρισθενούς χρωμίου, χαλκού και καδμίου (5mg/L) με προσθήκη αργλικού νατρίου μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 5mg/L .....	88
Πίνακας 19: Απόδοση της απομάκρυνσης χρωμίου με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη, σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 6,9mg/L και pH 3,8.....	93
Πίνακας 20: Απόδοση της απομάκρυνσης χρωμίου με πολυμερικό καρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη, σε πραγματικό απόβλητο από το φρεάτιο χρωμικών της ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 1,17mg/L και pH 7,5 .....	95

Πίνακας 21: Αποτελέσματα απομάκρυνσης χρωμίου, χαλκού και καδμίου από συνθετικό διάλυμα 5mg/L χωρίς να έχει προηγηθεί αναγωγή και μετά από αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, με χρήση διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη ..... 102



## Εικόνες

Εικόνα 1: Τοποθέτηση εξαρτημάτων σε πλαίσια στήριξης (EC, 2006).....	2
Εικόνα 2: Γραμμή επιμεταλλώσεων με μεταφορικές ταινίες (EC, 2006) .....	3
Εικόνα 3: Γραμμή επιμεταλλώσεων με βαρέλια (EC, 2006).....	3
Εικόνα 4: Βαρέλι σε λειτουργία (EC, 2006).....	3
Εικόνα 5: Γραμμή εισαγωγής ρολών προς επιμετάλλωση (EC, 2006).....	3
Εικόνα 6: Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση.....	8
Εικόνα 7: Τυπική διάταξη ηλεκτρολυτικής επικάλυψης (EC, 2006).....	9
Εικόνα 8: Αναπαράσταση drag-in και drag-out.....	28
Εικόνα 9: Μεγέθη υδατογενών αιωρούμενων στερεών (Διαμαντόπουλος E., 2006).....	43
Εικόνα 10: Διασωματιδιακή γεφύρωση με πολυμερή (Διαμαντόπουλος E., 2006) .....	44
Εικόνα 11: Συγκέντρωση υπολειμματικού διαλυτού μετάλλου με χρήση ανθρακικού νατρίου (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) (Eckenfelder W., 2000).....	50
Εικόνα 12: Ορυκτό κλινοπιλόλιθος.....	53
Εικόνα 13: Ανάκτηση χρωμικών από απόβλητα έκπλυσης με ιοντοεναλλαγή (Παρπέρης Κ., 1998) ..	55
Εικόνα 14: Σχεδιασμός πειραμάτων μελέτης επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων .....	1
Εικόνα 15: Μελέτη αναγωγής διαλύματος εξασθενούς χρωμίου σε pH 2 .....	63
Εικόνα 16: Σύγκριση αρχικού και τελικού διαλύματος σε pH 2.....	63
Εικόνα 17: Μεταβολή του pH του αποβλήτου αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L λόγω της προσθήκης αναγωγικού μέσου για χρόνο αντίδρασης 20min και 24h.....	64
Εικόνα 18: Ποσοστό αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου στο απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L (αρχικό pH: 2) συναρτήσει της δόσης Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> για χρόνο αντίδρασης 20min και 24h .....	65
Εικόνα 19: Μελέτη αναγωγής διαλύματος εξασθενούς χρωμίου σε pH 4 .....	66
Εικόνα 20: Μεταβολή του pH του αποβλήτου (αρχικό pH: 4) λόγω της προσθήκης αναγωγικού μέσου για χρόνο αντίδρασης 20min, 20min και 24h .....	67
Εικόνα 21: Ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) στο απόβλητο (αρχικό pH: 4) συναρτήσει της δόσης Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> για χρόνο αντίδρασης 20min, 20min και 24h.....	67
Εικόνα 22: Μελέτη αναγωγής διαλύματος εξασθενούς χρωμίου σε pH 7 .....	70
Εικόνα 23: Δημιουργία θολερότητας στα δείγματα 7 και 8 για pH 7 .....	71
Εικόνα 24: Μεταβολή του pH του αποβλήτου (αρχικό pH: 7) λόγω της προσθήκης αναγωγικού μέσου για χρόνο αντίδρασης 20min, 20min και 24h .....	73
Εικόνα 25: Ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) στο απόβλητο (αρχικό pH: 7) συναρτήσει της δόσης Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> για χρόνο αντίδρασης 20min, 20min και 24h.....	73
Εικόνα 26: Ποσοστό αναγωγής Cr(VI) στο απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L (αρχικό pH: 2) συναρτήσει της δόσης Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> για χρόνο αντίδρασης 20min, 120min & 24h.....	76
Εικόνα 27: Μελέτη χημικής κατακρήμνισης διαλύματος τρισθενούς χρωμίου με NaOH.....	81

Εικόνα 28: Επιτευχθείσα ποσοστιαία απομάκρυνση τρισθενούς χρωμίου με τη μορφή υδροξειδίων σε διαφορετικές τιμές pH .....	82
Εικόνα 29: Μελέτη απομάκρυνσης τρισθενούς χρωμίου με προσθήκη αργλικού νατρίου .....	85
Εικόνα 30: Επιτευχθείσα ποσοστιαία απομάκρυνση τρισθενούς χρωμίου και μεταβολές στην τιμή του pH ανάλογα με την προστιθέμενη ποσότητα αργλικού νατρίου μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 23,76mg/L.....	86
Εικόνα 31: Μεταβολή του pH του αποβλήτου (Cr, Cu, Cd 5ppm) λόγω της προσθήκης διαλύματος αργλικού νατρίου .....	89
Εικόνα 32: Ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI), Cd, Cu (Cr, Cu, Cd 5ppm) συναρτήσει της ποσότητας αργλικού νατρίου .....	89
Εικόνα 33: Ποσοστό απομάκρυνσης Cr <sup>+6</sup> σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 6,9mg/L και pH 3,8 με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη .....	93
Εικόνα 34: Τελικά συστήματα μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου με καρβαμιδική ένωση, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη.....	95
Εικόνα 35: Αρχικά συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr [ως Cr(VI) και ως Cr(III)], Cd, Cu 5mg/L ...	98
Εικόνα 36: Συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr [ως Cr(VI) και ως Cr(III)], Cd, Cu 5mg/L μετά την προσθήκη πολυμερούς.....	98
Εικόνα 37: Επίδραση της προσθήκης διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς στα συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr, Cd, Cu 5mg/L.....	99
Εικόνα 38: Συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr, Cd, Cu 5mg/L μετά την προσθήκη διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς και PACl.....	99
Εικόνα 39: Επίδραση της προσθήκης διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς και PACl στα συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr, Cd, Cu 5mg/L.....	100
Εικόνα 40: Αποτελέσματα απομάκρυνσης χρωμίου, καδμίου και χαλκού με χρήση διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη (Σειρά 1: στο αρχικό διάλυμα περιέχεται εξασθενές χρώμιο, Σειρά 2: στο αρχικό διάλυμα περιέχεται τρισθενές χρώμιο) .....	101

## 1. Εισαγωγή

Στην Ελλάδα, ο κλάδος της επιφανειακής κατεργασίας και επικάλυψης μετάλλων χαρακτηρίζεται από τον κωδικό 25.61 (κατά τη Στατιστική Ταξινόμηση των Οικονομικών Δραστηριοτήτων 2008 / ΣΤΑΚΟΔ-08) και περιλαμβάνει: (i) την επιμετάλλωση, ανοδίωση κλπ. μετάλλων, (ii) τη θερμική κατεργασία μετάλλων, (iii) την αφαίρεση γρεζιών, την αμμοβολή, τη λείανση με περιστροφή και τον καθαρισμό μετάλλων, (iv) το χρωματισμό και χάραξη μετάλλων, (v) τη μη μεταλλική επικάλυψη μετάλλων, όπως: πλαστικοποίηση, βερνίκωμα κλπ. και (vi) τη σκλήρυνση και στίλβωση μετάλλων (ΕΥΑΘ ΑΕ κ.α., 2003). Παρά τη συρρίκνωση του κλάδου, η οποία παρατηρείται λόγω της οικονομικής κρίσης, ο εν λόγω κλάδος αποτελείται από ένα σχετικά μεγάλο αριθμό βιομηχανικών μονάδων (ΒΜ), οι οποίες ανήκουν κατά πλειοψηφία στην κατηγορία των μικρομεσαίων επιχειρήσεων και βρίσκονται συγκεντρωμένες στους Νομούς Αττικής και Θεσσαλονίκης. Χαρακτηριστικά, διαδικασίες επικάλυψης εφαρμόζονται στην παραγωγική διαδικασία πολλών βιομηχανικών δραστηριοτήτων όπως στη βιομηχανία ηλεκτρικών συσκευών και μηχανολογικού εξοπλισμού, στις τηλεπικοινωνίες, στην αεροναυπηγική, στην κοσμηματοποιία, στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών, στη βιομηχανία οικοδομικών υλικών κ.α. (ΕC, 2006).

Η επιφανειακή κατεργασία μετάλλων και η επιμετάλλωση στοχεύουν στη βελτίωση της επιφάνειας των διαφόρων μεταλλικών αντικειμένων αποσκοπώντας στην ενίσχυση: (i) της αντίστασης στη διάβρωση, (ii) της αντοχής στη φθορά, (iii) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, (iv) της φωτεινότητας και λάμψης, (v) της συγκολλητικότητας, (vi) της αντοχής σε χημική προσβολή και (vii) της σκληρότητας. Ωστόσο, η κατεργασία μεταλλικών επιφανειών αποβλέπει τις περισσότερες φορές στην ενίσχυση της αντιδιαβρωτικής προστασίας αυτών. Ως διάβρωση θεωρείται η αλλοίωση ή η καταστροφή ενός μετάλλου από την επίδραση που υφίσταται αυτό από το περιβάλλον του. Η καταστροφή του μετάλλου αρχίζει από την επιφάνεια του και καθορίζεται από χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια μέταλλου-περιβάλλοντος. Η διάβρωση μπορεί να εμφανιστεί ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια που βρίσκεται εκτεθειμένη στο διαβρωτικό περιβάλλον ή μπορεί να εμφανιστεί σε ορισμένα μόνο σημεία της επιφάνειας. Συνεπώς, η πρόληψη ή η περιστολή της διάβρωσης κρίνεται απαραίτητη και αποτελεί τόσο οικονομικό όσο και τεχνικό πρόβλημα. Η αντιμετώπιση ενός συγκεκριμένου προβλήματος διάβρωσης εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του μετάλλου, όσο και από τις ιδιότητες του διαβρωτικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο πρόκειται να λειτουργήσει.

Κατά την επικάλυψη χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός υλικών και διαδικασιών για τον καθαρισμό, τη χάραξη και την επίστρωση, με στόχο τη δημιουργία τελικών προϊόντων με επιθυμητά χαρακτηριστικά επιφάνειας. Έτσι, τα βασικά στάδια των παραγωγικών αυτών δραστηριοτήτων είναι τα ακόλουθα: (i) προετοιμασία της μεταλλικής επιφάνειας, (ii) κυρίως επεξεργασία και (iii) τελική επεξεργασία. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, οι επικαλύψεις με χημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους αποτελούν τυπικές διαδικασίες που απαντώνται ευρέως στη βιομηχανία. Οι συνήθεις συμπληρωματικές επεξεργασίες περιλαμβάνουν απολίπανση, καθαρισμό, χάραξη και στίλβωση. Σε κάθε στάδιο της διαδικασίας, τα μεταλλικά αντικείμενα εμβαπτίζονται σε ένα ή περισσότερα λουτρά χημικών διαλυμάτων, ενώ μεταξύ δύο διαδοχικών λουτρών παρεμβάλλονται λουτρά έκπλυσης των αντικειμένων με νερό, έτσι ώστε να αφαιρούνται από τα αντικείμενα τα υπολείμματα των διαλυμάτων που φέρουν, για την αποφυγή της μόλυνσης των χημικών διαλυμάτων των λουτρών που ακολουθούν, αλλά και για την καλύτερη απόδοση των διεργασιών.

Επομένως, οι μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων και επιμετάλλωσης χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα υψηλή κατανάλωση νερού, ενώ παράλληλα παράγουν σημαντικούς όγκους υγρών αποβλήτων (Σπυρέλλης Ν., 1997; Πάνιας Δ. κ.α., 2005).

## 2. Διεργασίες χημικού καθαρισμού και επιμετάλλωσης κατά την επιφανειακή κατεργασία μετάλλων

### 2.1 Γενικά

Η επιφανειακή κατεργασία μετάλλων περιλαμβάνει διεργασίες προετοιμασίας της μεταλλικής επιφάνειας καθώς επίσης και διεργασίες επιμεταλλώσεων. Συνήθως, μετά την επιφανειακή κατεργασία προβλέπεται ένα στάδιο μετακατεργασίας των επικαλύψεων καθώς επίσης και ποιοτικός έλεγχος προκειμένου να ελεγχθούν οι τελικές ιδιότητες της κατεργασμένης μεταλλικής επιφάνειας.

Οι διεργασίες προετοιμασίας των μεταλλικών επιφανειών αποβλέπουν στην απομάκρυνση των ουσιών εκείνων που παρεμβάλλονται ανάμεσα στη μεταλλική επιφάνεια και στο μέταλλο που πρόκειται να αποτεθεί κατά την επιμετάλλωση. Εάν δεν πραγματοποιηθεί απομάκρυνση των ουσιών αυτών, τότε δεν επιτυγχάνεται καλή πρόσφυση άρα και το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα. Μετά τις διεργασίες προετοιμασίας της μεταλλικής επιφάνειας, ακολουθούν οι διεργασίες των επιμεταλλώσεων. Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής κατεργασίας, η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την προστασία των υλικών από τη διάβρωση, την αισθητική βελτίωση της εμφάνισής τους, τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους (όπως είναι η σκληρότητα, η στιλπνότητα κ.α.), την αποκατάσταση των διαστάσεων φθαρμένων αντικειμένων κ.τ.λ. (Σπυρέλλης Ν., 1997; Υφαντής Δ., 2003).

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως ένας σημαντικός παράγοντας για τις διεργασίες προετοιμασίας της μεταλλικής επιφάνειας και ειδικότερα για τις διεργασίες επιμετάλλωσης είναι η στερέωση και η μεταφορά των προς κατεργασία εξαρτημάτων.

Συγκεκριμένα, όταν έχουν πραγματοποιηθεί οι απαραίτητες προκαταρκτικές εργασίες τα εξαρτήματα οδεύουν προς τη βασική κατεργασία με έναν από τους ακόλουθους τρόπους:

- σε απλές διατάξεις πλαισίων στερέωσης (*jigs or racks*), τα οποία φέρουν τα εξαρτήματα μεμονωμένα ή ομαδοποιημένα (**Εικόνα 1**). Τα εξαρτήματα αφού τοποθετηθούν κατάλληλα στα πλαίσια στήριξης μεταφέρονται συνήθως με ειδικές μεταφορικές ταινίες όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2**.



**Εικόνα 1:** Τοποθέτηση εξαρτημάτων σε πλαίσια στήριξης (EC, 2006)



Εικόνα 2: Γραμμή επιμεταλλώσεων με μεταφορικές ταινίες (EC, 2006)

- σε βαρέλια (*barrels – plastic cylinders*), τα οποία είναι πλαστικοί κύλινδροι που συνήθως φέρουν πολλά εξαρτήματα μαζί μικρών διαστάσεων (Εικόνες 3 και 4)



Εικόνα 3: Γραμμή επιμεταλλώσεων με βαρέλια (EC, 2006)



Εικόνα 4: Βαρέλι σε λειτουργία (EC, 2006)

- σε μπομπίνες ή ρολά (*coils*) υποστρώματος που υφίστανται συνεχή επεξεργασία (Εικόνα 5)



Εικόνα 5: Γραμμή εισαγωγής ρολών προς επιμετάλλωση (EC, 2006)

Σε περιορισμένες περιπτώσεις, τα εξαρτήματα επεξεργάζονται *in-situ*.

Οι περιπτώσεις των διατάξεων στερέωσης σε πλαίσια (*jigs or racks*), παρέχουν αφενός φυσική στήριξη των προς επεξεργασία εξαρτημάτων, και αφετέρου επιτρέπουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος όπως απαιτείται κατά τις ηλεκτρολυτικές διεργασίες. Οι διατάξεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαφορετικά μεγέθη εξαρτημάτων, από μικρά εξαρτήματα έως μεγάλα τεμάχια.

Ο σωστός τρόπος φόρτωσης, στήριξης και μεταφοράς των εξαρτημάτων είναι σημαντικός για τους ακόλουθους λόγους:

- διατήρηση της σωστής αναλογίας της παροχής ηλεκτρικού ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας της κατεργασίας στις ηλεκτρολυτικές διεργασίες
- ελαχιστοποίηση των drag-out
- πρόληψη απωλειών των προς κατεργασία εξαρτημάτων (EC, 2006).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικές πληροφορίες αναφορικά με τις διεργασίες χημικού καθαρισμού καθώς και επιμετάλλωσης που ακολουθούνται στις βιομηχανικές μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων.

## 2.2 Χημικός καθαρισμός μεταλλικών επιφανειών

Κατά την κατασκευή και συντήρηση μεταλλικών εξαρτημάτων σχηματίζονται ή επικάθονται στην επιφάνειά τους ανεπιθύμητες ουσίες όπως οργανικές ουσίες (πχ. λιπαρές ουσίες, λάδια σάπωνες) ή/ και ανόργανες ουσίες (πχ. επιφανειακά οξείδια και οξείδια μετάλλων μεγάλου πάχους). Οι ουσίες αυτές παρεμβάλλονται ανάμεσα στη μεταλλική επιφάνεια και στο μέταλλο που αποτίθεται, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται καλή πρόσφυση με συνέπεια το μεταλλικό στρώμα που αποτίθεται να αποκολλάται εύκολα. Συνεπώς, η απομάκρυνση των ουσιών αυτών θα πρέπει να προηγείται πάντοτε της επικάλυψης. Συνήθως, ο χημικός καθαρισμός επιτυγχάνεται: (α) για τις οργανικές ουσίες με τη χρήση οργανικών διαλυτών, γαλακτωματοποιητών καθώς και με αλκαλικό καθαρισμό και (β) για τις ανόργανες ουσίες με τη χρήση όξινων διαλυμάτων και τηγμένων αλάτων.

Ο απαιτούμενος βαθμός καθαρότητας της επιφάνειας εξαρτάται κάθε φορά από το είδος της διεργασίας επιμετάλλωσης που θα ακολουθήσει. Έτσι, στις επιμεταλλώσεις που χρησιμοποιούνται όξινα ή ουδέτερα διαλύματα, αρκεί η απομάκρυνση των λιπαρών ουσιών. Αντίθετα, κατά τις επιμεταλλώσεις σε αλκαλικά διαλύματα π.χ. στα κυανιούχα λουτρά τα αντικείμενα πρέπει να καθαρίζονται σχολαστικά.

Για την επιλογή της μεθόδου καθαρισμού των μεταλλικών επιφανειών θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι εξής παράγοντες:

- Η επιθυμητή τελική διεργασία επιμετάλλωσης
- Η φύση του μετάλλου ή του κράματος
- Το είδος και η ποσότητα των ακαθαρσιών (οργανικών και ανόργανων) οι οποίες υπάρχουν στη μεταλλική επιφάνεια
- Το μέγεθος και το σχήμα του μεταλλικού αντικειμένου
- Η σκληρότητα του χρησιμοποιημένου νερού (αν γίνεται χρήση νερού)
- Το οικονομικό κόστος
- Οι περιορισμοί που υπάρχουν για τη διάθεση των αποβλήτων (Σπυρέλλης Ν., 1997).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σημαντικότερες διεργασίες χημικού καθαρισμού μεταλλικής επιφάνειας προκειμένου να προετοιμασθεί για περαιτέρω επιφανειακή επικάλυψη.

### 2.2.1 Απολίπανση

Η απολίπανση αποτελεί τη διεργασία απομάκρυνσης των λαδιών και άλλων λιπαρών ουσιών με τη χρήση οργανικών διαλυτών ή γαλακτωματοποιητών. Όταν οι ποσότητες των οργανικών ουσιών είναι μικρές, είναι δυνατόν να απομακρυνθούν στο στάδιο του αλκαλικού καθαρισμού.

Η απολίπανση με οργανικούς διαλύτες πραγματοποιείται είτε με θερμό είτε με ψυχρό καθαρισμό. Στην περίπτωση του θερμού καθαρισμού ως διαλύτες χρησιμοποιούνται μη εύφλεκτοι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι θερμαίνονται μέχρι το σημείο βρασμού τους σε ειδικά σχεδιασμένες δεξαμενές. Η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται από τον τύπο της μεταλλικής επιφάνειας και το είδος των ακαθαρσιών. Οι διαλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι: το τριχλωροαιθυλένιο, το υπερχλωροαιθυλένιο, το μεθυλενο-χλωρίδιο, τριχλωροτριφθορο-αιθάνιο κ.ά. Κατά τον ψυχρό καθαρισμό χρησιμοποιούνται διαλύτες ή μίγματα διαλυτών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η επιλογή του διαλύτη βασίζεται στις προϋποθέσεις που ισχύουν και για το θερμό καθαρισμό. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οι πετρελαϊκοί διαλύτες έχουν πολύ καλά αποτελέσματα, αλλά είναι πολύ εύφλεκτοι. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε μίγματα με χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Πρέπει να τονιστεί ότι κατά τον καθαρισμό με οργανικούς διαλύτες είναι

απαραίτητο να λαμβάνονται προστατευτικά μέτρα για την υγεία των εργαζομένων (χρήση γαντιών, καλός εξαερισμός, μάσκες κλπ.).

Εναλλακτικά και ανάλογα με το είδος των ακαθαρσιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν μίγματα διαλυτών και γαλακτωματοποιητών (επιφανειακά δραστικών ουσιών): λιποδιαλυτών, σαπουνιών, φαιολών κ.ά. Στα μίγματα διαλυτών-γαλακτωματοποιητών, ο διαλύτης που περιέχεται διαλύει ορισμένες από τις οργανικές ακαθαρσίες, επιτρέποντας έτσι στους γαλακτωματοποιητές να έρθουν σε επαφή με τα αδιάλυτα στερεά σωματίδια των ακαθαρσιών καθώς και τα λάδια, και τελικά να τα απομακρύνουν.

Ακολουθεί πλύσιμο είτε με θερμό είτε με κρύο νερό (υπό πίεση). Μετά το πλύσιμο, οι επιφάνειες δεν είναι αρκετά καθαρές για να υποβληθούν στις τελικές διεργασίες επιμετάλλωσης, απομακρύνεται όμως το μεγαλύτερο μέρος των ακαθαρσιών και ως εκ τούτου παρατείνεται ο χρόνος ζωής των διαλυμάτων του αλκαλικού καθαρισμού που ακολουθεί (Σπυρέλλης Ν., 1997).

### 2.2.2 Καθαρισμός με αλκαλικά διαλύματα

Κατά τον αλκαλικό καθαρισμό οι μεταλλικές επιφάνειες που πρέπει να καθαρισθούν εμβαπτίζονται εντός δεξαμενών σε αλκαλικά διαλύματα, τα οποία περιέχουν άλατα και βάσεις σε διάφορες αναλογίες π.χ. υδροξείδιο του νατρίου, ανθρακικό νάτριο, φωσφορικό νάτριο, κυανιούχο νάτριο κ.α.

Ο αλκαλικός καθαρισμός είναι απαραίτητος μετά την απολίπανση για να απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη από τα λίπη και έλαια, αλλά και διάφορες άλλες ακαθαρσίες, όπως υπολείμματα αποξεστικών υλικών, καμένα λάδια, από τη βαφή των μετάλλων, αποθέσεις άνθρακα από τις μηχανές, μαυρίσματα κλπ. Ο αλκαλικός καθαρισμός πραγματοποιείται είτε με ισχυρά, είτε με ήπια αλκαλικά διαλύματα ανάλογα με τη φύση της μεταλλικής επιφάνειας. Με ισχυρά αλκαλικά διαλύματα (pH: 12.1 – 13.5) καθαρίζονται τα σιδηρούχα κράματα. Για τις περισσότερες μεταλλικές επιφάνειες πραγματοποιείται ήπιος αλκαλικός καθαρισμός με χρήση λιγότερο αλκαλικών διαλυμάτων (pH: 10.5 – 12).

Ο αλκαλικός καθαρισμός γίνεται:

(i) Με απλή εμβάπτιση των εξαρτημάτων σε δεξαμενές που περιέχουν θερμά αλκαλικά διαλύματα. Οι δεξαμενές είναι εφοδιασμένες με συστήματα ανάδευσης. Μια άλλη καθοριστική παράμετρος διευκόλυνσης και επιτάχυνσης των διεργασιών αυτών αποτελεί η θέρμανση των διαλυμάτων καθαρισμού. Συνήθως, ο αλκαλικός καθαρισμός επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες από 50°C έως 90°C.

(ii) Με ειδικές μηχανικές διατάξεις που περιλαμβάνουν ψεκασμό με τη χρήση αυτόματων ή ημιαυτόματων εκτοξευτήρων και αποτελεί την πιο γρήγορη μέθοδος καθαρισμού.

(iii) Με την εφαρμογή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος (ηλεκτρολυτικός αλκαλικός καθαρισμός). Στον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό τα μεταλλικά αντικείμενα συνδέονται ως ηλεκτρόδια (άνοδος ή κάθοδος) στο αλκαλικό διάλυμα, στο οποίο διαβιβάζεται συνεχές ρεύμα χαμηλής τάσης. Είναι η καταλληλότερη μέθοδος καθαρισμού μεταλλικών επιφανειών, που πρόκειται να υποστούν επιμετάλλωση και αποτελούνται από ορείχαλκο, κάδμιο, χρώμιο, χαλκό, χρυσό, μόλυβδο, νικέλιο, ψευδάργυρο και κασσίτερο.



Ο ηλεκτρολυτικός αλκαλικός καθαρισμός διακρίνεται σε τρεις (3) κατηγορίες ανάλογα με την πολικότητα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας:

(α) Καθοδικός (ή συνεχούς ρεύματος) ηλεκτροκαθαρισμός

(β) Ανοδικός (ή μεταβαλλόμενου ρεύματος) ηλεκτροκαθαρισμός

(γ) Ανοδικός ηλεκτροκαθαρισμός με περιοδικά μεταβαλλόμενο ρεύμα

Η πολικότητα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας μεταβάλλεται περιοδικά και αντίστοιχα το αντικείμενο αποτελεί πότε την κάθοδο και πότε την άνοδο. Με τον τρόπο αυτό επιταχύνονται οι διεργασίες καθαρισμού και οι επιφάνειες ενεργοποιούνται για το επόμενο στάδιο της επιμετάλλωσης (Σπυρέλλης Ν., 1997).

### 2.2.3 Καθαρισμός με όξινα διαλύματα

Κατά τον καθαρισμό με όξινα διαλύματα πραγματοποιείται απομάκρυνση των οξειδίων από τις μεταλλικές επιφάνειες με διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως ανόργανα οξέα, όπως το θειικό και το υδροχλωρικό οξύ και σε μικρότερη κλίμακα το νιτρικό οξύ, το φωσφορικό οξύ και ο θειικός σίδηρος. Η αποξείδωση με τη χρήση οξέων ονομάζεται *pickling*. Η διάλυση των οξειδίων επιταχύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος ή της θερμοκρασίας και με την καλή ανάδευση.

Οι τεχνικές απομάκρυνσης οξειδίων διαφέρουν ανάλογα με το είδος της μεταλλικής επιφάνειας όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1:** Τεχνικές απομάκρυνσης οξειδίων ανάλογα με το είδος της μεταλλικής επιφάνειας (Σπυρέλλης Ν., 1997)

Είδος Μεταλλικής Επιφάνειας	Τεχνική Απομάκρυνσης Οξειδίων
Μαλακοί χάλυβες	- Pickling με θειικό οξύ - Pickling με υδροχλωρικό ή φωσφορικό οξύ
Ανοξείδωτοι χάλυβες και άλλα ανοξείδωτα κράματα	- Αποξείδωση με οξέα - Αποξείδωση με τηγμένα άλατα - Αποξείδωση με υδρίδιο του νατρίου
Κράματα χαλκού	- Pickling με θειικό οξύ

Σε μερικές περιπτώσεις καθαρισμού εξαρτημάτων αλουμινίου απαιτείται πλέον του αλκαλικού καθαρισμού, χημικός καθαρισμός (χημική προσβολή) με ήπια ή ισχυρά όξινα διαλύματα.

Ο χημικός καθαρισμός με όξινα διαλύματα χρησιμοποιείται πριν την εφαρμογή ανοδίωσης και χρωμίσωσης και επιτελείται με τη χρήση οξέων όπως: (α) νιτρικό οξύ, (β) υδροφθορικό οξύ, (γ) θειικό οξύ, (δ) θειικό οξύ και άλλων διαλυμάτων που περιέχουν περισσότερα από ένα οξέα (Σπυρέλλης Ν., 1997).

### 2.3 Επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών

Η εφαρμογή επικαλύψεων αποτελεί μέθοδο αντιδιαβρωτικής προστασίας των υποστρωμάτων και μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6, οι μέθοδοι ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων διαχωρίζονται σε ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις και ανοδιώσεις, ενώ οι χημικές μέθοδοι επικαλύψεων περιλαμβάνουν τις μεταλλικές επικαλύψεις και τις επικαλύψεις χημικής μετατροπής.



Εικόνα 6: Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση

Στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις ανήκουν: η επικαδμίσωση, η σκληρή επιχρωμίωση, η επινικέλωση, η επιχάλκωση, η επαργύρωση, η επικασσιτέρωση, η επιινδίωση και η επιμολύβδωση ενώ στις ανοδιώσεις: η θειική ανοδίωση και η χρωμική ανοδίωση. Στην κατηγορία των μεταλλικών χημικών επικαλύψεων εντάσσεται η αυτοκαταλυόμενη επινικέλωση ενώ στις με μεταλλικές επικαλύψεις ανήκουν οι: χρωμικοποίηση, φωσφάτωση και η επικάλυψη με μαύρο οξείδιο.

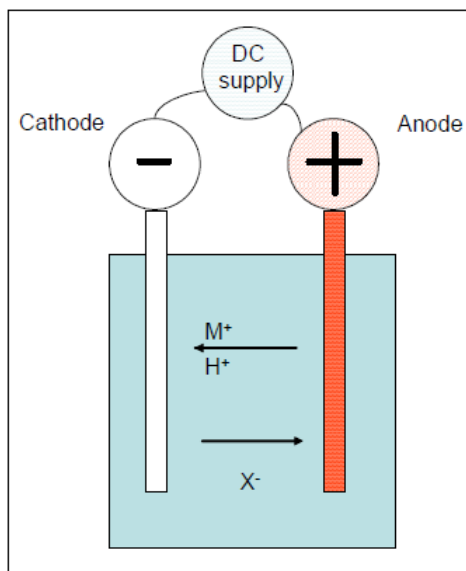
Για την επιλογή συγκεκριμένης μεθόδου επιμετάλλωσης είναι αναγκαίο να εκτιμηθεί μια σειρά παραγόντων όπως (α) η φύση του υλικού που πρόκειται να αποθεθεί, (β) η ταχύτητα πραγματοποίησης της απόθεσης, (γ) οι περιορισμοί που επιβάλλονται από τη φύση του υποστρώματος, (δ) η πρόσφυση του υποστρώματος της επικάλυψης με το υλικό επίστρωσης, (ε) ο βαθμός χημικής καθαρότητας του υποστρώματος, αφού από αυτόν θα εξαρτηθεί και η περιεκτικότητα σε προσμίξεις της επικάλυψης, (στ) το είδος του εξοπλισμού που απαιτεί η συγκεκριμένη μέθοδος, (ζ) το συνολικό κόστος της διαδικασίας, (η) θέματα που συνδέονται με την ασφάλεια της μεθόδου, την υγιεινή και το περιβάλλον, και (θ) η ευκολία εξασφάλισης των απαιτούμενων πρώτων υλών (κυρίως εκείνων που συνιστούν το υλικό της επικάλυψης) (Σπυρέλλης Ν., 1997; Υφαντής Δ., 2003).

Ακολουθεί περιγραφή των βασικότερων διεργασιών ηλεκτρολυτικών και χημικών επικαλύψεων.

### 2.3.1 Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις

Κατά τις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις δημιουργείται μια μεταλλική επικάλυψη πάνω σε μια επιφάνεια, με τη βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης και χρησιμοποιείται κυρίως για την προστασία των μεταλλικών αντικειμένων από διάφορες χημικές δράσεις (οξειδωση της επιφάνειας τους) και μηχανικές δράσεις, όπως είναι η τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ των εξαρτημάτων ηλεκτρικών συσκευών, πολεμικού υλικού κ.ά., καθώς επίσης και για ειδικούς σκοπούς, όπως για να αποκτήσουν οι επιφάνειες ορισμένες μηχανικές ιδιότητες (σκληρότητα, στυλπνότητα) καθώς και ηλεκτρικές ή μαγνητικές ιδιότητες, απαραίτητες για την τελική χρήση τους (Σπυρέλλης Ν., 1997).

Μια τυπική διάταξη ηλεκτρολυτικής επικάλυψης αποτελείται από ένα δοχείο (ηλεκτρολυτική κυψελίδα) που περιέχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το οποίο καθορίζεται από το είδος της επιμετάλλωσης που πρόκειται να εφαρμοστεί και φαίνεται στην **Εικόνα 7**.



**Εικόνα 7:** Τυπική διάταξη ηλεκτρολυτικής επικάλυψης (EC, 2006)

#### 2.3.1.1 Ηλεκτρολυτική Επικαδμίσωση

Η επικαδμίσωση εφαρμόζεται κυρίως για την αντιδιαβρωτική προστασία μεταλλικών επιφανειών εξαρτημάτων από χάλυβα, που εκτίθενται σε περιβάλλον με υψηλή υγρασία. Εφαρμόζεται ηλεκτρολυτικά για την επίτευξη επικαλύψεων λεπτού πάχους. Τα πάχη των αποθέσεων κυμαίνονται από 5 έως 25 $\mu\text{m}$ , ανάλογα με τις συνθήκες στις οποίες εκτίθενται οι μεταλλικές επιφάνειες. Σε ορισμένες περιπτώσεις αντί της επικαδμίσωσης πραγματοποιείται επιψευδαργύρωση, ιδιαίτερα όταν απαιτείται οι αποθέσεις να έχουν μεγάλο πάχος. Ο ψευδάργυρος είναι οικονομικότερο μέταλλο, ωστόσο το κάδμιο παρουσιάζει ορισμένα συγκριτικά πλεονεκτήματα όπως: μειωμένη πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου της ψαθυροποίησης λόγω του σχηματισμού και παγίδευσης υδρογόνου στο επικαλυμμένο αντικείμενο, χαμηλότερο συντελεστή τριβής, μεγαλύτερη ικανότητα

επικάλυψης και διεύθυνσης, όπως επίσης και καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία σε σύγκριση με το ψευδάργυρο.

Η εφαρμογή του καδμίου περιορίζεται λόγω της τοξικότητάς του, όμως υπάρχουν συγκεκριμένες εφαρμογές όπου η χρήση του δεν μπορεί να αποφευχθεί όπως: στην αεροπορική βιομηχανία, για στρατιωτικό εξοπλισμό, στη βιομηχανία πυρηνικών και εξόρυξης (EC, 2006; Σπυρέλλης Ν., 1997).

Η αντοχή της επικαδμίσωσης στη διάβρωση αυξάνει με την εμβάπτιση των αντικειμένων σε όξινα διαλύματα εξασθενούς χρωμίου για 24 ώρες και σε θερμοκρασίες 20 – 30 °C. Οι επιφάνειες καλύπτονται με ένα λεπτό στρώμα χρωμίου, το οποίο τις παθητικοποιεί και επιβραδύνει τη διάβρωσή τους. Η παθητικοποίηση είναι απαραίτητη, ιδιαίτερα όταν τα αντικείμενα πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες, όπως σε θαλασσινό νερό ή σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με υψηλή αλατότητα και υγρασία.

Κατά τη διάρκεια της απόθεσης του καδμίου, στην κάθοδο αποφορτίζονται ταυτόχρονα και ιόντα υδρογόνου. Τα άτομα υδρογόνου που προκύπτουν, είτε ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας αέριο υδρογόνο είτε απορροφούνται από την κάθοδο (δηλαδή τη χαλύβδινη επιφάνεια). Έχει παρατηρηθεί ότι τα κυανιούχα ιόντα επιβραδύνουν το σχηματισμό αερίου υδρογόνου, αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα διάχυσης των ατόμων υδρογόνου στο μέταλλο. Έτσι, η απόθεση του καδμίου γίνεται σχεδόν αποκλειστικά από κυανιούχα λουτρά, ενώ σπανιότερα χρησιμοποιούνται επίσης τα φθοριοβωρικά και σουλφαμικά λουτρά. Επίσης για την αποφυγή της διάχυσης του υδρογόνου στις μεταλλικές επιφάνειες έχουν αναπτυχθεί και άλλοι τύποι λουτρών (λουτρό γλυκίνης, οξικού καδμίου- μεθανόλης και λουτρό τριαιθανολαμίνης).

Ανεξάρτητα από τη σύνθεση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος της επικαδμίσωσης, μετά την επικάλυψη των χαλύβδινων αντικειμένων προτείνεται η θέρμανσή τους για την απομάκρυνση του υδρογόνου (Σπυρέλλης Ν., 1997).

### **2.3.1.2 Σκληρή Ηλεκτρολυτική Επιχρωμίσωση**

Το χρώμιο (Cr) είναι ένα πολύ σκληρό μέταλλο, με μεγάλη αντοχή στη διάβρωση. Τα μεταλλικά αντικείμενα επιχρωμίζονται για δύο κυρίως λόγους: (α) για τη δημιουργία στιλπνής επιφάνειας, η οποία δύσκολα φθείρεται, και (β) για τη δημιουργία σκληρών και ανθεκτικών επιφανειών με μεγάλη αντοχή.

Οι εξαιρετικές ιδιότητες του χρωμίου και των ενώσεών του μπορούν να αποδοθούν στα θερμοδυναμικά, χημικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά τους. Από θερμοδυναμική άποψη το χρώμιο κατατάσσεται στα λίαν ανοξειδωτά μέταλλα. Το αυθόρμητα παραγόμενο ένυδρο οξειδίο του χρωμίου ( $\text{CrOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) είναι εξαιρετικά ανθεκτικό χωρίς πόρους ή ρωγμές και παθητικοποιεί την επιφάνεια του μετάλλου προστατεύοντάς το από περαιτέρω διάβρωση. Σημαντικός είναι, επίσης, ο παράγοντας επιταξίας μεταξύ του χρωμίου και του οξειδίου του.

Το χρώμιο εμφανίζει επίσης πολλαπλούς αριθμούς οξειδωσης (II, III, IV) που συνδέεται με τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του. Είναι γνωστή η ισχυρή οξειδωτική δράση των χρωμικών αλάτων (μεταβολή σθένους από VI σε III) σε όξινο περιβάλλον.

Τα ανωτέρω χαρακτηριστικά ερμηνεύουν την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της επιχρωμίωσης. Η επιχρωμίωση μπορεί να διακριθεί σε δύο κατηγορίες: τη σκληρή επιχρωμίωση, η οποία εφαρμόζεται για να προσδώσει ιδιαίτερα αυξημένη σκληρότητα στις μεταλλικές επιφάνειες και τη διακοσμητική (ή στιλπνή) επιχρωμίωση. Ο απαιτούμενος εξοπλισμός και οι γενικές αρχές, και στις δύο αυτές κατηγορίες επιχρωμίωσης, είναι πρακτικά οι ίδιες, όμως, το πάχος της απόθεσης στη διακοσμητική επιχρωμίωση είναι περίπου 0.25 μm, ενώ στη σκληρή επιχρωμίωση κυμαίνεται από 2.5 μm έως 50 μm.

Η επιχρωμίωση γίνεται συνήθως από λουτρά χρωμικού οξέος και θειικού οξέος. Σε μικρότερη κλίμακα, χρησιμοποιούνται επίσης λουτρά χρωμικού νατρίου και θειικού χρωμίου. Συνήθως, η επιχρωμίωση εφαρμόζεται σε μεταλλικές επιφάνειες στις οποίες έχει αποτεθεί προηγουμένως λεπτό στρώμα χαλκού και μετά νικελίου.

Η τροφοδοσία των λουτρών θειικού - χρωμικού οξέος με μεταλλικά κατιόντα δεν γίνεται με τη διάλυση μεταλλικών ανόδων. Τα ιόντα χρωμίου προστίθενται στα διαλύματα αρχικά με τη μορφή θειικού συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου, το οποίο κατά την ηλεκτροαπόθεση ανάγεται στην κάθοδο.

Στα λουτρά των επιχρωμίσεων χρησιμοποιούνται συνήθως άνοδοι από μόλυβδο. Το σχήμα τους είναι τέτοιο ώστε ανάλογα με το είδος του λουτρού, να επιτυγχάνεται η βέλτιστη κατανομή πυκνότητας ρεύματος. Η εξωτερική επιφάνεια των ανόδων αποτελείται από διοξείδιο του μολύβδου το οποίο είναι απαραίτητο για την οξειδωση του τρισθενούς χρωμίου (Σπυρέλλης Ν., 1997; Υφαντής Δ., 2003).

### **2.3.1.3 Ηλεκτρολυτική Επινικέλωση**

Το νικέλιο (Ni) συναντάται σε πάρα πολλές εφαρμογές και η ευρεία χρήση του έχει αποδοθεί στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, καθώς αποτελεί ένα όλκιμο, λαμπερό και εύκολα κατεργάσιμο μέταλλο. Το νικέλιο διακρίνεται για την ευκολία με την οποία αποτίθεται, την αντίστασή του στη διάβρωση, την αυξημένη σκληρότητα και τη μεγάλη ποικιλία των επικαλύψεων που δίνει με απλές μεταβολές των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης. Για τους λόγους αυτούς αποτελεί το πιο δημοφιλές υλικό για επιμετάλλωση. Το νικέλιο είναι σχετικά ακριβό υλικό και έχουν οι προσπάθειες συγκεντρώνονται ώστε να μειωθεί κατά το δυνατόν η κατανάλωσή του ή να ανακτηθεί από τις εκπλύσεις των δεξαμενών.

Η ηλεκτρολυτική επινικέλωση χρησιμοποιείται κυρίως για αντιδιαβρωτική προστασία, επισκευή των φθαρμένων εξαρτημάτων των μηχανών (θαμπό νικέλιο, και βελτίωση της αισθητικής διαφόρων αντικειμένων με την παραγωγή στιλπνών επικαλύψεων (στιλπνό νικέλιο, *bright nickel*). Βασικό πλεονέκτημα της επινικέλωσης αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς και η μεγάλη ποικιλία τύπων αποθέσεων νικελίου που επιτυγχάνονται από αυτά.

Κατά την ηλεκτρολυτική επινικέλωση πραγματοποιείται απόθεση του νικελίου στην επιφάνεια του εξαρτήματος, το οποίο αποτελεί την κάθοδο. Τα αποτιθέμενα ιόντα προέρχονται από τη διάλυση της ανόδου, η οποία είναι από νικέλιο.

Στην ηλεκτρολυτική επινικέλωση χρησιμοποιούνται τύποι λουτρών όπως (α) υψηλής περιεκτικότητας σε χλωριούχα ιόντα, (β) θειικά, (γ) Watts, (δ) θειικά-χλωρικά, (ε) φθοριοβορικού νικελίου και σουλφαμικού νικελίου.

Προκειμένου να βελτιωθούν οι μακροσκοπικές ιδιότητες των επικαλύψεων, δηλαδή να παρασκευασθούν λείες και στιλπνές επιφάνειες, είναι απαραίτητη η προσθήκη στα ηλεκτρολυτικά λουτρά της επινικέλωσης προσθέτων ουσιών οργανικής ή ανόργανης φύσης όπως: λειαντικές, στιλβωτικές και διαβρέκτες.

Κατά την επινικέλωση, ως άνοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως πλάκες νικελίου καθαρότητας τουλάχιστον 99%, οι οποίες όμως παθητικοποιούνται εύκολα, με αποτέλεσμα να μη διαλύονται ομοιόμορφα. Η συμπεριφορά των ανόδων από νικέλιο βελτιώνεται όταν θερμανθούν σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να μεταβληθεί η κολονοιειδής κρυσταλλογραφική δομή του μετάλλου. Επίσης, σε λουτρά από τα οποία παρασκευάζονται στιλπνές επικαλύψεις, χρησιμοποιούνται συνήθως άνοδοι που περιέχουν μέχρι και 1.5% κοβάλτιο (Σπυρέλλης Ν., 1997).

#### **2.3.1.4 Ηλεκτρολυτική Επιχάλκωση**

Ο χαλκός (Cu) είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι σχετικά μαλακό, ελατό και όλκιμο μέταλλο και σχηματίζει μεγάλο αριθμό κραμάτων. Παρουσιάζει μεγάλη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς και ανθεκτικότητα στη διάβρωση. Δεδομένου ότι εάν ο χαλκός δεν επικαλυφθεί από μία προστατευτική επίστρωση λεκιάζει και θαμπώνει εύκολα, χρησιμοποιείται κυρίως για τις θερμικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες παρά για τα προστατευτικά του χαρακτηριστικά. Η επιχάλκωση των μεταλλικών επιφανειών χρησιμοποιείται:

- Ως υπόστρωμα της επινικέλωσης ή της επιχρωμίωσης για να μειώσει το κόστος και να αυξήσει τη στιλπνότητα των αποθέσεων
- Στην τελική φάση της διαδικασίας της σκλήρυνσης του σιδήρου
- Στη γαλβανοπλαστική διαφόρων αντικειμένων
- Ως βάση για οξειδωση ή χρωματισμό διαφόρων μετάλλων
- Ως κύρια μορφή επιμετάλλωσης σε αντικείμενα που πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγίμα.

Κατά την ηλεκτρολυτική επιχάλκωση πραγματοποιείται απόθεση του χαλκού στην επιφάνεια του εξαρτήματος, το οποίο αποτελεί την κάθοδο. Τα αποτιθέμενα ιόντα προέρχονται κυρίως από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη, αλλά και από τη διάλυση της ανόδου. Ο χαλκός αποτίθεται κυρίως από αλκαλικά-κυανιούχα και από όξινα-θειικά διαλύματα χαλκού.

Οι άνοδοι που χρησιμοποιούνται στα κυανιούχα λουτρά αποτελούνται από χαλκό υψηλής καθαρότητας. Άνοδοι χαμηλότερης καθαρότητας μπορεί να προκαλέσουν τη δημιουργία ακαθαρσιών κατά την ηλεκτρόλυση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ανώμαλης επιφάνειας επιμετάλλωσης. Οι πολύ μεγάλες πυκνότητες ρεύματος μπορεί να προκαλέσουν πόλωση της ανόδου. Όταν η ανοδική απόδοση ρεύματος είναι μεγαλύτερη από την καθοδική, χρησιμοποιούνται άνοδοι χαλκού με 5% σίδηρο ή νικέλιο. Οι άνοδοι αυτές είναι δυσδιάλυτες και παθητικοποιούνται σχετικά εύκολα. Επίσης, είναι δυνατόν να

χρησιμοποιηθούν άνοδοι που περιέχουν σε μικρό ποσοστό (0,2%-0,3%) φώσφορο, στις οποίες δεν συσσωρεύεται λάσπη. Η παρουσία ελεύθερων κυανιούχων ιόντων στο διάλυμα προωθεί τη διάλυση της ανόδου. Ωστόσο, υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα κυανιούχα μειώνει την αποδοτικότητα της ανόδου και δημιουργεί θαμπές αποθέσεις (Σπυρέλλης Ν., 1997).

### 2.3.1.5 Ηλεκτρολυτική Επαργύρωση

Ο άργυρος (Ag) είναι ένα μαλακό, ελατό και όλκιμο μέταλλο. Αποτελεί πολύ καλό αγωγό του ηλεκτρισμού και της θερμότητας και είναι ανθεκτικός στη διάβρωση και την οξειδωση. Ωστόσο, προσβάλλεται από το θείο και θειούχες ενώσεις, όπως και από το όζον που μαυρίζουν τη στιλπνή του επιφάνεια.

Μεταξύ άλλων, η επαργύρωση εφαρμόζεται και στη βιομηχανία, σε πολλά εξαρτήματα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, καθώς ο άργυρος χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, πολύ χαμηλό δυναμικό επαφής (όταν η απόθεση γίνεται πάνω σε χαλκό) και άλλες χρήσιμες μηχανικές και χημικές ιδιότητες. Επίσης, χρησιμοποιείται και ως υπόστρωμα επικάλυψης για αποθέσεις κραμάτων χρυσού, ρόδιου και μολύβδου. Το υψηλό κόστος του όμως αποτελεί συνήθως ένα περιοριστικό παράγοντα για την εφαρμογή του (EC, 2006; Σπυρέλλης Ν., 1997).

Βασικές διεργασίες κατά την ηλεκτρολυτική επαργύρωση είναι η προαπόθεση της επιφάνειας, και στη συνέχεια, η κύρια απόθεση του αργύρου.

Κατά το στάδιο της προαπόθεσης, ο άργυρος αποτίθεται πάνω στα περισσότερα μέταλλα. Προκειμένου η πρόσφυση της επικάλυψης να είναι καλή, είναι απαραίτητο η απόθεση αρχικά να γίνεται από λουτρό χαμηλής συγκέντρωσης σε άργυρο και υψηλής σε κυανιούχα ιόντα.

Πάνω σε χάλυβα γίνονται συνήθως δύο αποθέσεις αργύρου, όπου, κατά την πρώτη, χρησιμοποιείται ηλεκτρολυτικό λουτρό που οποίο περιέχει μικρή ποσότητα κυανιούχου χαλκού. Τα μη σιδηρούχα μέταλλα και κράματα υφίστανται καταρχήν μικρή προαπόθεση χαλκού σε λουτρό κυανιούχου χαλκού, πριν πραγματοποιηθεί η απόθεση του αργύρου.

Τα κράματα νικελίου, το νικέλιο και ο ανοξειδωτος χάλυβας αρχικά ενεργοποιούνται σε υδροχλωρικό οξύ, και έπειτα ακολουθεί προαπόθεση αργύρου από ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Μετά την προαπόθεση, ακολουθεί η κύρια απόθεση του αργύρου είτε από ένα συμβατικό κυανιούχο λουτρό επαργύρωσης, είτε από κυανιούχο λουτρό υψηλής ταχύτητας. Η κύρια διαφορά μεταξύ των λουτρών αυτών είναι οι συγκεντρώσεις του αργύρου και η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος.

Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στα λουτρά επαργύρωσης, θα πρέπει πάντοτε να είναι πολύ μεγάλης καθαρότητας. Ο κυανιούχος άργυρος διαλύεται με απλή ανάδευση, ενώ τα άλλα άλατα, τα οποία προστίθενται στο λουτρό της επαργύρωσης, διαλύονται όπως και τα κυανιούχα αλκάλια. Τα τυπικά λουτρά επαργύρωσης είναι ικανά για την παρασκευή επικαλύψεων πάχους από 2.5 έως 5 μm, ενώ τα λουτρά υψηλής ταχύτητας χρησιμοποιούνται στις βιομηχανικές επικαλύψεις όπου το πάχος της επικάλυψης κυμαίνεται από 120 έως 1500 μm (EC, 2006; Σπυρέλλης Ν., 1997).

Οι άνοδοι που χρησιμοποιούνται είναι από μεταλλικό άργυρο υψηλής καθαρότητας (περισσότερο από 99,9% σε άργυρο). Σε ειδικές περιπτώσεις, και μόνον κατά την προαπόθεση αργύρου, μπορεί ως άνοδος να χρησιμοποιηθεί ανοξειδωτος χάλυβας (Σπυρέλλης Ν., 1997).

### 2.3.1.6 Ηλεκτρολυτική Επικασσιτέρωση

Ο κασσίτερος (Sn) είναι ένα μαλακό, ασημο-άσπρο, όλκιμο μέταλλο που είναι ανθεκτικό στη διάβρωση, στην κηλίδωση και στο θάμπωμα, ωστόσο δεν παρουσιάζει καλή αντοχή στην τριβή. Ο κασσίτερος προσφέρει γενικά καλή αντιδιαβρωτική προστασία στις περισσότερες συνθήκες περιβάλλοντος, αλλά πρέπει να αποτεθεί σε μεγάλα πάχη ώστε να δημιουργηθεί μια φαινομενικά μη πορώδης επικάλυψη. Η αντιδιαβρωτική προστασία του κασσίτερου μειώνεται από τις βροχοπτώσεις και τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, αλλά όχι στο βαθμό που επηρεάζονται οι επικαλύψεις καδμίου (Cd) ή ψευδαργύρου (Zn). Σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες εφαρμόζονται πάχη επικάλυψης μέχρι και 30 μm, ενώ όταν οι συνθήκες είναι ήπιες εφαρμόζονται πάχη 4 μm.

Η επικασσιτέρωση χρησιμοποιείται ευρύτατα για την αντιδιαβρωτική προστασία συσκευασιών τροφίμων λόγω της μη τοξικότητας του μετάλλου και των προϊόντων διάβρωσής του. Στο παρελθόν, η επικασσιτέρωση γινόταν σχεδόν αποκλειστικά με θερμό γαλβανισμό. Η ηλεκτρολυτική επικασσιτέρωση όμως, εφαρμόζεται ευκολότερα σε μικρά αντικείμενα και δίνει ομοιόμορφες αποθέσεις.

Κατά την ηλεκτρολυτική επικασσιτέρωση πραγματοποιείται απόθεση του κασσίτερου στην επιφάνεια του εξαρτήματος, το οποίο αποτελεί την κάθοδο. Τα αποτιθέμενα ιόντα προέρχονται από τη διάλυση της ανόδου, στην περίπτωση που είναι από κασσίτερο, καθώς και από το διάλυμα ηλεκτρόλυσης.

Ο κασσίτερος τοποθετείται απευθείας στην επιφάνεια του μετάλλου, εκτός από την περίπτωση εξαρτημάτων από αλουμίνιο, τα οποία υφίστανται αρχικά επιψευδαργύρωση και στη συνέχεια ενεργοποίηση.

Η ανθεκτικότητα των επικασσιτερωμένων επιφανειών μπορεί να αυξηθεί σημαντικά αν αυτές προηγουμένως παθητικοποιηθούν. Η παθητικοποίηση αυτή επιτυγχάνεται με εμβάπτιση σε διαλύματα χρωμικών ή φωσφορικών αλάτων για μερικά δευτερόλεπτα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά επικασσιτέρωσης μπορεί να είναι: (1) αλκαλικά, (2) όξινα και (3) πυροφωσφορικά λουτρά. Σε όλα τα παραπάνω διαλύματα, ο κασσίτερος βρίσκεται με τη μορφή δισθενούς ιόντος, το οποίο, όμως, εύκολα οξειδώνεται από το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα προς τετρασθενές ιόν κασσίτερου, προκαλώντας έτσι προβλήματα στην καλή λειτουργία των λουτρών και την ποιότητα των αποθέσεων. Κατά την επικασσιτέρωση χρησιμοποιούνται κυρίως διαλυτές άνοδοι από κασσίτερο και σε μικρότερη κλίμακα αδιάλυτες άνοδοι από χάλυβα (Σπυρέλλης Ν., 1997).



### 2.3.1.7 Επιμολύβωση

Ο μόλυβδος (Pb) είναι ένα βαρύ, μαλακό και όλκιμο μέταλλο, με χρώμα θαμπό μπλε-γκρι. Επιδεικνύει χαμηλή αντίσταση στην τριβή και στη φθορά, λεκιάζει εύκολα και είναι ανθεκτικός σε πολλά χημικά. Παρότι ο μόλυβδος προσφέρει καλή προστασία σε βιομηχανικό περιβάλλον, δεν συνιστάται η εφαρμογή του σε θαλάσσιο περιβάλλον. Οι ιδιότητές του μολύβδου βελτιώνονται όταν ενώνεται με κασσίτερο ή κράμα κασσιτέρου με αντιμόνιο.

Κατά την ηλεκτρολυτική επιμολύβωση πραγματοποιείται απόθεση του μολύβδου στην επιφάνεια του εξαρτήματος, το οποίο αποτελεί την κάθοδο. Τα αποτιθέμενα ιόντα προέρχονται από τη διάλυση της ανόδου, η οποία αποτελείται από μόλυβδο, αλλά και από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Η μη πορώδης επικάλυψη του μολύβδου εμποδίζει τη διάβρωση δημιουργώντας ένα επιφανειακό κάλυμμα οξειδίου, το οποίο επιδιορθώνει τυχόν ατέλειες στην επικάλυψη. Το σύστημα ανόδων αποτελείται από δύο ράβδους μολύβδου συνδεδεμένες με τον θετικό πόλο της πηγής τάσης. Οι άνοδοι μπορεί να έχουν διάφορα σχήματα, αλλά πρέπει να είναι κατασκευασμένες από υψηλής καθαρότητας μόλυβδο για την αποφυγή δημιουργίας ελαττωματικών αποθέσεων. Η αναλογία επιφάνειας ανόδου-καθόδου πρέπει να είναι τουλάχιστον 2:1 (Σπυρέλλης Ν., 1997).

### 2.3.1.8 Επιινδίσωση

Το ίνδιο (In) είναι ένα πολύ μαλακό, αργυρόλευκο και όλκιμο μέταλλο. Παρουσιάζει υψηλή αντοχή στο λέκιασμα, σε σύγκριση με τον άργυρο και προσφέρει χαμηλή προστασία από την τριβή και τη φθορά.

Κατά την επιμετάλλωση με ίνδιο λαμβάνει χώρα η διάχυσή του σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες σε άλλα μέταλλα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό επιφανειακών κραμάτων. Το ίνδιο επιλέγεται στις επιμεταλλώσεις κυρίως για τις ιδιότητές του όταν ενώνεται με άλλα μέταλλα και σχηματίζει κράματα, παρά για τις ιδιότητες που εμφανίζει όταν εφαρμόζεται μόνο του.

Εναποτίθεται πάνω σε άλλα μέταλλα και με τη βοήθεια της θέρμανσης παράγεται το επιθυμητό επιφανειακό κράμα. Όταν αναμιγνύεται με ορείχαλκο ή χαλκό δημιουργεί μια σκληρή επιφάνεια. Όταν αναμιγνύεται με μόλυβδο ή ψευδάργυρο προσφέρει καλή προστασία κατά της διάβρωσης.

Το ίνδιο αποτίθεται πάνω από τις επιμεταλλώσεις του καδμίου, του μολύβδου, του αργύρου, του κασσιτέρου ή του ψευδάργυρου ανάλογα με τη χρήση του τελικού προϊόντος.

Η σημαντικότερη εφαρμογή του ινδίου είναι η παραγωγή του κράματος μολύβδου-ινδίου για το σχηματισμό μιας προστατευτικής επικάλυψης ενάντια της διάβρωσης, συνήθως σε επιφάνειες που έχουν υποστεί επιμετάλλωση με άργυρο. Η επικάλυψη με ίνδιο μπορεί πολύ εύκολα να απομακρυνθεί και να εφαρμοστεί ξανά χωρίς να καταστραφεί το υπόστρωμα. Οι άνοδοι μπορεί να είναι από ίνδιο, γραφίτη ή λευκόχρυσο. Για την αποφυγή μεγάλης συγκέντρωσης ινδίου στο διάλυμα μπορεί ορισμένες από τις ανόδους ινδίου να

υποκατασταθούν από ανόδους γραφίτη ή λευκόχρυσου. Η αναλογία της επιφάνειας ανόδου-καθόδου πρέπει να τουλάχιστον 1:1 (Σπυρέλλης Ν., 1997).

### 2.3.1.9 Ανοδιώσεις

Στην κατηγορία των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων θα μπορούσε να συμπεριληφθεί και η τεχνική της ανοδικής οξειδωσης των μετάλλων, γνωστή ως ανοδίωση. Η ανοδίωση εφαρμόζεται σε περιορισμένο αριθμό μετάλλων με χαρακτηριστικό παράδειγμα ανάμεσα σε αυτά το αλουμίνιο. Κατά την ανοδίωση, το αντικείμενο συνδέεται με την άνοδο ηλεκτρολυτικής διάταξης, οξειδώνεται και επικαλύπτεται από ένα επιφανειακό στρώμα μεταλλικών οξειδίων. Στην περίπτωση του αλουμινίου, στην επιφάνεια σχηματίζονται οξείδια του αλουμινίου, δηλαδή, η γνωστή αλουμίνα,  $Al_2O_3$ . Το αποτέλεσμα της ανοδίωσης είναι η δημιουργία λεπτής στοιβάδας οξειδίου που προστατεύει την επιφάνεια από τη διάβρωση.

Το αλουμίνιο κατά την έκθεση του στην ατμόσφαιρα σχηματίζει ένα επίστρωμα οξειδίου, το οποίο αυξάνει την ανθεκτικότητά του στη διάβρωση. Το οξείδιο αυτό, μπορεί με ηλεκτροχημικές κυρίως μεθόδους, να γίνει ανθεκτικότερο, παχύτερο και να αποτελέσει μια ισχυρή αντιδιαβρωτική επικάλυψη του μετάλλου. Οι μέθοδοι παρασκευής αυτών των επικαλύψεων παρουσιάζουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον και είναι γνωστές ως μέθοδοι ανοδικής επεξεργασίας ή ανοδικής οξειδωσης ή ανοδίωσης του αλουμινίου.

Ο σχηματισμός του οξειδίου πάνω στην επιφάνεια των αντικειμένων από αλουμίνιο γίνεται μέσα σε ηλεκτρολυτικές δεξαμενές, στις οποίες τα προς ανοδίωση αντικείμενα αποτελούν την άνοδο. Ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται συνήθως αραιά διαλύματα θειικού, χρωμικού ή οξαλικού οξέος. Επίσης, χρησιμοποιούνται σε ορισμένες ειδικές εφαρμογές διαλύματα βορικών, κιτρικών ή ανθρακικών αλάτων.

Η ποιότητα και το πάχος του οξειδίου που σχηματίζεται με την ανοδική οξειδωση εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας της ηλεκτροχημικής διάταξης.

Οι κυριότερες παράμετροι που καθορίζουν τη φύση του επιστρώματος είναι ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, οι ξένες προσμίξεις, η θερμοκρασία, η εφαρμοζόμενη τάση του ρεύματος, η πυκνότητα του ρεύματος, η ανάδευση και το είδος του κράματος που πρόκειται να ανοδιωθεί. Επίσης, πολύ σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του επιστρώματος έχει η διαδικασία που προηγείται της ανοδίωσης, δηλαδή η διαδικασία προετοιμασίας της μεταλλικής επιφάνειας, καθώς και η διαδικασία που έπεται αυτής, δηλαδή η διαδικασία σφράγισης.

Το επίστρωμα, το οποίο σχηματίζεται κατά την ανοδική επεξεργασία, είναι κυρίως άμορφο οξείδιο του αλουμινίου, στο οποίο έχει διαπιστωθεί η παρουσία ορισμένων ιόντων από το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το ανοδικό επίστρωμα, ανάλογα με τις συνθήκες της ανοδικής επεξεργασίας, μπορεί να είναι μικρού πάχους και μεγάλης πυκνότητας ή πορώδες και μεγάλου πάχους.

Σχεδόν πάντα, μετά το σχηματισμό του επιστρώματος ακολουθεί η διαδικασία σφράγισης, η οποία περιλαμβάνει την κατεργασία του ανοδιωμένου αντικειμένου με θερμό νερό, κοντά στο σημείο βρασμού. Έτσι, το άμορφο οξείδιο μετατρέπεται σε μονο-ενυδατωμένο κρυσταλλικό οξείδιο της μορφής  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ . Η χρήση υψηλής καθαρότητας νερού είναι

απαραίτητη στη διαδικασία σφράγισης. Επίσης, τα αποτελέσματα βελτιώνονται όταν προστεθούν στη δεξαμενή σφράγισης ίχνη χρωμικού οξέος, σε ποσότητες ικανές να διατηρήσουν το pH μεταξύ 4-6. Η παρουσία εξασθενούς χρωμίου στην επίστρωση βελτιώνει την αντοχή της στη διάβρωση και την καθιστά ελαφρώς όξινη, γεγονός που υποβοηθά την εφαρμογή της βαφής.

Με την επεξεργασία αυτή, το άμορφο οξείδιο του αλουμινίου μετατρέπεται σε μονό-ενυδατωμένο κρυσταλλικό οξείδιο, με συνέπεια την αύξηση του όγκου του. Με την αύξηση του όγκου κλείνουν οι πόροι, και έτσι επιτυγχάνεται μια συμπαγής επίστρωση.

Εκτός από το νερό, για τη σφράγιση ανοδικών επιστρώσεων είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και άλλα διαλύματα. Για τη σφράγιση βαμμένων επιστρώσεων, χρησιμοποιούνται συνήθως θερμά διαλύματα οξικού νικελίου ή κοβαλτίου.

Στις διεργασίες ανόδιωσης διακρίνονται οι:

- (i) Ανοδίωση με χρωμικό οξύ,
- (ii) Ανοδίωση με θειικό οξύ
- (iii) Ανοδίωση με οξαλικό οξύ
- (iv) Ανοδίωση με φωσφορικό οξύ

Η ανοδίωση με χρωμικό οξύ χρησιμοποιείται κυρίως στην αεροπορική βιομηχανία. Οι επιστρώσεις που σχηματίζονται με τη μέθοδο αυτή είναι λεπτού πάχους (0.5-0.13  $\mu\text{m}$ ) και έχουν πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, γεγονός που οφείλεται στη συγκράτηση του χρωμικού οξέος. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι μεταβάλλει ελάχιστα τις διαστάσεις των αντικειμένων. Οι επιστρώσεις αυτές μπορούν να χρωματισθούν ή με βαφή, ή με καταβύθιση κατάλληλων χρωστικών ουσιών στο εσωτερικό της επίστρωσης.

Η μέθοδος ανοδίωσης χρωμικού οξέος επιτρέπει επιπλέον τον έλεγχο ύπαρξης ρωγμών, οι οποίες αποκτούν το χαρακτηριστικό καφέ-κόκκινο χρώμα του διαλύτη.

Κατά την ανοδίωση με θειικό οξύ, οι επιστρώσεις που παράγονται έχουν πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και μεγάλη αντοχή στην τριβή.

Η μέθοδος ανοδίωσης οξαλικού οξέος έχει μεγαλύτερο κόστος από αυτή του θειικού οξέος, αλλά με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να παραχθούν επιστρώσεις με μεγαλύτερο πάχος, χωρίς να απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες ηλεκτρολύτη. Όπως και στις δύο μεθόδους που περιγράφηκαν προηγουμένως, απαιτείται καταρχήν προετοιμασία των εξαρτημάτων προς ανοδίωση, και μετά την ανοδίωση ακολουθεί η διαδικασία σφράγισης.

Οι επιστρώσεις οξειδίου, οι οποίες σχηματίζονται από την ανοδίωση με φωσφορικό οξύ αποτελούν πολύ καλό υπόστρωμα για περαιτέρω επιμεταλλώσεις, διότι εμφανίζουν πόρους μεγάλου μεγέθους. Οι ανοδιώσεις με φωσφορικό οξύ αποτελούν συνήθως προκαταρκτικό στάδιο στις εγκαταστάσεις επιμεταλλώσεων (Σπυρέλλης Ν., 1997; Υφαντής Δ., 2003).

### 2.3.2 Χημικές επικαλύψεις

Οι επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους συνίστανται στην επιμετάλλωση μεταλλικών επιφανειών με την εφαρμογή διαφόρων φυσικών ή χημικών μεθόδων χωρίς τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Οι μέθοδοι αυτές ονομάζονται χημικές και βασίζονται στη πραγματοποίηση μιας απλής χημικής αντίδρασης σύμφωνα με την οποία κατατάσσονται στις (α) κατηγορίες επιμεταλλώσεων όπου το μεταλλικό στρώμα προκύπτει από αντίδραση αντικατάστασης του μετάλλου του υποστρώματος από ένα άλλο και (β) στις επιμεταλλώσεις όπου το μεταλλικό στρώμα προκύπτει κατά την αναγωγή μεταλλικών ιόντων με την προσθήκη στο λουτρό αναγωγικών ενώσεων (Σπυρέλλης Ν., 1997).

Κατά τις επιμεταλλώσεις χημικής επιφανειακής μετατροπής (*chemical conversion coatings*), η επιφάνεια εμβαπτίζεται σε διάλυμα άλατος (φωσφορικού, χρωμικού κ.ά.). Η μέθοδος επικαλύψεων χημικής μετατροπής χρησιμοποιείται για την αντιδιαβρωτική προστασία εξαρτημάτων από αλουμίνιο. Κατά τη διεργασία αυτή, σχηματίζονται στρώματα οξειδίων, φωσφορικών ή χρωμικών ενώσεων, τα οποία παραγόμενα στην επιφάνεια του αλουμινίου αδρανοποιούν τη μεταλλική επιφάνεια.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται εναλλακτικά, όπου αυτό επιτρέπεται βάσει προδιαγραφών, αντί της ανοδίωσης. Ωστόσο, οι παραγόμενες επικαλύψεις είναι πιο λεπτές, φθείρονται πιο εύκολα, παρουσιάζουν χαμηλότερο δείκτη προστασίας έναντι της διάβρωσης, καθώς απαιτούν επίσης τακτικό καθαρισμό. Οι επικαλύψεις αυτές είναι ιδανικές για:

- Επιβράδυνση της διάβρωσης, κάτω από οργανικές ουσίες φινιρίσματος ή στρώματα
- Βελτίωση της πρόσφυσης των οργανικών ουσιών φινιρίσματος
- Παροχή αντιδιαβρωτικής προστασίας στο εξάρτημα χωρίς αλλαγή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της μεταλλικής επιφάνειάς του
- Ήπια αντίσταση τριβής
- Διακοσμητικές εφαρμογές
- Επισκευή μηχανικά φθαρμένων περιοχών ανοδικής επικάλυψης (Σπυρέλλης Ν., 1997).

Ακολουθούν ορισμένα σημαντικά παραδείγματα χημικής επιμετάλλωσης επιφανειών.

#### 2.3.2.1 Αυτοκαταλυόμενη Επινικέλωση με αυτοκαταλυόμενη αναγωγή

Η επινικέλωση με αυτοκαταλυόμενη αναγωγή ή η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση ή αυτοκαταλυόμενη επινικέλωση αποτελεί μία χημική μέθοδο επικάλυψης κατά την οποία δεν απαιτείται η χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά τη διεργασία αυτή, το μεταλλικό στρώμα προκύπτει από την αναγωγή ιόντων νικελίου με την προσθήκη αναγωγικών ενώσεων στο λουτρό. Η αντίδραση αναγωγής καταλύεται από το νικέλιο που αποτίθεται. Με τη διατήρηση της τροφοδοσίας των μεταλλοϊόντων και του αναγωγικού μέσου συνεχίζονται και οι αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα μόνο στην επιφάνεια.

Οι αποθέσεις που παράγονται παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα:

- Ομοιομορφία πάχους απόθεσης ανεξάρτητα από το μέγεθος και το σχήμα των προς επιμετάλλωση εξαρτημάτων
- Το πάχος της απόθεσης μπορεί να ελεγχθεί με σχετική ακρίβεια
- Σκληρότητα επιφάνειας
- Υψηλή αντίσταση τριβής και φθοράς
- Υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία
- Καλή πρόσφυση στο μέταλλο βάσης
- Ειδικές ιδιότητες, όπως φυσική λάμψη, καλή συγκολλησιμότητα, μαγνητικές ιδιότητες.

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματά τους είναι η δυσκαμψία και η ευθραυστότητα που τα χαρακτηρίζει (ΕΥΑΘ ΑΕ κ.α., 2003; Σπυρέλλης Ν., 1997).

Η αυτοκαταλυόμενη επινικέλωση δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί απευθείας σε όλες τις μεταλλικές επιφάνειες, καθώς ορισμένα μέταλλα όπως: ο μόλυβδος, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο, το αντιμόνιο, το αρσενικό, το βισμούθιο, το μολυβδένιο, το βανάδιο και το ζιρκόνιο επιδεικνύουν λόγω της φύσης τους μία «αντικαταλυτική» δράση, ενώ κάποια άλλα όπως το νικέλιο, το κοβάλτιο, το αργίλιο, ο χαλκός, το τιτάνιο, το βηρύλλιο, το μαγνήσιο (και τα κράματά τους όπως ο μπρούντζος, ο ορείχαλκος κ.α.) αποτελούν τα καταλληλότερα υποστρώματα για τις καταλυτικές επινικελώσεις.

Τα αντικείμενα που πρόκειται να επινικελωθούν υφίστανται τις γενικές προκατεργασίες που ισχύουν για όλες τις επιμεταλλώσεις, έτσι ώστε να απομακρυνθούν από την επιφάνειά τους οι ακαθαρσίες, τα οξείδια κλπ.

Η αρχή της απόθεσης εξαρτάται από το pH του διαλύματος και τη θερμοκρασία της επιφάνειας. Όταν το αντικείμενο αποτελείται από μέταλλα που καταλύουν την αναγωγή του νικελίου (νικέλιο, κοβάλτιο, παλλάδιο κλπ.) ή από μέταλλα τα οποία στις συγκεκριμένες συνθήκες του λουτρού (pH και συγκέντρωση) εμφανίζονται λιγότερο ευγενή από το νικέλιο (σίδηρος, αργίλιο, μαγνήσιο, βηρύλλιο, τιτάνιο κλπ.), η απόθεση αρχίζει λίγο μετά την εμβάπτισή του στο λουτρό. Ένα λεπτό στρώμα νικελίου σχηματίζεται στην επιφάνεια μέσω μιας αντίδρασης αντικατάστασης, το οποίο καταλύει την περαιτέρω αναγωγή των ιόντων νικελίου.

Στην περίπτωση όπου το αντικείμενο αποτελείται από μέταλλα ευγενέστερα από το νικέλιο (χαλκό κλπ.) είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί ένα στάδιο «ενεργοποίησης», έτσι ώστε να αρχίσει η αντίδραση της αναγωγής. Αυτό επιτυγχάνεται με την ηλεκτρολυτική απόθεση λεπτού στρώματος νικελίου ή με τη σύνδεσή του με κάποιο λιγότερο ευγενές μέταλλο, π.χ. αργίλιο, και την ταυτόχρονη εμβάπτισή του στο διάλυμα.

Το διάλυμα βασίζεται σε θειικό νικέλιο και χλωριούχο νικέλιο. Το υποφωσφορώδες νάτριο ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ ) χρησιμοποιείται αρκετά συχνά ως πρόσθετο πηγής φωσφόρου. Τα διαλύματα, επίσης, περιέχουν συμπλοκοποιητικά μέσα και ρυθμιστικά διαλύματα όπως  $\text{NaOH}$  και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Η διάρκεια ζωής του διαλύματος είναι μικρή λόγω του σχηματισμού παραπροϊόντων. Η απόδοση της διεργασίας μειώνεται με αποτέλεσμα την απαίτηση συχνής ανανέωσης των διαλυμάτων, καθώς επίσης και της ασφαλούς διάθεσης των χρησιμοποιημένων διαλυμάτων (ΕΥΑΘ ΑΕ κ.α., 2003; EC, 2006)

### 2.3.2.2 Χρωμίωση

Η χρωμίωση είναι μία μέθοδος επικάλυψης χημικής μετατροπής, η οποία χρησιμοποιείται για την επιφανειακή προστασία αντικειμένων κυρίως από αλουμίνιο ή από κράματα αλουμινίου. Συχνά ονομάζεται και χρωμάτωση, ωστόσο από ορισμένους μελετητές ο όρος δε θεωρείται επιτυχής.

Η δημιουργία της στοιβάδας χρωμικοποίησης οφείλεται στην οξειδοαναγωγική δράση του εξασθενούς χρωμίου με το αλουμίνιο σε όξινο περιβάλλον. Το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές και η οξύτητα του λουτρού μειώνεται. Τελικά, δημιουργείται στοιβάδα ισχυρά προσφυσμένη στο αλουμίνιο με πολύπλοκη σύσταση.

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία εμπορικών τύπων χρωμικοποίησης, με επικρατέστερη την *κίτρινη* χρωμίωση. Η στοιβάδα της χρωμικοποίησης του αλουμινίου, ποικίλλει σε σύνθεση και απόχρωση ανάλογα με τη σύσταση του λουτρού, τις συνθήκες λειτουργίας και τον τύπο του χρησιμοποιούμενου κράματος.

Μια ενδεικτική σύσταση χρωμικοποίησης του αλουμινίου με ευρεία όρια διακύμανσης είναι η ακόλουθη:

- $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{HCrO}_4$  σε ποσοστό 48-70%
- $\text{CrFe}(\text{CN})_6$  σε ποσοστό 14-18%
- $\text{AlOOH}$  σε ποσοστό 16-30%

Ως προς τις αποχρώσεις υπάρχει διακύμανση από *κίτρινη ιριδίζουσα έως καφέ σκούρα*. Τελευταία χρησιμοποιείται και η *πράσινη* χρωμίωση ή χρωμοφωσφάτωση (όπου απουσιάζει το εξασθενές χρώμιο) με ενδεικτική σύσταση:

- $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε ποσοστό 76-80%
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  σε ποσοστό 12-13%

Η παραγόμενη στοιβάδα είναι υδρόφιλη, μαλακή και ζελατινώδης. Μετά όμως από την ξήρασή της καθίσταται δυσδιάλυτη, υδρόφοβη και ανθεκτική στην τριβή. Τα πάχη της στοιβάδας κυμαίνονται από 0.5 έως 1.5  $\mu\text{m}$ .

Στη σύσταση του λουτρού κρίσιμη είναι η παρουσία ανιόντων, όπως το φθόριο που χαρακτηρίζονται ως ενεργοποιητές διότι διεισδύουν μέσω των αρχικά παραγόμενων στοιβάδων και συνεχίζουν την προσβολή του μετάλλου βάσης.

Από πρόσφατη έρευνα διαπιστώθηκε ότι τα φθοριόντα διαλυτοποιούν το οξείδιο του αλουμινίου με συμπλοκοποίηση του αλουμινίου  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ . Σημαντικές, τέλος, παράμετροι της επεξεργασίας είναι ο χρόνος παραμονής στο λουτρό, η θερμοκρασία και η ανάδευση του λουτρού χρωμικοποίησης. Επίσης, σημαντικός είναι ο ρόλος της προκατεργασίας του κράματος, αλλά και της σύστασής του, στην αντιμετώπιση της νηματοειδούς διάβρωσης (Υφαντής Δ., 2003).

### 2.3.2.3 Φωσφάτωση

Η φωσφάτωση είναι η επιφανειακή κατεργασία κατά την οποία η μεταλλική επιφάνεια μεταμορφώνεται σε μη μεταλλική και μη αγώγιμη με χρήση συνήθως φωσφορικών αλάτων και σε μικρότερη έκταση χρωμικών και οξαλικών. Ανήκει στην κατηγορία των αντιδιαβρωτικών επεξεργασιών μεταλλικών επιφανειών (κυρίως Fe, Zn, Cd, Al και κραμάτων τους), όπου με κατάλληλες χημικές αντιδράσεις παράγονται λεπτά κρυσταλλικά στρώματα. Η φωσφάτωση ανάλογα με το είδος του φωσφορικού άλατος του λουτρού χαρακτηρίζεται ως φωσφάτωση ψευδαργύρου [ $Zn(H_2PO_4)_2$ ], ψευδαργύρου-ασβεστίου [ $Zn(H_2PO_4)_2, Ca(H_2PO_4)_2$ ], μαγγανίου [ $Mn(H_2PO_4)_2$ ] κ.ά. Η τελική επικάλυψη είναι κρυσταλλική, μη ανακλαστική και αδιάλυτη στο νερό.

Η φωσφάτωση είναι η πιο διαδεδομένη επικάλυψη μετατροπής και μια από τις πιο διαδεδομένες επικαλύψεις, γενικότερα. Η επικάλυψη με φωσφάτωση δεν είναι από μόνη της αρκετή για την προστασία της επιφάνειας. Χρησιμοποιείται, κυρίως, στην προετοιμασία επιφανειών που προορίζονται για βαφή, με σκοπό να επιτευχθεί καλύτερη πρόσφυση, να προληφθεί η διάβρωση του υποστρώματος και να δημιουργηθεί μια ομοιόμορφη επιφάνεια, ανθεκτική στην τριβή και με υψηλή αντοχή στη διάβρωση.

Η φωσφάτωση εφαρμόζεται είτε με ψυχρή, είτε με θερμή διεργασία, με τη χρήση συνήθως ψευδαργύρου (Zn) ή μαγγανίου (Mg).

Τα διαλύματα φωσφάτωσης διαχέονται γενικά με ψεκασμό ή εμβάπτιση ανάλογα

με τον αριθμό, το μέγεθος και το σχήμα των εξαρτημάτων που θα επικαλυφθούν. Ο τύπος της εφαρμογής μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετική σύσταση και μορφολογία της τελικής επικάλυψης.

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι και ταυτόχρονα διαλύματα φωσφάτωσης που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

Τύπος M (Manganese base phosphate): Παράγει ένα στρώμα πάχους 0.05- 0.1mm και εφαρμόζεται σε εξαρτήματα για τα οποία απαιτείται μέτρια αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση. Επίσης, ενδείκνυται για τη δημιουργία υποστρώματος βαφής και για την προστασία αντικειμένων που πρόκειται να αποθηκευτούν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτός ο τύπος επικάλυψης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εξαρτήματα που εκτίθενται σε θερμοκρασίες πάνω από 120 °C.

Τύπος Z (Zinc base phosphate):

Παράγει επικαλύψεις πάχους 0.05– 0.2mm και εφαρμόζεται για την πρόληψη της φθοράς των εξαρτημάτων λόγω τριβής και για την προστασία των επιφανειών από τη σκουριά. Αυτός ο τύπος επικάλυψης δεν χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα που εκτίθενται σε θερμοκρασίες άνω των 93 °C.

Τα λουτρά φωσφάτωσης συντίθενται από φωσφορικά άλατα διαλυμένα σε φωσφορικά όξινα διαλύματα, ενισχυμένα με πρόσθετα για την επιτάχυνση της αντίδρασης και για την πρόληψη πολωτικών φαινομένων και της ψαθυροποίησης λόγω υδρογόνωσης.

Το όξινο διάλυμα αντιδρά στη μεταλλική επιφάνεια του εξαρτήματος. Καθώς συνεχίζεται η αντίδραση, η οξύτητα του διαλύματος στην επιφάνεια του αντικειμένου μειώνεται με

αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητας των φωσφορικών αλάτων, η οποία προκαλεί κρυσταλλοποίηση κάποιων φωσφορικών αλάτων στη μεταλλική επιφάνεια. Τα χαρακτηριστικά της κρυσταλλοποίησης ορίζονται από την προετοιμασία της επιφάνειας του αντικειμένου πριν την επικάλυψη, τη συγκέντρωση του διαλύματος και τη θερμοκρασία του λουτρού. Η σύσταση του διαλύματος είναι σημαντική, γι' αυτό πρέπει να ελέγχεται συχνά και με προσοχή. Τα λουτρά λειτουργούν σε θερμοκρασίες συνήθως στους 90-100°C. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, το μέγεθος των πόρων μικραίνει και η αντιδιαβρωτική προστασία βελτιώνεται.

Πριν από κάθε είδους διαδικασία φωσφάτωσης, απαιτείται απολίπανση και χημικός καθαρισμός. Επίσης, μπορεί να προηγηθεί ενεργοποίηση είτε με καυτό νερό, είτε με διάχυση ειδικών διαλυμάτων φωσφορικού τιτανίου ( $\text{TiPO}_4$ ) ή μαγγανίου ( $\text{MgPO}_4$ ), ενώ στο τελικό στάδιο μπορεί να πραγματοποιηθεί έκπλυση με απιονισμένο νερό ή παθητικοποίηση με ενώσεις εξασθενούς (VI) ή τρισθενούς (III) χρωμίου ((Υφαντής Δ., 2003; Σπυρέλλης Ν., 1997; EC, 2006 ).



### 3. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων

#### 3.1 Σημεία παραγωγής υγρών αποβλήτων κατά την επιφανειακή κατεργασία μετάλλων

Η τελική κατεργασία και επικάλυψη μεταλλικών επιφανειών οδηγεί στην παραγωγή μεγάλου όγκου και υψηλού ρυπαντικού φορτίου υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Τα απόβλητα αυτά προέρχονται κυρίως από την απόρριψη των λουτρών, όπου λαμβάνει χώρα ο χημικός καθαρισμός και οι επιμεταλλώσεις, αλλά και από την ανανέωση των λουτρών έκπλυσης των εξαρτημάτων από τις παραπάνω διεργασίες. Στα απόβλητα αυτά περιέχονται αιωρούμενα σωματίδια, ακαθαρσίες από τη μεταλλική επιφάνεια, σκουριές, γράσα, λίπη και χρησιμοποιημένα λάδια καθώς και βαρέα μέταλλα.

Αναφορικά με το είδος των ρυπαντικών φορτίων συνήθως περιλαμβάνουν οργανικούς αλογονωμένους διαλύτες, κετόνες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, και οξέα που χρησιμοποιούνται στο στάδιο της προκατεργασίας/καθαρισμού, καθώς επίσης και υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μέταλλα (κυρίως με τη μορφή διαλυμένων αλάτων στα λουτρά εμβάπτισης) καθώς επίσης και κυανιούχων ενώσεων που συμμετέχουν στο στάδιο της επικάλυψης.

Στον **Πίνακα 2** παρουσιάζονται περιληπτικά τα απόβλητα που παράγονται στις επιμέρους διεργασίες επικάλυψης.

**Πίνακας 2:** Παραγόμενα Απόβλητα (ΕΥΑΘ ΑΕ κ.α., 2003)

Διεργασία	Περιγραφή αποβλήτου
<b>ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ/ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ</b>	
<b>Απολίπανση</b>	
Με οργανικούς διαλύτες	Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (τριχλωροαιθυλένιο, Υπερχλωροαιθυλένιο, άλλοι διαλύτες), λίπη, λάδια
Με γαλακτωματοποιητές	Σαπούνια, φαινόλες, λίπη, λάδια
Αλκαλικά	Αλκαλικά διαλύματα (υδροξείδια), λίπη, λάδια
<b>Απομάκρυνση οξειδίων</b>	Οξέα (υδροχλωρικό, θειικό, νιτρικό, άλλα οξέα)
<b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ/ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ</b>	
<b>Ανοδίωση</b>	Σκουριές, γράσα, λίπη, λάδια, αιωρούμενα σωματίδια, οξέα
<b>Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση</b>	Βαρέα μέταλλα, οξέα, βάσεις, κυανιούχα διαλύματα
<b>Μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση</b>	Βαρέα μέταλλα, οξέα

## 3.2 Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές (ΒΔΤ) στον τομέα επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων

### 3.2.1 Γενικά

Για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων που προκαλούνται στο περιβάλλον από βιομηχανικές και άλλες παρεμφερείς δραστηριότητες, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει υιοθετήσει την εφαρμογή ενός συστήματος Ολοκληρωμένου Ελέγχου και Πρόληψης της Ρύπανσης (*Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC*). Ο Ολοκληρωμένος Έλεγχος και η Πρόληψη της Ρύπανσης προσεγγίζει το περιβάλλον ως ενιαίο σύνολο και αποσκοπεί στην επίλυση του προβλήματος της ρύπανσης μέσω της πρόληψης στην πηγή. Όπου αυτό δεν είναι εφικτό, στοχεύει στην ελαχιστοποίηση του κινδύνου ρύπανσης του περιβάλλοντος από τις βιομηχανικές και τις άλλες δραστηριότητες. Στο ολοκληρωμένο σύστημα ελέγχου και πρόληψης της ρύπανσης λαμβάνονται υπόψη οι επιπτώσεις διαφόρων ουσιών ή επιμέρους βιομηχανικών δραστηριοτήτων σε όλα τα περιβαλλοντικά μέσα (ατμόσφαιρα, ύδατα και έδαφος). Για την επίτευξη αυτού του στόχου κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή των Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (ΒΔΤ), τις οποίες εισάγει ως θεσμό η σχετική Οδηγία της Ευρωπαϊκής Κοινότητας 2008/1/EK (*Ευρωπαϊκή Κοινότητα, 2008*), η οποία αντικατέστησε την Οδηγία 96/61/EK, γνωστή και ως Οδηγία IPPC. Όλα τα κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης προβλεπόταν να έχουν ολοκληρώσει τις ενέργειες για την υλοποίηση της σχετικής Οδηγίας μέχρι το τέλος Οκτωβρίου του 1999.

Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές (*Best Available Techniques*) είναι οι τεχνικές οι οποίες συμβάλλουν στην πρόληψη ή τον περιορισμό της ρύπανσης, μπορούν να υλοποιηθούν αποτελεσματικά και οικονομικά ενώ εκπληρώνουν τον στόχο της Οδηγίας 2008/1/EK (IPPC).

Στις "τεχνικές" περιλαμβάνονται τόσο η τεχνολογία που χρησιμοποιείται όσο και ο τρόπος σχεδιασμού, κατασκευής, συντήρησης, λειτουργίας και παροπλισμού της εγκατάστασης. "Διαθέσιμες" τεχνικές είναι οι αναπτυχθείσες σε κλίμακα που επιτρέπει την εφαρμογή τους εντός του οικείου βιομηχανικού κλάδου, υπό οικονομικώς και τεχνικώς βιώσιμες συνθήκες, λαμβανομένων υπόψη του κόστους και των πλεονεκτημάτων, ανεξαρτήτως του εάν οι ως άνω τεχνικές χρησιμοποιούνται ή παράγονται εντός οικείου Κράτους-Μέλους, εφόσον εξασφαλίζεται η πρόσβαση του φορέα εκμετάλλευσης σε αυτές με λογικούς όρους. "Βέλτιστες" χαρακτηρίζονται ως οι πλέον αποτελεσματικές, όσον αφορά την επίτευξη υψηλού επιπέδου προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του.

Οι Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές, συνιστούν το πλέον εξελιγμένο και αποτελεσματικό στάδιο των διεργασιών και μεθόδων παραγωγής για την προστασία του περιβάλλοντος. Επιπλέον, αποτελούν τη βάση για τη θέσπιση των οριακών τιμών εκπομπής και των λοιπών απαιτήσεων της Οδηγίας.

Οι Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές αναδεικνύονται σε ένα δυναμικό εργαλείο για τον καθορισμό αδειών λειτουργίας, παρά τις αντικρουόμενες απόψεις ανάμεσα στους υπεύθυνους χάραξης περιβαλλοντικής πολιτικής και τη βιομηχανία, όταν καθορίζεται η οικονομική σκοπιμότητα των συνθηκών αδειοδότησης που σχετίζονται με αυτές.

Σύμφωνα με το Παράρτημα IV της 2008/1/EK (IPPC) τα στοιχεία που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη εν γένει ή σε συγκεκριμένες περιπτώσεις κατά τον καθορισμό των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών, λαμβανομένων υπόψη του κόστους και του οφέλους που μπορούν να προκύψουν από μια πράξη και των αρχών της πρόνοιας και της προληπτικής δράσης είναι τα ακόλουθα:

1. Η χρησιμοποίηση τεχνικών που παράγουν λίγα απόβλητα.

2. Η χρησιμοποίηση λιγότερο επικίνδυνων ουσιών.
3. Η εξέλιξη των τεχνικών ανάκτησης και ανακύκλωσης των ουσιών που εκπέμπονται και χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία και, ενδεχομένως, των αποβλήτων.
4. Οι συγκρίσιμες διεργασίες, εξοπλισμοί ή τρόποι λειτουργίας που έχουν δοκιμαστεί επιτυχώς σε βιομηχανική κλίμακα.
5. Η τεχνική πρόοδος και η εξέλιξη των επιστημονικών γνώσεων.
6. Η φύση, οι επιπτώσεις και ο όγκος των συγκεκριμένων εκπομπών.
7. Οι ημερομηνίες έναρξης λειτουργίας των νέων ή υφιστάμενων εγκαταστάσεων.
8. Ο χρόνος που απαιτεί η εγκαθίδρυση μιας βέλτιστης διαθέσιμης τεχνικής.
9. Η κατανάλωση και η φύση των πρώτων υλών (συμπεριλαμβανομένου του νερού) και η αποτελεσματική χρήση της ενέργειας.
10. Η ανάγκη πρόληψης ή μείωσης στο ελάχιστο δυνατό των γενικών επιπτώσεων των εκπομπών και των κινδύνων για το περιβάλλον.
11. Η ανάγκη πρόληψης των ατυχημάτων και της μείωσης των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον.
12. Οι πληροφορίες που δημοσιεύει η Επιτροπή δυνάμει του άρθρου 16 της Οδηγίας παράγραφος 2 ή που δημοσιεύουν διεθνείς οργανισμοί.

Τα κράτη μέλη είναι υπεύθυνα για τον έλεγχο της συμμόρφωσης των βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Επιτροπή, κράτη-μέλη και ενδιαφερόμενοι βιομηχανικοί κλάδοι ανταλλάσσουν πληροφορίες σε τακτική βάση σχετικά με τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές, οι οποίες χρησιμεύουν ως βάση για τον καθαρισμό οριακών τιμών εκπομπής. Εκθέσεις σχετικά με την εφαρμογή της Οδηγίας συντάσσονται ανά τριετία (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ, 2001; Ευρωπαϊκή Κοινότητα, 2008).

Στη συνέχεια εξετάζονται οι Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές για τον τομέα επιφανειακής κατεργασίας των μετάλλων αναφορικά με τα υγρά απόβλητα όπως αυτές προκύπτουν από το κείμενο αναφοράς (BREF): «*Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics*», August 2006.

### 3.2.2 Τεχνικές διαχείρισης

Στις τεχνικές διαχείρισης των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών περιλαμβάνονται:

- ✓ Η περιβαλλοντική διαχείριση
- ✓ Η διαχείριση και συντήρηση
- ✓ Η αξιολόγηση της εγκατάστασης με τη χρήση δεικτών απόδοσης
- ✓ Η βελτιστοποίηση και ο έλεγχος της γραμμής παραγωγής

Όσον αφορά στην **περιβαλλοντική διαχείριση**, η εφαρμογή και τήρηση Συστημάτων Περιβαλλοντικής Διαχείρισης (ΣΠΔ) αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική (ΒΔΤ). Ειδικότερα, για τον κλάδο της επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων, είναι επίσης σημαντικό να εξεταστούν τα ακόλουθα στοιχεία για το ΣΠΔ:

- ✓ Η εξέταση στη φάση του σχεδιασμού της εγκατάστασης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη λειτουργία και τον τελικό τερματισμό της λειτουργίας της επιχείρησης.
- ✓ Η ανάπτυξη και χρήση «καθαρότερων τεχνολογιών».

Όσον αφορά στη **διαχείριση και συντήρηση** η υλοποίηση προγράμματος διαχείρισης και συντήρησης, το οποίο θα περιλαμβάνει τις απαραίτητες εκπαιδευτικές και προληπτικές δράσεις για την ελαχιστοποίηση εντοπισμένων περιβαλλοντικών κινδύνων αποτελεί βέλτιστη διαθέσιμη τεχνική.

Όσον αφορά στην **αξιολόγηση της εγκατάστασης με τη χρήση δεικτών απόδοσης** αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι καθιέρωση δεικτών και κριτηρίων αξιολόγησης και η σύγκρισή τους με δείκτες που αφορούν στο σύνολο του κλάδου αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική. Πιο συγκεκριμένα, η αξιολόγηση αυτή επιτρέπει την παρακολούθηση της επίδοσης της επιχείρησης σε διαρκή βάση. Οι βασικότεροι δείκτες για την αξιολόγηση της επιχείρησης είναι:

- ✓ Η χρήση ενέργειας
- ✓ Η χρήση νερού
- ✓ Η χρήση πρώτων υλών

Τέλος, αναφερόμενοι στην **βελτιστοποίηση και τον έλεγχο της γραμμής παραγωγής**, η τελευταία επιτυγχάνεται μέσω του υπολογισμού των ποσοτήτων εισόδου και εξόδου για συγκεκριμένες δράσεις βελτίωσης και της σύγκρισης των θεωρητικών αυτών αποτελεσμάτων με τα πραγματικά δεδομένα (EC, 2006).

### 3.2.3 Ανάδευση διαλυμάτων διεργασιών

Η ανάδευση των διαλυμάτων της παραγωγικής διαδικασίας με αποτέλεσμα την επίτευξη ανανέωσης του διαλύματος γύρω από την επιφάνεια των εμβαπτισμένων εξαρτημάτων, αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική. Με τον τρόπο αυτό, ομογενοποιείται η συγκέντρωση του διαλύματος στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη και εξαρτήματος και προλαμβάνεται η συσσώρευση φυσαλίδων αέρα και άλλων αερίων (π.χ. υδρογόνου) καθώς και ρύπων με αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα της επιμετάλλωσης του εξαρτήματος ή στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Η ανάδευση των διαλυμάτων ανοδίωσης είναι σημαντική για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στο λουτρό και την απομάκρυνση της θερμότητας από την επιφάνεια του αλουμινίου.

Η ανάδευση αυτή μπορεί να επιτευχθεί με έναν από τους ακόλουθους τρόπους:

- ✓ Υδραυλική τύρβη
- ✓ Μηχανική ανάδευση
- ✓ Με συστήματα ανάδευσης με αέρα χαμηλής πίεσης

Η χρήση των συστημάτων χαμηλής πίεσης αέρα δεν αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική για τις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Για διαλύματα στα οποία προσδίδεται θερμότητα, καθώς δρα ανταγωνιστικά ενισχύοντας το φαινόμενο της εξάτμισης (και συνεπακόλουθα της ψύξης)
- Για κυανιούχα διαλύματα καθώς ενισχύει το σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων
- Για διαλύματα τα οποία περιέχουν ουσίες που χρήζουν ελέγχου και προσοχής στη διαχείριση, καθώς η διαβίβαση αέρα αυξάνει τις αέριες εκπομπές

Η χρήση συστημάτων ανάδευσης με αέρα υψηλής πίεσης δεν αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική λόγω των αυξημένων απαιτήσεων των συστημάτων αυτών σε ενέργεια (EC, 2006).

### **3.2.4 Ελαχιστοποίηση κατανάλωσης νερού και υλικών**

Στον κλάδο της επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων, οι μεγαλύτερες απώλειες πρώτων υλών εντοπίζονται στα υγρά απόβλητα. Η ελαχιστοποίηση κατανάλωσης νερού και υλικών αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική και συνίσταται στις παρακάτω ενέργειες:

- Ελαχιστοποίηση κατανάλωσης νερού κατά την παραγωγική διαδικασία.
- Μείωση του drag-in
- Ελαχιστοποίηση των ποσοτήτων drag-out

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές που προαναφέρθηκαν.

#### **Ελαχιστοποίηση κατανάλωσης νερού κατά την παραγωγική διαδικασία**

Για την ελαχιστοποίηση κατανάλωσης νερού κατά την παραγωγική διαδικασία κρίνεται αναγκαία, αρχικά, η παρακολούθηση του συνόλου των σημείων της παραγωγικής διαδικασίας στα οποία γίνεται χρήση νερού και υλικών. Η καταγραφή της πληροφορίας πρέπει να γίνεται σε τακτική βάση, ανάλογα με τη χρήση και τους περιορισμούς στη χρήση που απαιτούνται. Επίσης προτείνεται, η ανάκτηση νερού από τα διαλύματα έκπλυσης μέσω της εφαρμογής ποικίλων τεχνικών όπως η προσθήκη δεξαμενής eco-rinse, η εξάτμιση μέσω εξατμιστήρα, η ηλεκτροδιάλυση και η αντίστροφη ώσμωση. Τέλος, με την αποφυγή έκπλυσης μεταξύ διαδοχικών λουτρών διεργασίας με παραπλήσια χημική σύσταση επιτυγχάνεται ελαχιστοποίηση των ποσοτήτων νερού.

#### **Μείωση του drag-in**

Τα drag-in είναι οι ποσότητες των υγρών που εισέρχονται στα διαλύματα διεργασιών κατά την εμβάπτιση των εξαρτημάτων και τα οποία έχουν επικαθίσει στην επιφάνειά τους κατά την εφαρμογή κάποιας προηγούμενης διεργασίας (επιμετάλλωση ή έκπλυση).

Στις περιπτώσεις όπου δεν έχει πραγματοποιηθεί επαρκής έκπλυση των εξαρτημάτων μετά από κάποια άλλη διεργασία, τα drag-in μπορεί να επιβαρύνουν το διάλυμα διεργασίας. Σε άλλες περιπτώσεις η εισροή drag-in που προέρχεται από καθαρό νερό ξεπλύματος μπορεί να επιφέρει σημαντική αραίωση στο διάλυμα διεργασίας. Η ελαχιστοποίηση των drag-in μπορεί να πραγματοποιηθεί με την τεχνική eco-rinse που περιλαμβάνει μία δεξαμενή έκπλυσης πριν τη δεξαμενή της διεργασία επιμετάλλωσης και με τη χρήση φυσητήρων ή αεροκουρτίνων για την απομάκρυνση μεγαλύτερης ποσότητας νερού έκπλυσης που επικάθεται στα εξαρτήματα. Οι αρνητικές επιπτώσεις των drag-in μπορούν, επίσης, να μειωθούν χρησιμοποιώντας συμβατά χημικά συστήματα.

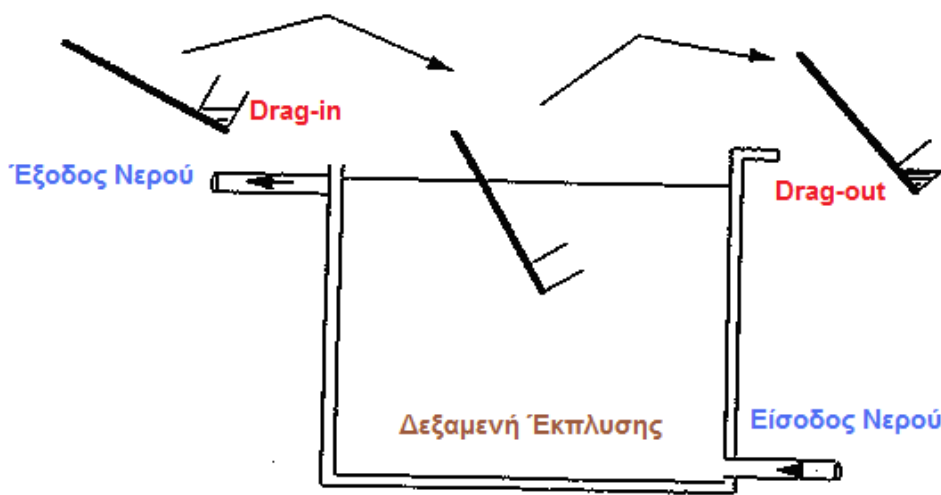
Με τον περιορισμό των *drag-in* επιτυγχάνονται τα ακόλουθα:

- Η επέκταση της ζωής διαλυμάτων επιμετάλλωσης
- Η βελτίωση της ποιότητας της διεργασίας
- Η μείωση του κόστους για την παρασκευή νέων διαλυμάτων

Οι τεχνικές μείωσης του drag-in ευνοούν τη μείωση επίσης του drag-out, σε συνδυασμό και με άλλες τεχνικές drag-out και έκπλυσης.

### Ελαχιστοποίηση του drag-out

Τα *drag - out* αποτελούν τις ποσότητες υγρών του λουτρού επιμετάλλωσης που επικάθονται στην επιμεταλλωμένη επιφάνεια και απομακρύνονται με την απομάκρυνση του αντικειμένου από το λουτρό. Για την καλύτερη κατανόηση των όρων drag-in και drag-out δίδεται η Εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 8:** Αναπαράσταση drag-in και drag-out

Η μείωση του όγκου των *drag-out* επιφέρει σημαντικά οφέλη και συγκεκριμένα:

- Μείωση της επιβάρυνσης των λουτρών κατεργασίας που ακολουθούν, με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ζωής τους
- Μείωση των απωλειών των χημικών στις εκπλύσεις, με αποτέλεσμα τη μείωση των αναγκών σε πρώτες ύλες
- Μείωση της απαιτούμενης ποσότητας νερού Μείωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που συνδέονται με τα νερά έκπλυσης.

Η ποσότητα των *drag-out* εξαρτάται από ένα σύνολο παραμέτρων και η μείωσή τους είναι καθοριστική λόγω πολλαπλών επιπτώσεων στο περιβάλλον. Η σωστή διαχείριση των *drag-out* μπορεί να επιτευχθεί μόνο με τη στενή συνεργασία όλου του προσωπικού που εμπλέκεται. Για το λόγο αυτό, θεωρείται απαραίτητη μια ολοκληρωμένη αντίληψη από το προσωπικό των πολύπλοκων συσχετισμών όλων των παραμέτρων.

Η μείωση των ποσοτήτων των *drag-out* μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- ✓ *Μείωση των drag-out στις διατάξεις στήριξης και εμβάπτισης:* Η κατάλληλη τοποθέτηση των προς κατεργασία εξαρτημάτων στις διατάξεις στήριξης (*jigs*) είναι σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματική απομάκρυνση των *drag-out*. Η αποδοτικότερη τοποθέτηση είναι με τη μεγάλη επιφάνεια σε κάθετη θέση και τη μεγάλη διάσταση σε οριζόντια θέση. Για την ελαχιστοποίηση των *drag-out* θα πρέπει να εξασφαλίζεται επαρκής χρόνος αιώρησης των εξαρτημάτων πάνω από τις δεξαμενές διεργασιών.
- ✓ Επίσης, απομακρύνοντας με αργό ρυθμό τις διατάξεις στήριξης από τα διαλύματα διεργασιών μπορεί να μειωθεί σημαντικά ο όγκος των *drag-out*. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κάθε διεργασία έχει διαφορετικές απαιτήσεις σε χρόνο απομάκρυνσης και χρόνο αιώρησης των προς επεξεργασία αντικειμένων. Ενδεικτικές τιμές χρόνων απομάκρυνσης και αιώρησης των αντικειμένων για συγκεκριμένες διεργασίες δίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 3:** Χρόνοι απομάκρυνσης και αιώρησης των διατάξεων στήριξης και εμβάπτισης (EC, 2006)

Διεργασία	Ελάχιστος χρόνος (sec) που απαιτείται για την:	
	απομάκρυνση	αιώρηση
Επιμετάλλωση	10	10
Χημικός καθαρισμός με οξύ	8	7
Παθητικοποίηση	10	10

- ✓ *Ρύθμιση των ιδιοτήτων των διαλυμάτων:* Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των *drag-out* εξαρτώνται από τις ιδιότητες των διαλυμάτων διεργασιών. Τα *drag-out* μπορούν να ελαττωθούν με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος που μειώνει το ιξώδες του διαλύματος. Μειώνοντας τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων των διεργασιών, θα μειωθούν δραστικά οι ποσότητες των *drag-out*, μειώνοντας την ποσότητα των σωματιδίων που περιέχονται στα *drag-out*. Επίσης, η προσθήκη διαβρεκτών στα διαλύματα διεργασιών μειώνει τα *drag-out* μειώνοντας την επιφανειακή τάση.
- ✓ *Μείωση των drag-out κατά τη μεταφορά στις δεξαμενές έκπλυσης:* Υπάρχει στενή συσχέτιση της ελαχιστοποίησης των *drag-out* και των επακόλουθων σταδίων έκπλυσης. Κατά τις διεργασίες επιμεταλλώσεων με κυλίνδρους (*barrel plating*) θεωρείται καλή πρακτική η απομάκρυνση των *drag-out* με χρήση ρεύματος αέρα ή με τίναγμα των κυλίνδρων πάνω από τις δεξαμενές διεργασιών για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες σε διάλυμα διεργασίας. Επίσης, για όλους τους τύπους επιμεταλλώσεων σε θερμαινόμενα λουτρά δεξαμενών, θεωρείται καλή πρακτική πριν από την αφαίρεση των εξαρτημάτων από τη δεξαμενή να γίνεται καταιονισμός με ψεκασμό ή με ψεκασμό με αέρα όσο είναι ακόμα

πάνω από τη δεξαμενή διεργασίας. Αυτό επιφέρει μείωση της απώλειας των *drag-out* με παράλληλη αντιστάθμιση της απώλειας νερού λόγω εξάτμισης (EC, 2006).

### 3.2.5 Ανάκτηση υλικών και διαχείριση αποβλήτων

Οι ακόλουθες δράσεις αποτελούν Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές:

- Πρόληψη στις απώλειες των υλικών
- Μείωση στις απώλειες των υλικών
- Ανάκτηση, ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση

Από τα παραπάνω, η πρόληψη και η μείωση στις απώλειες των υλικών πρέπει να αποτελούν προτεραιότητα για τις βιομηχανικές μονάδες. Η απώλεια τόσο των μεταλλικών όσο και των μη μεταλλικών υλικών μπορεί να προληφθεί ή να μειωθεί σημαντικά με τη χρήση των Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών για τις διεργασίες.

Η ανάκτηση των μετάλλων από διεργασίες μπορεί να επιτευχθεί με του ακόλουθους τρόπους:

- ✓ *Ηλεκτρολυτική ανάκτηση*: Μονάδες ηλεκτρολυτικής ανάκτησης βρίσκουν εφαρμογή για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων (χρυσού, αργύρου, κασσίτερου) αλλά και χαλκού, ψευδάργυρου και καδμίου που περιέχονται στα νερά έκπλυσης. Για την εφαρμογή της τεχνικής υπάρχουν στο εμπόριο ηλεκτρολυτικά κελιά διαφόρων μεγεθών και δυναμικότητας που μπορούν να επιτύχουν ανάκτηση της τάξης του 90 – 95%. Η ηλεκτρολυτική ανάκτηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές για βέλτιστα αποτελέσματα
- ✓ *Ιοντοεναλλαγή – ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από τα νερά έκπλυσης*: Τα πολύτιμα μέταλλα που περιέχονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα διαλύματα ανακτώνται με ηλεκτρολυτικό τρόπο, ενώ για αραιά διαλύματα συνιστάται η χρήση ιοντοεναλλακτικών ρητινών.

Αφού έχουν εφαρμοστεί οι κατάλληλες τεχνικές πρόληψης και μείωσης των απωλειών σε υλικά, η εφαρμογή των παρακάτω αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική:

- ✓ Αναγνώριση και διαχωρισμός αποβλήτων) είτε στο στάδιο της διεργασίας είτε κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, ώστε να ευνοείται η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των υλικών.
- ✓ Ανάκτηση ή/και επαναχρησιμοποίηση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα.
- ✓ Επαναχρησιμοποίηση υλικών εκτός της παραγωγικής διαδικασίας, (όπου οι ποσότητες και η ποιότητα των υλικών το επιτρέπουν) όπως για παράδειγμα η χρήση υδροξειδίου του αλουμινίου για την καθίζηση φωσφορικών ενώσεων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων
- ✓ Ανάκτηση των υλικών για εξωτερική χρήση, όπως φωσφορικά και χρωμικά οξέα, εξαντλημένα διαλύματα χημικού καθαρισμού κλπ.
- ✓ Ανάκτηση μετάλλων για εξωτερική χρήση.



### Άλλες τεχνικές βελτιστοποίησης στη χρήση πρώτων υλών

Στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις που η απόδοση της ανόδου είναι υψηλότερη από την απόδοση της καθόδου και η συγκέντρωση του μετάλλου συνεχώς αυξάνει, ο έλεγχος της αυξανόμενης συγκέντρωσης αυτής αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική και επιτυγχάνεται, σύμφωνα με την ηλεκτροχημεία, με τους ακόλουθους τρόπους:

- ✓ Εξωτερική διάλυση του μετάλλου, με ηλεκτρόλυση χρησιμοποιώντας αδρανείς ανόδους. Σήμερα, η επιψευδαργύρωση με αλκαλικά διαλύματα, απαλλαγμένα από κυανιούχες ενώσεις, αποτελεί την κύρια εφαρμογή της τεχνικής αυτής.
- ✓ Αντικατάσταση ορισμένων από τις διαλυτές ανόδους με ανόδους μεμβράνης με χωριστό δίκτυο ρεύματος και ελέγχου. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι οι άνοδοι μεμβράνης είναι εύθραυστες.
- ✓ Χρήση μη διαλυτών ανόδων για περιπτώσεις που αποδεδειγμένα το επιτρέπουν χωρίς αλλοίωση στην απόδοση της διεργασίας.

### 3.2.6 Συντήρηση διαλυμάτων διεργασιών

Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται κατά την επιφανειακή κατεργασία μετάλλων υφίστανται απώλειες στη ποιότητα με την είσοδο ακαθαρσιών και τον σχηματισμό ουσιών που παρεμβαίνουν στη διεργασία όπως:

- Εισαγωγή ουσιών από προηγούμενα διαλύματα λόγω ανεπαρκούς έκπλυσης
- Διάλυση του μετάλλου βάσης (ειδικά στα όξινα διαλύματα)
- Χημική αλλαγή των διαλυμάτων (αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) κατά την επιχρωμίωση, σχηματισμό ανθρακικών από την αντίδραση του CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας σε διαλύματα αλκαλικά κυανιούχα διαλύματα)
- Υψηλότερη διάλυση του μετάλλου στην άνοδο σε σχέση με την απόθεση στην κάθοδο
- Αποδόμηση των οργανικών ενώσεων στα διαλύματα διεργασίας

Λόγω της υποβάθμισης των διαλυμάτων, η ποιότητα τους μπορεί να χειροτερέψει σε τέτοιο βαθμό που να είναι απαραίτητη η απόρριψή τους, εκτός εάν είναι δυνατή η σταθερή διατήρηση της ποιότητας των διαλυμάτων με την εφαρμογή μίας τεχνικής αναγέννησης.

Ο σωστός έλεγχος των παραμέτρων λειτουργίας του λουτρού έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη σταθερής ποιότητας του εξαρτήματος/ υποστρώματος όπως επίσης και μεγαλύτερο χρόνο ζωής του διαλύματος. Η παράταση του χρόνου ζωής των λουτρών, με την προϋπόθεση ότι συνδυάζεται με τη διατήρηση της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων, αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική και επιτυγχάνεται με:

- ✓ τον καθορισμό των κρίσιμων παραμέτρων ελέγχου,
- ✓ την τήρηση των επιτρεπτών ορίων που έχουν καθοριστεί για τις διεργασίες, απομακρύνοντας τις ουσίες που επιβαρύνουν τα λουτρά (EC, 2006).

Στον **Πίνακα 4** παρουσιάζονται οι πιο σημαντικοί ρυπαντές των διαλυμάτων για πολλές διεργασίες και ο τρόπος ανάκτησής τους.

**Πίνακας 4:** Οι κύριοι ρυπαντές των διαλυμάτων διεργασιών για διαφορετικές διεργασίες της επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων (EC, 2006)

Διάλυμα Διεργασίας	Ρυπαντές	Τεχνικές Συντήρησης
Διαλύματα απολίπανσης	Λίπη και έλαια, μέταλλα, σκόνη κ.α.	Διήθηση με φίλτρα κυτταρίνης, Μηχανικός διαχωρισμός
Όξινα διαλύματα που χρησιμοποιούνται κατά τον χημικό καθαρισμό ( <i>pickling</i> )	Διαλυμένα μέταλλα	Κατακράτηση με ρητίνες
Διαλύματα ηλεκτρολυτικού καθαρισμού	Τα διαλυμένα μέταλλα, λάδια και λίπη	Μέσω απομάκρυνσης ελαίων
Διαλύματα κυανιούχου χαλκού	Πλεονάζουσα ποσότητα χαλκού	Χρήση αδιάλυτων ανόδων με ανεξάρτητη παροχή συνεχούς ρεύματος
	Προϊόντα αποσύνθεσης των οργανικών προσθέτων, ανθρακικά	Επεξεργασία με ενεργό άνθρακα Αραίωση του διαλύματος
Όξινα διαλύματα επιχάλκωσης	Πλεονάζουσα ποσότητα χαλκού	Αραίωση του διαλύματος
	Προϊόντα αποσύνθεσης	Επεξεργασία με ενεργό άνθρακα
Διαλύματα αυτοκαταλυόμενης επιχάλκωσης	Προϊόντα αποσύνθεσης	Feed and bleed
Διαλύματα επιμετάλλωσης θαμπού νικελίου ( <i>dull nickel</i> )	Πλεονάζουσα ποσότητα νικελίου	Χρήση μεμβρανών ανόδων με ανεξάρτητη παροχή συνεχούς ρεύματος
	Άλλα μέταλλα	Με εκλεκτική κάθοδο επιμετάλλωσης σε χαμηλή πυκνότητα ρεύματος
		Ηλεκτροδιάλυση για την απομάκρυνση των προϊόντων αποσύνθεσης
Διαλύματα επιμετάλλωσης λαμπρού νικελίου ( <i>bright nickel</i> )	Πλεονάζουσα ποσότητα νικελίου	Αραίωση του διαλύματος
	Προϊόντα αποσύνθεσης των οργανικών προσθέτων	Επεξεργασία με ενεργό άνθρακα Ηλεκτροδιάλυση Προσρόφηση σε ρητίνες

Διάλυμα Διεργασίας	Ρυπαντές	Τεχνικές Συντήρησης
	Άλλα μέταλλα όπως Zn, Cu, Fe	Με εκλεκτική κάθοδο επιμετάλλωσης σε χαμηλή πυκνότητα ρεύματος
		Ηλεκτροδιάλυση για την απομάκρυνση των προϊόντων αποσύνθεσης
<b>Διαλύματα σουλφαμικού νικελίου (<i>sulphamate nickel</i>)</b>	Προϊόντα αποσύνθεσης επιφανειοδραστικών ουσιών	Επεξεργασία με ενεργό άνθρακα Ηλεκτροδιάλυση για την απομάκρυνση των προϊόντων αποσύνθεσης
<b>Διαλύματα επινικέλωσης αυτοκαταλυόμενης αναγωγής</b>	Ορθοφωσφίτες, θειικά, νάτριο	Ηλεκτροδιάλυση για την απομάκρυνση των προϊόντων αποσύνθεσης
<b>Διαλύματα επιμετάλλωσης λαμπρού χρωμίου (<i>bright chromium</i>) και σκληρού χρωμίου (<i>hard chromium</i>)</b>	Cr(III), διαλυμένα μέταλλα από την επιφάνεια των επιμεταλλώσεων	Ανακυκλοφορία του στατικού νερού ξεπλύματος στην κατιονική ρητίνη πριν την εξισορρόπηση απωλειών στα διαλύματα επεξεργασίας
<b>Αλκαλικός ψευδάργυρος</b>	Ανθρακικά	Κρυστάλλωση των ανθρακικών με επεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία συνεχόμενη ή διακοπτόμενη
<b>Κυανιούχος ψευδάργυρος</b>	Πλεονάζον ψευδάργυρος	Αδιάλυτες άνοδοι
	Παραπροϊόντα ανθρακικών	Κρυστάλλωση των ανθρακικών με επεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία συνεχόμενη ή διακοπτόμενη
<b>Όξινος ψευδάργυρος</b>	Πλεονάζον ψευδάργυρος	Χρήση μεμβρανών ανόδων με ανεξάρτητη παροχή συνεχούς ρεύματος.
	Παραπροϊόντα οργανικών προσθέτων	Επεξεργασία με ενεργό άνθρακα Επεξεργασία με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> με περίσσεια αέρα

Διάλυμα Διεργασίας	Ρυπαντές	Τεχνικές Συντήρησης
Ψευδάργυρος-Νικέλιο	Ανθρακικά	Κρυστάλλωση των ανθρακικών με επεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία συνεχόμενη ή διακοπτόμενη
Ψευδάργυρος- Σίδηρος	Ανθρακικά	Κρυστάλλωση των ανθρακικών με επεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία συνεχόμενη ή διακοπτόμενη
Παθητικοποίηση	Προϊόντα μετατροπής του παθητικοποιημένου ψευδαργύρου και των κραμάτων του ψευδαργύρου, θειικά, by-metals	Feed and bleed
Χημικός καθαρισμός αλουμινίου Ανάκτηση καυστικής σόδας καθαρισμού	Διαλυμένο αλουμίνιο, $Al(OH)_3$	Απομάκρυνση $Al(OH)_3$ , NaOH
Ανοδίωση Αλουμινίου (Θεικό)	Διαλυμένο αλουμίνιο	Κατακράτηση με ρητίνες
Ανοδίωση Αλουμινίου (Χρωμικό Οξύ)	Διαλυμένο αλουμίνιο, $Cr^{+3}$	Feed and bleed Σωστό ποσοστό ανόδου-καθόδου
Ηλεκτρολυτικός χρωματισμός (electrolytic colouring)	$Sn^{4+}$ εμπλουτισμός αλουμινίου	Feed and bleed
Βαφή με ανόργανη ύλη	Drag –in θεικών και φωσφορικών Υδροξείδιο του σιδήρου	Feed and bleed
	Ελεύθερη ρίζα οξαλικού αμμωνίου (Free ferri-ammonium oxalate)	Αντίδραση με $H_2O_2$
Βαφή με οργανική ύλη	Πολλαπλοί ρυπαντές	Δύσκολη αναγέννηση

Διάλυμα Διεργασίας	Ρυπαντές	Τεχνικές Συντήρησης
Άργυρος	Προϊόντα αποσύνθεσης, ανθρακικό κάλιο	Feed and bleed
Στατικά ξεπλύματα	Υδροξείδια των μετάλλων, εξαρτώμενα από το pH, των επιφανειοδραστικών ουσιών και των άλγων	Διήθηση
Φωσφορικά διαλύματα	Μέταλλα, pH	Προσαρμογή της συγκέντρωσης μετάλλων

### 3.2.7 Εκπομπές υγρών αποβλήτων

Οι βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές που αφορούν στις εκπομπές υγρών αποβλήτων είναι τεχνικές ελαχιστοποίησης της ποσότητας των ρευμάτων και των υλικών προς επεξεργασία, η ταυτοποίηση, έλεγχος και διαχωρισμός προβληματικών ρευμάτων, η διάθεση των υγρών αποβλήτων καθώς και οι τεχνικές μηδενικής παραγωγής αυτών.

Στις **τεχνικές ελαχιστοποίησης της ποσότητας των ρευμάτων και των υλικών** η ελαχιστοποίηση της χρήσης νερού στις διεργασίες αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική. Ωστόσο, η δυνατότητα μείωσης της κατανάλωσης νερού μπορεί να περιορίζεται λόγω της συνεπακόλουθης αύξησης στη συγκέντρωση ανιόντων κάτι που δυσχεραίνει την επεξεργασία τους. Η ελαχιστοποίηση της χρήσης και απώλειας σε πρώτες ύλες αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική, ειδικότερα για τις ουσίες υψηλής προτεραιότητας.

Όσον αφορά στη **ταυτοποίηση, τον έλεγχο και των διαχωρισμό προβληματικών ρευμάτων** ο έλεγχος των επιδράσεων, που ενδέχεται να προκληθούν από την αλλαγή του τύπου των χημικών ουσιών (πριν τη χρήση τους), στο υφιστάμενο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική όπως επίσης και η ταυτοποίηση και ο διαχωρισμός των ρευμάτων των οποίων η επεξεργασία γίνεται προβληματική όταν αναμειγνύονται με συγκεκριμένα ρεύματα αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική.

Αναφορικά με τη **διάθεση υγρών αποβλήτων**, η παρακολούθηση και η διάθεση των υγρών αποβλήτων ακολουθώντας συγκεκριμένες τεχνικές αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική.

Τέλος, όσον αφορά στις **τεχνικές μηδενικής παραγωγής υγρών αποβλήτων**, η μηδενική διάθεση αποβλήτων δεν αποτελεί Βέλτιστη Διαθέσιμη Τεχνική, καθώς οδηγεί σε υψηλές ενεργειακές καταναλώσεις και μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή δύσκολων προς διάθεση αποβλήτων. Επίσης, η εφαρμογή των τεχνικών για την επίτευξη μηδενικής διάθεσης αποβλήτων, είναι εντάσεως κεφαλαίου και έχει υψηλά λειτουργικά κόστη.

### 3.3 Τεχνικές επεξεργασίας αποβλήτων από διεργασίες επιμετάλλωσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά την επιφανειακή κατεργασία μετάλλων παράγονται σημαντικά φορτία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Ο κύριος όγκος των αποβλήτων αυτών προέρχεται από την απόρριψη των λουτρών έκπλυσης των εξαρτημάτων. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι κύριες τεχνικές επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων για τέτοιου είδους απόβλητα.

Κατά την επεξεργασία των παραγόμενων υγρών αποβλήτων από τις βιομηχανικές μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων συνήθως λαμβάνουν χώρα τα ακόλουθα:

- ✓ Διαχωρισμός των αποβλήτων σε ρεύματα ανάλογα με το ρυπαντή που περιέχεται σε αυτά. Τα κύρια ρεύματα που διαχωρίζονται είναι: το ρεύμα που περιέχει εξασθενές χρώμιο, το ρεύμα των κυανιούχων, το ρεύμα των λιπών και ελαίων και σε ορισμένες περιπτώσεις το ρεύμα που περιέχει τα όξινα και αλκαλικά διαλύματα.
- ✓ Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και οξείδωση των κυανιούχων με ειδικές μεθόδους.
- ✓ Ανάμειξη όλων των ρευμάτων, χημική κατακρήμνιση μετάλλων, διαύγαση και αφυδάτωση της λάσπης με διήθηση κενού ή φιλτροπρέσα.

Τονίζεται ιδιαίτερα το γεγονός ότι η απομάκρυνση των κυανιούχων ενώσεων κρίνεται απαραίτητη τόσο για λόγους ασφαλείας (για την αποφυγή σχηματισμού υδροκυανίου), όσο και για το ότι δυσχεραίνει τη μετέπειτα επεξεργασία των αποβλήτων, δηλαδή την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων.

Στη συνέχεια ακολουθεί εκτενής βιβλιογραφική αναφορά για τις εφαρμοζόμενες τεχνικές τόσο για την απομάκρυνση των κυανιούχων όσο και για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και του χρωμίου.

#### 3.3.1 Τεχνικές απομάκρυνσης κυανιούχων

Η διαχείριση των κυανιούχων αποβλήτων είναι μια απαραίτητη και σημαντική διαδικασία. Με τον όρο κυάνιο (CN<sup>-</sup>) νοείται το μονοσθενές ανιόν που αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και ένα άτομο αζώτου συνδεδεμένα με έναν τριπλό δεσμό. Η πιο τοξική μορφή του κυανίου είναι το ανιόν του κυανίου (CN<sup>-</sup>) και το υδροκυάνιο (HCN), σε υγρή ή αέρια κατάσταση. Οι δύο αυτές μορφές του κυανίου αποτελούν το λεγόμενο ελεύθερο κυάνιο ενός διαλύματος (free cyanide).

Τα κυανιούχα διαλύματα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στη βιομηχανία επιφανειακής κατεργασίας για αρκετά χρόνια. Παρ' όλα αυτά, είναι επικίνδυνο συστατικό, το οποίο πρέπει να διαχειρίζεται με προσοχή. Επιπλέον, τα διαλύματα επιμετάλλωσης των κυανιούχων έχουν τη τάση να είναι πιο ανθεκτικά στις ακαθαρσίες από άλλα διαλύματα, προσφέροντας έτσι προτιμώμενο φινιρίσμα σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας.

Τα διαλύματα κυανιούχων (μεταλλικού φινιρίσματος) λειτουργούν συνήθως σε βασικό pH για να αποφεύγεται η αποσύνθεση κυανιούχων συμπλόκων και ο σχηματισμός του εξαιρετικά τοξικού αέριου HCN.

Τα κυανιούχα σύμπλοκα και τα ελεύθερα κυάνια βρίσκονται σε ισορροπία ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο υπάρχουν. Γενικότερα, μείωση της τιμής του pH οδηγεί στο σχηματισμό αέριου HCN, το οποίο δύναται να ελευθερωθεί από το διάλυμα. Αυξάνοντας το pH δημιουργείται μια ισορροπία η οποία εμποδίζει το σχηματισμό HCN και μειώνει τις απώλειες κυανιούχων από το διάλυμα επιμετάλλωσης. Εξάιρεση αποτελεί το ισχυρό κυανιούχο σύμπλοκο με χρυσό, όπου το

σύμπλοκο αυτό είναι σταθερό σε όξινο pH και έτσι η επιχρύσωση πραγματοποιείται επιτυχώς σε διάλυμα με σχετικά χαμηλό pH (US EPA, 2000; Young A. et al., 2011).

Τα μεταλλικά σύμπλοκα του κυανίου κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την ισχύ του μεταλλικού τους δεσμού. Όσο περισσότερο σταθερό είναι ένα κυανικό μεταλλικό σύμπλοκο τόσο λιγότερες πιθανότητες υπάρχουν να εμφανίζονται ελεύθερα κυάνια στο διάλυμα (Huiatt J.L., et al., 1983).

Οι τεχνικές που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των κυανιούχων διακρίνονται σε:

- (i) μεθόδους καταστροφής - διάσπασης του τριπλού δεσμού μεταξύ C και N, οι οποίες επιτυγχάνονται κυρίως με μεθόδους οξειδωσης και σε
- (ii) μεθόδους διαχωρισμού οι οποίες περιλαμβάνουν φυσικές μεθόδους, προσρόφηση και μεθόδους συμπλοκοποίησης (Young A. et al., 2011).

Στη συνέχεια περιγράφονται οι παραπάνω τεχνικές.

### 3.3.1.1 Μέθοδοι καταστροφής

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στις μεθόδους καταστροφής, πραγματοποιείται διάσπαση του τριπλού δεσμού μεταξύ C και N. Για την επίτευξη του στόχου αυτού χρησιμοποιούνται κυρίως μέθοδοι οξειδωσης. Διάφορες μέθοδοι (φυσικές, χημικές, φυσικοχημικές, βιολογικές) εφαρμόζονται για την οξειδωση κυανιούχων αποβλήτων επιβαρυσμένων είτε με ελεύθερα κυάνια είτε με κυανιούχα σύμπλοκα, οι οποίες μπορούν να διακριθούν στις ακόλουθες μεθόδους: (i) προσθήκη χημικών (*metal addition*), (ii) βιολογικές μέθοδοι (*bio-oxidation*), (iii) κατάλυσης (*catalysis*), (iv) ηλεκτρόλυσης (*electrolysis*) και (v) φωτόλυσης (*photolysis*).

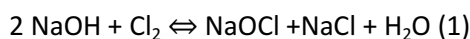
#### (A) Οξείδωση με προσθήκη χημικών

Η οξείδωση με προσθήκη χημικών είναι η πιο διαδομένη και εύκολη στην εφαρμογή της μέθοδος επεξεργασίας κυανιούχων αποβλήτων. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, προστίθενται οξειδωτικές ενώσεις, οι οποίες έχουν έντονη τάση πρόσληψης ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα την οξείδωση των κυανιούχων προς σχηματισμό κυανικών ενώσεων ( $\text{CNO}^-$ , *cyanate*). Σημειώνεται ότι η τοξικότητα των κυανικών ανιόντων είναι πολύ μικρότερη από αυτή των κυανιούχων (1:1000).

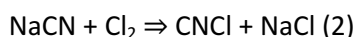
Ως οξειδωτικά μέσα χρησιμοποιούνται συνήθως: (i) το χλώριο ( $\text{Cl}_2$ ), (ii) το υποχλωριώδες νάτριο ( $\text{NaOCl}$ ), (iii) το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), (iv) το όζον ( $\text{O}_3$ ), (v) το οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ), (vi) το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) κ.α.

### Αλκαλική χλωρίωση

Η αλκαλική χλωρίωση πραγματοποιείται σε βασικό pH χρησιμοποιώντας υποχλωριώδες νάτριο. Η αλκαλική χλωρίωση καταστρέφει τα κυανιούχα σε μια διεργασία δύο βημάτων, οξειδώνοντας αρχικά τα κυανιούχα προς κυανικά (OCN-) και έπειτα σε CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>. Το υποχλωριώδες νάτριο σχηματίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:



Όσον αφορά στην καταστροφή των κυανιούχων, το χλώριο αντιδρά με τα τελευταία για να σχηματίσει χλωριούχο κυάνιο.

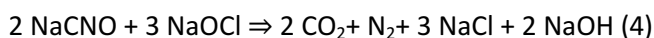


Το χλωριούχο κυάνιο αντιδρά με τα διαθέσιμα OH για να σχηματιστούν κυανικά.



Το χλωριούχο κυάνιο είναι αέριο με μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και έτσι δεν διαφεύγει από το διάλυμα.

Τελικά, η καταστροφή των κυανιούχων είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης των κυανικών με υποχλωριώδη σχηματίζοντας CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> και αναγεννώντας NaOH.



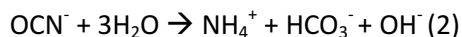
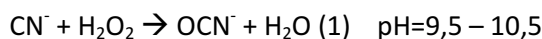
Οι συνδυασμένες αντιδράσεις των εξισώσεων (2) και (3) στο σχηματισμό κυανικών από κυανιούχα πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό ενώ η τελική καταστροφή των κυανιούχων σύμφωνα με την εξίσωση (4) έχει πιο αργό ρυθμό (*US EPA, 2000a; Hartinger L., 1994*).

### Οξείδωση με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου

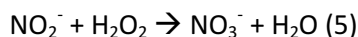
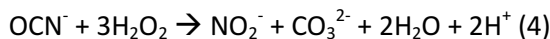
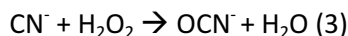
Ως εναλλακτικό μέσο για την οξείδωση των κυανιούχων ενώσεων, χρησιμοποιείται το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Το τελευταίο παρουσιάζει οξειδωτικές ιδιότητες, ισχυρότερες σε σχέση με το οξυγόνο αλλά ασθενέστερες σε σχέση με το όζον. Συνήθως προτιμάται λόγω της διαλυτότητας του στο νερό, της ευκολίας μεταφοράς και αποθήκευσης.



Το υπεροξείδιο του υδρογόνου αντιδρά με το κυάνιο και παράγει κυανικά προϊόντα, τα οποία στη συνέχεια υδρολύονται και παράγονται αμμωνιακά και όξινα ανθρακικά ιόντα.



Όταν το υπεροξείδιο βρίσκεται σε περίσσεια σχηματίζονται ανθρακικά ιόντα ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) και αμμωνιακά κατιόντα όπως φαίνεται παρακάτω:



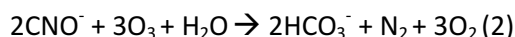
Η οξείδωση των κυανιούχων ενώσεων με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου επιτυγχάνεται, κατά κανόνα, με τη προσθήκη καταλυτών όπου είναι απαραίτητο. Ο συνηθέστερος καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι τα ιόντα χαλκού ( $\text{Cu}^{++}$ ), ενώ ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται σαν καταλύτης αλλά και ως ενισχυτής καταλύτη. Η οξείδωση κυανίου με υπεροξείδιο πλεονεκτεί έναντι της χλωρίωσης λόγω του γεγονότος ότι δεν παράγονται ενδιάμεσα επικίνδυνα προϊόντα κατά τις αντιδράσεις, αδιάσπαστα άλατα. Ωστόσο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου έχει υψηλότερο κόστος από το υποχλωριώδες νάτριο (*EC, 2006; US EPA, 2000; Tapia –Trejo G., 2007*).

#### **Οξείδωση κυανιούχων με όζον**

Ένα διαφορετικό οξειδωτικό μέσο το οποίο χρησιμοποιείται στην οξείδωση κυανιούχων ενώσεων είναι το όζον. Το όζον, με δυναμικό οξειδοαναγωγής +1,24V σε αλκαλικό περιβάλλον, είναι ένα από τα πιο ισχυρά οξειδωτικά μέσα (*US EPA, 2000*). Η οξείδωση κυανιούχων με όζον είναι μία αντίδραση δυο βημάτων, όπως ακριβώς και της αλκαλικής χλωρίωσης. Τα κυανιούχα οξειδώνονται σε κυανικά με ταυτόχρονη μετατροπή του όζοντος σε οξυγόνο, όπως φαίνεται στη παρακάτω χημική αντίδραση:



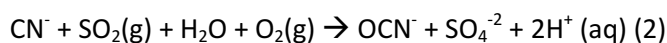
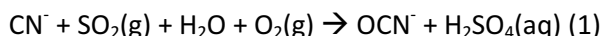
Στη συνέχεια τα κυανικά υδρολύονται, με τη παρουσία περίσσειας όζοντος σε όξινα ανθρακικά και άζωτο και οξειδώνονται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Ο χρόνος της αντίδρασης για την πλήρη οξείδωση των κυανιούχων είναι σχετικά μικρός, τυπικά, στα 10-30 min. Η αντίδραση του δεύτερου βήματος είναι πολύ πιο αργή από αυτή του πρώτου. Η αντίδραση πραγματοποιείται πρακτικά σε ένα εύρος pH μεταξύ 10 και 12, στο οποίο ο ρυθμός δράσης είναι πρακτικά σταθερός. Η θερμοκρασία δεν επηρεάζει την ταχύτητα σε μεγάλο βαθμό. Τα κυανιούχα σύμπλοκα μετάλλων όπως του Cd, Cu, Ni, Fe και Zn καταστρέφονται με τη χρήση όζοντος. Η παρουσία χαλκού και νικελίου παρέχουν σπουδαία καταλυτική δράση στο πρώτο βήμα της αντίδρασης αλλά ενδέχεται να μειώσουν το ρυθμό της δράσης του δεύτερου βήματος (οξείδωση των κυανικών). Τα σύμπλοκα σιδήρου, χρυσού και κοβαλτίου είναι πολύ σταθερά και οξειδώνονται μόνον μερικώς, εκτός αν προστεθεί ο κατάλληλος καταλύτης. Η οξείδωση με υπεριώδη ακτινοβολία UV σε συνδυασμό με τη χρήση όζοντος παρέχει πλήρη οξείδωση των συγκεκριμένων συμπλόκων (*Παρπέρης Κ., 1998; US EPA, 2000*).

#### **Οξείδωση με χρήση $\text{SO}_2$ και αέρα:**

Η μέθοδος SO<sub>2</sub> /αέρα περιλαμβάνει προσθήκη SO<sub>2</sub> και αέρα σε κυανιούχο διάλυμα. Εφαρμόζεται ικανοποιητικά σε ελεύθερα κυάνια, σε κυανικά σύμπλοκα δισταμένα σε ασθενή οξέα και σε θειοκυάνιο με την προσθήκη καταλυτών και έλεγχο pH, όπως στην περίπτωση του ελεύθερου κυανίου:



Στις αντιδράσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί και καταλύτης με κατιόντα νικελίου ή ενώσεις χαλκού. Επίσης, για τη σταθεροποίηση του pH στο εύρος τιμών 8-9, λόγω παρουσίας θειικού οξέος, χρησιμοποιείται υδράσβεστος (lime). Κατά την ολοκλήρωση της οξειδωσης των μεταλλικών συμπλόκων, τα κατάλοιπα αυτών που προέρχονται από τα WADs καθιζάνουν ως υδροξείδια των μετάλλων (US EPA, 2000; Dzombak D. et al., 2006).

### (B) Βιολογική οξείδωση

Κατά τη βιολογική οξείδωση προστίθενται κατάλληλα βακτήρια, μύκητες, ένζυμα και φύκια και λαμβάνει χώρα ο μεταβολισμός του ανιόντος κυανίου σε αερόβιες ή σε αναερόβιες συνθήκες (Young A. et al., 2011).

### (Γ) Κατάλυση

Ως μέθοδος κατάλυσης νοείται η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα παρουσία οξυγόνου. Ο ενεργός άνθρακας οξειδώνει καταλυτικά το κυάνιο σε κυανικό ανιόν, ενώ αν χρησιμοποιηθούν ιόντα χαλκού (Cu<sup>2+</sup>) ως πρόσθετα, ο βαθμός κατάλυσης αυξάνεται (Young A. et al., 2011).

### (Δ) Ηλεκτρόλυση

Κατά την ηλεκτρόλυση το κυάνιο οξειδώνεται ηλεκτρολυτικά με χρήση ανοδικού ρεύματος. Η ηλεκτρόλυση διακρίνεται σε α) ηλεκτροοξείδωση και β) ηλεκτροχλωρίωση (Young A. et al., 2011).

### (Δ) Φωτόλυση

Κατά τη φωτόλυση πραγματοποιείται παροχή ακτινοβολίας στο διάλυμα γεγονός το οποίο οδηγεί στην διέγερση εξωτερικών ηλεκτρονίων και καθ' αυτό το τρόπο ευνοείται η παραγωγή ριζών OH· και H<sup>+</sup> οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν σε οξείδωση και αναγωγή αντιστοίχως (Young A. et al., 2011).

## 3.3.1.2 Μέθοδοι διαχωρισμού

Στις μεθόδους διαχωρισμού περιλαμβάνονται: φυσικές μέθοδοι, μέθοδοι προσρόφησης και μέθοδοι συμπλοκοποίησης. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται πληροφορίες σχετικά με τις μεθόδους διαχωρισμού για την επεξεργασία των κυανιούχων ρευμάτων.

Πίνακας 5: Μέθοδοι διαχωρισμού κυανιούχων (US EPA, 2000, Young A. et al., 2011)

Όνομασία	Περιγραφή
Φυσικές Μέθοδοι	
Μεμβράνες	Το κυάνιο μπορεί να απομονωθεί από υγρά διαλύματα με χρήση μεμβρανών είτε ηλεκτροδιάλυσης είτε αντίστροφης ώσμωσης. Στην περίπτωση των μεμβρανών <b>ηλεκτροδιάλυσης</b> , εφαρμόζεται δυναμικό μεταξύ δύο

	<p>ηλεκτροδίων, στο ενδιάμεσο των οποίων τοποθετείται η μεμβράνη η οποία είναι διαπερατή από το κυάνιο. Το διάλυμα κυανίου τοποθετείται στην κάθοδο, στο αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο και λόγω του αρνητικού φορτίου συγκεντρώνεται στην άνοδο μειώνοντας έτσι το ρυπαντικό φορτίο του διαλύματος. Στην περίπτωση της <b>αντίστροφης ώσμωσης</b>, εφαρμόζεται πίεση στο διάλυμα κυανίου, το οποίο διέρχεται από τη μεμβράνη (μη περατή στο κυάνιο) και κατ' αυτό το τρόπο το κυάνιο να παραμένει στο συμπύκνωμα.</p>
<b>Υδρόλυση</b>	<p>Το ελεύθερο κυάνιο υδρολύεται φυσικά σε νερό και παράγει υγρό υδροκυάνιο (HCN(aq)), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:</p> $\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCN (aq)}$ <p>Το υδατικό διάλυμα κυανίου, στη συνέχεια, μπορεί να εξαερωθεί σε αέριο HCN(g) όπως δείχνει η παρακάτω αντίδραση: <math>\text{HCN(aq)} \rightarrow \text{HCN (g)}</math></p> <p>Η δημιουργία υδροκυανίου λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες και μειωμένες τιμές πίεσης ενώ η αποδοτικότητα της διεργασίας μπορεί επίσης να αυξηθεί με εντατική ανάδευση και αερισμό.</p>
<b>Ηλεκτρολυτική εξαγωγή</b>	<p>Η απομάκρυνση συμπλόκων κυανίου με μέταλλα, μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή δυναμικού από εμβαπτιζόμενα ηλεκτρόδια μέσα στο διάλυμα, δηλαδή με ηλεκτρολυτική εξαγωγή σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:</p> $\text{M(CN)}_x^{y-x} + y\text{e}^- \rightarrow \text{M}^0 + x\text{CN}^-$ <p>Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το γεγονός ότι προκύπτει ελεύθερο κυάνιο το οποίο μπορεί να ανακυκλωθεί.</p>
<b>Μέθοδοι Προσρόφησης</b>	
<b>Σε ορυκτά</b>	<p>Διάφορα ορυκτά όπως ο ιλμενίτης, ο ιματίτης, ο βωξίτης, ο σιδηροπυρίτης, οι ζεόλιθοι και οι άργιλοι έχει αποδειχθεί ότι προσροφούν ικανοποιητικά το ελεύθερο κυάνιο και τα μεταλλικά σύμπλοκα του. Ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο ορυκτό, η προσρόφηση κυανίου αποτελεί έναν συνδυασμό δύο μηχανισμών, της ιοντοεναλλαγής και της καθίζησης. Η απομάκρυνση κυανίου με τη χρήση ορυκτών είναι αποτελεσματική κυρίως στην απορρύπανση εδαφών και επιφανειακών υδάτων.</p>
<b>Σε ενεργό άνθρακα</b>	<p>Τα συστήματα ενεργού άνθρακα είτε σε στήλες είτε διαφορετικά βρίσκουν εφαρμογή στην απορρύπανση αποβλήτων με κυανιούχο χρυσό Au(CN)<sub>2</sub>. Για την απομάκρυνση άλλων μεταλλικών συμπλόκων ή ελεύθερου κυανίου η μέθοδος είναι λιγότερο αποδοτική ενώ απαιτεί υψηλή κατανάλωση ενέργειας.</p>
<b>Σε ρητίνες</b>	<p>Η προσρόφηση κυανίου με χρήση ρητινών είναι μια αρκετά αποδοτική, υψηλού κόστους μέθοδος. Η προσρόφηση συμπλόκων κυανίου σε αυτές είναι ισχυρή, παρ' όλα αυτά εξαρτάται και από το είδος της χρησιμοποιούμενης ρητίνης καθώς και της προεπεξεργασίας που έχει υποστεί το προς επεξεργασία διάλυμα υγρού απόβλητου αλλά και η ρητίνη. Παράδειγμα ρητίνης που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την ανάκτηση κυανίου είναι</p>

	η χηλική ρητίνη (chelation resin).
<b>Μέθοδοι συμπλοκοποίησης</b>	
<b>Οξίνιση/εξάτμιση</b>	Βασίζεται στο σχηματισμό υδροκυανίου από τα κυανιούχα υγρά απόβλητα για τον καθαρισμό τους και την επανάκτηση κυανίου. Το διάλυμα αποβλήτων οξειδώνεται μέχρι να αποδώσει όλη την ποσότητα κυανίου που περιέχει σε μορφή υδροκυανίου, το οποίο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί με ανάκτηση.
<b>Προσθήκη μετάλλου</b>	Στη συγκεκριμένη μέθοδο επεξεργασίας κυανιούχων αποβλήτων αξιοποιείται η προσθήκη συγκεκριμένου μετάλλου που οδηγεί στη δημιουργία κυανιούχου μεταλλικού συμπλόκου πιο εύκολα διαχειρίσιμο από το προϋπάρχον.
<b>Εκχύλιση με διαλύτη</b>	Είναι μία τεχνική διαχωρισμού, στην οποία το μέταλλο μεταφέρεται από τη μία φάση σε άλλη, μη αναμίξιμη, η οποία βρίσκεται σε επαφή με την πρώτη. Η μέθοδος έχει περιορισμένη εφαρμογή κυρίως στην περίπτωση κυανιούχου χρυσού (Au(CN) <sub>2</sub> )

### 3.3.2 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

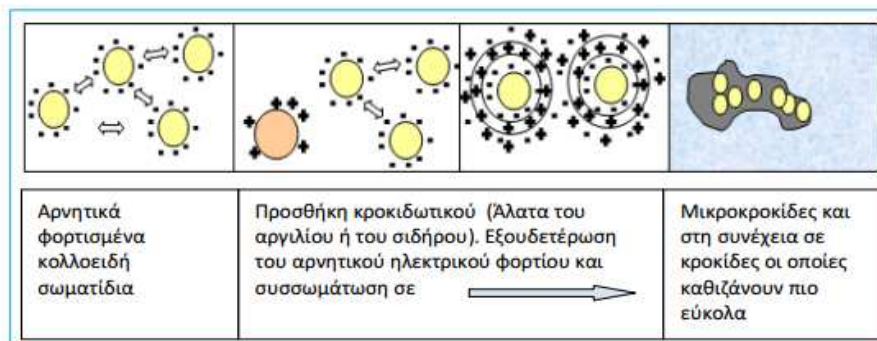
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα που παράγονται κατά την επιφανειακή κατεργασία μετάλλων. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων είναι η χημική κατακρήμνιση καθώς και η κροκίδωση-συσσωμάτωση-καθίζηση. Ωστόσο, μπορούν να εφαρμοσθούν και σύγχρονες τεχνικές όπως η ιοντοεναλλαγή, η εξάτμιση και μεμβράνες. Οι παραπάνω τεχνικές αναλύονται εκτενεστέρα στη συνέχεια.

#### 3.3.2.1 Κροκίδωση – Συσσωμάτωση – Καθίζηση

Κροκίδωση ή θρόμβωση ονομάζεται το φαινόμενο της εξουδετέρωσης του ηλεκτρικού φορτίου των μικκυλίων κολλοειδούς διασποράς, με αποτέλεσμα τη συνένωση των αποσταθεροποιημένων κολλοειδών και τη δημιουργία μεγάλων σχηματισμών, δηλαδή κροκίδων. Ακολουθεί η συσσωμάτωση και η καταβύθιση. Συσσωμάτωση είναι η διεργασία κατά την οποία τα κολλοειδή και λεπτομερή αιωρούμενα υλικά ενός υδατικού διαλύματος προετοιμάζονται με κατάλληλα μέσα για συνένωση. Επειδή οι δύο αυτές διεργασίες απαντώνται μαζί (η κροκίδωση προηγείται και η συσσωμάτωση έπεται), συχνά ο όρος κροκίδωση περιλαμβάνει και τις δύο διεργασίες (Διαμαντόπουλος Ε., 2006). Ο όρος καταβύθιση έχει νόημα όταν τα πρώην κολλοειδή συστατικά είναι βαρύτερα από το κύριο συστατικό του πρώην κολλοειδούς συστήματος. Αν είναι ελαφρύτερα τότε και πάλι απομακρύνονται, αλλά προς τα πάνω, π.χ. ως φυσαλίδες, αν είναι αέρια. Σε κάθε περίπτωση, με την κροκίδωση το συνολικό σύστημα παύει να φαίνεται ομογενές. Κι αυτό γιατί όταν με τη συσσωμάτωση τα σωματίδια των συστατικών ξεπεράσουν το όριο των 10<sup>-4</sup> cm, γίνονται πλέον ορατά.

Ανάλογα με την ικανότητα ή όχι να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και να αυξάνουν το μέγεθός τους, τα μικκύλια διακρίνονται σε υδρόφοβα, αν δεν έχουν την ικανότητα να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και δεν αυξάνουν το μέγεθός τους, και σε υδρόφιλα αν έχουν την ικανότητα να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και να αυξάνουν το μέγεθός τους. Ενώ λοιπόν τα μικκύλια των κολλοειδών είναι σχετικά μεγάλα και βαριά, δεν καταβυθίζονται όπως θα περίμενε κανείς, γιατί απωθούνται αμοιβαία μεταξύ τους, επειδή έχουν εξωτερικά ομοειδές ηλεκτρικό φορτίο (θετικό ή αρνητικό). Η σταθερότητα των υδρόφοβων κολλοειδών οφείλεται στις

απωστικές ηλεκτρικές δυνάμεις, ενώ των υδρόφιλων οφείλεται περισσότερο στη συγγένειά τους με το νερό, καθώς διασκορπίζονται εύκολα στη μάζα του και λιγότερο στα ηλεκτρικά φορτία που διαθέτουν. Ένας επιπλέον λόγος σταθερότητας των κολλοειδών είναι η προστασία που τους παρέχουν ορισμένες ουσίες που προσροφώνται σε αυτά (Νταρακάς Ε., 2010). Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται ο μηχανισμός της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης-καθίζησης.



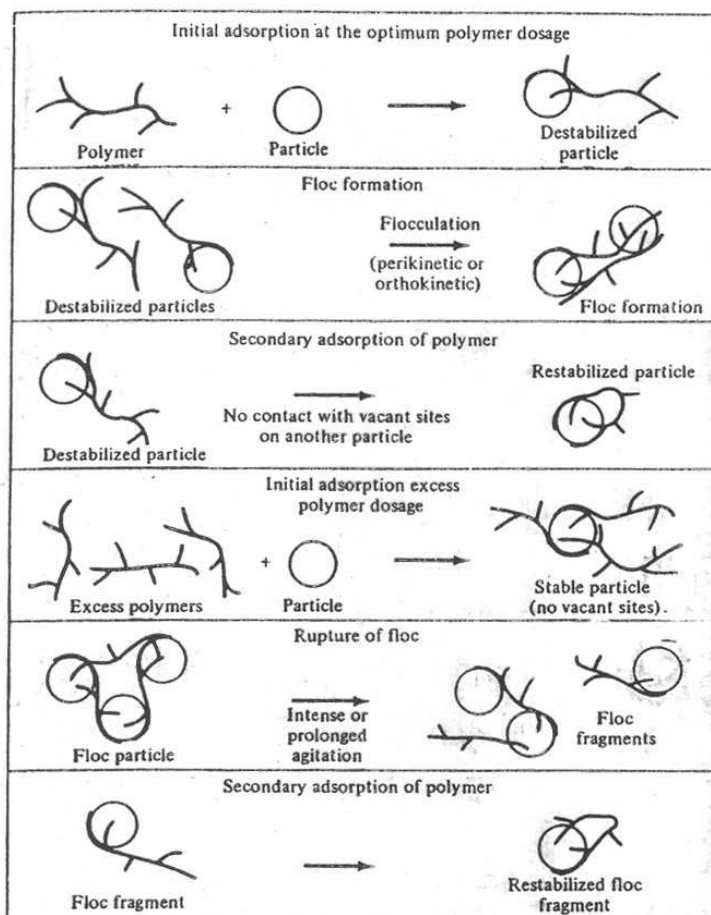
**Εικόνα 9:** Μεγέθη υδατογενών αιωρούμενων στερεών (Διαμαντόπουλος Ε., 2006)

Αναλυτικότερα, η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών (**κροκίδωση**) γίνεται με τους ακόλουθους τρόπους:

- ✓ Συμπίεση διπλής στοιβάδας (*Double Layer Compression*)
- ✓ Αμοιβαία κροκίδωση
- ✓ Κροκίδωση με προσρόφηση
- ✓ Κροκίδωση με γεφύρωση (*Interpartical bridging*)
- ✓ Κροκίδωση με σάρωση (*Sweep precipitation/coagulation*)

Ο βασικός μηχανισμός αποσταθεροποίησης των κολλοειδών με τη χρήση των πολυηλεκτρολυτών είναι η διασωματιδιακή γεφύρωση. Είναι επίσης δυνατή η ανασταθεροποίηση των κολλοειδών λόγω υπερδοσολογίας.

Ανάλογα με το φορτίο τους όταν διαλύονται στο νερό, το οποίο μπορεί να είναι θετικό, αρνητικό ή ουδέτερο, οι πολυηλεκτρολύτες χωρίζονται σε κατιονικούς ανιονικούς ή μη ιονικούς αντίστοιχα. Οι μηχανισμοί γεφύρωσης που προκαλούν οι πολυηλεκτρολύτες παρουσιάζονται στην **Εικόνα 10**.



Εικόνα 10: Διασωματιδιακή γεφύρωση με πολυμερή (Διαμαντόπουλος Ε., 2006)

Οι πολυηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνοι τους ή (συνθέστερα) σε συνδυασμό με τα ανόργανα κροκιδωτικά. Το κόστος τους είναι πολύ υψηλότερο των κροκιδωτικών, αλλά χρησιμοποιούνται σε πολύ χαμηλότερες δόσεις (Διαμαντόπουλος Ε., 2006).

Τα κυριότερα χημικά μέσα που χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6: Χημικά μέσα συσσωμάτωσης – κροκίδωσης (Metcalf & Eddy, 2007)

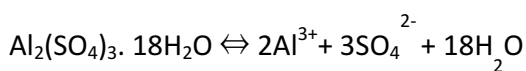
α/α	Κροκιδωτικό μέσο	Χημικός τύπος	Μοριακό Βάρος	Ισοδύναμο Βάρος
1.	Θεικό αργίλιο ( <i>Alum</i> )	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666.7	111.1
2.	Θεικός σίδηρος	$Fe_2(SO_4)_3$	400	66.7
3.	Θεικός υποσίδηρος	$FeSO_4$	278	139
4.	Χλωριούχος σίδηρος	$FeCl_3$	162.1	54.1

5.	<b>Αργλικό νάτριο</b>	NaAlO <sub>2</sub>	82	-
		Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	163.9	91
6.	<b>Υδράσβεστος</b>	Ca(OH) <sub>2</sub>	74.1	37
7.	<b>Θειικό οξύ</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.1	49
8.	<b>Διοξείδιο του θείου</b>	SO <sub>2</sub>	64.1	-

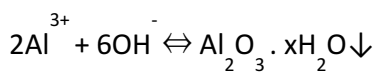
Οι μηχανισμοί με τους οποίους δρουν τα κυριότερα χημικά μέσα κατά την κροκίδωση και χημική κατακρήμνιση περιγράφονται αναλυτικά ως εξής:

### **Θειικό αργίλιο (*alum*)**

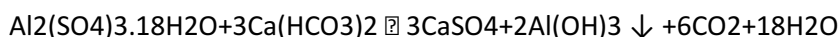
Με την προσθήκη θειικού αργιλίου, γίνεται αρχικά διάλυση και ιονισμός του κατά την αντίδραση:



Στη συνέχεια, τα διαθέσιμα Al<sup>3+</sup> εξουδετερώνουν με το θετικό τους φορτίο το αντίστοιχο αρνητικό φορτίο των κολλοειδών (αμοιβαία συσσωμάτωση). Επιπλέον, τα ιόντα αργιλίου αντιδρούν με τα υδροξυλιόντα του νερού κατά την αντίδραση:



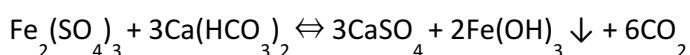
Επίσης, το θειικό αργίλιο μπορεί να αντιδράσει απευθείας με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου (και μαγνησίου) κατά την αντίδραση:



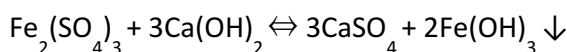
Και στις δύο περιπτώσεις, τα σχηματιζόμενα αδιάλυτα ζελατινώδη ιζήματα παρασύρουν τα αιωρούμενα λεπτομερή σωματίδια (συσσωμάτωση με σάρωση). Από την τελευταία αντίδραση γίνεται φανερό ότι με την επιπλέον προσθήκη υδρασβέστου (συνδυασμός alum και lime), αυξάνεται η ποσότητα του σχηματιζόμενου αδιάλυτου ιζήματος υδροξειδίου του αργιλίου, Al(OH)<sub>3</sub>, άρα και η ικανότητα κατακρήμνισης των κολλοειδών.

### **Θειικός σίδηρος**

Με ανάλογο, του θειικού αργιλίου, τρόπο συμπεριφέρεται και ο θειικός σίδηρος. Με την διάλυση του ελευθερώνονται Fe<sup>3+</sup>, τα οποία με τη σειρά τους εξουδετερώνουν τα ηλεκτρικά φορτία των κολλοειδών (αμοιβαία συσσωμάτωση). Αντιδρά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου κατά την αντίδραση:



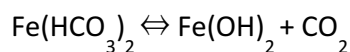
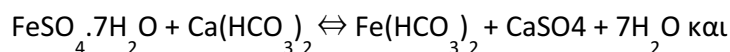
ενώ ο συνδυασμός του με υδράσβεστο οδηγεί στην αντίδραση:



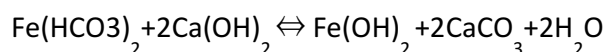
Το σχηματιζόμενο, και στις δύο περιπτώσεις, αδιάλυτο ιζήμα υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου, Fe(OH)<sub>3</sub> συμπαρασύρει τα αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια (συσσωμάτωση με σάρωση).

### Θεικός υποσίδηρος

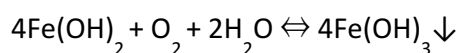
Κατά κανόνα, ο θεικός υποσίδηρος χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με υδράσβεστο για το σχηματισμό κροκίδων. Η αντίδρασή του αρχικά, με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου δίνει:



Με την περαιτέρω προσθήκη υδρασβέστου, ο διττανθρακικός υποσίδηρος γίνεται:



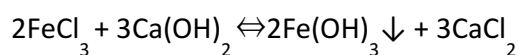
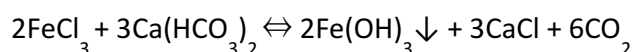
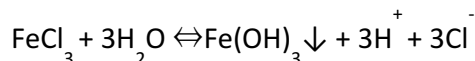
Στη συνέχεια, το σχηματισθέν υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  οξειδώνεται από το διαλυμένο οξυγόνο σε υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , που είναι η επιθυμητή τελική μορφή:



Η οξείδωση ευνοείται από την υψηλή τιμή του pH η οποία οφείλεται κατά μεγάλο μέρος στην προσθήκη της υδρασβέστου. Παρατηρείται, ότι και στην περίπτωση αυτή λαμβάνουν χώρα τόσο η αμοιβαία συσσωμάτωση ( $\text{Fe}^{3+}$ ) όσο και η συσσωμάτωση με σάρωση ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ ).

### Χλωριούχος σίδηρος

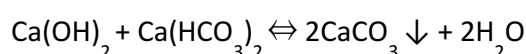
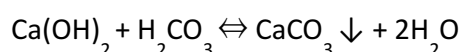
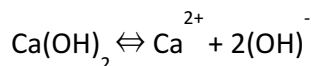
Ο χλωριούχος σίδηρος, όταν διαλυθεί στο νερό, υδρεύεται ή αντιδρά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου ή με την προστιθέμενη υδράσβεστο, κατά τις αντιδράσεις:



Και στις τρεις περιπτώσεις παράγεται ίζημα υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , το οποίο ευνοεί τη συσσωμάτωση με σάρωση.

### Υδράσβεστος (lime)

Όταν χρησιμοποιηθεί ως μέσο συσσωμάτωσης μόνο υδράσβεστος, εκτός από την παρουσία των δισθενών θετικών ιόντων του ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ) γίνεται αντίδραση με το ελεύθερο ανθρακικό οξύ και τα διττανθρακικά άλατα παράγοντας αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο, που αποτελεί τους πυρήνες κροκιδώσεως των κολλοειδών:



Λόγω των πολλών παραλλήλων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, απαιτείται αρκετή ποσότητα υδρασβέστου για να ικανοποιηθούν όλες οι απαιτήσεις. Η ποσότητα αυτή περιορίζεται σημαντικά,



αν γίνει συνδυασμός της χρήσης του με άλλα κροκιδωτικά μέσα (π.χ. θειικό αργίλιο) (Λοϊζίδου Μ., 2006; Παρπέρης Κ., 1998; Eckenfelder W., 2000)

Κατά τη **συσσωμάτωση**, τα σωματίδια (αποσταθεροποιημένα κolloειδή) συγκρούονται και συγκολλούνται, σχηματίζοντας μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία απομακρύνονται με καθίζηση. Η σύγκρουση των σωματιδίων μπορεί να οφείλεται στους εξής μηχανισμούς:

1. Στην κίνηση Brown, που προκαλείται από τη θερμική ενέργεια του ρευστού και εκδηλώνεται με την κινητικότητα των μορίων του ρευστού. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται **ΠΕΡΙΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (Perikinetic Flocculation)**
2. Στη διαφορική κίνηση των τμημάτων του ρευστού. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται **ΟΡΘΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (Orthokinetic Flocculation)**
3. Στη διαφορική καθίζηση, η οποία δημιουργείται λόγω βαρύτητας (**Differential ή Flocculant settling**). Αυτή η διεργασία σχετίζεται με την καθίζηση (Διαμαντόπουλος Ε., 2006).

### 3.3.2.2 Χημική κατακρήμνιση

Η χημική κατακρήμνιση ή ιζηματοποίηση (*precipitation*) είναι ταυτόχρονα φυσική και χημική διεργασία που εφαρμόζεται στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Πρόκειται για διεργασία αδιαλυτοποίησης ορισμένων ανεπιθύμητων συστατικών του νερού με σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων, λόγω αλλαγής της διαλυτότητάς τους. Επιτυγχάνεται συνήθως με μεταβολή του pH (αύξηση ή μείωση) και αλλαγή του αριθμού οξειδωσης των στοιχείων που μετατρέπονται σε ίζημα. Πρωτεύοντα ρόλο στη διεργασία αυτή παίζει η ιονική ισχύς του νερού και η οξειδωτική βαθμίδα των περιεχομένων στοιχείων. Οι μεταβολές του pH παίζουν σπουδαιότατο ρόλο στην ιζηματοποίηση, η οποία πολλές φορές, εφαρμόζεται σε συνδυασμό με τις διεργασίες της κροκίδωσης - συσσωμάτωσης (Νταρακάς Ε., 2010).

Οι συνήθεις τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων μέσω χημικής κατακρήμνισης παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

**Πίνακας 7:** Τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων (Eckenfelder W., 2000)

Τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων
<b>Συμβατικές μέθοδοι κατακρήμνισης</b>
- Υδροξειδίων - Σουλφιδίων - Ανθρακικών - Συγκαθίζηση
<b>Βελτιωμένη κατακρήμνιση</b>

- Διμεθυλοθειοκαρβαμικά (Dimethyl thio carbamate)
- Διαιθυλοθειοκαρβαμικά (Diethyl thio carbamate)
- Thimercapto-s-triazine, trisodium salt

Από τις παραπάνω μεθόδους, η μέθοδος της χημικής κατακρήμνισης αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική με δυνατότητα εφαρμογής για τα περισσότερα μέταλλα.

Η χημική κατακρήμνιση μπορεί να πραγματοποιηθεί με:

- ενώσεις του OH<sup>-</sup>, με προσθήκη υδράσβεστου (Ca(OH)<sub>2</sub>, lime) ή καυστικής ένωσης (π.χ καυστικό νάτριο, NaOH)
- σουλφίδια (S<sup>2-</sup>)
- ανθρακικές ενώσεις (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

Τα μέταλλα που εμφανίζονται συνήθως στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα είναι το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), το βάριο (Ba), το αρσενικό (As), ο ψευδάργυρος (Zn) κ.α. Τα περισσότερα από τα μέταλλα αυτά μπορούν να κατακρημνιστούν ως υδροξείδια ή ως σουλφίδια ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις κατακρήμνισης με ανθρακικά ή οργανικά αντιδραστήρια.

Αναλυτικά, οι διαφορετικοί τύποι της κατακρήμνισης μετάλλων διακρίνονται ως ακολούθως:

#### **A) Κατακρήμνιση μετάλλων ως υδροξείδια**

Η συμβατική μέθοδος απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα είναι η καταβύθιση τους ως υδροξείδια στο pH της ελάχιστης διαλυτότητας τους, με προσθήκη Ca(OH)<sub>2</sub> (lime) ή NaOH. Τα περισσότερα από αυτά τα μέταλλα έχουν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα και έχουν ένα σημείο ελάχιστης διαλυτότητας. Για παράδειγμα οι διαλυτότητες των Cr<sup>3+</sup> και Zn<sup>2+</sup> είναι ελάχιστες σε pH 7.5 και 10.2 αντίστοιχα. Πάνω από αυτές τις τιμές παρατηρείται σημαντική αύξηση της διαλυτότητας. Αν το απόβλητο έχει σημαντική σκληρότητα η κατανάλωση των βάσεων αυξάνεται γιατί ένα μέρος τους δεσμεύεται με ιόντα HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και παράγεται Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ή NaHCO<sub>3</sub>. Τα αδιάλυτα υδροξείδια που παράγονται δεν έχουν την ίδια φύση, αφού άλλα αφυδατώνονται εύκολα ενώ άλλα έχουν ζελατινώδη υφή και είναι δύσκολο να συμπυκνωθούν ή να υποστούν διήθηση. Γενικά η καταβύθιση με lime παράγει λάσπες με καλύτερη συμπεριφορά, πιθανόν λόγω του πρόσθετου ανθρακικού ασβεστίου που προκύπτει από την αντίδραση με την σκληρότητα του νερού. Η τελική συγκέντρωση μετάλλων σε ένα διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με μια καταβυθισμένη φάση, εξαρτάται από μια σειρά άλλων παραγόντων εκτός του τελικού pH. Οι κυριότεροι είναι η δυνατότητα προσρόφησης των μεταλλικών ειδών στην επιφάνεια των καταβυθισμένων σωματιδίων, και η παρουσία συμπλοκοποιητικών παραγόντων. Οι συμπλοκοποιητές οδηγούν σε απομακρύνσεις μεταλλοκατιόντων μικρότερες από το όριο διαλυτότητας τους ενώ η συγκαταβύθιση οδηγεί στο αντίθετο αποτέλεσμα. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το σχετικά υψηλό κόστος των χημικών ρύθμισης του pH καθώς και το κόστος διάθεσης της λάσπης. Επίσης, το γεγονός ότι μέταλλα που περιέχονται στα απόβλητα πιθανόν να καθιζάνουν σε διαφορετικά pH με αποτέλεσμα ενίοτε να αποκλείεται κάποιο μέταλλο κατά την κατακρήμνιση σε συγκεκριμένο pH. (6)

#### **B) Κατακρήμνιση μετάλλων ως σουλφίδια**

Η χρήση των θειούχων για την καταβύθιση μετάλλων είναι μια διεργασία που αναπτύχθηκε γιατί παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την συμβατική καταβύθιση μεταλλικών

υδροξειδίων. Σε ένα μεγάλο εύρος pH παρουσιάζουν μικρότερη διαλυτότητα. Λόγω του ότι τα μεταλλικά υδροξείδια καταβυθίζονται (έχουν την ελάχιστη διαλυτότητα) σε διαφορετικές τιμές του pH, η μέγιστη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μία τιμή pH. Αντίθετα, με τη προσθήκη θειούχων, καταβυθίζονται επαρκώς τα περισσότερα μέταλλα παρουσία ισχυρών συμπλοκοποιητικών παραγόντων, όπως τα κιτρικά, τα κυανιούχα και η αμμωνία, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8 και στο διάγραμμα διαλυτότητας μεταλλικών υδροξειδίων και σουλφιδίων.

**Πίνακας 8:** Γινόμενα διαλυτότητας ελεύθερων μετάλλων σε ισορροπία με τα ιζήματα υδροξειδίων και σουλφιδίων τους (Metcalf & Eddy, 2007)

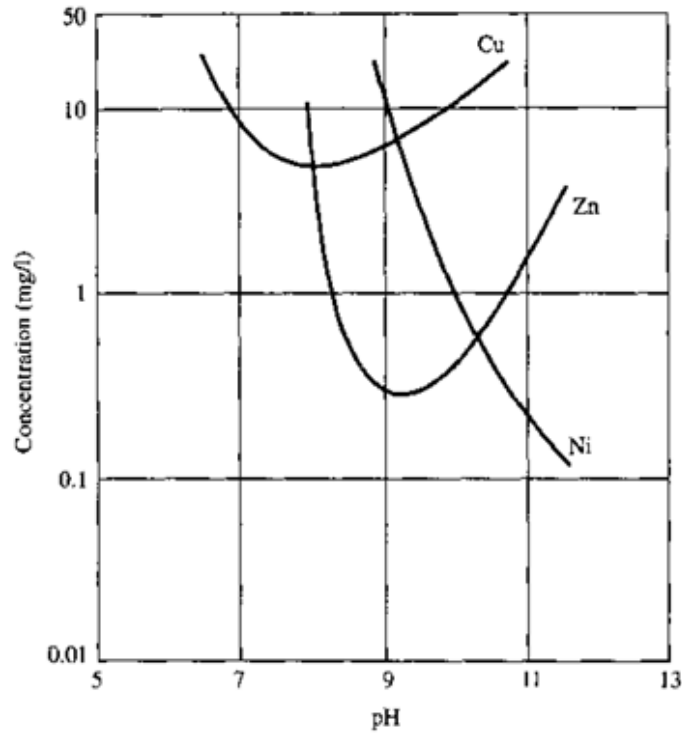
Χημική ένωση	Ημι-αντίδραση	pK <sub>SD</sub>
Υδροξείδιο του καδμίου	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	13,93
Θειούχο κάδμιο	$\text{CdS} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	28
Υδροξείδιο του χρωμίου	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	30,2
Υδροξείδιο του χαλκού	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	19,66
Θειούχος χαλκός	$\text{CuS} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	35,2
Υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου Fe(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	14,66
Διθειούχος σίδηρος Fe(II)	$\text{FeS} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	17,2
Υδροξείδιο του μολύβδου	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	14,93
Θειούχος μόλυβδος	$\text{PbS} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	28,15
Υδροξείδιο του υδραργύρου	$\text{Hg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	23
Θειούχος υδράργυρος	$\text{HgS} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	52
Υδροξείδιο του νικελίου	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	15
Θειούχο νικέλιο	$\text{NiS} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	24
Υδροξείδιο του αργύρου	$\text{AgOH} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	14,93
Θειούχος άργυρος	$\text{Ag}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	28,15
Υδροξείδιο του ψευδαργύρου	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	16,7
Θειούχος ψευδάργυρος	$\text{ZnS} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	22,8

Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζει η χρήση θειούχων ενώσεων είναι η μεγάλη τους τοξικότητα. Τόσο τα  $\text{S}^{2-}$  όσο και το  $\text{H}_2\text{S}$  είναι αντικείμενα αυστηρών περιβαλλοντικών περιορισμών λόγω της τοξικότητας και των προβλημάτων οσμής που δημιουργούν. Η EPA αναφέρει ως όριο ασφαλείας για την αποφυγή προβλημάτων οσμής την συγκέντρωση 10-5M σε ελεύθερα  $\text{S}^{2-}$  (0.32mg/l). Για τον λόγο αυτό πρέπει ή το σύστημα επεξεργασίας να έχει εξαιρετικά ακριβή και αξιόπιστο αυτόματο έλεγχο, ή να γίνεται επιπλέον επεξεργασία ώστε να απομακρύνεται η περίσσεια των θειούχων (συνήθως χρησιμοποιούνται  $\text{FeSO}_4$  και  $\text{FeCl}_2$ ). Προβλήματα τοξικότητας παρουσιάζει και η παραγόμενη ιλύς.

Μια εναλλακτική λύση στην χρήση ελεύθερων θειούχων είναι η χρήση λάσπης  $\text{FeS}$ , σε αντιδραστήρα επαφής με το απόβλητο. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός ότι σε pH 9 το  $\text{FeS}$  παρουσιάζει μέγιστη διαλυτότητα διαλυτών θειούχων 5mg/l. Η ποσότητα αυτή είναι αρκετή για την καταβύθιση μετάλλων με γινόμενα διαλυτότητας μικρότερα από αυτά του σιδήρου. Η λάσπη  $\text{FeS}$  λειτουργεί ως πηγή παροχής θειούχων με θερμοδυναμικά ελεγχόμενο ρυθμό. Μια άλλη προσέγγιση είναι η χρησιμοποίηση υδαρής λάσπης θειούχου ασβεστίου ( $\text{CaS}$ ) που παράγεται με διοχέτευση υδροθείου σε λάσπη υδρασβέστου (Eckenfelder W., 2000).

### Γ) Κατακρήμιση μετάλλων χρήση ανθρακικών διαλυμάτων

Τα ανθρακικά ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται επίσης για χημική κατακρήμιση σε περισσότερο εξειδικευμένες περιπτώσεις (Metcalf & Eddy, 2007). Στη συνέχεια παρουσιάζεται η καμπύλη συγκέντρωσης υπολειμματικού διαλυτού μετάλλου με χρήση ανθρακικού νατρίου για νικέλιο (Ni), ψευδάργυρο (Zn) και χαλκό (Cu).



**Εικόνα 11:** Συγκέντρωση υπολειμματικού διαλυτού μετάλλου με χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Eckenfelder W., 2000)

### Δ) Οργανικά διαλύματα κατακρήμνισης

Μερικές οργανικές θειούχες ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους μπορούν να σχηματίσουν αδιάλυτα σύμπλοκα με βαρέα μέταλλα, με την απόδοση ζεύγους ηλεκτρονίων από άτομα θείου. Τα κυριότερα από αυτά είναι το διθειοκαρβαμιδικά άλατα, η μερκαπτοτρίαζόλη και το άλας νατρίου της τριμερκαπτοτρίαζίνης.

Η χρήση οργανικών διαλυμάτων κατακρήμνισης, όπως τα **διθειοκαρβαμιδικά** (*dithiocarbamates*), έχει αναγνωριστεί ως μία αποδοτική τεχνική απομάκρυνσης μετάλλων, σε περίπτωση που συνδυάζεται με την τεχνική της κροκίδωσης και συσσωμάτωσης.

#### **3.3.2.3 Ιοντοεναλλαγή**

Η ιοντοεναλλαγή είναι μία αρκετά διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων υλικών-ορυκτών (ζεόλιθοι) ή συνθετικών (ρητίνες) να δεσμεύουν εκλεκτικά διάφορα ιόντα. Συγκεκριμένα, ιόντα ενός είδους που βρίσκονται σε ένα αδιάλυτο μέσο ανταλλαγής αντικαθίστανται από ιόντα διαφορετικού είδους που βρίσκονται στο διάλυμα. Το αδιάλυτο στερεό διαθέτει ευκίνητα ανίοντα ή κατιόντα ικανά για αντιστρεπτή και στοιχειομετρική εναλλαγή με ιόντα ίδιου φορτίου από το διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη με το οποίο έρχεται σε επαφή. Η διαδικασία της ιοντοεναλλαγής στις περισσότερες των περιπτώσεων λαμβάνει χώρα σε συστήματα (στήλες) συνεχούς λειτουργίας. Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται στις στήλες (φορείς ιοντοεναλλαγής) είναι *συνθετικές ρητίνες, φυσικοί ζεόλιθοι*, όπως και άλλα ορυκτά. Η επιλογή του ιοντοεναλλάκτη εξαρτάται από την ποιότητα των αποβλήτων, αφού ορισμένοι παρουσιάζουν εκλεκτικότητα για συγκεκριμένα ιόντα που υπάρχουν στο προς επεξεργασία απόβλητο. Η χρήση των συνθετικών ρητινών στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη. Συγκεκριμένα η απομάκρυνση των μεταλλοκατιόντων πραγματοποιείται σε κατιονική ρητίνη, ενώ διαφόρων ανιόντων όπως η χρωμική ρίζα ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) σε ανιονική ρητίνη (Καλαϊτζάκη Α., 2010; Νταρακάς Ε., 2010)

Όσον αφορά τις ιοντοεναλλακτικές ρητίνες, η πιο σημαντική ιστορικά εφεύρεση στον τομέα των συνθετικών ιοντοεναλλακτικών ρητινών έγινε στα 1944 από τον d' Alelio. Με συμπολυμερισμό στυρενίου και διβυνιλβενζενίου δημιούργησε πολυμερή σκελετό ο οποίος με σουλφόνωση του έδωσε μια κατιονική ρητίνη με πολύ καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες και με ιοντοεναλλακτική ικανότητα τουλάχιστον διπλάσια από αυτή που παρουσίαζαν τα υλικά που χρησιμοποιούντο μέχρι τότε. Αργότερα, υπήρξαν και άλλες εφευρέσεις, όπως π.χ. όταν ο McBurnay όπου δημιούργησε μία αντίστοιχη ανιονική ρητίνη με χλωρομεθυλίωση και στη συνέχεια αμίνωση του ίδιου πολυστυρενικού σκελετού. Στον **Πίνακα 10** δίνονται οι σειρές εκλεκτικότητας των ισχυρά όξινων κατιονικών ρητινών για μονοσθενή, δισθενή και τρισθενή ιόντα.

**Πίνακας 9:** Εκλεκτικότητες των ισχυρά όξινων κατιονικών ρητινών για διάφορα κατιόντα (Παρπέρης Κ., 1998)

<b>Μονοσθενή</b>	Ag>Cu>K>NH <sub>4</sub> >Na>H
<b>Δισθενή</b>	Pb>Hg>Ca>Ni>Cd>Cu>Zn>Fe>Mg>Mn
<b>Τρισθενή</b>	Fe>Al

Επίσης, για την εκλεκτική δέσμευση βαρέων μετάλλων έχουν αναπτυχθεί και οι **χηλικές ιοντοεναλλακτικές ρητίνες**. Οι τελευταίες είναι συμπολυμερή με ομοιοπολικά συνδεδεμένες

πλευρικές αλυσίδες που περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα-δότες ζεύγους ηλεκτρονίων( βάσεις κατα Lewis). Αυτές μπορούν να δεσμεύσουν βαρέα μέταλλα(οξέα κατα Lewis) με απόδοση ζεύγους ηλεκτρονίων (χηλικοί δεσμοί). Λόγω του είδους της πιο πάνω αλληλεπίδρασης οι χηλικοί ιοντοεναλλάκτες παρουσιάζουν πολύ μεγάλη εκλεκτικότητα για την δέσμευση των κατιόντων των βαρέων μετάλλων (  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$ ) σε σχέση με ανταγωνιστικά αλκάλια και αλκαλικές γαίες που είναι παρόντα στα ρεύματα αποβλήτων ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Οι κυριότερες ενεργές μονάδες των χηλικών ρητινών είναι η ιμινοδιοξική και η αμινοφωσφονική. Και στις δύο δότες ηλεκτρονίων είναι ένα άτομο αζώτου και δύο άτομα οξυγόνου.

Μετά το πέρας κάποιας περιόδου λειτουργίας των ρητινών, αυτές φτάνουν σε συνθήκες κορεσμού και κρίνεται απαραίτητη η αναγέννηση τους. Αυτή επιτυγχάνεται με την αντιστροφή της διαδικασίας, με τροφοδοσία δηλαδή διαλύματος που περιέχει τα αρχικά ιόντα που αντικαταστάθηκαν. Μετά την αναγέννηση η ρητίνη ξεπλένεται με νερό έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα τυχόν υπολείμματα του διαλύματος αναγέννησης και είναι έτοιμη για περαιτέρω επεξεργασία.

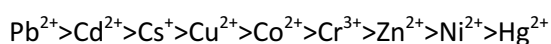
Οι φυσικοί ζεόλιθοι ενδείκνυται στην χρήση τους όσον αφορά στη δέσμευση μέσω ιοντοεναλλαγής διαφόρων μεταλλοκατιόντων κυρίως λόγω της αφθονίας τους στη φύση και λόγω του χαμηλού κόστους αυτών. Αποτελούν ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά του Na και Ca και είναι ιζηματογενούς προέλευσης αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινοι έως λευκοί ή εντελώς άχρωμοι και διαφανείς. Η δομή των ζεόλιθων αποτελείται από τρισδιάστατα πλέγματα στο χώρο αποτελούμενα από  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$ . Τα ιόντα ασβεστίου, νατρίου και καλίου είναι ανταλλάξιμα με συγκεκριμένα ανεπιθύμητα κατιόντα σε διαλύματα βιομηχανικών αποβλήτων, όπως ιόντα καδμίου, ψευδαργύρου και μαγγανίου. Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλάξουν ή να απομακρυνθούν αν εκλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητα τους αυτή ονομάζεται ιοντοεναλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοισοδύναμα ανταλασσόμενου ιόντος ανά 100 g προσροφητικού μέσου (meq/100 g). Συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να ανταλλάξουν κατιόντα μέσω αντικατάστασης τετρασθενούς δομικού κατιόντος (πχ πυρίτιο) από κατιόν μικρότερου σθένους (πχ 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. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία διαλύματος, το pH, τη φύση του κατιόντος που εναλλάσσεται, το μέγεθος και το σθένος του, τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα, το είδος των άλλων ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα, το διαλυτικό μέσο και τη δομή του συγκεκριμένου ζεόλιθου.

Ο ζεόλιθος ο οποίος υπάρχει σε μεγάλη αφθονία στη φύση και ένας από τους βασικότερους που εξετάστηκαν για πειράματα ιοντοεναλλαγής είναι ο κλινοπτιλόλιθος του οποίου ο χημικός τύπος είναι ο εξής:  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_6 (\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}) 20\text{H}_2\text{O}$ .



**Εικόνα 12:** Ορυκτό κλινοπτιλόλιθος

Η εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για διάφορα κατιόντα προσδιορίστηκε ότι έχει την ακόλουθη σειρά:



Επίσης, αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι ο κλινοπτιλόλιθος δείχνει μεγάλη εκλεκτικότητα στα αμμωνιακά ιόντα έναντι ιόντων ασβεστίου και νατρίου αλλά όχι έναντι καλίου (Νταρακάς *E.*, 2010; Wang *S. et al.*, 2010)

### 3.3.2.4 Τεχνικές χρήσης μεμβρανών

Τα συστήματα μεμβρανών έχουν χρησιμοποιηθεί σε ειδικές εφαρμογές για περισσότερο από 30 χρόνια κυρίως στην επεξεργασία νερού περιλαμβάνοντας την αφαλάτωση του θαλασσινού νερού και του υφάλμυρου. Χρησιμοποιούνται, όμως, επίσης και στο τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων όπου μια μεμβράνη λειτουργεί σαν επιλεκτικό φράγμα που επιτρέπει διαμέσου των πόρων της τη διέλευση ορισμένων συστατικών του τροφοδοτούμενου ρεύματος ενώ κατακρατεί κάποια άλλα. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελούνται, τυπικά, από ένα λεπτό στρώμα πάχους περίπου 0.20 έως 0.25 μm το οποίο υποστηρίζεται από μία πορώδη δομή πάχους περίπου 100μm. Στην πλειοψηφία των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες η ωθούσα δύναμη για το διαχωρισμό του συμπυκνώματος από το διηθήμα είναι η εφαρμογή υδραυλικής πίεσης. Επιτυγχάνεται δηλαδή διαφορά πίεσης μεταξύ του τροφοδοτούμενου ρεύματος στην είσοδο της μεμβράνης και του διηθήματος στην έξοδο. Οι διεργασίες των μεμβρανών περιλαμβάνουν την μικροδιήθηση (microfiltration, MF), την υπερδιήθηση (ultrafiltration, UF), τη νανοδιήθηση (nanofiltration, NF), την αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis, RO) και την ηλεκτροδιάλυση (Metcalf & Eddy, 2007).

Τα αρχικά χαρακτηριστικά των ανεπεξεργαστων υγρών αποβλήτων, καθώς και η επιθυμητή ποιότητα της τελικής εκροής θέτουν τα κριτήρια και τις προδιαγραφές για την επιλογή των βέλτιστων, ανάλογα με την εφαρμογή, μεμβρανών.

### 3.3.3 Τεχνικές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου

Οι τρεις κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου είναι:

**Το στοιχειακό χρώμιο, Cr(0)**, ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, άοσμο, μη πτητικό που δεν συναντάται στη φύση.

**Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III)**, η πλέον σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται στη φύση ως ορυκτό και είναι βασικό διαιτητικό συστατικό για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης.

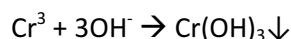
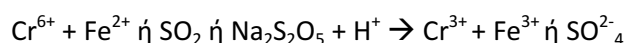
**Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI)**, η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται σπάνια στη φύση και είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας (EEX, 2007).

Γενικότερα, οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι αδιάλυτες στο νερό (με εξαίρεση τα οξικά και νιτρικά άλατα καθώς και τα ενυδατωμένα χλωρίδια του). Ορισμένες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου όπως το ενυδατωμένο οξείδιο του Cr(VI) (χρωμικό οξύ), τα χρωμικά άλατα του αμμωνίου ή των ελαφρότερων αλκαλίων (νατρίου και καλίου) είναι αρκετά διαλυτά σε νερό. Τα χρωμικά άλατα των αλκαλικών γαιών (πχ ασβεστίου) είναι λιγότερα διαλυτά στο νερό ενώ αντίστοιχα του ψευδαργύρου και του μολύβδου είναι αδιάλυτα σε ψυχρό νερό. Παρουσία αναγωγικών παραγόντων, το Cr(VI) ανάγεται προς τρισθενές.

Για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από το ρεύμα των υγρών αποβλήτων, το χρώμιο πρέπει να αναχθεί από την εξασθενή του μορφή στην τρισθενή σε pH=2-3 προκειμένου στη συνέχεια να σχηματιστούν οι αδιάλυτες ενώσεις του Cr<sup>+3</sup> και στη συνέχεια να υποστεί χημική κατακρήμνιση (Cassidy et al., 1981; Guertin J. et al., 2005). Συνήθως, η αναγωγή του τρισθενούς χρωμίου αποτελεί ένα στάδιο προεπεξεργασίας.

Τα χημικά μέσα αναγωγής που χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι ο θειικός σίδηρος (*ferrous sulfate*), μεταδιθειώδες νάτριο (*sodium metabisulfite*) ή διοξείδιο του θείου. Ο θειικός σίδηρος και το μεταδιθειώδες νάτριο μπορούν να προστίθενται σε στερεή μορφή ή σε μορφή διαλύματος, ενώ το διοξείδιο του θείου διαβιβάζεται σε αέρια μορφή στο σύστημα επεξεργασίας κατευθείαν από δεξαμενές. Δεδομένου ότι η αναγωγή του χρωμίου είναι πιο αποδοτική όταν πραγματοποιείται σε όξινες συνθήκες, είναι επιθυμητό το αναγωγικό μέσο να έχει όξινο χαρακτήρα (*acidic properties*).

Για την περίπτωση της αναγωγής με θειικό σίδηρο, ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή σίδηρο, ενώ για την περίπτωση αναγωγής με μεταδιθειώδες νάτριο ή με διοξείδιο του θείου, η ρίζα του SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> μετατρέπεται σε SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Οι γενικές εξισώσεις της αντίδρασης είναι:



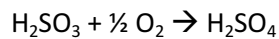
Οι θεωρητικές τιμές των απαιτούμενων χημικών για 1ppm Cr είναι:

- 2.81 ppm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (97.5%)
- 1.52 ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 2.38 ppm υδράσβεστος (90%)
- 1.85 ppm SO<sub>2</sub>

Για pH 8 έως 9.9, το Cr(OH)<sub>3</sub> είναι πρακτικά αδιάλυτο. Πειραματικά στοιχεία δείχνουν ότι η παραγόμενη ιλύς περιορίζεται στο 1 με 2% κατά βάρος.



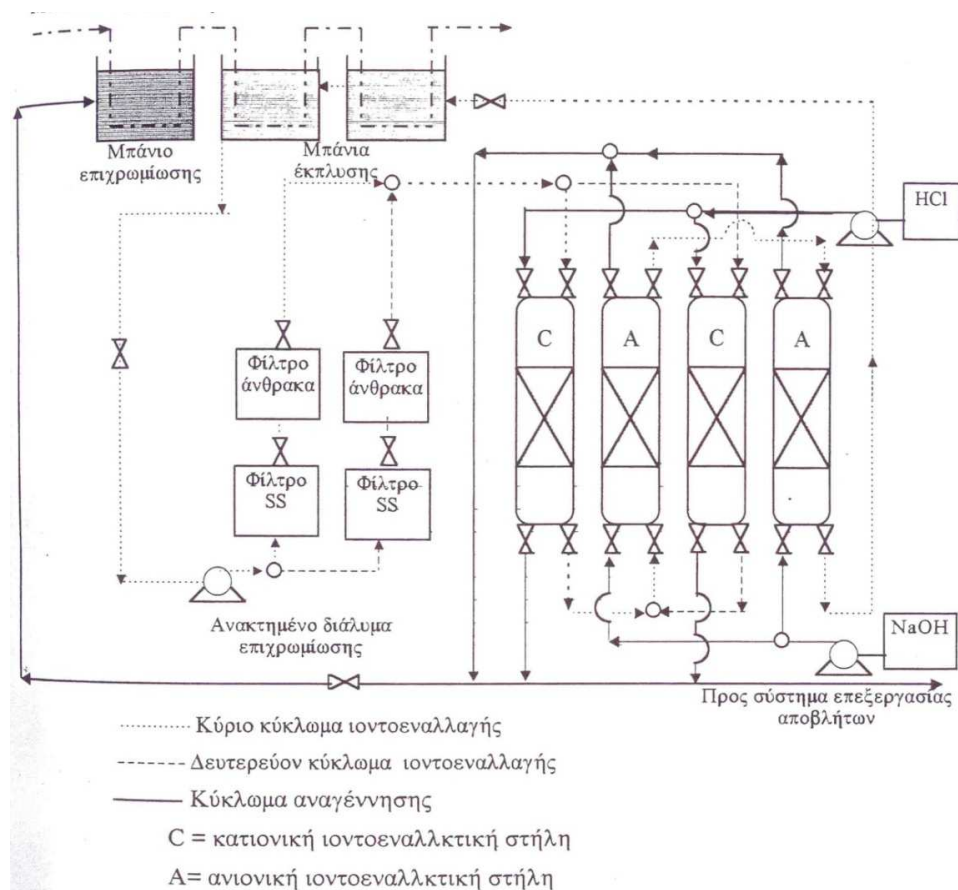
Εφόσον τα υγρά απόβλητα περιέχουν συνήθως διαλυμένο οξυγόνο, επιπλέον ποσότητα διοξειδίου του θείου πρέπει να προστεθεί προκειμένου να οξειδωθεί το  $\text{SO}_3^{2-}$  σε  $\text{SO}_4^{2-}$ :



Προσθήκη ποσότητας 35 ppm διοξειδίου του θείου, εκτιμάται πως θα είναι αρκετή για την πραγματοποίηση της αντίδρασης με το διατιθέμενο διαλυμένο οξυγόνο.

Οι απαιτήσεις σε ποσότητες οξέος για την αναγωγή του χρωμίου, εξαρτώνται ανάλογα με την τιμή του pH του αρχικού, ανεπεξέργαστου ρεύματος αποβλήτων και με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου αναγωγικού μέσου (για παράδειγμα, το διοξείδιο του θείου παράγει οξύ, σε αντίθεση με το μεταδιθειώδες νάτριο). Δεδομένου ότι είναι δύσκολο, αν όχι αδύνατο, να προβλέψεις αυτές τις απαιτήσεις, είναι συνήθως απαραίτητο να τιτλοδοτηθεί δείγμα με πρότυπο οξύ στο επιθυμητό σημείο pH (*endpoint*).

Τέλος, η απευθείας ανάκτηση του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να επιτευχθεί με ιοντοεναλλαγή. Στην **Εικόνα 14** δίνεται το διάγραμμα ροής μιας τυπικής μονάδας ανάκτησης χρωμικών.



**Εικόνα 13:** Ανάκτηση χρωμικών από απόβλητα έκπλυσης με ιοντοεναλλαγή (Παρπέρης Κ., 1998)

Αρχικά το απόβλητο διέρχεται από φίλτρα πίεσης και στήλη ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και των οργανικών ρύπων, αντίστοιχα. Στην συνέχεια διέρχεται από δύο παράλληλα συστήματα συστοιχίας ανιονικής-κατιονικής ιοντοεναλλακτικής στήλης. Στις ανιονικές στήλες συγκρατούνται τα χρωμικά ανιόντα (σε όξινο pH ανάλογα με την συγκέντρωση του, το  $\text{Cr}^{6+}$  βρίσκεται στην μορφή  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Στις κατιονικές στήλες

συγκρατούνται τα μεταλλικά κατίοντα. Οι ανιονικές και οι κατιονικές στήλες αναγεννώνται με πυκνά διαλύματα NaOH και HCl, αντίστοιχα. Τα χρωμικά ανακτώνται τελικά ως αλκαλικό διάλυμα Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Για την επαναχρησιμοποίηση του στο μπάνιο χρωμικού οξέος το διάλυμα αναγέννησης των ανιονικών στηλών διοχετεύεται σε μία από τις κατιονικές στήλες για την αντικατάσταση των ιόντων Na<sup>+</sup> με ιόντα H<sup>+</sup>.

## 4. Διεξαγωγή εργαστηριακών κύκλων πειραμάτων για τη βέλτιστη επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων

### 4.1 Πειραματικό πρωτόκολλο

Για τη μελέτη της βέλτιστης επεξεργασίας του ρεύματος αποβλήτων των χρωμικών της υπο-μελέτη βιομηχανίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε εργαστηριακό επίπεδο. Οι εργαστηριακές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η διεξαγωγή των πειραμάτων είχε ως στόχο τη διερεύνηση διαφορετικών εναλλακτικών προτάσεων αναφορικά με τη διαχείριση του χρωμίου αλλά και τη βελτιστοποίηση των εμπλεκόμενων διεργασιών τόσο ως προς τις συνθήκες διεξαγωγής όσο και ως προς τις προστιθέμενες ποσότητες χημικών αντιδραστηρίων.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά αρχικά διαλύματα στα οποία περιλαμβάνονται: (α) πραγματικό απόβλητο προερχόμενο από δεξαμενή έκπλυσης με ψεκασμό αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L και 6,9mg/L, (β) πραγματικό απόβλητο προερχόμενο από το φρεάτιο συλλογής των χρωμικών της μονάδας, αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 1,17mg/L και (γ) πρότυπο διάλυμα εξασθενούς χρωμίου 5mg/L, χαλκού 5mg/L και καδμίου 5mg/L. Η επιλογή τόσο πραγματικών όσο και πρότυπων διαλυμάτων έγινε με σκοπό την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων που να αφορούν σε πραγματικά δεδομένα καθώς η διαφορετικότητα στη μήτρα του προς επεξεργασία αποβλήτου, η ενδεχόμενη παρουσία άλλων μετάλλων ή/και συμπλοκοποιητικών μέσων αλλά και η διακύμανση στο εύρος τιμών της συγκέντρωσης των ρυπαντών στο απόβλητο, μπορούν να οδηγήσουν σε διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων.

Τα όργανα μέτρησης καθώς και το όριο ανίχνευσης ανά παράμετρο που λήφθησαν υπόψη κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών κύκλων δίνονται στον ακόλουθο Πίνακα.

**Πίνακας 10:** Όργανα μέτρησης και όριο ανίχνευσης παραμέτρων

Παράμετροι	Όργανο μέτρησης	Όριο ανίχνευσης
pH	Mettler Toledo MCC 227	-
Cr(VI) (mg/L)	Φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA60	0,010 mg/L
Cr (mg/L)	Varian AA240 FS Flame atomic absorption spectroscopy	0,020 mg/L
Cu (mg/L)		0,010 mg/L
Cd (mg/L)		0,002 mg/L

Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν τρεις (3) κύκλοι πειραμάτων. Ο κάθε κύκλος περιελάμβανε επιμέρους ομάδες πειραμάτων και η κάθε ομάδα επιμέρους σειρές πειραμάτων. Συγκεκριμένα:

**A' κύκλος πειραμάτων: Μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο με χρήση διθειώδους νατρίου σε πραγματικά και εργαστηριακά διαλύματα.**

- ✓ **A' ομάδα πειραμάτων:** Μελέτη της επίδρασης του pH, του χρόνου της αντίδρασης και της ποσότητας διθειώδους νατρίου κατά την αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης της υπο-μελέτης μονάδας.
  - **1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:** Παρακολούθηση της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές για pH: 2 και χρόνο αντίδρασης 20min και 24h σε διαφορετικές ποσότητες διθειώδους νατρίου.
  - **2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:** Παρακολούθηση της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές για pH: 4 και χρόνο αντίδρασης 20min, 120min και 24h σε διαφορετικές ποσότητες διθειώδους νατρίου.
  - **3<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:** Παρακολούθηση της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές για pH: 7 και χρόνο αντίδρασης 20min, 120min και 24h σε διαφορετικές ποσότητες διθειώδους νατρίου.
- ✓ **B' ομάδα πειραμάτων:** Μελέτη της ποσότητας διθειώδους νατρίου κατά την αναγωγή εργαστηριακού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L εξασθενούς χρωμίου σε pH: 2 και χρόνο αντίδρασης 20min

**B' κύκλος πειραμάτων: Μελέτη της χημικής κατακρήμνισης τρισθενούς χρωμίου με ρύθμιση του pH και της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου και άλλων μετάλλων με χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου**

- ✓ **A' ομάδα πειραμάτων:** Μελέτη της χημικής κατακρήμνισης τρισθενούς χρωμίου ως υδροξείδιο με ρύθμιση του pH (NaOH) μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης.
- ✓ **B' ομάδα πειραμάτων:** Μελέτη της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου και άλλων μετάλλων με χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου μετά από αναγωγή διαλύματος εξασθενούς χρωμίου
  - **1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:** Μελέτη της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου (μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης) με χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου.
  - **2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:** Μελέτη της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου (μετά από αναγωγή συνθετικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L εξασθενούς χρωμίου, χαλκού και καδμίου (5mg/L) με χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου.

**Γ' κύκλος πειραμάτων: Μελέτη της απομάκρυνσης χρωμίου, καδμίου και χαλκού μέσω διεργασιών κατακρήμνισης με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, και διεργασιών κροκίδωσης και συσσωμάτωσης**

- ✓ **A' ομάδα πειραμάτων:** Παρακολούθηση της δυνατότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου με χρήση διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη

- **1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:** Παρακολούθηση της δυνατότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 6,9 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης.
  - **2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:** Παρακολούθηση της δυνατότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 1,17 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από το φρεάτιο συλλογής των χρωμικών.
- ✓ **B' ομάδα πειραμάτων:** Παρακολούθηση της δυνατότητας απομάκρυνσης χρωμίου, χαλκού και καδμίου από συνθετικό διάλυμα 5mg/L χωρίς να έχει προηγηθεί αναγωγή και μετά από αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, με χρήση διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη.

Τα παραπάνω φαίνονται συγκεντρωτικά στην Εικόνα που ακολουθεί.

**A' κύκλος πειραμάτων:**

Αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III) με  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (97%)

**A' ομάδα πειραμάτων:**

Επίδραση pH, χρόνου αντίδρασης και ποσότητας  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (97%) στην αναγωγή πραγματικού αποβλήτου από δεξ. έκπλυσης ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης 23,76mg/L Cr(VI)

**1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:**

pH: 2, χρόνος αντίδρασης: 20min, 24h και διαφορετικές ποσότητες  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

**2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:**

pH: 4, χρόνος αντίδρασης: 20min, 120min, 24h και διαφορετικές ποσότητες  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

**3<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:**

pH: 7, χρόνος αντίδρασης: 20min, 120min, 24h και διαφορετικές ποσότητες  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

**B' ομάδα πειραμάτων:**

Μελέτη ποσότητας  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  στην αναγωγή πρότυπου δ/τος 5mg/L Cr(VI) σε pH: 2 και χρόνο αντίδρασης: 20min, 120min και 24h

**B' κύκλος πειραμάτων:**

Χημική κατακρήμνιση Cr(III) με NaOH και κροκίδωση με δ/μα  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  (45%)

**A' ομάδα πειραμάτων:**

Χημική κατακρήμνιση Cr(III) με NaOH, μετά από αναγωγή του πραγματικού αποβλήτου από δεξ. έκπλυσης ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης 23,76mg/L Cr(VI) σε pH: 2 και t: 20min

**B' ομάδα πειραμάτων:**

Κροκίδωση-Συσσωμάτωση Cr(III) με  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , μετά από αναγωγή διαλύματος εξασθενούς χρωμίου

**1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:**

Κροκίδωση-Συσσωμάτωση Cr(III) με  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , μετά από αναγωγή πραγματικού αποβλήτου από δεξ. έκπλυσης ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης 23,76mg/L Cr(VI) σε pH: 2 και t: 20min

**2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:**

Κροκίδωση-Συσσωμάτωση Cr(III) με  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , μετά από αναγωγή διαλύματος 5mg/L εξασθενούς χρωμίου, χαλκού και καδμίου (5mg/L)

**Γ' κύκλος πειραμάτων:**

Κροκίδωση-Συσσωμάτωση Cr, Cd, Cu με χρήση καρβαμιδικών ενώσεων, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη

**A' ομάδα πειραμάτων:**

Κροκίδωση-Συσσωμάτωση Cr(VI) με χρήση καρβαμιδικών ενώσεων, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη

**1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:**

Κροκίδωση-Συσσωμάτωση Cr(VI) με χρήση καρβαμιδικών ενώσεων, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη πραγματικού αποβλήτου από δεξ. έκπλυσης ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης 6,9mg/L Cr(VI)

**2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων:**

Κροκίδωση-Συσσωμάτωση Cr(VI) με χρήση καρβαμιδικών ενώσεων, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη πραγματικού αποβλήτου από το φρεάτιο συλλογής χρωμικών της ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης 1,17 mg/L Cr(VI)

**B' ομάδα πειραμάτων:**

Κροκίδωση-Συσσωμάτωση Cr(VI) με χρήση καρβαμιδικών ενώσεων, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη πρότυπου δ/τος Cd, Cu, Cr 5mg/L με και χωρίς αναγωγή του χρωμίου

Εικόνα 14: Σχεδιασμός πειραμάτων μελέτης επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων

## 4.2 Α' κύκλος πειραμάτων: Μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο με χρήση διθειώδους νατρίου σε πραγματικά και πρότυπα διαλύματα

### 4.2.1 Διεξαγωγή Α' Κύκλου Πειραμάτων

#### Α' κύκλος πειραμάτων:

Μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο με χρήση διθειώδους νατρίου σε πραγματικά και πρότυπα διαλύματα

Κατά τον Α' κύκλο πειραμάτων μελετήθηκε η αντίδραση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές με χρήση μεταδιθειώδους νατρίου (*sodium metabisulphite*,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  σε διαφορετικές δοσολογίες, σε τιμές pH 2, 4 και 7 και για χρόνο αντίδρασης 20min, 120min και 24h.

Πραγματοποιήθηκαν δύο (2) ομάδες πειραμάτων (Α και Β) και συγκεκριμένα:

- ✓ Α' ομάδα πειραμάτων: Μελέτη της επίδρασης του pH, του χρόνου της αντίδρασης και της ποσότητας μεταδιθειώδους νατρίου κατά την αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης.
  - 1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Παρακολούθηση της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές για pH: 2 και χρόνο αντίδρασης 20min και 24h σε διαφορετικές ποσότητες μεταδιθειώδους νατρίου.
  - 2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Παρακολούθηση της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές για pH: 4 και χρόνο αντίδρασης 20min, 120min και 24h σε διαφορετικές ποσότητες μεταδιθειώδους νατρίου.
  - 3<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Παρακολούθηση της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές για pH: 7 και χρόνο αντίδρασης 20min, 120min και 24h σε διαφορετικές ποσότητες μεταδιθειώδους νατρίου.
- ✓ Β' ομάδα πειραμάτων: Μελέτη της ποσότητας μεταδιθειώδους νατρίου κατά την αναγωγή συνθετικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L εξασθενούς χρωμίου σε pH: 2 και χρόνο αντίδρασης 20min

### Α' Ομάδα Πειραμάτων – Α' Κύκλος

Κατά την Α' Ομάδα Πειραμάτων του Α' Κύκλου μελετήθηκε η επίδραση του pH, ο χρόνος της αντίδρασης και η ποσότητα μεταδιθειώδους νατρίου κατά την αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης.

Συγκεκριμένα, κύριος στόχος ήταν η σύγκριση της επιτυγχανόμενης απομάκρυνσης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH του αρχικού αποβλήτου, της δοσολογίας του αναγωγικού μέσου και του χρόνου αντίδρασής του με το απόβλητο.

Το είδος δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν πραγματικό απόβλητο από δεξαμενή έκπλυσης αρχικής συγκέντρωσης 23,76 mg/L εξασθενούς χρωμίου με pH: 4,17 και το αναγωγικό μέσο ήταν μεταδιθειώδες νάτριο (sodium metabisulphite, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) καθαρότητας 97%.

Για την αναγωγή 1 mg/L Cr<sup>+6</sup> βάσει της αντίδρασης αναγωγής η θεωρητική τιμή της απαιτούμενης ποσότητας Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (97%) για το δείγμα αποβλήτου είναι 2,73 mg/L (97,5%: 2,74mg/L, 100%: 2,81mg/L). Για αρχική συγκέντρωση χρωμίου 23,76mg/L, η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (97%) υπολογίστηκε ότι είναι ίση με 67,12mg/L.

Κατά την 1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές σε pH: 2 και χρόνο αντίδρασης 20 min και 24h σε διαφορετικές ποσότητες μεταδιθειώδους νατρίου.

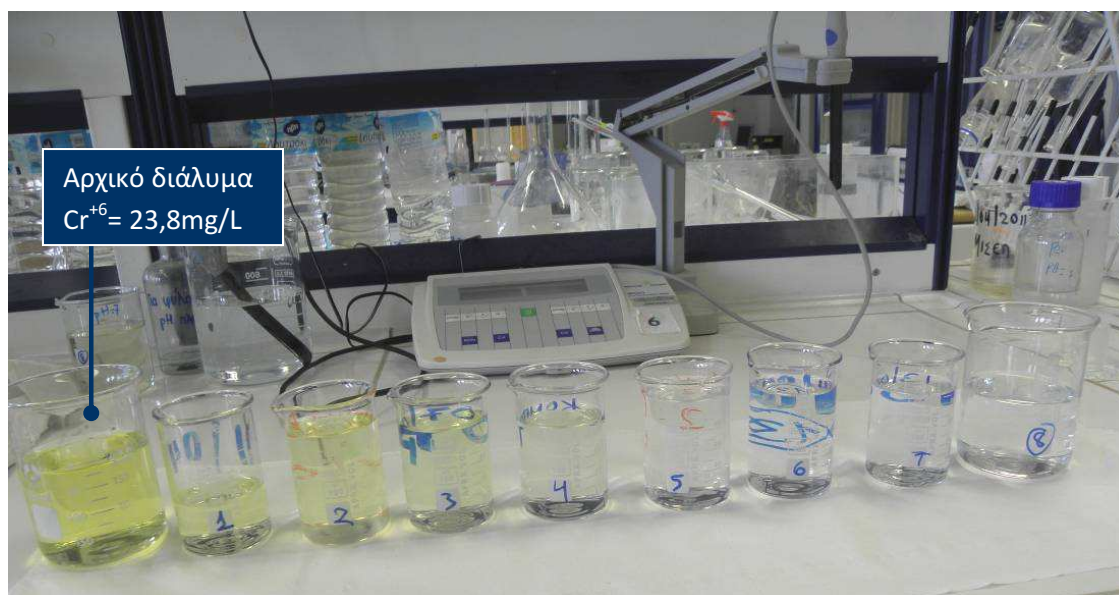
Πιο συγκεκριμένα, στόχος της διεξαγωγής αυτής της σειράς των πειραμάτων ήταν η εύρεση της βέλτιστης δοσολογίας αναγωγικού μέσου για την πλήρη αναγωγή προς τρισθενές χρώμιο του συνόλου του εξασθενούς σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

Η μελέτη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε pH 2 περιλάμβανε τα εξής:

- \* Σε οκτώ (8) συστήματα διαλείποντος έργου προστέθηκαν 200ml από το απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L.
- \* Ακολούθησε ρύθμιση του pH στην τιμή 2 σε όλα τα συστήματα.
- \* Στη συνέχεια έγινε προσθήκη αναγωγικού μέσου Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σε διάφορες δοσολογίες. Οι δοσολογίες ανά λίτρο αποβλήτου ήταν 67.1 mg/L, 80.5 mg/L, 94 mg/L, 107.4 mg/L, 120.8 mg/L, 134.3 mg/L, 147.7 mg/L και 185.6 mg/L σε κάθε σύστημα αντίστοιχα. Ακολούθησε ανάδευση για 2min και μέτρηση του pH.
- \* Τα συστήματα αφέθηκαν να αντιδράσουν για 20min. Ακολούθησε μέτρηση του pH και της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο στο φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA 60.
- \* Η μέτρηση του pH και της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο επανελήφθησαν και μετά την πάροδο 24h.



Κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του αναγωγικού μέσου στο απόβλητο είχε ως αποτέλεσμα τον σταδιακό αποχρωματισμό του (αναλογικά με την επιτυγχανόμενη αναγωγή εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο) από διαυγές κίτρινο χρώμα σε διαυγές (ελαφρά γαλανό) (**Εικόνα 15**). Για τα δείγματα 6, 7 και 8 παρατηρήθηκε πλήρης αποχρωματισμός. Ο κίτρινος χρωματισμός είναι ενδεικτικός της ύπαρξης εξασθενούς χρωμίου στο απόβλητο όπως επίσης και ο αποχρωματισμός του χαρακτηριστικός για την υποδήλωση της αναγωγής του. Η αλλαγή του χρώματος για κάθε σύστημα στον τελικό του χρωματισμό παρατηρήθηκε μετά από ελάχιστο χρονικό διάστημα από την προσθήκη του αναγωγικού.



**Εικόνα 15:** Μελέτη αναγωγής διαλύματος εξασθενούς χρωμίου σε pH 2

Ο πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος (**Εικόνα 16**), στις περιπτώσεις κατά τις οποίες έγινε πλήρης αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (δείγματα 6, 7 και 8), πραγματοποιήθηκε σχεδόν ακαριαία μετά την προσθήκη του αναγωγικού μέσου γεγονός που υποδηλώνει ότι η αντίδραση αναγωγής πραγματοποιείται ακαριαία σε pH 2 και όταν το αναγωγικό μέσο προστεθεί σε κατάλληλη ποσότητα.



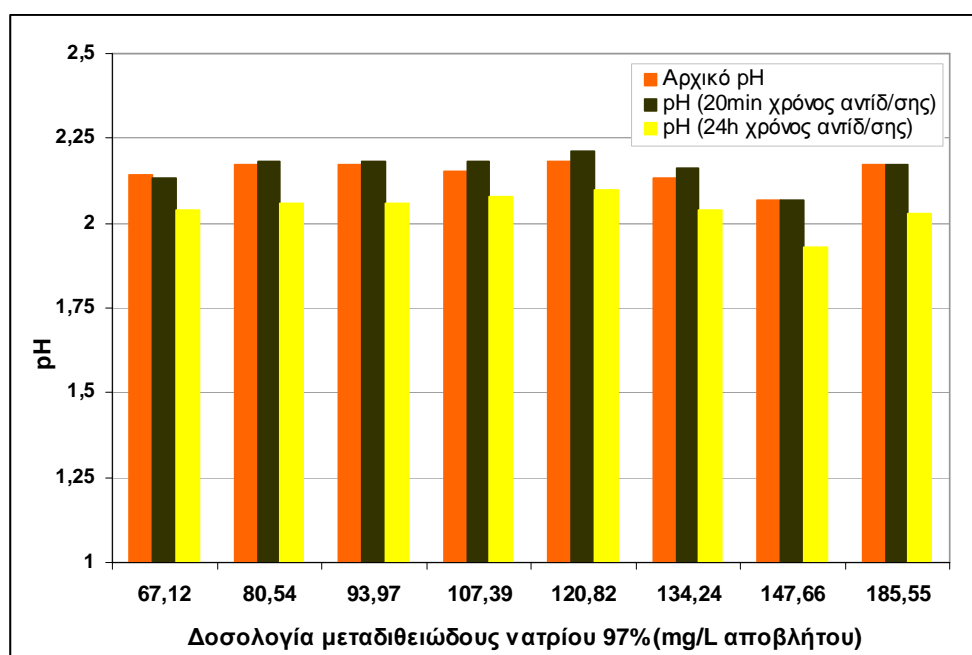
**Εικόνα 16:** Σύγκριση αρχικού και τελικού διαλύματος σε pH 2

Στον Πίνακα 11 καθώς και στις Εικόνες 17 και 18 δίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

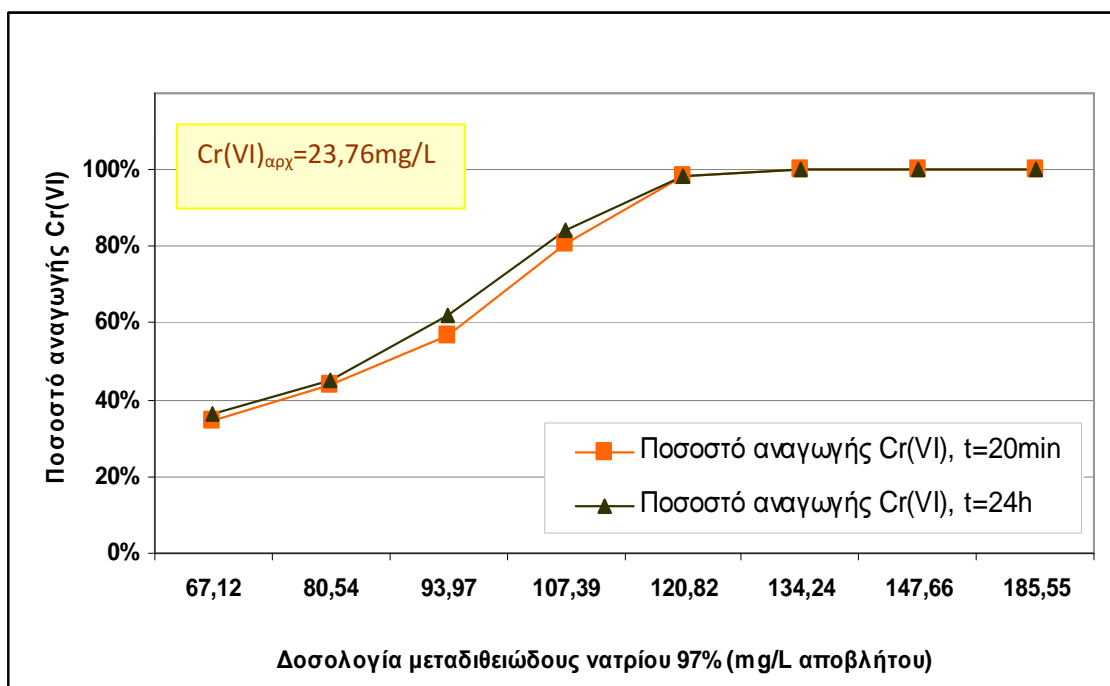
**Πίνακας 11:** Απόδοση της αναγωγής Cr(VI) σε pH 2 συναρτήσει της δοσολογίας αναγωγικού για απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L

Αρ. δείγματος	Αρχικό pH αποβλήτου 23,76 mg/L Cr(VI)	Δοσολογία Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/L αποβλ.)	pH (t=20min)	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=20min (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=20min	pH (t=24h)	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=24h (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=24h
1 (pH:2)	2,14	67,12	2,13	15,55	34,6%	2,04	15,20	36,0%
2 (pH:2)	2,17	80,54	2,18	13,35	43,8%	2,06	13,05	45,1%
3 (pH:2)	2,17	93,97	2,18	10,30	56,6%	2,06	9,05	61,9%
4 (pH:2)	2,15	107,39	2,18	4,50	81,1%	2,08	3,80	84,0%
5 (pH:2)	2,18	120,82	2,21	0,44	98,2%	2,1	0,39	98,4%
6 (pH:2)	2,13	134,24	2,16	<0,01*	100,0%	2,04	<0,01*	100,0%
7 (pH:2)	2,07	147,66	2,07	<0,01*	100,0%	1,93	<0,01*	100,0%
8 (pH:2)	2,17	185,55	2,17	<0,01*	100,0%	2,03	<0,01*	100,0%

\* Η τιμή 0,01 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης του οργάνου του φωτόμετρου Merck, Spectroquant NOVA 60, για τη μέθοδο Chromate Test Kit Merck No 114758



**Εικόνα 17:** Μεταβολή του pH του αποβλήτου αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L λόγω της προσθήκης αναγωγικού μέσου για χρόνο αντίδρασης 20min και 24h



**Εικόνα 18:** Ποσοστό αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου στο απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L (αρχικό pH: 2) συναρτήσεως της δόσης  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  για χρόνο αντίδρασης 20min και 24h

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η προσθήκη του  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις τιμές του pH του διαλύματος στα 20 λεπτά ενώ προκαλεί μία μικρή πτώση μετά από 24h.
- Η απαιτούμενη ποσότητα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (καθαρότητας 97%) για την πλήρη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε διάλυμα αποβλήτου αρχικής συγκέντρωσης 23,8mg/L σε pH 2 είναι 134,2mg/L, δηλαδή για την αναγωγή 1mg/L  $\text{Cr}^{+6}$  απαιτούνται 5,65mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (97%). Η ποσότητα αυτή είναι διπλάσια από την απαιτούμενη στοιχειομετρικά.
- Η αντίδραση αναγωγής σε pH 2 είναι επιτυχής καθώς επιτυγχάνεται 100% αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου χωρίς να παρατηρείται θολερότητα ή δημιουργία κολλοειδών (διαυγές διάλυμα), ταχύτατη και παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά.

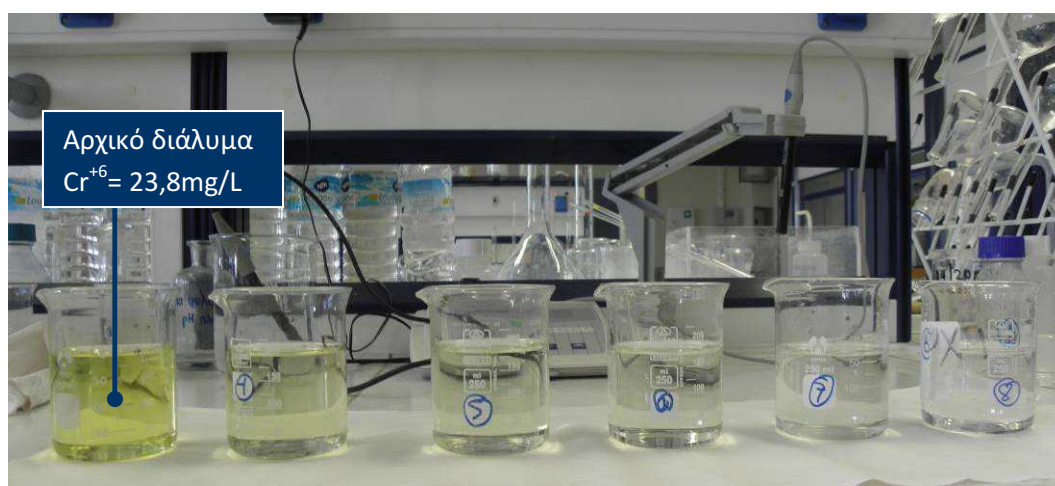
Κατά την 2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές σε pH: 4 και χρόνο αντίδρασης 20 min, 120 min και 24h σε διαφορετικές ποσότητες μεταδιθειώδους νατρίου.

Πιο συγκεκριμένα, στόχος της διεξαγωγής αυτής της σειράς των πειραμάτων ήταν η μελέτη της επίδρασης του pH στη διεξαγωγή της αντίδρασης αναγωγής σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (20min, 120min, 24h) και σε pH:4.

Βάσει των αποτελεσμάτων της 1<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη της αντίδρασης σε pH:4 να γίνει για δοσολογία αναγωγικού > 107,39 mg/L (δείγματα). Έτσι, η μελέτη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε pH 4 περιλάμβανε τα εξής:

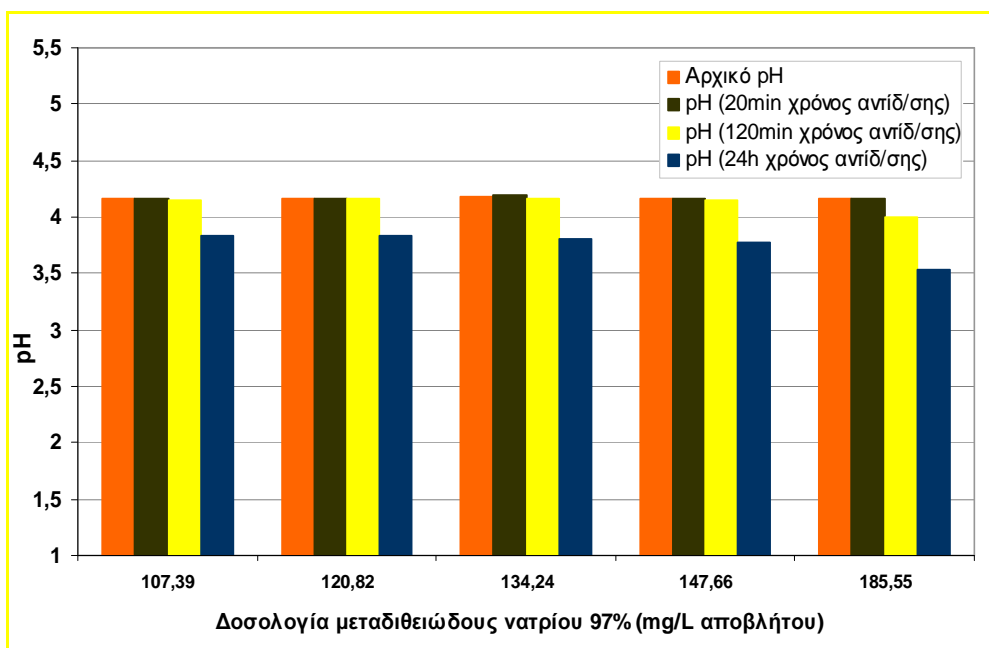
- \* Σε πέντε (5) συστήματα διαλείποντος έργου προστέθηκαν 200mL από το απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L. Ακολούθησε ρύθμιση του pH στην τιμή 4 σε όλα τα συστήματα.
- \* Στη συνέχεια έγινε προσθήκη αναγωγικού μέσου Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σε διάφορες δοσολογίες και συγκεκριμένα ίσες με αυτές που είχαν χρησιμοποιηθεί για τα δείγματα 4, 5, 6, 7, και 8 της 1<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων δηλαδή 107.4 mg/L, 120.8 mg/L, 134.3 mg/L, 147.7 mg/L και 185.6 mg/L αντίστοιχα. Ακολούθησε ανάδευση για 2min και μέτρηση του pH.
- \* Τα συστήματα αφέθηκαν να αντιδράσουν για 20min. Ακολούθησε μέτρηση του pH και της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο στο φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA 60. Η μέτρηση του pH και της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο επανελήφθησαν και μετά την πάροδο 120min και μετά από 24h.

Κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του αναγωγικού μέσου στο απόβλητο είχε ως αποτέλεσμα τον σταδιακό αποχρωματισμό (αναλογικά με την προστιθέμενη ποσότητα αναγωγικού) του από διαυγές κίτρινο χρώμα σε διαυγές (ελαφρά γαλανό) (Εικόνα 19). Πλήρης αποχρωματισμός πραγματοποιήθηκε για το δείγμα 8, όπου και έγινε η πλήρης αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε χρόνο 120 min.

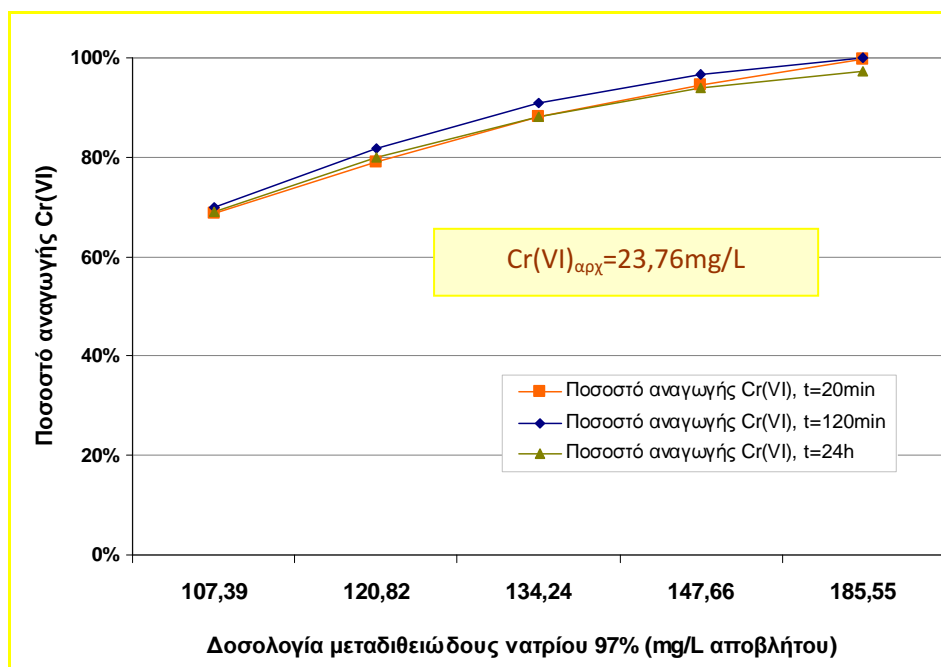


Εικόνα 19: Μελέτη αναγωγής διαλύματος εξασθενούς χρωμίου σε pH 4

Στις Εικόνες 20 και 21 δίνονται διαγραμματικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Τα συνολικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.



**Εικόνα 20:** Μεταβολή του pH του αποβλήτου (αρχικό pH: 4) λόγω της προσθήκης αναγωγικού μέσου για χρόνο αντίδρασης 20min, 20min και 24h



**Εικόνα 21:** Ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) στο απόβλητο (αρχικό pH: 4) συναρτήσει της δόσης  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  για χρόνο αντίδρασης 20min, 20min και 24h

**Πίνακας 12:** Απόδοση της αναγωγής Cr(VI) σε pH 4 συναρτήσει της δοσολογίας αναγωγικού για απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 23,76mg/L

Αρ. δείγματος	Αρχικό pH αποβλήτου 23,76 mg/L Cr(VI)	Δοσολογία Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/L αποβλ.)	pH (t=20min)	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=20min (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=20min	pH (t=120min)	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=120min (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=120min	pH (t=24h)	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=24h (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=24h
<b>4 (pH:4)</b>	4,17	107,39	4,16	7,45	68,6%	4,15	7,15	69,9%	3,84	7,40	68,9%
<b>5 (pH:4)</b>	4,17	120,82	4,16	4,95	79,2%	4,17	4,30	81,9%	3,83	4,80	79,8%
<b>6 (pH:4)</b>	4,18	134,24	4,19	2,80	88,2%	4,17	2,15	91,0%	3,80	2,79	88,3%
<b>7 (pH:4)</b>	4,17	147,66	4,17	1,28	94,6%	4,15	0,77	96,8%	3,78	1,46	93,9%
<b>8 (pH:4)</b>	4,17	185,55	4,17	0,10	99,6%	4,00	<0,01*	100,0%	3,53	0,63	97,3%

\* Η τιμή 0,01 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης του οργάνου του φωτόμετρου Merck, Spectroquant NOVA 60, για τη μέθοδο Chromate Test Kit Merck No 114758

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η προσθήκη του  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις τιμές του pH του διαλύματος στα 20 λεπτά ενώ προκαλεί μία μικρή πτώση μετά από 24h. Η μεγαλύτερη πτώση παρατηρήθηκε κατά την πλήρη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.
- Η απαιτούμενη ποσότητα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (καθαρότητας 97%) για την πλήρη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε διάλυμα αποβλήτου αρχικής συγκέντρωσης 23,8mg/L σε pH 4 είναι 185,6 mg/L, δηλαδή για την αναγωγή 1mg/L  $\text{Cr}^{+6}$  απαιτούνται 7, 81 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (97%) σε χρόνο 120min ενώ για σε pH: 2 απαιτούνται 5,65mg/L σε χρόνο 20min.
- Η αντίδραση αναγωγής σε pH 4 και για χρονικό διάστημα αντίδρασης 120min επέφερε 100% αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου χωρίς να παρατηρείται θολερότητα ή δημιουργία κolloειδών (διαυγές διάλυμα). Ωστόσο, απαιτείται περισσότερος χρόνος αντίδρασης (120 min έναντι 20 min) και μεγαλύτερη ποσότητα αναγωγικού (1,4 φορές περισσότερο) από την απαιτούμενη σε pH:2. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι με την πάροδο του εικοσιτετράωρου για pH 4, παρατηρήθηκε επανεμφάνιση του εξασθενούς χρωμίου με αποτέλεσμα το 3% του εξασθενούς χρωμίου να επανεμφανιστεί. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι στο pH 4 η αντίδραση αναγωγής με τη δεδομένη ποσότητα αναγωγικού δεν παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά. Ενδέχεται αύξηση στην ποσότητα του αναγωγικού μέσου να οδηγούσε σε σταθερότερη συμπεριφορά.

Κατά την 3<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές σε pH: 7 και χρόνο αντίδρασης 20 min, 120 min και 24h σε διαφορετικές ποσότητες μεταδιθειώδους νατρίου.

Πιο συγκεκριμένα, στόχος της διεξαγωγής αυτής της σειράς των πειραμάτων ήταν η μελέτη της επίδρασης του pH στη διεξαγωγή της αντίδρασης αναγωγής σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (20min, 120min, 24h) και σε pH:7.

Βάσει των αποτελεσμάτων της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη της αντίδρασης σε pH:4 να γίνει για δοσολογία αναγωγικού > 107,39 mg/L (δείγματα). Έτσι, η μελέτη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε pH 7 περιλάμβανε τα εξής:

- \* Σε πέντε (5) συστήματα διαλείποντος έργου προστέθηκαν 200mL από το απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L. Ακολούθησε ρύθμιση του pH στην τιμή 7 σε όλα τα συστήματα.
- \* Στη συνέχεια έγινε προσθήκη αναγωγικού μέσου Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σε διάφορες δοσολογίες και συγκεκριμένα ίσες με αυτές που είχαν χρησιμοποιηθεί για τα δείγματα 4, 5, 6, 7, και 8 της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων δηλαδή 107.4 mg/L, 120.8 mg/L, 134.3 mg/L, 147.7 mg/L και 185.6 mg/L αντίστοιχα. Ακολούθησε ανάδευση για 2min και μέτρηση του pH.
- \* Τα συστήματα αφέθηκαν να αντιδράσουν για 20min. Ακολούθησε μέτρηση του pH και της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο στο φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA 60. Η μέτρηση του pH και της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο επανελήφθησαν και μετά την πάροδο 120min και μετά από 24h.

Κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του αναγωγικού μέσου σε όλες τις περιπτώσεις δεν επέφερε τον τελικό αποχρωματισμό του διαλύματος, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν πραγματοποιήθηκε η πλήρης αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε καμία περίπτωση (Σχήμα 18). Το συμπέρασμα αυτό συνάδει και με τα αποτελέσματα, καθώς το μέγιστο ποσοστό αναγωγής για χρόνο αντίδρασης 24h ήταν 74,4%.



Εικόνα 22: Μελέτη αναγωγής διαλύματος εξασθενούς χρωμίου σε pH 7



Επίσης, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 23, για τα δείγματα 7 και 8 με την πάροδο του εικοσιτετραώρου παρατηρήθηκε η δημιουργία θολερότητας. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην έναρξη του φαινομένου της κατακρήμνισης του τρισθενούς χρωμίου που είχε αναχθεί σε εξασθενές.



Εικόνα 23: Δημιουργία θολερότητας στα δείγματα 7 και 8 για pH 7

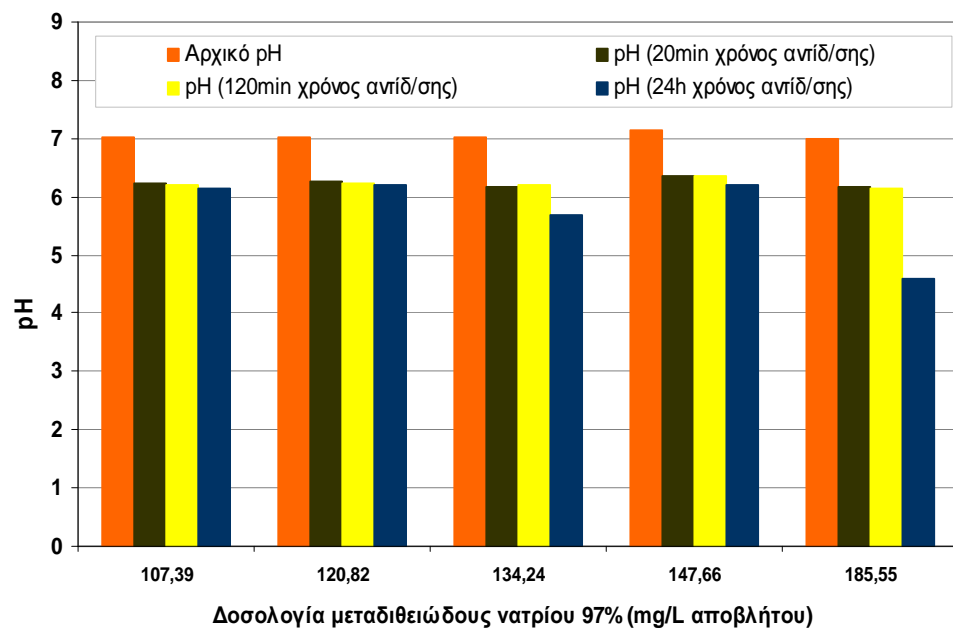
**Τέλος, στο σύστημα 8 προστέθηκε επιπλέον ποσότητα η οποία αντιστοιχεί σε 250mg αναγωγικού μέσου ανά L αποβλήτου. Μετά την προσθήκη της ποσότητας αυτής η επιτυγχανόμενη απομάκρυνση ήταν 99,9% (συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στο επεξεργασμένο διάλυμα 0,025 mg/L).**

Στον Πίνακα 13 και στις Εικόνες 24 και 25 που ακολουθούν δίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

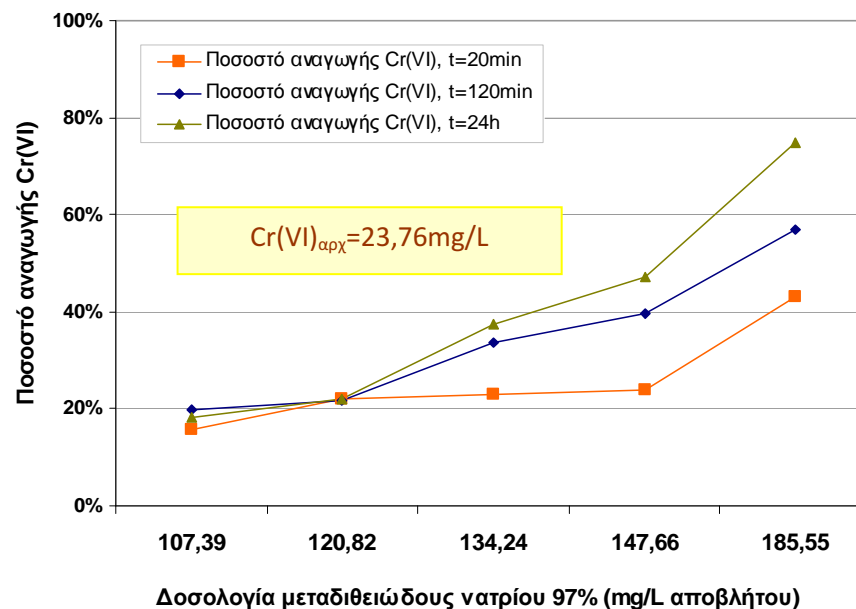
**Πίνακας 13:** Απόδοση της αναγωγής Cr(VI) σε pH 7 συναρτήσει της δοσολογίας αναγωγικού για απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 23,76mg/L

Αρ. δείγματος	Αρχικό pH αποβλήτου Cr(VI) 23,76 mg/L	Δοσολογία Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/L αποβλ.)	pH (t=20min)	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=20min (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=20min	pH (t=120min)	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=120min (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=120min	pH (t=24h)	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=24h (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=24h
<b>4 (pH:7)</b>	7,01	107,39	6,23	20,00	15,8%	6,21	19,05	19,8%	6,15	19,40	18,4%
<b>5 (pH:7)</b>	7,03	120,82	6,26	18,50	22,1%	6,24	18,60	21,7%	6,20	18,55	21,9%
<b>6 (pH:7)</b>	7,01	134,24	6,18	18,30	23,0%	6,19	15,80	33,5%	5,69	14,85	37,5%
<b>7 (pH:7)</b>	7,16	147,66	6,35	18,10	23,8%	6,34	14,35	39,6%	6,21	12,55	47,2%
<b>8 (pH:7)</b>	7,00	185,55	6,17	13,50	43,2%	6,15	10,20	57,1%	4,59	6,00	74,7%

\* Η τιμή 0,01 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης του οργάνου του φωτόμετρου Merck, Spectroquant NOVA 60, για τη μέθοδο Chromate Test Kit Merck No 114758



**Εικόνα 24:** Μεταβολή του pH του αποβλήτου (αρχικό pH: 7) λόγω της προσθήκης αναγωγικού μέσου για χρόνο αντίδρασης 20min, 20min και 24h



**Εικόνα 25:** Ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) στο απόβλητο (αρχικό pH: 7) συναρτήσει της δόσης  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  για χρόνο αντίδρασης 20min, 20min και 24h

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η προσθήκη του  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  επιφέρει μείωση στην αρχική τιμή του pH του διαλύματος στα 20 λεπτά. Σημαντική πτώση (αρχικό pH: 7, τελικό pH: 4,59) παρατηρήθηκε με την πάροδο του 24ώρου για το σύστημα 8 όπου παρατηρήθηκε και το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης (74,7%) για την 3<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων.
- Με την προσθήκη των δοσολογιών που χρησιμοποιήθηκαν για την 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων (pH: 2 και 4, αντίστοιχα) σε απόβλητα σε αρχικό pH: 7 (3<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων) δεν επιτεύχθηκε πλήρης αναγωγή, αλλά σε ποσοστό 74,7%.
- Αναγωγή σε ποσοστό 99,9% πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 435,55 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (καθαρότητας 97%) σε pH 7, δηλαδή για την αναγωγή 1mg/L  $\text{Cr}^{+6}$  απαιτούνται 18,25 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (97%) ενώ σε pH 4 για την αναγωγή 1mg/L  $\text{Cr}^{+6}$  απαιτούνται 7,81 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (97%) σε χρόνο 120min ενώ για σε pH: 2 απαιτούνται 5,65mg/L σε χρόνο 20min.
- Η αντίδραση αναγωγής σε pH 7 θεωρείται ανεπιτυχής σε σχέση με αυτή που επιτυγχάνεται για τις ίδιες ποσότητες αναγωγικού σε pH 4 και pH 2.

### **B' Ομάδα Πειραμάτων – Α' Κύκλος**

Κατά την Β' Ομάδα Πειραμάτων του Α' Κύκλου μελετήθηκε η ποσότητα μεταδιθειώδους νατρίου κατά την αναγωγή συνθετικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L εξασθενούς χρωμίου σε pH:2 και χρόνο αντίδρασης 20 min.

Συγκεκριμένα, κύριος στόχος ήταν η εξέταση της διακύμανσης στην τιμή του αναγωγικού μέσου σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις διαλύματος εξασθενούς χρωμίου (5 mg/L) με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για αρχική συγκέντρωση 23,76 mg/L.

Το είδος δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν εργαστηριακό διάλυμα 5 mg/L Cr, Cd και Cu. Το χρώμο στο διάλυμα ήταν στην εξασθενή μορφή του και το αναγωγικό μέσο ήταν μεταδιθειώδες νάτριο (sodium metabisulphite,  $Na_2S_2O_5$ ) καθαρότητας 97%.

Η μελέτη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5mg/L περιλάμβανε τα εξής:

- \* Σε πέντε (5) συστήματα διαλείποντος έργου προστέθηκαν 200mL από το συνθετικό διάλυμα εξασθενούς χρωμίου 5mg/L.
- \* Ακολούθησε ρύθμιση του pH στην τιμή 2 σε όλα τα συστήματα.
- \* Στη συνέχεια έγινε προσθήκη αναγωγικού μέσου  $Na_2S_2O_5$  σε διάφορες δοσολογίες.
- \* Τα συστήματα αφέθηκαν να αντιδράσουν για 20min. Ακολούθησε μέτρηση του pH και της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμο στο φωτόμετρο. Η μέτρηση του pH και της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμο επανελήφθησαν και μετά από 24h.

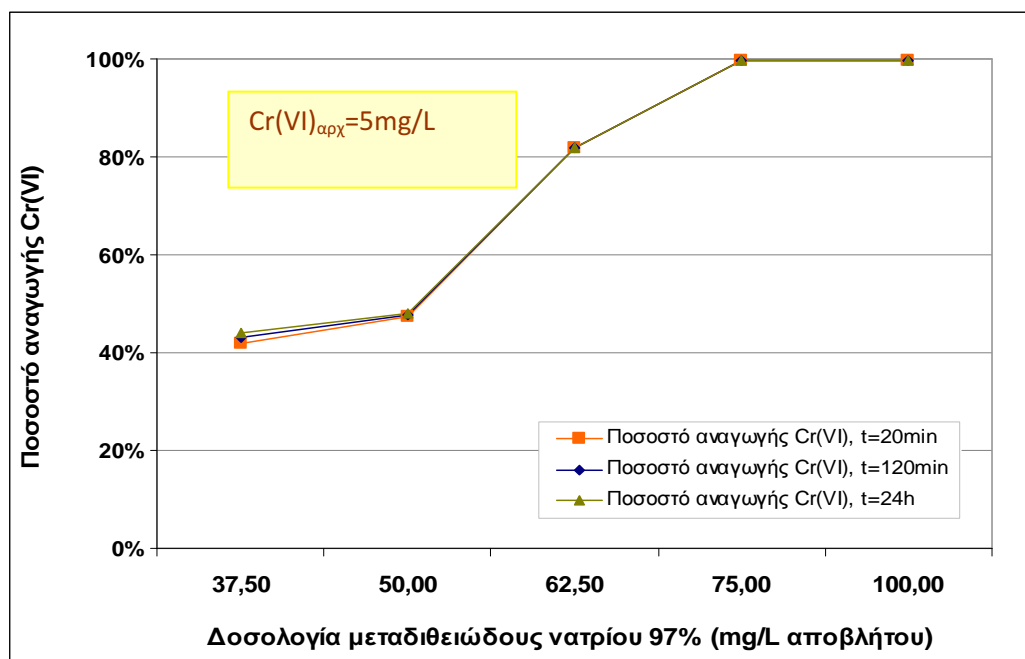
Κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του αναγωγικού μέσου στο απόβλητο είχε ως αποτέλεσμα τον σταδιακό αποχρωματισμό του (αναλογικά με την επιτυγχανόμενη αναγωγή εξασθενούς σε τρισθενές χρώμο) από διαυγές κίτρινο χρώμα σε διαυγές (ελαφρά γαλανό) όπως και στις περιπτώσεις υψηλής αρχικής συγκέντρωσης. Για τα δείγματα 4 και 5 παρατηρήθηκε πλήρης αποχρωματισμός και πλήρης απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Στον Πίνακα 14 καθώς και στο διάγραμμα που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

**Πίνακας 14:** Απόδοση της αναγωγής Cr(VI) σε pH 2 συναρτήσει της δοσολογίας αναγωγικού για απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 5mg/L

Αρ. δείγματος	Αρχικό pH αποβλήτου 5 mg/L Cr(VI)	Δοσολογία Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/L αποβλ.)	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=20min (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=20min	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=120min (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=120min	Συγκέντρωση Cr(VI) για t=24h (mg/L)	Ποσοστό αναγωγής Cr(VI), t=24h
1 (pH:2)	2,18	37,5	2,9	42%	2,85	43%	2,80	44%
2 (pH:2)	2,20	50	2,63	47%	2,62	48%	2,60	48%
3 (pH:2)	2,19	62,5	0,91	82%	0,91	82%	0,9	82%
4 (pH:2)	2,19	75	<0,01*	100%	<0,01*	100%	<0,01*	100%
5 (pH:2)	2,16	100	<0,01*	100%	<0,01*	100%	<0,01*	100%

\* Η τιμή 0,01 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης του οργάνου του φωτόμετρου Merck, Spectroquant NOVA 60, για τη μέθοδο Chromate Test Kit Merck No 114758



**Εικόνα 26:** Ποσοστό αναγωγής Cr(VI) στο απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L (αρχικό pH: 2) συναρτήσει της δόσης Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> για χρόνο αντίδρασης 20min, 120min & 24h

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η απαιτούμενη ποσότητα Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (καθαρότητας 97%) για την πλήρη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε διάλυμα αποβλήτου αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L σε pH 2 είναι 75mg/L, δηλαδή για την αναγωγή 1mg/L Cr<sup>+6</sup> απαιτούνται 7,5 mg/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (97%). Η ποσότητα αυτή είναι υψηλότερη από αυτή που απαιτείται για την αναγωγή

1mg/L Cr<sup>+6</sup> διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76mg/L, οι αντίστοιχες ποσότητες είναι 7,5 mg/L έναντι 5,65mg/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- Η αντίδραση αναγωγής σε pH 2 είναι επιτυχής καθώς επιτυγχάνεται 100% αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου χωρίς να παρατηρείται θολερότητα ή δημιουργία κολλοειδών (διαυγές διάλυμα), ταχύτατη και παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά.

#### 4.2.2 Συμπεράσματα Α' Κύκλου Πειραμάτων

Από την ολοκλήρωση της μελέτης της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές με τη χρήση  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  σε διαφορετικά pH 2, 4 και 7, εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

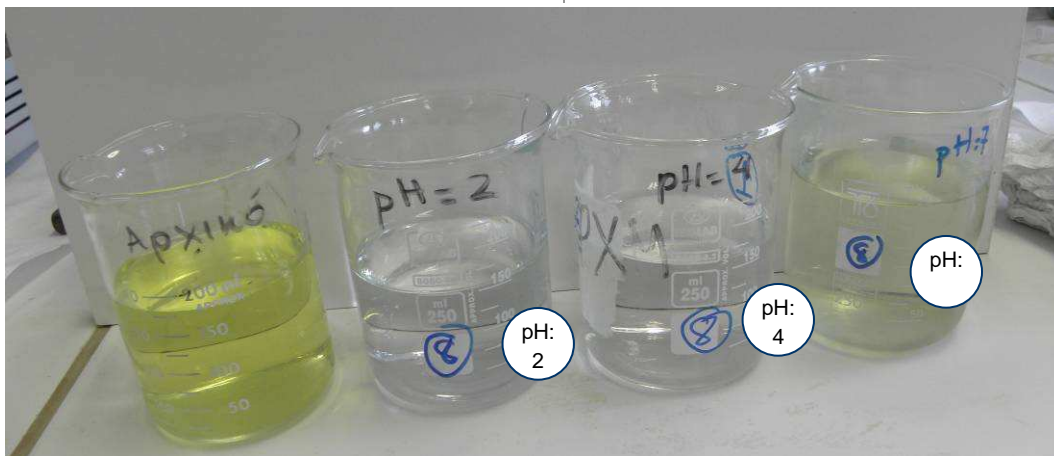
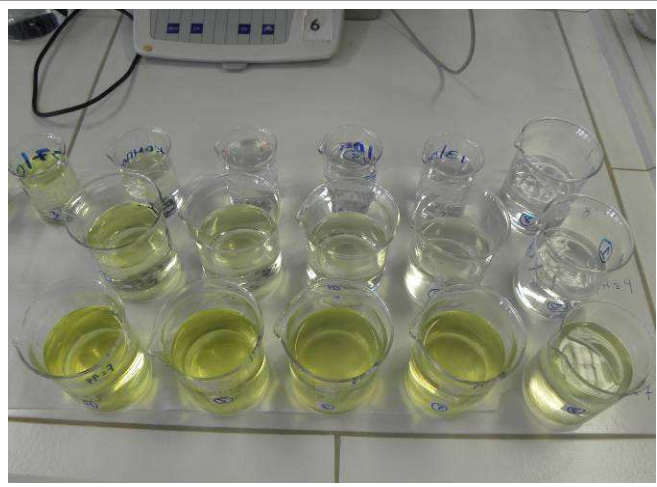
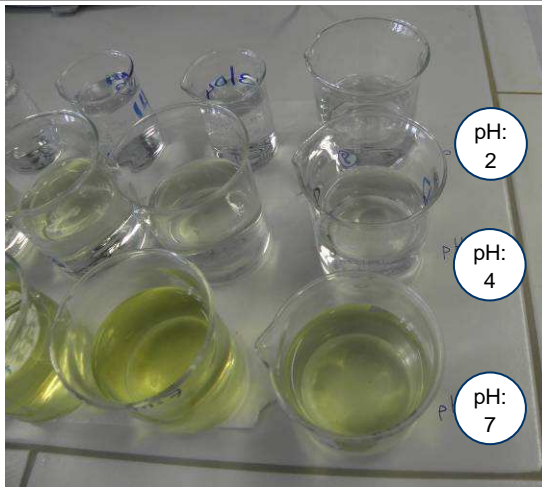
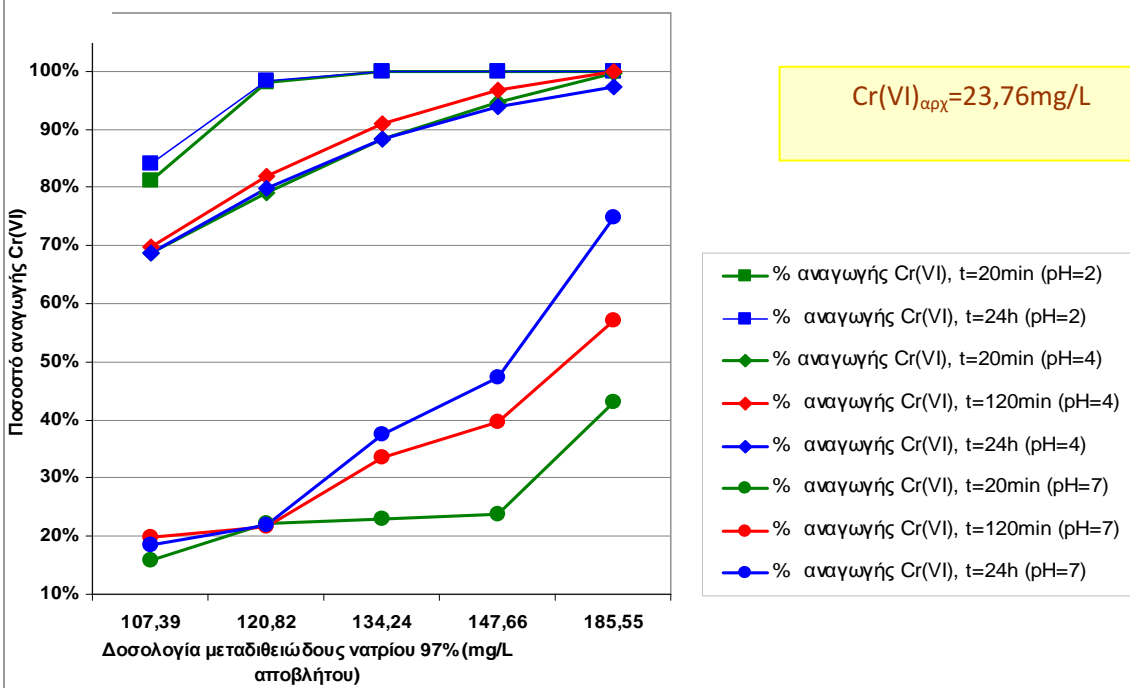
- Η αντίδραση αναγωγής είναι άμεσα εξαρτώμενη από το pH του αρχικού διαλύματος. Η βέλτιστη τιμή pH είναι η τιμή 2.
- Χαρακτηριστικό της πλήρους αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές είναι ο αποχρωματισμός του διαλύματος από διαυγές κίτρινο σε διαυγές (υπογάλαζο).
- Η προσθήκη  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  προκαλεί γενικά πτώση του pH του αρχικού αποβλήτου. Όσο η αρχική τιμή είναι κοντά στην όξινη περιοχή τόσο μικρότερη είναι η μεταβολή.
- Η απαιτούμενη ποσότητα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  για την πλήρη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε διάλυμα αποβλήτου αρχικής συγκέντρωσης 23,8mg/L:
  - σε pH 2 είναι 5,65mg/L σε χρόνο 20min, δηλαδή για την αναγωγή 1mg/L  $\text{Cr}^{+6}$  απαιτούνται 5,6 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
  - σε pH 4 είναι 185,6 mg/L σε χρόνο 120min, δηλαδή για την αναγωγή 1mg/L  $\text{Cr}^{+6}$  απαιτούνται 7,8 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
  - σε pH 7 είναι 435,55 mg/L σε χρόνο 24h, δηλαδή για την αναγωγή 1mg/L  $\text{Cr}^{+6}$  απαιτούνται 18,25 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .
- Έτσι, με την αύξηση της αρχικής τιμής του pH του αποβλήτου παρατηρείται και αύξηση στην απαιτούμενη ποσότητα αναγωγικού κατά 1,4 φορά (pH:4) και 3,2 φορές (pH:7) σε σχέση με αυτή σε pH 2.
- Η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα έχει επίπτωση στην ποσότητα του απαιτούμενου αναγωγικού μέσου και συγκεκριμένα:
  - για διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,8mg/L, σε pH 2 απαιτούνται 5,6 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  για την αναγωγή 1mg/L  $\text{Cr}^{+6}$
  - για διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 5 mg/L, σε pH 2 απαιτούνται 7,5 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  για την αναγωγή 1mg/L  $\text{Cr}^{+6}$ .

Συγκριτικά διαγράμματα και φωτογραφίες δίνονται στη συνέχεια.



**Πίνακας 15:** Συγκριτικά αποτελέσματα αναγωγής εξασθενούς χρωμίου με χρήση  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (97% καθαρότητας) σε pH 2, 4 και 7

Χαρακτηριστικά αρχικού αποβλήτου:  $\text{Cr}^{+6}$ : 23,76mg/L, pH: 4,17



### 4.3 Β' κύκλος πειραμάτων: Μελέτη της χημικής κατακρήμνισης τρισθενούς χρωμίου με ρύθμιση του pH και της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου και άλλων μετάλλων με χρήση διαλύματος αργιλικού νατρίου

#### 4.3.1 Διεξαγωγή Β' Κύκλου Πειραμάτων

##### Β' κύκλος πειραμάτων:

Μελέτη της χημικής κατακρήμνισης τρισθενούς χρωμίου με ρύθμιση του pH και της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου και άλλων μετάλλων με χρήση διαλύματος αργιλικού νατρίου

Κατά τον Β' κύκλο πειραμάτων μελετήθηκε η χημική κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου με ρύθμιση pH με προσθήκη NaOH και η κροκίδωση-συσσωμάτωση του τρισθενούς χρωμίου και άλλων μετάλλων με χρήση διαλύματος αργιλικού νατρίου 45% (sodium aluminate,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ).

Πραγματοποιήθηκαν δύο (2) ομάδες πειραμάτων (Α και Β) και συγκεκριμένα:

- ✓ Α' ομάδα πειραμάτων: Μελέτη της χημικής κατακρήμνισης τρισθενούς χρωμίου ως υδροξείδιο με ρύθμιση του pH (NaOH) μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης
- ✓ Β' ομάδα πειραμάτων: Μελέτη της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου και άλλων μετάλλων με χρήση διαλύματος αργιλικού νατρίου μετά από αναγωγή διαλύματος εξασθενούς χρωμίου
  - 1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Μελέτη της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου (μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης) με χρήση διαλύματος αργιλικού νατρίου
  - 2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Μελέτη της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης τρισθενούς χρωμίου (μετά από αναγωγή συνθετικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L εξασθενούς χρωμίου), χαλκού και καδμίου (5mg/L) με χρήση διαλύματος αργιλικού νατρίου

### Α' Ομάδα Πειραμάτων – Β' Κύκλος

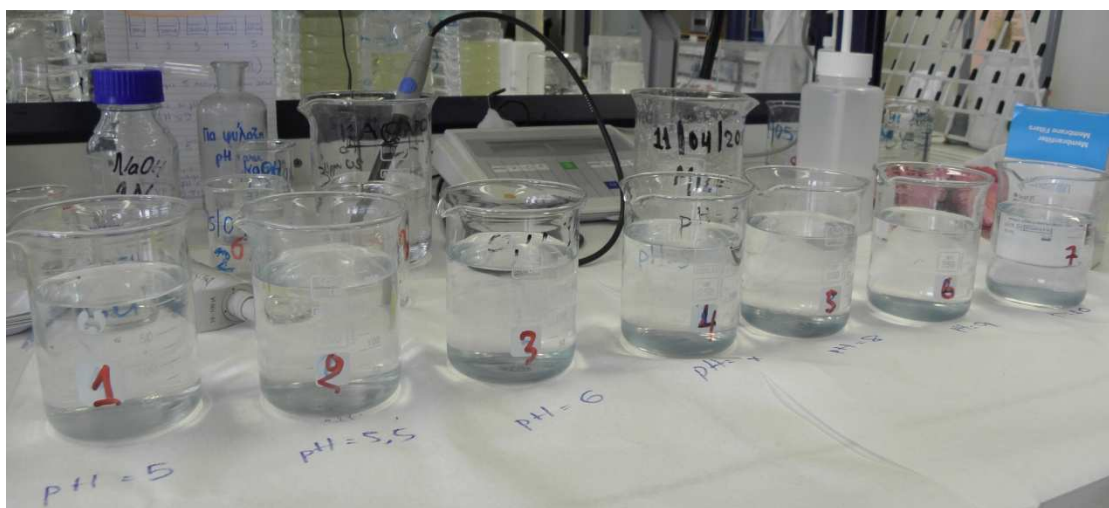
Κατά την Α' Ομάδα Πειραμάτων του Β' Κύκλου μελετήθηκε η χημική κατακρήμιση τρισθενούς χρωμίου ως υδροξείδιο με ρύθμιση του pH (NaOH) μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από δεξαμενή έκπλυσης.

Συγκεκριμένα, κύριος στόχος ήταν η εξέταση της χημικής κατακρήμισης του τρισθενούς χρωμίου με τη μορφή υδροξειδίων.

Το είδος δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν πραγματικό απόβλητο από τη δεξαμενή έκπλυσης αρχικής συγκέντρωσης 23,76 mg/L εξασθενούς χρωμίου με pH: 4,17

Η μελέτη της χημικής κατακρήμισης του τρισθενούς χρωμίου ως υδροξείδιο περιλάμβανε τα εξής:

- \* Σε επτά (7) συστήματα διαλείποντος έργου προστέθηκαν 200mL από το απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L.
- \* Με βάση τις βέλτιστες συνθήκες (pH:2, t=20min) έγινε αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές με προσθήκη  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  περιεκτικότητας 97%.
- \* Στη συνέχεια έγινε ρύθμιση του pH στις τιμές 5, 5.50, 6, 7, 8, 9 και 10 με χρήση διαλύματος NaOH.
- \* Ακολούθησε διήθηση υπό κενό με χρήση μεμβράνης 0,45μm.
- \* Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο στο φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA 60 και σε ολικό χρώμιο στην ατομική απορρόφηση Varian AA240 FS.



**Εικόνα 27:** Μελέτη χημικής κατακρήμισης διαλύματος τρισθενούς χρωμίου με NaOH

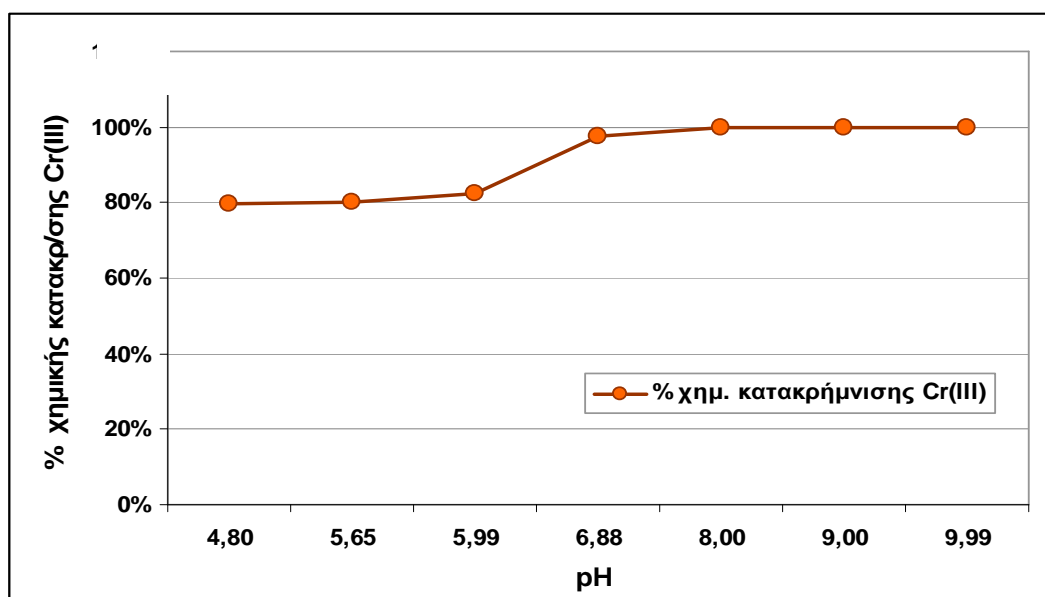
Στον Πίνακα 16 καθώς και στην Εικόνα που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

Πίνακας 16: Μελέτη της χημικής κατακρήμνισης του τρισθενούς χρωμίου με ρύθμιση pH

Αρ. δείγματος	Αρχικό pH αποβλήτου (μετά την αναγωγή)	Τελικό pH αποβλήτου (μετά την προσθήκη NaOH)	Τελική συγκέντρωση Cr(III)	% χημική κατακρήμνιση Cr(III)
1 (NaOH)	2,16	4,80	4,83	79,7%
2 (NaOH)	2,16	5,65	4,73	80,1%
3 (NaOH)	2,15	5,99	4,19	82,4%
4 (NaOH)	2,16	6,88	0,566	97,6%
5 (NaOH)	2,18	8,00	<0,02*	99,9%
6 (NaOH)	2,16	9,00	<0,02	99,9%
7 (NaOH)	2,07	9,99	<0,02	99,9%

\* Η τιμή 0,02 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης του οργάνου για το χρώμιο

Σημειώνεται ότι δε μετρήθηκε συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου σε κάποιο δείγμα μετά την αλλαγή του pH, έτσι εκτιμάται ότι η μείωση στη συγκέντρωση του διαλύματος θα οφείλεται σε χημική κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου με τη μορφή υδροξειδίων.



Εικόνα 28: Επιτευχθείσα ποσοστιαία απομάκρυνση τρισθενούς χρωμίου με τη μορφή υδροξειδίων σε διαφορετικές τιμές pH

Η προσθήκη NaOH στο απόβλητο είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ιζήματος, χαρακτηριστικό της χημικής κατακρήμνισης του τρισθενούς χρωμίου με τη μορφή υδροξειδίων. Όπως φαίνεται και από την παραπάνω εικόνα η δημιουργία ιζήματος ήταν οπτικά αναλογική της προσθήκης NaOH/ μεταβολής του pH.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Με προσθήκη NaOH παρατηρήθηκε ότι σε pH 5 έχει πραγματοποιηθεί 80% απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου διαλύματος εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 23,76mg/L.
- Απότομη μεταβολή στην ποσοστιαία απομάκρυνση μέσω χημικής κατακρήμνισης του τρισθενούς χρωμίου παρατηρείται από pH 6 (82% απομάκρυνση) σε pH 7 (97% απομάκρυνση), ενώ πλήρης απομάκρυνση (99,9%) παρατηρήθηκε στο εύρος pH 8-10, με τα βέλτιστα αποτελέσματα για pH 9. Βάσει της υπάρχουσας βιβλιογραφίας η χημική κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου με τη μορφή υδροξειδίων πραγματοποιείται σε τιμές pH πλησίον του 9, στο εύρος 8-10. Ωστόσο και από άλλες ερευνητικές εργασίες έχει παρατηρηθεί ότι η χημική κατακρήμνιση αρχίζει σε πολύ χαμηλότερες τιμές pH.

### Β' Ομάδα Πειραμάτων – Β' Κύκλος

Κατά τη Β' Ομάδα Πειραμάτων του Β' Κύκλου μελετήθηκε η κροκίδωση-συσσωμάτωση τρισθενούς χρωμίου και άλλων μετάλλων με χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου μετά από αναγωγή διαλύματος εξασθενούς χρωμίου.

Συγκεκριμένα, κύριος στόχος ήταν η εξέταση του αργλικού νατρίου ως κροκιδωτικό για την κροκίδωση του τρισθενούς χρωμίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου καθώς και των μετάλλων Cu, Cd.

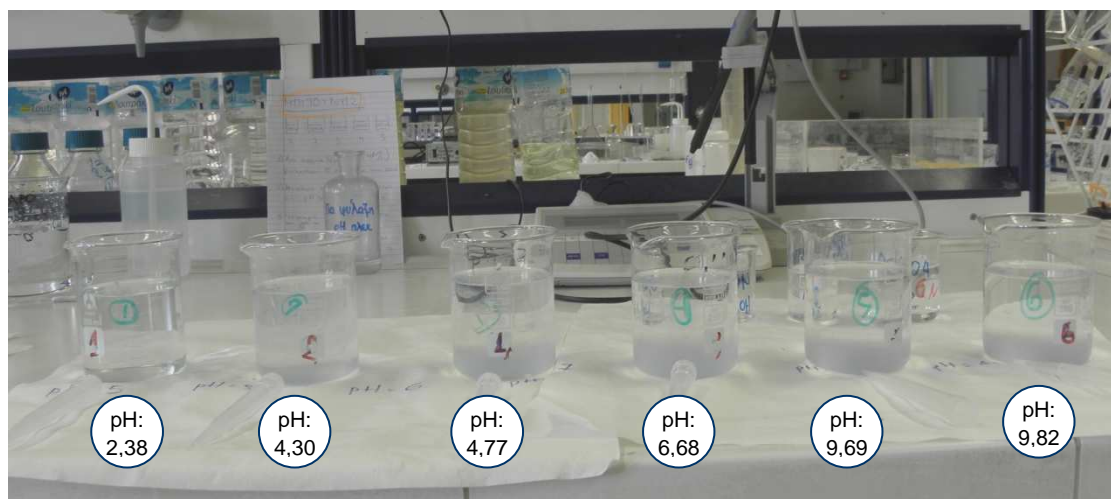
Κατά την 1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η κροκίδωση-συσσωμάτωση τρισθενούς χρωμίου (μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 23,76 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης με χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου.

Το είδος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν πραγματικό απόβλητο από τη δεξαμενή έκπλυσης αρχικής συγκέντρωσης 23,76 mg/L εξασθενούς χρωμίου με pH: 4,17 και το κροκιδωτικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν διάλυμα αργλικού νατρίου 45% (sodium aluminate, Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Η μελέτη της κροκίδωσης - συσσωμάτωσης του τρισθενούς χρωμίου με προσθήκη αργλικού νατρίου περιλάμβανε τα εξής:

- \* Σε έξι (6) συστήματα διαλείποντος έργου προστέθηκαν 200mL από το απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L.
- \* Με βάση τις βέλτιστες συνθήκες (pH:2, t=20min) έγινε αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές με προσθήκη Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> περιεκτικότητας 97%.
- \* Στη συνέχεια έγινε προσθήκη ποσότητας αργλικού νατρίου και παρακολούθηση της μεταβολής του pH.
- \* Ακολούθησε διήθηση υπό κενό με χρήση μεμβράνης 0,45μm.
- \* Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο στο φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA 60 και σε ολικό χρώμιο στην ατομική απορρόφηση Varian AA240 FS.

Όπως φαίνεται και από την εικόνα που ακολουθεί, η προσθήκη του κροκιδωτικού οδήγησε στο σχηματισμό ιζήματος σε σύντομο χρονικό διάστημα. Το υπερκείμενο υγρό ήταν διαυγές. Το συγκεκριμένο κροκιδωτικό έχει την ιδιότητα να αυξάνει την τιμή του pH του διαλύματος στο οποίο προστίθεται με αποτέλεσμα να μην απαιτείται ρύθμιση του pH μετά την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο.



**Εικόνα 29:** Μελέτη απομάκρυνσης τρισθενούς χρωμίου με προσθήκη αργλικού νατρίου

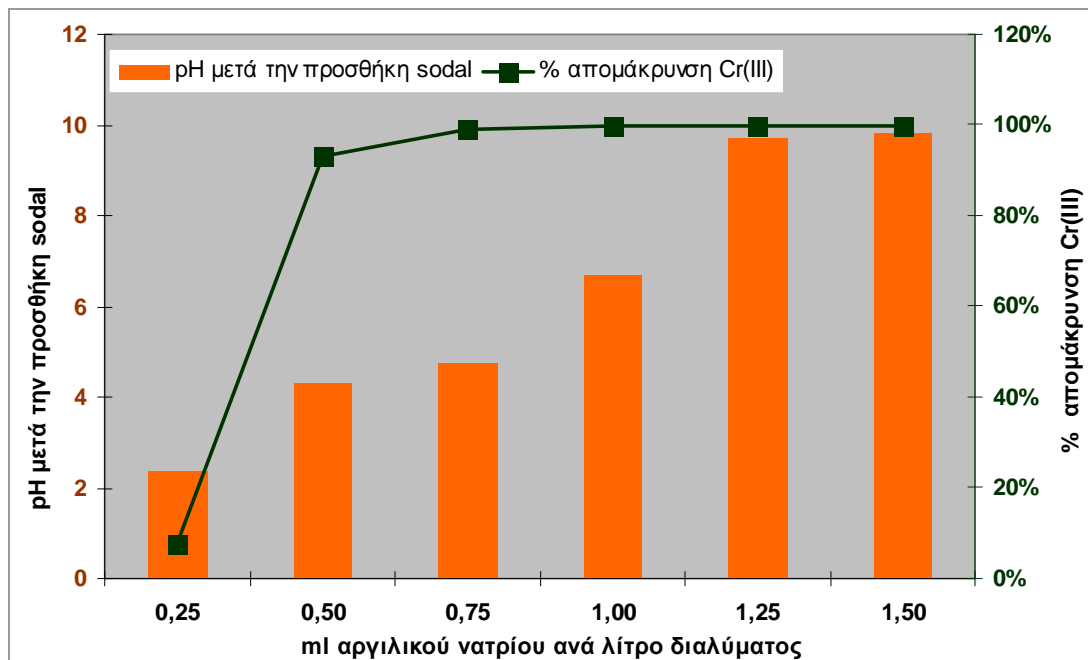
Στον **Πίνακα 17** καθώς και στην Εικόνα που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

**Πίνακας 17:** Μελέτη της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης του τρισθενούς χρωμίου με προσθήκη διαλύματος αργλικού νατρίου μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 23,76mg/L

Αρ. δείγματος	Αρχικό pH αποβλήτου (μετά την αναγωγή)	Ποσότητα αργλικού νατρίου (mL/L)	Τελικό pH αποβλήτου (μετά την προσθήκη αργλικού νατρίου)	Τελική συγκέντρωση Cr(III)	% απομάκρυνση Cr(III)
1 (sodal)	2,06	0,25	2,38	22,01	7,4%
2 (sodal)	2,17	0,50	4,30	1,62	93,2%
3 (sodal)	2,18	0,75	4,77	0,207	99,1%
4 (sodal)	2,12	1,00	6,68	< 0,02* (0,014)	99,9%
5 (sodal)	2,18	1,25	9,69	< 0,02* (0,015)	99,9%
6 (sodal)	2,16	1,50	9,82	< 0,02* (0,010)	100,0%

\* Η τιμή 0,02 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης για τη μέτρηση του χρωμίου στην ατομική απορρόφηση οργάνου Varian AA240 FS

Σημειώνεται ότι δεν ανιχνεύτηκε εξασθενές χρώμο με τη χρήση φωτομέτρου σε κάποιο δείγμα μετά την προσθήκη αργλικού νατρίου, έτσι εκτιμάται ότι η μείωση στη συγκέντρωση του διαλύματος θα οφείλεται στην κροκίδωση του τρισθενούς χρωμίου.



**Εικόνα 30:** Επιτευχθείσα ποσοστιαία απομάκρυνση τρισθενούς χρωμίου και μεταβολές στην τιμή του pH ανάλογα με την προστιθέμενη ποσότητα αργιλικού νατρίου μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 23,76mg/L

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η προσθήκη αργιλικού νατρίου είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση του pH του αποβλήτου και τη σταδιακή απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου.
- Με προσθήκη 1,5mL διαλύματος αργιλικού νατρίου 45% ανά λίτρο αποβλήτου αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L πραγματοποιήθηκε 100% απομάκρυνση του χρωμίου.
- Απότομη μεταβολή στην ποσοστιαία απομάκρυνση παρατηρείται κατά την προσθήκη 0,5mL/L διαλύματος αργιλικού νατρίου από 7,4% απομάκρυνση (pH 2,38) σε 97% απομάκρυνση (pH 4,3).



Κατά την 2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η κροκίδωση-συσσωμάτωση τρισθενούς χρωμίου (μετά από αναγωγή συνθετικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L εξασθενούς χρωμίου, χαλκού και καδμίου) με χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου.

Το είδος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν συνθετικό διάλυμα 5 mg/L Cr, Cd, και Cu όπου το χρώμιο ήταν στην εξασθενή μορφή του και το κροκιδωτικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν διάλυμα αργλικού νατρίου 45% (sodium aluminate, Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Η μελέτη της κροκίδωσης - συσσωμάτωσης του τρισθενούς χρωμίου, χαλκού και καδμίου με προσθήκη αργλικού νατρίου περιλάμβανε τα εξής:

- \* Σε πέντε (5) συστήματα διαλείποντος έργου προστέθηκαν 200mL από το συνθετικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 5mg/L, χαλκού 5mg/L και καδμίου 5mg/L.
- \* Με βάση τις βέλτιστες συνθήκες (pH:2, t=20min) έγινε αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές με προσθήκη Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> περιεκτικότητας 97%.
- \* Στη συνέχεια έγινε προσθήκη ποσότητας αργλικού νατρίου και παρακολούθηση της μεταβολής του pH.
- \* Ακολούθησε διήθηση υπό κενό με χρήση μεμβράνης 0,45μm.
- \* Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο στο φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA 60 και σε ολικό χρώμιο στην ατομική απορρόφηση Varian AA240 FS.

Στον **Πίνακα 18** καθώς και στις **Εικόνες 31** και **32** δίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

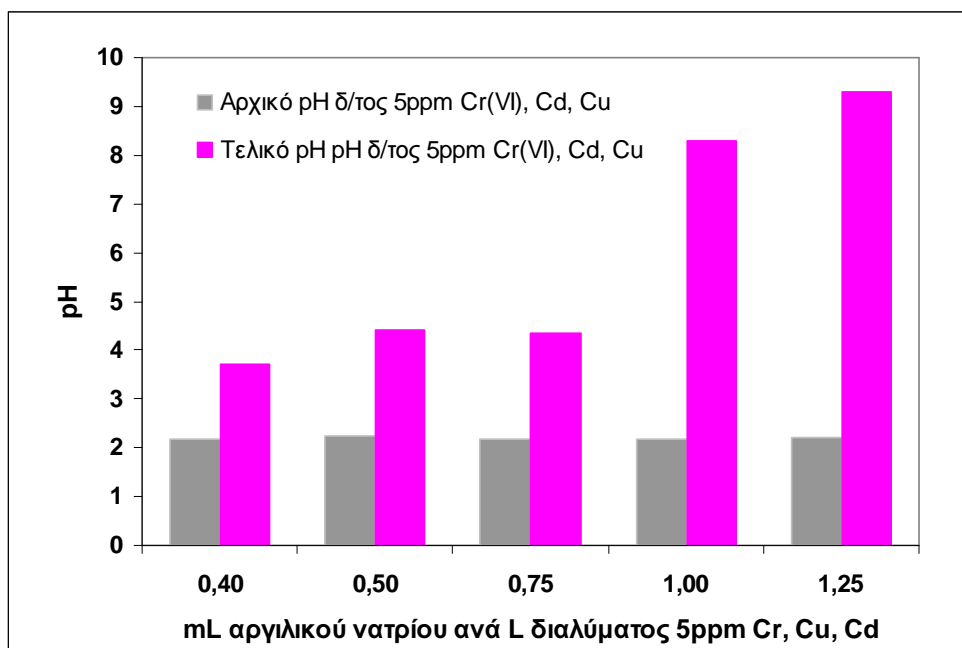
Από τα αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η προσθήκη αργλικού νατρίου είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση του pH του αποβλήτου και τη σταδιακή απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου, του χαλκού και του καδμίου.
- Η κατακρήμνιση του χρωμίου παρατηρείται πρώτη και ακολουθούν του χαλκού και του καδμίου. Έτσι, με προσθήκη ποσότητας 0,5mL διαλύματος αργλικού νατρίου 45% ανά λίτρο διαλύματος 5mg/L Cr, Cu, Cd παρατηρείται 87% απομάκρυνση του χρωμίου, 10 % του χαλκού και 5% του καδμίου.
- Απότομη μεταβολή στην ποσοστιαία απομάκρυνση του χαλκού και του καδμίου παρατηρείται κατά την προσθήκη 1mL/L διαλύματος αργλικού νατρίου και συγκεκριμένα: Cu: 15% → 100% και Cd: 6% → 99%. Παράλληλα, παρατηρείται και η εντονότερη μεταβολή στο pH του διαλύματος pH 4,36 → pH 8,28.
- Με προσθήκη 1,25mL διαλύματος αργλικού νατρίου 45% ανά λίτρο συνθετικού διαλύματος 5mg/L Cr, Cu, Cd πραγματοποιήθηκε 100% απομάκρυνση.

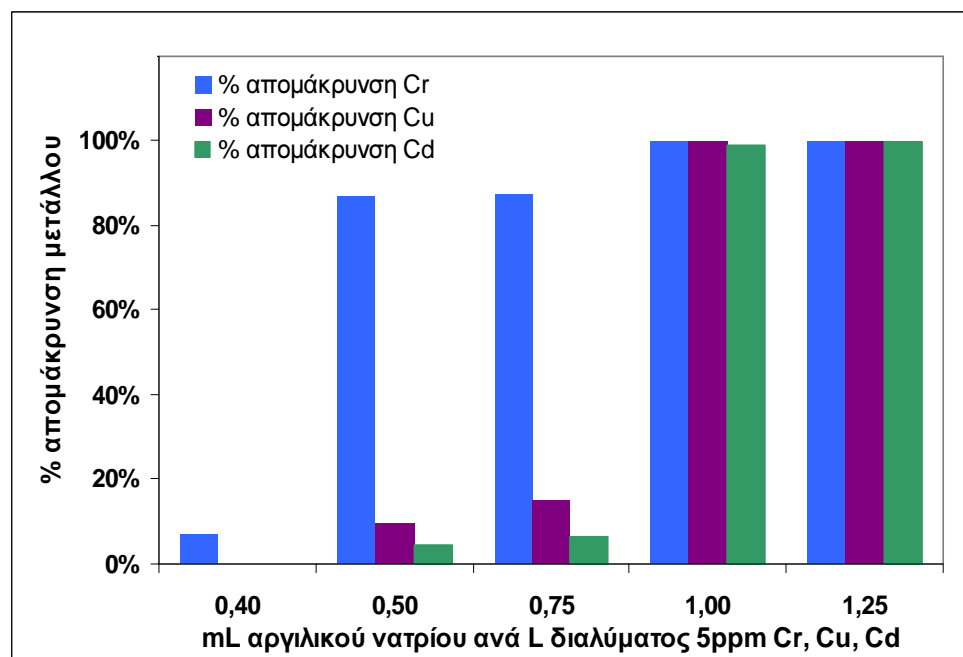
**Πίνακας 18:** Μελέτη της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης του τρισθενούς χρωμίου, χαλκού και καδμίου (5mg/L) με προσθήκη αργλικού νατρίου μετά από αναγωγή διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 5mg/L

Αρ. δείγματος	Αρχικό pH αποβλήτου (μετά την αναγωγή)	Ποσότητα αργλικού νατρίου (mL/L)	pH δ/τος (μετά την προσθήκη sodal)	Τελική συγκέντρωση (mg/L)			% απομάκρυνση		
				Cr	Cu	Cd	Cr	Cu	Cd
1 (sodal)	2,18	0,40	3,72	4,65	5	5	7%	0%	0%
2 (sodal)	2,23	0,50	4,4	0,655	4,52	4,77	87%	10%	5%
3 (sodal)	2,17	0,75	4,36	0,645	4,253	4,68	87%	15%	6%
4 (sodal)	2,19	1,00	8,28	<0,02*	<0,02*	0,05	100%	100%	99%
5 (sodal)	2,21	1,25	9,29	<0,02*	<0,02*	<0,002*	100%	100%	100%

\* Η τιμή 0,02 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης για τη μέτρηση του χρωμίου στην ατομική απορρόφηση οργάνου Varian AA240 FS



**Εικόνα 31:** Μεταβολή του pH του αποβλήτου (Cr, Cu, Cd 5ppm) λόγω της προσθήκης διαλύματος αργλικού νατρίου



**Εικόνα 32:** Ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI), Cd, Cu (Cr, Cu, Cd 5ppm) συναρτήσει της ποσότητας αργλικού νατρίου

### 4.3.2 Συμπεράσματα Β' Κύκλου Πειραμάτων

Από την ολοκλήρωση του Β' κύκλου πειραμάτων εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Η προσθήκη αργλικού νατρίου είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση του pH του αποβλήτου και τη σταδιακή απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου αλλά και άλλων μετάλλων όπως ο χαλκός και το κάδμιο.
- Η κατακρήμνιση του χρωμίου παρατηρείται πρώτη και ακολουθούν του χαλκού και του καδμίου. Έτσι, με προσθήκη ποσότητας 0,5mL διαλύματος αργλικού νατρίου 45% ανά λίτρο διαλύματος 5mg/L Cr, Cu, Cd παρατηρείται 87% απομάκρυνση του χρωμίου, 10 % του χαλκού και 5% του καδμίου.
- Η πλήρης απομάκρυνση για το χρώμιο παρατηρήθηκε:
  - με προσθήκη 1,5mL διαλύματος αργλικού νατρίου 45% ανά λίτρο αποβλήτου αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L
  - με προσθήκη 1,25mL διαλύματος αργλικού νατρίου 45% ανά λίτρο συνθετικού διαλύματος 5mg/L Cr, Cu, Cd.
- Απότομη μεταβολή στην ποσοστιαία απομάκρυνση παρατηρείται:
  - με προσθήκη 0,5mL διαλύματος αργλικού νατρίου 45% ανά λίτρο αποβλήτου αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 23,76mg/L, και συγκεκριμένα από 7,4% απομάκρυνση (pH 2,38) σε 97% απομάκρυνση (pH 4,3).
  - με προσθήκη 1mL διαλύματος αργλικού νατρίου 45% ανά λίτρο συνθετικού διαλύματος 5mg/L Cr, Cu, Cd και συγκεκριμένα: Cu: 15% → 100% και Cd: 6% → 99%. Παράλληλα, παρατηρείται και η εντονότερη μεταβολή στο pH του διαλύματος pH 4,36 → pH 8,28.

#### 4.4 Γ' κύκλος πειραμάτων: Μελέτη της απομάκρυνσης χρωμίου, καδμίου και χαλκού μέσω διεργασιών κατακρήμνισης με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, και διεργασιών κροκίδωσης και συσσωμάτωσης

##### 4.4.1 Διεξαγωγή Γ' Κύκλου Πειραμάτων

###### Γ' κύκλος πειραμάτων:

Μελέτη της απομάκρυνσης χρωμίου, καδμίου και χαλκού μέσω διεργασιών κατακρήμνισης με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, και διεργασιών κροκίδωσης και συσσωμάτωσης

Κατά το Γ' κύκλο πειραμάτων μελετήθηκε η αντίδραση της κροκίδωσης και συσσωμάτωσης του χρωμίου, τόσο στην εξασθενή όσο και στην τρισθενή μορφή του, με χρήση εμπορικού διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς (*polyethyleneimine dithiocarbamate*) και την συνεπακόλουθη προσθήκη κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη. Ως κροκιδωτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε εμπορικό διάλυμα χλωριούχου πολυαργιλίου (*PACl, polyaluminium chloride*) και ως πολυηλεκτρολύτης ανιονικό εμπορικό διάλυμα πολυακρυλαμιδίου 2%.

Πραγματοποιήθηκαν δύο (2) σειρές πειραμάτων (Α και Β) και συγκεκριμένα:

- ✓ Α' ομάδα πειραμάτων: Παρακολούθηση της δυνατότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου με χρήση διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη
  - 1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Παρακολούθηση της δυνατότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 6,9 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης.
  - 2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Παρακολούθηση της δυνατότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 1,17 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από το φρεάτιο συλλογής των χρωμικών της μονάδας.
- ✓ Β' ομάδα πειραμάτων: Παρακολούθηση της δυνατότητας απομάκρυνσης χρωμίου, χαλκού και καδμίου από συνθετικό διάλυμα 5mg/L χωρίς να έχει προηγηθεί αναγωγή και μετά από αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, με χρήση διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη.

### Α' Ομάδα Πειραμάτων – Γ' Κύκλος

Κατά την Α' Ομάδα Πειραμάτων του Γ' Κύκλου εξετάστηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου με χρήση διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη.

Πιο συγκεκριμένα, κύριος στόχος ήταν η εξέταση της δυνατότητας απευθείας απομάκρυνσης χρωμίου χωρίς να απαιτείται η προηγούμενη αναγωγή του με τη χρήση εμπορικού διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς. Για την επίτευξη του στόχου αυτού δοκιμάστηκαν διαφορετικές δοσολογίες του πολυμερούς. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές δοκιμών, που αναλύονται στη συνέχεια.

Κατά την 1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων παρακολούθηθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 6,9 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από λουτρό έκπλυσης.

Το είδος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν πραγματικό απόβλητο από τη δεξαμενή έκπλυσης αρχικής συγκέντρωσης 6,9 mg/L εξασθενούς χρωμίου με pH: 3,8

Τα χημικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν: (i) εμπορικό διάλυμα διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς (polyethyleneimine dithiocarbamate), (ii) κροκιδωτικό: εμπορικό διάλυμα χλωριούχου πολυαργιλίου (PACL, polyaluminium chloride), (iii) πολυηλεκτρολύτης : ανιονικό εμπορικό διάλυμα πολυακρυλαμιδίου 2%.

Για τη διεξαγωγή της 1<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν jar tests.

Τα επιμέρους στάδια για την εφαρμογή των jar tests είναι τα ακόλουθα:

- \* Σε έξι (6) συστήματα διαλείποντος έργου προστέθηκαν 400mL από το απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 6,9mg/L. Ακολούθησε μέτρηση pH.
- \* Σε κάθε σύστημα προστέθηκαν αυξητικά διαφορετικές δοσολογίες διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς. Οι δοσολογίες ανά λίτρο αποβλήτου ήταν 0.25 mL/L, 0.5 mL/L, 0.75 mL/L, 1.25 mL/L, 1.75 mL/L και 2.5 mL/L, αντίστοιχα. Ακολούθησε ανάδευση για 2min και μέτρηση του pH.
- \* Στη συνέχεια ακολούθησε η προσθήκη του κροκιδωτικού (PACl) σε ποσότητα 0,5 mL/L σε όλα τα συστήματα. Μετά από κάθε προσθήκη ακολούθησε 3 λεπτά ταχείας ανάδευσης (80-100rpm) και στην συνέχεια 12-15 λεπτά αργής ανάδευσης (15-30rpm) και μέτρηση του pH.
- \* Ανάλογα με την τιμή pH του κάθε συστήματος πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στην τιμή 7 με NaOH, καθώς στην περιοχή αυτή παρατηρείται η βέλτιστη απόδοση του πολυηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια ακολούθησε προσθήκη πολυηλεκτρολύτη σε ποσότητα 2,5mL/L σε όλα τα συστήματα. Μετά από κάθε προσθήκη ακολούθησε 3 λεπτά ταχείας ανάδευσης (80-100rpm) και στην συνέχεια 12-15 λεπτά αργής ανάδευσης (15-30rpm) και μέτρηση του pH.

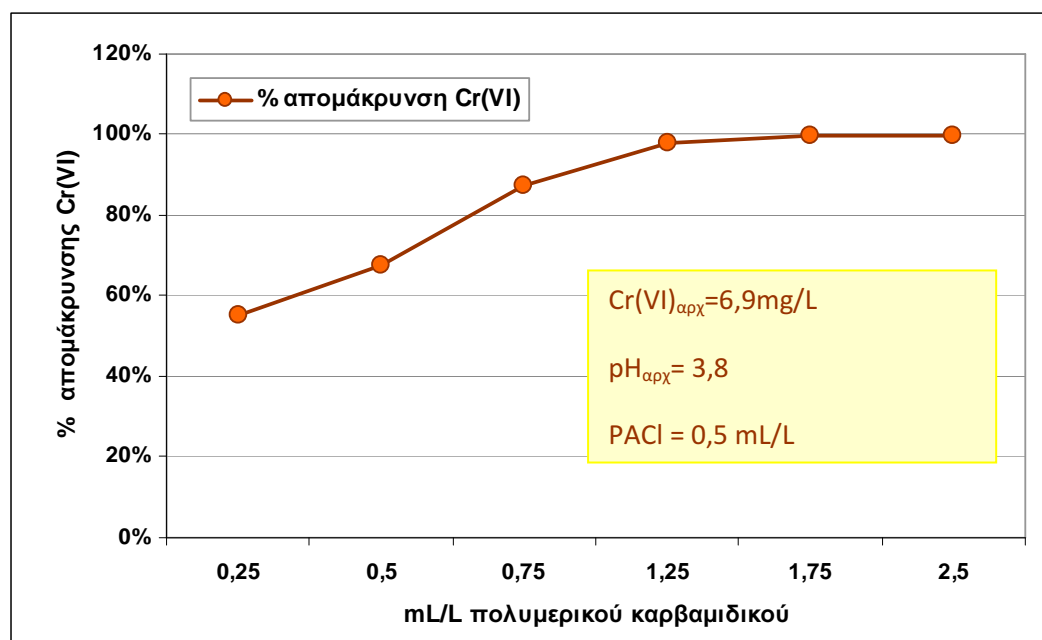
\* Τα συστήματα αφέθηκαν να ηρεμήσουν και λήφθηκε δείγμα από το υπερκείμενο υγρό για μέτρηση της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο στο φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA 60.

Στον Πίνακα 19 καθώς και στην Εικόνα που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

**Πίνακας 19:** Απόδοση της απομάκρυνσης χρωμίου με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη, σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 6,9mg/L και pH 3,8

Αρ. δείγματος	mL/L διθειο/μιδικού πολυμερούς	pH μετά την προσθήκη διθειο/μιδικού	mL/L PACI	mL/L πολυηλ/τη	Τελική συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	% απομάκρυνση Cr(VI)
1(Cr <sup>+6</sup> )	0,25	7,1	0,5	2,5	3,1	55%
2(Cr <sup>+6</sup> )	0,50	7,17	0,5	2,5	2,25	67%
3(Cr <sup>+6</sup> )	0,75	7,19	0,5	2,5	0,87	87%
4(Cr <sup>+6</sup> )	1,25	7,31	0,5	2,5	0,13	98%
5(Cr <sup>+6</sup> )	1,75	7,5	0,5	2,5	<0,01*	100%
6(Cr <sup>+6</sup> )	2,50	7,8	0,5	2,5	<0,01*	100%

\* Η τιμή 0,01 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης του οργάνου του φωτόμετρου Merck, Spectroquant NOVA 60, για τη μέθοδο Chromate Test Kit Merck No 114758



**Εικόνα 33:** Ποσοστό απομάκρυνσης Cr<sup>+6</sup> σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 6,9mg/L και pH 3,8 με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη

Κατά την 2<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων παρακολογήθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 1,17 mg/L εξασθενούς χρωμίου προερχόμενο από φρεάτιο συλλογής των χρωμικών.

Το είδος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν πραγματικό απόβλητο από το φρεάτιο συλλογής των χρωμικών αποβλήτων αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 1,17 mg/L με pH: 7,5

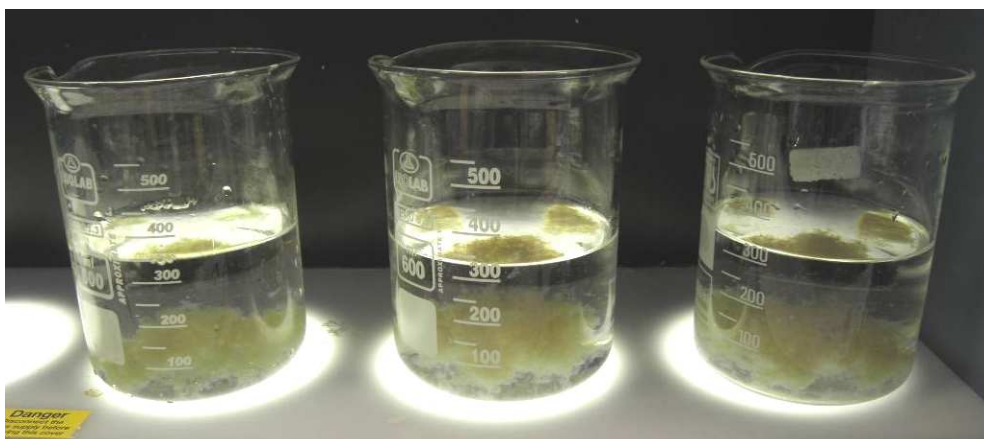
Τα χημικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν: (i) εμπορικό διάλυμα διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς (polyethyleneimine dithiocarbamate), (ii) κροκιδωτικό: εμπορικό διάλυμα χλωριούχου πολυαργιλίου ( PACL, polyaluminium chloride), (iii) πολυηλεκτρολύτης : ανιονικό εμπορικό διάλυμα πολυακρυλαμιδίου 2%.

Για τη διεξαγωγή της 2<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν jar tests. Τα επιμέρους στάδια για την εφαρμογή των jar tests είναι τα ακόλουθα:

- \* Σε τρία (3) συστήματα διαλείποντος έργου προστέθηκαν 400mL από το απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 1,17mg/L. Ακολούθησε μέτρηση pH.
- \* Βάσει των εξαγόμενων αποτελεσμάτων από την 1<sup>η</sup> σειρά δοκιμών στα συστήματα προστέθηκαν 0.25 mL/L, 0.5 mL/L και 0.75 mL/L, αντίστοιχα. Ακολούθησε ανάδευση για 2min και μέτρηση του pH.
- \* Ακολούθησε προσθήκη κροκιδωτικού (PACl) σε ποσότητα 0,5 mL/L σε όλα τα συστήματα. Μετά από κάθε προσθήκη ακολούθησε 3 λεπτά ταχείας ανάδευσης (80-100rpm) και στη συνέχεια 12-15 λεπτά αργής ανάδευσης (15-30rpm) και μέτρηση pH.
- \* Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στην τιμή 7 με NaOH και προσθήκη πολυηλεκτρολύτη 2,5mL/L σε όλα τα συστήματα. Μετά από κάθε προσθήκη ακολούθησε 3 λεπτά ταχείας ανάδευσης (80-100rpm) και 12-15 λεπτά αργής ανάδευσης (15-30rpm). Τέλος, μετρήθηκε το pH του κάθε συστήματος.
- \* Τα συστήματα αφέθηκαν να ηρεμήσουν και λήφθηκε δείγμα από το υπερκείμενο υγρό για μέτρηση της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο στο φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA 60.

Στην **Εικόνα 34** παρουσιάζονται τα τελικά συστήματα μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας. Η δημιουργία ιζήματος επιτευχθεί σε όλες τις περιπτώσεις.





**Εικόνα 34:** Τελικά συστήματα μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου με καρβαμιδική ένωση, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη

Στον **Πίνακα 20** δίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

**Πίνακας 20:** Απόδοση της απομάκρυνσης χρωμίου με πολυμερικό καρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη, σε πραγματικό απόβλητο από το φρεάτιο χρωμικών της ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 1,17mg/L και pH 7,5

Αρ. δείγματος	mL/L διθειο/δικού πολυμερούς	pH μετά την προσθήκη διθειο/μιδικού	mL/L PACI	mL/L πολυηλ/τη	Τελική συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	% απομάκρυνση Cr(VI)
1(Cr <sup>+6</sup> )	0,25	8,1	0,5	2,5	<0,01*	100%
2(Cr <sup>+6</sup> )	0,50	8,33	0,5	2,5	<0,01*	100%
3(Cr <sup>+6</sup> )	0,75	8,50	0,5	2,5	<0,01*	100%

\* Η τιμή 0,01 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης του οργάνου του φωτόμετρου Merck, Spectroquant NOVA 60, για τη μέθοδο Chromate Test Kit Merck No 114758

Από τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από τις δυο σειρές πειραμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η επεξεργασία διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 6,9mg/L με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα χωρίς την προηγούμενη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί. Το ίδιο διαπιστώθηκε στο πραγματικό διάλυμα από το φρεάτιο συλλογής της ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 1,17mg/L.
- Η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 6,9mg/L και pH 3,8 με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη μπορεί να επιτευχθεί με επιτυχία 100% με προσθήκη 1,75 mL/L πολυμερούς, 0,5 mL/L PACI και 2,5 mL/L πολυηλεκτρολύτης.

- Η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου στο πραγματικό διάλυμα από το φρεάτιο συλλογής της ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 1,17mg/L και pH 7,5 με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη μπορεί να επιτευχθεί με επιτυχία 100% με προσθήκη 0,25 mL/L πολυμερούς, 0,5 mL/L PACI και 2,5 mL/L πολυηλεκτρολύτης.
- Η προσθήκη του πολυμερικού διθειοκαρβαμιδικού διαλύματος προκαλεί αύξηση στην τιμή του pH του διαλύματος αποβλήτου ενώ η προσθήκη του κροκιδωτικού (PACI) προκαλεί μείωση. Τέλος, για τη βέλτιστη απόδοση του πολυηλεκτρολύτη απαιτείται ρύθμιση του pH στην ουδέτερη περιοχή.

Κατά την Β' ομάδα πειραμάτων εξετάστηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης χρωμίου, χαλκού και καδμίου από συνθετικό διάλυμα 5 mg/L χωρίς να έχει προηγηθεί αναγωγή και μετά από αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με χρήση διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη.

Πιο συγκεκριμένα, κύριος στόχος ήταν η σύγκριση της επιτυγχανόμενης απομάκρυνσης χρωμίου με τη χρήση εμπορικού διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς-κροκιδωτικού/πολυηλεκτρολύτη τόσο στην τρισθενή μορφή του όσο και στην εξασθενή μορφή του. Επίσης, μελετήθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης με τη συγκεκριμένη διαδικασία και των μετάλλων Cd και Cu.

Τα χημικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν: (i) εμπορικό διάλυμα διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς (polyethyleneimine dithiocarbamate), (ii) κροκιδωτικό: εμπορικό διάλυμα χλωριούχου πολυαργιλίου ( PACL, polyaluminium chloride), (iii) πολυηλεκτρολύτης: ανιονικό εμπορικό διάλυμα πολυακρυλαμιδίου 2%.

Για τη διεξαγωγή της Β' ομάδα πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν jar tests. Τα επιμέρους στάδια για την εφαρμογή των jar tests είναι τα ακόλουθα:

- \* Προετοιμάστηκαν έξι συστήματα διαλείποντος έργου, τα οποία περιείχαν 400mL συνθετικού διαλύματος Cr, Cu, Cd 5mg/L.
- \* Στα τρία από τα έξι συστήματα (Συστήματα 1Α, 1Β και 1Γ) πραγματοποιήθηκε αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές με προσθήκη μεταδιθειώδους νατρίου στις βέλτιστες συνθήκες (pH:2, 20min). Η πλήρης αναγωγή διαπιστώθηκε με τη μέτρηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου μετά την πάροδο 20min χρόνου αντίδρασης.
- \* Στα υπόλοιπα τρία από τα έξι συστήματα (Συστήματα 2Α, 2Β και 2Γ) δεν πραγματοποιήθηκε αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα συστήματα αυτά ήταν 5 mg/L. Μετά την προετοιμασία των έξι συστημάτων ακολούθησε μέτρηση pH.
- \* Στη συνέχεια, σε κάθε σύστημα προστέθηκε διάλυμα διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς σε ποσότητες 1.75 mL/L, 2.25mL/L και 2.5mL/L, αντίστοιχα. Ακολούθησε ανάδευση για 2min και μέτρηση του pH.
- \* Ακολούθησε προσθήκη κροκιδωτικού (PACl) σε ποσότητα 0,5 mL/L σε όλα τα συστήματα. Μετά από κάθε προσθήκη ακολούθησε 3 λεπτά ταχείας ανάδευσης (80-100rpm) και στη συνέχεια 12-15 λεπτά αργής ανάδευσης (15-30rpm) και μέτρηση pH.
- \* Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στην τιμή 7 με NaOH και προσθήκη πολυηλεκτρολύτη 2,5mL/L σε όλα τα συστήματα. Μετά από κάθε προσθήκη ακολούθησε 3 λεπτά ταχείας ανάδευσης (80-100rpm) και 12-15 λεπτά αργής ανάδευσης (15-30rpm). Τέλος, μετρήθηκε το pH του κάθε συστήματος.
- \* Τα συστήματα αφέθηκαν να ηρεμήσουν και λήφθηκε δείγμα από το υπερκείμενο υγρό για μέτρηση της συγκέντρωσης σε εξασθενές χρώμιο στο φωτόμετρο Merck, Spectroquant NOVA 60 και του ολικού χρωμίου, χαλκού και καδμίου στην ατομική απορρόφηση Varian AA240 FS.

Στην **Εικόνα 35**, παρουσιάζονται τα αρχικά συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr, Cu και Cd συγκέντρωσης 5mg/L. Στη σειρά 1 (1A, 1B, 1Γ) το διάλυμα περιλαμβάνει εξασθενές χρώμιο, όπως υποδουλώνει και ο κίτρινος χρωματισμός ενώ στη σειρά 2 (2A, 2B, 2Γ) έχει πραγματοποιηθεί αναγωγή με μεταδιθειώδες νάτριο.



**Εικόνα 35:** Αρχικά συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr [ως Cr(VI) και ως Cr(III)], Cd, Cu 5mg/L

Στις **Εικόνες 36 και 37**, παρουσιάζονται τα συστήματα μετά την προσθήκη διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς.

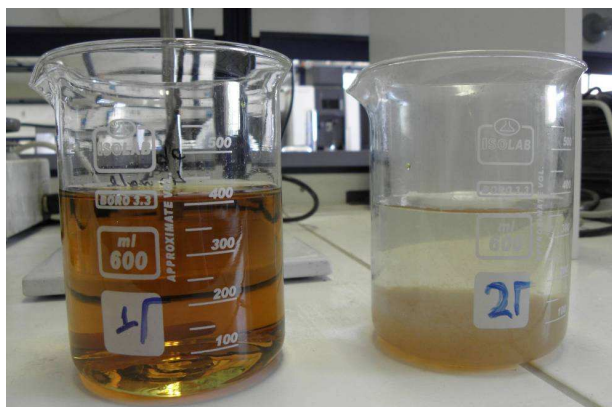


**Εικόνα 36:** Συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr [ως Cr(VI) και ως Cr(III)], Cd, Cu 5mg/L μετά την προσθήκη πολυμερούς

Η προσθήκη του πολυμερούς είχε ως αποτέλεσμα την απότομη αύξηση του pH των διαλυμάτων που δεν είχαν υποστεί αναγωγή. Στα διαλύματα αυτά το pH κυμαίνονταν στην

τιμή 5 και για το λόγο αυτό η παρατηρούμενη αύξηση ήταν έντονη σε αντίθεση με τα συστήματα στα οποία είχε προηγηθεί αναγωγή σε pH 2.

Με την προσθήκη του πολυμερούς για τη σειρά 1 (χωρίς αναγωγή) τα διαλύματα έγιναν χρώματος καφέ διαυγές σε αντίθεση με τη σειρά 2 (μετά από αναγωγή) όπου παρατηρήθηκε η δημιουργία θολερότητας και ιζήματος χρώματος κιτρινωπού. Οι παραπάνω παρατηρήσεις διαπιστώθηκαν για όλα τα δείγματα της κάθε σειράς.

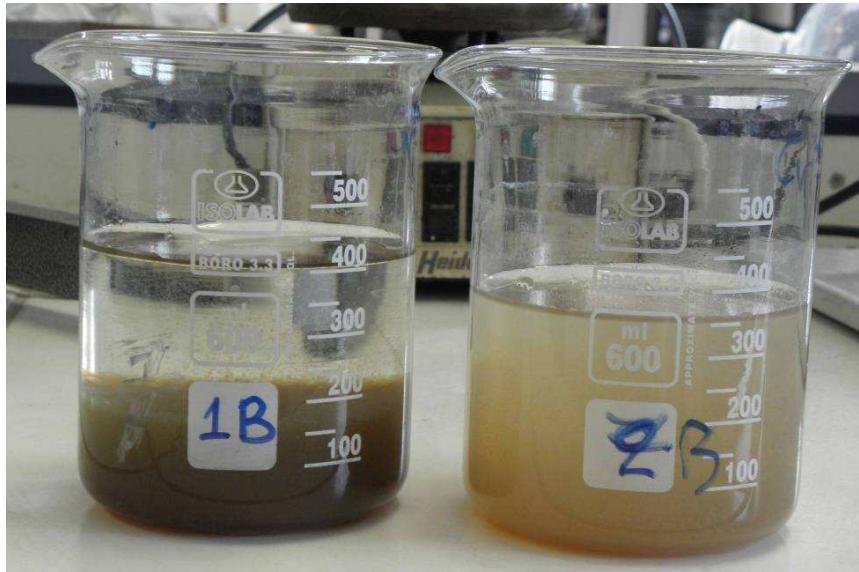


**Εικόνα 37:** Επίδραση της προσθήκης διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς στα συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr, Cd, Cu 5mg/L

Η προσθήκη κροκιδωτικού PACl προκάλεσε την έντονη μείωση του pH των διαλυμάτων που δεν είχαν υποστεί προηγούμενη αναγωγή (σειρά 1) από αρχικές τιμές περίπου 10 σε 4,5. Επίσης, όπως φαίνεται και από τις **Εικόνες 38 και 39**, η προσθήκη του κροκιδωτικού στην ίδια σειρά προκάλεσε φαινόμενα κροκίδωσης και συσσωμάτωσης.

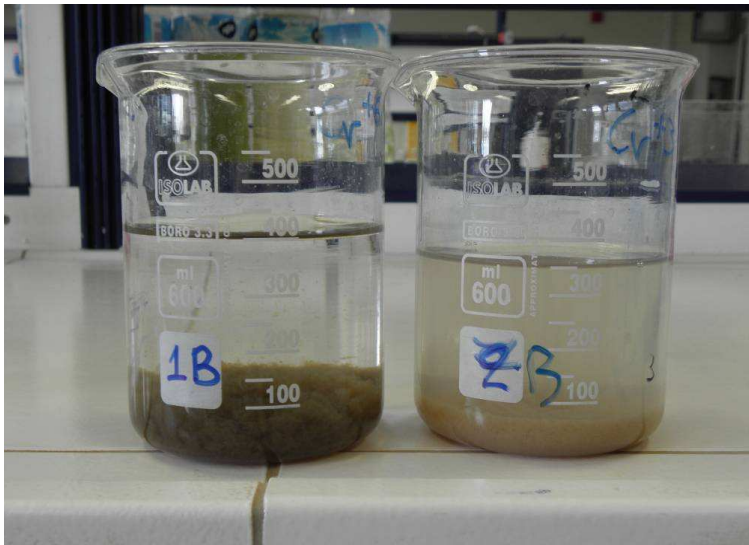
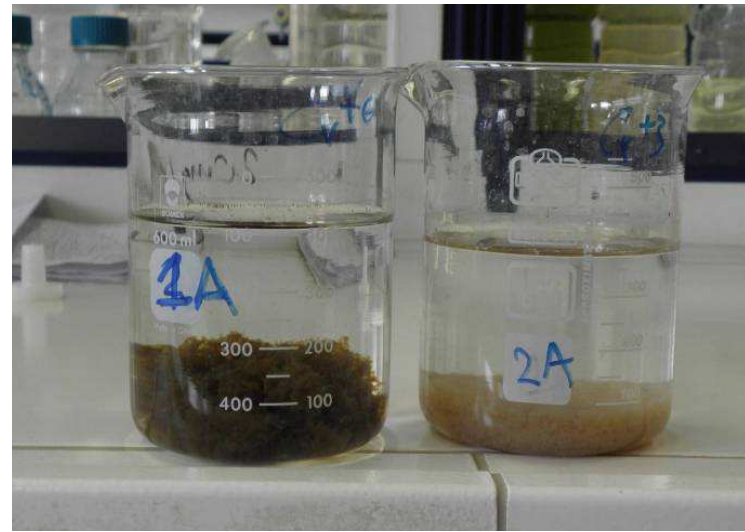


**Εικόνα 38:** Συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr, Cd, Cu 5mg/L μετά την προσθήκη διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς και PACl



**Εικόνα 39:** Επίδραση της προσθήκης διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς και PACI στα συστήματα συνθετικού διαλύματος Cr, Cd, Cu 5mg/L

Τέλος, ακολούθησε η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη που είχε ως αποτέλεσμα τα σχηματισμό ιζήματος για όλες τις περιπτώσεις. Στις ακόλουθες εικόνες και στον **Πίνακα 21**, παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα αναφορικά με την επιτυγχανόμενη απομάκρυνση.



**Εικόνα 40:** Αποτελέσματα απομάκρυνσης χρωμίου, καδμίου και χαλκού με χρήση διαλύματος διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη (Σειρά 1: στο αρχικό διάλυμα περιέχεται εξασθενές χρώμιο, Σειρά 2: στο αρχικό διάλυμα περιέχεται τρισθενές χρώμιο)

**Πίνακας 21:** Αποτελέσματα απομάκρυνσης χρωμίου, χαλκού και καδμίου από συνθετικό διάλυμα 5mg/L χωρίς να έχει προηγηθεί αναγωγή και μετά από αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, με χρήση διθειοκαρβαμιδικού πολυμερούς, κροκιδωτικού και πολυηλεκτρολύτη

Αρ. δείγματος	Αρχικό pH δ/τος 5 mg/L Cr, Cd, Cu	mL/L διθειο/μιδικού πολυμερούς	pH μετά την προσθήκη διθειο/μιδικού πολυμερούς	mL/L PACl	pH μετά την προσθήκη διθειο/μιδικού πολυμερούς	pH μετά τη ρύθμιση pH με δ/μα NaOH	mL/L πολυηλεκτρολύτη	Τελική συγκέντρωση (% απομάκρυνση)			
								Cr(VI)	Cr(III)	Cu	Cd
<b>1A (Cr<sup>+6</sup>)</b>	5,76	1,75	10,21	0,5	4,41	7,79	2,5	<0,01* (100%)	<0,02** (100%)	<0,01*** (100%)	<0,002**** (100%)
<b>1B (Cr<sup>+6</sup>)</b>	5,68	2,25	10,30	0,5	4,57	7,00	2,5	<0,01 (100%)	<0,02 (100%)	<0,01 (100%)	<0,002 (100%)
<b>1Γ (Cr<sup>+6</sup>)</b>	5,58	2,50	10,26	0,5	4,80	7,27	2,5	<0,01 (100%)	<0,02 (100%)	<0,01 (100%)	<0,002 (100%)
<b>2A (Cr<sup>+3</sup>)</b>	2,11	1,75	2,25	0,5	2,20	7,36	2,5	<0,01 (100%)	<0,02 (100%)	<0,01 (100%)	<0,002 (100%)
<b>2B (Cr<sup>+3</sup>)</b>	2,09	2,25	2,31	0,5	2,32	7,20	2,5	<0,01 (100%)	<0,02 (100%)	<0,01 (100%)	<0,002 (100%)
<b>2Γ (Cr<sup>+3</sup>)</b>	2,09	2,50	2,35	0,5	2,34	7,10	2,5	<0,01 (100%)	<0,02 (100%)	<0,01 (100%)	<0,002 (100%)

\* Η τιμή 0,01 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης του οργάνου του φωτόμετρου Merck, Spectroquant NOVA 60, για τη μέθοδο Chromate Test Kit Merck No 114758

\*\* Η τιμή 0,02 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης για τη μέτρηση του χρωμίου στην ατομική απορρόφηση οργάνου Varian AA240 FS

\*\*\* Η τιμή 0,01 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης για τη μέτρηση του χαλκού στην ατομική απορρόφηση οργάνου Varian AA240 FS

\*\*\*\* Η τιμή 0,01 mg/L αποτελεί το όριο ανίχνευσης για τη μέτρηση του καδμίου στην ατομική απορρόφηση οργάνου Varian AA240 FS



Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η προσθήκη του πολυμερικού διθειοκαρβαμιδικού διαλύματος προκαλεί αύξηση στην τιμή του pH του διαλύματος αποβλήτου ενώ η προσθήκη του κροκιδωτικού (PACl) προκαλεί μείωση. Τέλος, για τη βέλτιστη απόδοση του πολυηλεκτρολύτη απαιτείται ρύθμιση του pH στην ουδέτερη περιοχή.
- Η προσθήκη του κροκιδωτικού και του πολυηλεκτρολύτη κρίνονται απαραίτητες για την επιτυχή διεργασία της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης και τη δημιουργία σταθερού φλόκου.
- Η δράση του πολυμερούς για την τελική απομάκρυνση των μετάλλων ήταν επιτυχής τόσο σε pH σε τιμές 5-6 όσο και σε χαμηλές τιμές pH ~2.
- Η διαδικασία απομάκρυνσης του χρωμίου (είτε στην τρισθενή είτε στην εξασθενή μορφή του), του καδμίου και του χαλκού σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L ήταν επιτυχής 100% σε όλες τις περιπτώσεις. Οι ελάχιστες προστιθέμενες ποσότητες αντιστοιχούν σε 1,75 mL/L πολυμερούς, 0,5 mL/L PACl και 2,5 mL/L πολυηλεκτρολύτη.

#### 4.4.2 Συμπεράσματα Γ' Κύκλου Πειραμάτων

Από την ολοκλήρωση του Γ' κύκλου πειραμάτων εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

Από τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από τις δυο σειρές πειραμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η επεξεργασία διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 6,9mg/L με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα χωρίς την προηγούμενη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί. Το ίδιο διαπιστώθηκε στο πραγματικό διάλυμα από το φρεάτιο συλλογής της ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 1,17mg/L.
- Η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 6,9mg/L και pH 3,8 με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη μπορεί να επιτευχθεί με επιτυχία 100% με προσθήκη 1,75 mL/L πολυμερούς, 0,5 mL/L PACI και 2,5 mL/L πολυηλεκτρολύτης.
- Η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου στο πραγματικό διάλυμα από το φρεάτιο συλλογής της ΒΜ αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 1,17mg/L και pH 7,5 με πολυμερικό διθειοκαρβαμιδικό διάλυμα, κροκιδωτικό και πολυηλεκτρολύτη μπορεί να επιτευχθεί με επιτυχία 100% με προσθήκη 0,25 mL/L πολυμερούς, 0,5 mL/L PACI και 2,5 mL/L πολυηλεκτρολύτης.
- Η προσθήκη του πολυμερικού διθειοκαρβαμιδικού διαλύματος προκαλεί αύξηση στην τιμή του pH του διαλύματος αποβλήτου ενώ η προσθήκη του κροκιδωτικού (PACI) προκαλεί μείωση. Τέλος, για τη βέλτιστη απόδοση του πολυηλεκτρολύτη απαιτείται ρύθμιση του pH στην ουδέτερη περιοχή.
- Η προσθήκη του κροκιδωτικού και του πολυηλεκτρολύτη κρίνονται απαραίτητες για την επιτυχή διεργασία της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης και τη δημιουργία σταθερού φλόκου.
- Η δράση του πολυμερούς για την τελική απομάκρυνση των μετάλλων ήταν επιτυχής τόσο σε pH σε τιμές 5-6 όσο και σε χαμηλές τιμές pH ~2.
- Η διαδικασία απομάκρυνσης του χρωμίου (είτε στην τρισθενή είτε στην εξασθενή μορφή του), του καδμίου και του χαλκού σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L ήταν επιτυχής 100% σε όλες τις περιπτώσεις. Οι ελάχιστες προστιθέμενες ποσότητες αντιστοιχούν σε 1,75 mL/L πολυμερούς, 0,5 mL/L PACI και 2,5 mL/L πολυηλεκτρολύτη.

## 5. Συμπεράσματα

Η παραγωγική διαδικασία των βιομηχανικών μονάδων επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων περιλαμβάνει κυρίως τις διεργασίες του χημικού καθαρισμού και των επιμεταλλώσεων. Οι διεργασίες χημικού καθαρισμού περιλαμβάνουν την απολίπανση, τον αλκαλικό καθαρισμό και την αποξειδωση επιφανειών εξαρτημάτων από χάλυβα, τιτάνιο και κράματα αλουμινίου. Στις διεργασίες των επιμεταλλώσεων και επικαλύψεων περιλαμβάνονται οι διεργασίες: ηλεκτρολυτικής επικάλυψης και χημικής επικάλυψης.

Η τελική κατεργασία και επικάλυψη μεταλλικών επιφανειών οδηγεί στην παραγωγή μεγάλου όγκου και υψηλού ρυπαντικού φορτίου υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Τα απόβλητα αυτά προέρχονται κυρίως από την απόρριψη των λουτρών, όπου λαμβάνει χώρα ο χημικός καθαρισμός και οι επιμεταλλώσεις, αλλά και από την ανανέωση των λουτρών έκπλυσης των εξαρτημάτων από τις παραπάνω διεργασίες. Στα απόβλητα αυτά περιέχονται αιωρούμενα σωματίδια, ακαθαρσίες από τη μεταλλική επιφάνεια, σκουριές, γράσα, λίπη και χρησιμοποιημένα λάδια καθώς και βαρέα μέταλλα. Το κύριο περιβαλλοντικό θέμα επικεντρώνεται στα κυανιούχα και τα χρωμικά ρεύματα.

Το γεγονός αυτό έχει αναγνωριστεί από τον κλάδο της επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων και για την αντιμετώπιση του έχουν προταθεί Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές, όπως αυτές προκύπτουν από το κείμενο αναφοράς (BREF): «*Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics*», August 2006. Τέτοιες είναι οι τεχνικές: διαχείρισης, ελαχιστοποίησης των *drag-out*, ελαχιστοποίησης της κατανάλωσης νερού, ελαχιστοποίησης της κατανάλωσης πρώτων υλών, ανάκτησης πρώτων υλών, παράτασης του χρόνου ζωής των λουτρών και διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων.

Στις τεχνικές διαχείρισης των υγρών αποβλήτων από μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων είναι απαραίτητος ο αρχικός διαχωρισμός τουλάχιστον για τα ρεύματα των κυανιούχων, χρωμικών και λιπών/ελαίων. Στη συνέχεια, τα κυανιούχα μπορούν να διαχειριστούν είτε με εφαρμογή μεθόδων καταστροφής - διάσπασης του τριπλού δεσμού μεταξύ C και N όπως η αλκαλική χλωρίωση, η οξείδωση με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οξείδωση με όζον, η οξείδωση με χρήση SO<sub>2</sub> και αέρα, η βιολογική οξείδωση είτε με εφαρμογή μεθόδων διαχωρισμού όπως οι φυσικές μέθοδοι, οι μέθοδοι προσρόφησης και οι μέθοδοι συμπλοκοποίησης. Για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από το ρεύμα των υγρών αποβλήτων, το χρώμιο πρέπει να αναχθεί από την εξασθενή του μορφή στην τρισθενή σε όξινο προκειμένου στη συνέχεια να σχηματιστούν οι αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου και στη συνέχεια να υποστεί χημική κατακρήμνιση. Ακόμη, η απευθείας ανάκτηση του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να επιτευχθεί με ιοντοεναλλαγή.

Η διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων επιβεβαίωσε τη θεωρία της άμεσης συνάρτησης της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές από το pH του αρχικού διαλύματος. Η βέλτιστη τιμή pH ήταν η τιμή 2. Συγκεκριμένα, η αντίδραση αναγωγής σε pH 2 ήταν ταχύτερη και επιτυχή, καθώς επετεύχθητε 100% αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου χωρίς να παρατηρηθεί θολερότητα ή δημιουργία κολλοειδών (διαυγές διάλυμα). Η αντίδραση αναγωγής σε pH 4 επέφερε και αυτή 100% αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου χωρίς να παρατηρείται θολερότητα ή δημιουργία κολλοειδών

(διαυγές διάλυμα). Ωστόσο, απαιτήθηκε περισσότερος χρόνος αντίδρασης (120 min έναντι 20 min) και μεγαλύτερη ποσότητα αναγωγικού (1,4 φορές περισσότερο) από την απαιτούμενη σε pH:2. Τέλος, η αντίδραση αναγωγής σε pH 7 θεωρείται ανεπιτυχής σε σχέση με αυτή που επιτυγχάνεται για τις ίδιες ποσότητες αναγωγικού σε pH 4 και pH 2.

Βάσει των εργαστηριακών πειραμάτων αναγωγής παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της αρχικής τιμής του pH του αποβλήτου παρατηρείται και αύξηση στην απαιτούμενη ποσότητα αναγωγικού κατά 1,4 φορές (pH:4) και 3,2 φορές (pH:7) σε σχέση με αυτή σε pH 2.

Τα εργαστηριακά πειράματα χημικής κατακρήμνισης με αλλαγή pH έδειξαν ότι με την προσθήκη NaOH μετά την αντίδραση αναγωγής διαλύματος εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται 80% χημική απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου σε pH 5. Απότομη μεταβολή στην ποσοστιαία απομάκρυνση μέσω χημικής κατακρήμνισης του τρισθενούς χρωμίου παρατηρείται από pH 6 (82% απομάκρυνση) σε pH 7 (97% απομάκρυνση), ενώ πλήρης απομάκρυνση (99,9%) παρατηρήθηκε στο εύρος pH 8-10, με τα βέλτιστα αποτελέσματα για pH 9. Βάσει της υπάρχουσας βιβλιογραφίας η χημική κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου με τη μορφή υδροξειδίων πραγματοποιείται σε τιμές pH πλησίον του 9, στο εύρος 8-10. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές εργασίες ότι η χημική κατακρήμνιση αρχίζει σε πολύ χαμηλότερες τιμές pH.

Επιτυχής, σταδιακή απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου αλλά και άλλων μετάλλων όπως ο χαλκός και το κάδμιο παρατηρήθηκε και κατά τη συσσωμάτωση-κροκίδωση με προσθήκη αργλικού νατρίου. Με τη χρήση διαλύματος αργλικού νατρίου, η κατακρήμνιση του χρωμίου παρατηρείται πρώτη και ακολουθούν του χαλκού και του καδμίου. Έτσι, με προσθήκη ποσότητας 0,5mL διαλύματος αργλικού νατρίου 45% ανά λίτρο διαλύματος 5mg/L Cr, Cu, Cd παρατηρείται 87% απομάκρυνση του χρωμίου, 10 % του χαλκού και 5% του καδμίου.

Τέλος, τα εργαστηριακά πειράματα προσθήκης πολυμερικού διθειοκαρβαμιδικού διαλύματος-κροκιδωτικού-πολυηλεκτρολύτη σε δείγματα επιβαρυμένα με βαρέα μέταλλα (Cr, Cu, Cd) έδειξαν ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί επιτυχής απομάκρυνση των ρυπαντών. Συγκεκριμένα, πιστοποιήθηκε πως η διαδικασία απομάκρυνσης του χρωμίου (είτε στην τρισθενή είτε στην εξασθενή μορφή του), του καδμίου και του χαλκού σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L ήταν επιτυχής 100% σε όλες τις περιπτώσεις. Η δράση του πολυμερούς για την τελική απομάκρυνση των μετάλλων ήταν επιτυχής τόσο σε τιμές pH 5-6 όσο και σε χαμηλότερες τιμές pH 2.

## Βιβλιογραφικές Αναφορές

Cassidy J. and Steinbrecher L. (1981) «*Chrome removal waste treatment process*», United States Patent.

Corson MacNeil Janet (1988) «*Membrane Separation Technologies for Treatment of Hazardous Wastes*», Environmental Science and Technology, 18(2): 91-131

Duncan J. B. (2007) «*Laboratory Study for the Reduction of Chrome(VI) to Chrome(III) Using Sodium Metabisulfite under Acidic Conditions*». Available at: <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/940015-1brl2m/940015.pdf>

Dzombak David, Ghosh Rajat, Jong George (2006) «*Cyanide in Water and Soil: Chemistry, Risk, and Management*», CRC Press.

Eckenfelder Wesley (2000) «*Industrial water pollution control*» Third Edition.

Erdem E., Karapinar N., Donat R., (2004) «*The removal of heavy metal cations by natural zeolites*», J Colloid Interface Sci., 280(2):309-14.

European Commission (2006) «*Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics*». Available at: <http://www.prtr-es.es/data/images/BREF%20Tratamientos%20Superficiales-FDEBDC8BF101A614.pdf>

Guertin Jacques, Jacobs James, Avakian Cynthia (2005) «*Chromium VI handbook*», Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC PRESS

Hartinger L. (1994) «*Handbook of Effluent Treatment and Recycling for the Metal Finishing Industry*», 2<sup>nd</sup> Edition. Finishing Publications.

Hillis Peter (1997), «*Membrane technologies for water and wastewater treatment*», RSC Publishing.

Huiatt J.L., Kerrigan J.E., Olson F.A, and Potter G.L. (1983) “Workshop--Cyanide from Mineral Processing”. Utah Mining and Mineral Resources Research Institute, Salt Lake City, Utah.

Metcalf & Eddy (2007) «*Μηχανική υγρών αποβλήτων, Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση*» Εκδόσεις Τζιόλα Τόμος Α και Β

Saravanan S., Meera Sheriffa Begum K.M., Anantharaman Saravanan N., (2006) «*Removal of Hexavalent Chromium by Emulsion Liquid Membrane Technique*», Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 41, 3, 333-342

Tapia Trejo Gabriela (2007) «*A knowledge base system for the oxidation cyanide process of industrial wastewater treatment*», Available at: [http://www.researchgate.net/publication/228776306\\_A\\_knowledge\\_base\\_system\\_for\\_the\\_oxidation\\_cyanide\\_process\\_of\\_industrial\\_wastewater\\_treatment](http://www.researchgate.net/publication/228776306_A_knowledge_base_system_for_the_oxidation_cyanide_process_of_industrial_wastewater_treatment)

U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development National Risk Management Research Laboratory Technology Transfer and Support Division Cincinnati, OH 45268 (2000) «*Managing Cyanide in Metal Finishing*». Available at: <http://www.spartanwatertreatment.com/articles/Managing-Cyanide-In-Metal-Finishing.pdf>

Wang Shaobin, Peng Yuelian (2010) «*Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*», Chemical Engineering Journal, 156(1): 11–24

Young C.A. and Jordan T.S. (2011), «*Cyanide remediation, current and past technologies*». Available at: [http://www.dtsc.ca.gov/HazardousWaste/Cyanide/upload/CN\\_remediation\\_young.pdf](http://www.dtsc.ca.gov/HazardousWaste/Cyanide/upload/CN_remediation_young.pdf)

Ανδριανόπουλος Σ., Ριγάκη Α. (2006) «*Χημική Επιμετάλλωση*», Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σημειώσεις, Αθήνα

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος (2006) «*Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων*», Πολυτεχνείο Κρήτης.

Ένωση Ελλήνων Χημικών, Επιστημονικό τμήμα περιβάλλοντος, υγείας και ασφάλειας εργασίας, «*Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά*», Οκτώβριος 2007

Εταιρία Ύδρευσης Αποχέτευσης Θεσσαλονίκης Α.Ε. (Ε.Υ.Α.Θ.), Βιομηχανικές Περιοχές Ελληνικής Τράπεζας Βιομηχανικής Αναπτύξεως (ΒΙΠΕΤΒΑ Α.Ε.), Εταιρία Ανάπτυξης Ιδιωτικών Υποδομών Βορείου Ελλάδος (ΕΑΙΥΒΕ), και SIGMA Consultants ΕΠΕ (2003) «*Κατεργασία και επικάλυψη μετάλλων, Οδηγός Ορθής Πρακτικής για την Ελαχιστοποίηση Αποβλήτων*».

Ευρωπαϊκή Κοινότητα, «*Οδηγία 2008/1/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 15ης Ιανουαρίου 2008, σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (Κωδικοποιημένη έκδοση) Κείμενο που παρουσιάζει ενδιαφέρον για τον ΕΟΧ*», Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 024 της 29/01/2008 σ. 0008 – 0029

Καλιτζάκη Α. (2010) «*Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών*», Μεταπτυχιακή Εργασία Ε.Μ.Π,

Λοϊζίδου Μ. (2006) «*Υγρά Απόβλητα*» Σημειώσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Διαθέσιμο σε: [http://www.uest.gr/notes/ygra\\_apovlita.pdf](http://www.uest.gr/notes/ygra_apovlita.pdf)

Νταρακάς Ευθύμιος (2010) «*Ποιοτικά χαρακτηριστικά και διεργασίες επεξεργασίας νερού*», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος.

Νταρακάς Ευθύμιος (2010) «*Τριτοβάθμια ή προχωρημένη επεξεργασία υγρών αποβλήτων*», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος.

Πάνιας Δημήτριος, Γιαννοπούλου Ιωάννα (2005) «Σύγχρονες Τάσεις Αποτελεσματικής Διαχείρισης Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων στον Ελληνικό Χώρο», Heleco '05, ΤΕΕ, Αθήνα, 3-6 Φεβρουαρίου 2005. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: [http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045\\_pantias.pdf](http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045_pantias.pdf)

Παρπέρης Κυριάκος (1998) «Διαχείριση αποβλήτων από μονάδες κατεργασίας μεταλλικών επιφανειών», Διπλωματική εργασία ΕΜΠ

Σπυρέλλης Νικόλαος (1997) «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», Εκδόσεις Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα

Τσίτσα Αλεξία (2000) «Μελέτη Επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων Εργαστηρίου Επιμετάλλωσης Σιδέρης Ι. & Υιοί Ο.Ε». Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: [http://www.nomkek.gr/esteem/esteem/cthosted.com/esteem.gr/downloads/technical\\_study\\_sideris\\_gr.pdf](http://www.nomkek.gr/esteem/esteem/cthosted.com/esteem.gr/downloads/technical_study_sideris_gr.pdf)

Υφαντής Δ. (2003) «Φθορά και προστασία υλικών», Εκδόσεις Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα 2003

Ψαρράς Νικόλαος (2011) «Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων Από Υδατικά Διαλύματα Με Χρήση Τροποποιημένων Με Οργανικές Ουσίες Φυσικών Ορυκτών», Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα