

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ Cr(VI)
ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ
ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΑΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ**



ΑΘΗΝΑ, 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική διεξήχθη στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια κα Αικατερίνη Χαραλάμπους για την ανάθεση της παρούσας εργασίας, την καθοδήγηση και το χρόνο που αφιέρωσε στο να μου παρέχει κάθε γνώση και βοήθεια που χρειάστηκα κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, αναγνωρίζοντας την υποστήριξη, την επιστημονική συνδρομή και τις συμβουλές του κου Αχιλλέα Παπαδόπουλου τον ευχαριστώ ολόθερμα για την βοήθεια που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, ευχαριστώ τον κο Αθανάσιο Θάνο, για τις γνώσεις, την εμπειρία και την ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε κατά το διάστημα της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και όλους τους υποψήφιους διδάκτορες και το προσωπικό του εργαστηρίου που μου παρείχαν κάθε δυνατή βοήθεια, όποτε τη χρειάστηκα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	3
Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 1	
ΧΡΩΜΙΟ	5
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	6
1.3 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	7
1.4 ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	10
1.5 ΙΣΟΤΟΠΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	12
1.6 ΧΗΜΕΙΑ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	13
1.7 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ.....	15
1.8 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ.....	16
1.9 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	18
1.9.1 Το ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	18
1.9.2 Το ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ.....	21
1.9.3 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	23
1.10 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΥΧΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	24
1.11 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	25
1.12 ΧΡΗΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	26
1.13 ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	29
1.14 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.....	30
1.15 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ-ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	31
1.16 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....	37
1.17 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1 ^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	40
Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 2	
ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ (LIQUID-LIQUID EXTRACTION)	43
2.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ (SOVENT EXTRACTION) ..	43
2.1.1 ΕΞΑΓΩΓΗ (EXTRACTION).....	45
2.1.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ (SCRUBBING).....	50
2.1.3 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ (STRIPPING).....	50
2.1.4 ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ.....	51
2.1.5 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΡΗ.....	55
2.1.6 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	57
2.1.7 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ... ..	59
2.2 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr(VI) ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ.....	60
2.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	80
2.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2 ^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	84
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	84
3.2 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ.....	84
3.2.1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	84
3.2.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ-ΑΝΑΛΩΣΙΜΑ-ΟΡΓΑΝΑ.....	86
3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ.....	88
3.3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	88
3.3.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ H ₂ SO ₄ , NaOH, NaOH/NaCl, NaNO ₃	88
3.3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ.....	88
3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ (ΠΚ).....	89
3.4.1 ΠΚ1: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΞΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.....	89
3.4.2 ΠΚ2: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΞΑΓΩΓΗΣ Cr(VI) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛΙQUAT 336, ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΔΕΚΑΝΟΛΗΣ.....	90
3.4.2.Ι ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛΙQUAT 336.....	90
3.4.2.ΙΙ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΔΕΚΑΝΟΛΗ/ΑΛΙQUAT 336.....	92
3.4.3 ΠΚ3: ΑΝΑΚΤΗΣΗ Cr(VI) ΑΠΟ ΤΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΣΩΝ	93
3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	95

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	96
4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΞΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.....	96
4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΞΑΓΩΓΗΣ Cr(VI) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛΙQUAT 336, ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΔΕΚΑΝΟΛΗΣ.....	97
4.2.Ι ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛΙQUAT 336.....	97
4.2.ΙΙ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΔΕΚΑΝΟΛΗ/ΑΛΙQUAT 336.....	105
4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ Cr(VI) ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΣΩΝ.....	112
4.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	116

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	118
--	------------

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ^[4]	9
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2: ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ^[4]	10
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3: ΙΣΟΤΟΠΑ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΙ ΗΜΙΖΩΗΣ	12
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4: ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	35
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5: ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1.1: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΞΑΓΩΓΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ.....	54
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.1: ΣΧΕΣΗ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	65
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΔΙΕΡΕΥΝΟΥΜΕΝΩΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΝ .	71
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΣΕ ΡΗ=4,6, ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗ 15ΜΙΝ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΣΕ ΡΗ=8, ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗ 15ΜΙΝ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.1: ΡΗ=2, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	97
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.2: ΡΗ=2, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 24 ΩΡΕΣ	97
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.3: ΡΗ=4,6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	98
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.4: ΡΗ=4,6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 24 ΩΡΕΣ	99
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.5: ΡΗ=4,6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 48 ΩΡΕΣ	99
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.6: ΡΗ=6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	101

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.7: ΡΗ=6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 24 ΩΡΕΣ	102
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.8: ΡΗ=6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 48 ΩΡΕΣ	102
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.9: ΡΗ=8, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.10: ΡΗ=8, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 24 ΩΡΕΣ	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.11: ΡΗ=2, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	105
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.12: ΡΗ=2, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 24 ΩΡΕΣ	106
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.13: ΡΗ=4,6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	107
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.14: ΡΗ=4,6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 24 ΩΡΕΣ	108
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.15: ΡΗ=4,6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 48 ΩΡΕΣ	108
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.16: ΡΗ=6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	109
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.17: ΡΗ=6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 24 ΩΡΕΣ	109
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.18: ΡΗ=6, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 48 ΩΡΕΣ	109
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.19: ΡΗ=8, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ	110
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.20: ΡΗ=8, ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ CR(VI) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 24 ΩΡΕΣ	111
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3.1: ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΠΟ ΡΗ=2 (ΧΡ.ΑΝΑΔ. 20ΜΙΝ, ΧΡ.ΔΙΑΧ. 2Η).....	113
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3.2: ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΠΟ ΡΗ=4,6 (ΧΡ.ΑΝΑΔ. 20ΜΙΝ, ΧΡ.ΔΙΑΧ. 2Η).....	113

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3.3: ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΠΟ ΡΗ=8 (ΧΡ.ΑΝΑΔ. 20ΜΙΝ, ΧΡ.ΔΙΑΧ. 2Η)..... 113

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΣΕ ΡΗ=4,6, ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗ 15ΜΙΝ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ 118

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΣΕ ΡΗ=8, ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗ 15ΜΙΝ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2 ΩΡΕΣ 118

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1.1: ΧΡΩΜΙΤΗΣ	11
ΣΧΗΜΑ 1.2: ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ	11
ΣΧΗΜΑ 1.3: ΚΡΟΚΟΪΤΗΣ	11
ΣΧΗΜΑ 1.4: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ FROST ΓΙΑ ΤΑ ΧΗΜΙΚΑ ΕΙΔΗ ΤΟΥ CR ΣΕ ΟΞΙΝΟ ΔΙΑΛΥΜΑ.....	13
ΣΧΗΜΑ 1.5: ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΤΟΥ CR(VI) ΑΠΟ ΤΟ ΡΗ.....	14
ΣΧΗΜΑ 1.6: ΑΠΛΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΥΡΒΑΙΧ. ^[8]	15
ΣΧΗΜΑ 1.7: (Α) CrO_4^{2-} , (Β) $Cr_2O_7^-$, (C) ΥΔΡΟΧΡΩΜΙΚΟ ΑΝΙΟΝ	16
ΣΧΗΜΑ 1.8: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΟΡΦΩΝ CR(VI) ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ, $[Cr^{6+}] = 10^{-6} M$, ΡΗ=1-14. ^[3] ΚΑΘΕΤΕΣ ΓΡΑΜΜΕΣ: ΌΡΙΑ ΡΗ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ	17
ΣΧΗΜΑ 1.9: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΕΙΔΩΝ CR(VI) ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ, ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΡΗ ΚΑΙ [CR(VI)] (G/L)	18
ΣΧΗΜΑ 1.10: ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ^[11]	22
ΣΧΗΜΑ 1.11: ΒΟΜΒΑΡΔΙΣΤΙΚΑ ΑΕΡΟΠΛΑΝΑ (B-25 MITCHELL) ΒΑΜΜΕΝΑ ΜΕ $ZnCrO_4$	27
ΣΧΗΜΑ 1.12: ΧΡΩΜΙΚΟ ΚΑΛΙΟ (K_2CrO_4).....	27
ΣΧΗΜΑ 1.13: ΔΙΧΡΩΜΙΚΟ ΚΑΛΙΟ ($K_2Cr_2O_7$).....	28
ΣΧΗΜΑ 1.14: ΤΡΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ (CrO_3)	28
ΣΧΗΜΑ 1.15: ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΧΡΩΜΙΛΙΟ (CrO_2Cl_2)	29
ΣΧΗΜΑ 2.1: ΑΡΧΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	43
ΣΧΗΜΑ 2.3: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ^[2]	46
ΣΧΗΜΑ 2.4: ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	48
ΣΧΗΜΑ 2.5: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ: (Α) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ D ΚΑΙ (Β) ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΕΞΑΓΩΓΗΣ, %Ε.	49

ΣΧΗΜΑ 2.6: ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΡΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΤΗΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ	57
ΣΧΗΜΑ 2.7: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ.....	70
ΣΧΗΜΑ 2.8: ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΒΑ ΜΕ HCRO_4^-	74
ΣΧΗΜΑ 2.9: ΑΝΑΚΤΗΣΗ CR(VI) ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΜΕ ΝΑΟΗ	75
ΣΧΗΜΑ 2.10: ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ CR(VI) ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΤΗΡΙΟΥ	78
ΣΧΗΜΑ 3.1: ΑΛΙQUAT 336 ^[1]	85
ΣΧΗΜΑ 3.2: ΤΕΤΡΑ-N-ΒΟΥΤΥΛ-ΑΜΜΩΝΙΟ ΒΡΩΜΙΔΙΟ (ΤΒΑΒ) ^[4]	86
ΣΧΗΜΑ 3.3: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΔΕΥΣΗ.....	91
ΣΧΗΜΑ 3.4: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΚΑΤΑ ΤΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ.....	92
ΣΧΗΜΑ 3.5: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΤΟΥ CR(VI) ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΔΕΥΣΗ	93
ΣΧΗΜΑ 4.1: ΡΗ=2, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ, ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛQUAT336, ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 2Η ΚΑΙ 24Η.....	98
ΣΧΗΜΑ 4.2: ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 2Η.....	99
ΣΧΗΜΑ 4.3: ΥΔΑΤΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 24Η.....	100
ΣΧΗΜΑ 4.4: ΡΗ=4,6, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ, ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛQUAT336, ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 2Η, 24 ΚΑΙ 48Η	101
ΣΧΗΜΑ 4.5: ΡΗ=6, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ, ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛQUAT336, ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 2Η, 24Η ΚΑΙ 48Η.....	103
ΣΧΗΜΑ 4.6: ΡΗ=8, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ, ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛQUAT336, ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 2Η ΚΑΙ 24Η.....	104

ΣΧΗΜΑ 4.8: ΡΗ=2, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ, ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΔΕΚΑΝΟΛΗ/ΑΛΙQUAT336, ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 2Η ΚΑΙ 24Η.....	107
ΣΧΗΜΑ 4.9.: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ, ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΔΕΚΑΝΟΛΗ/ΑΛΙQUAT336, ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 2Η, 24Η ΚΑΙ 48Η.....	108
ΣΧΗΜΑ 4.10: ΡΗ=6, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ, ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΔΕΚΑΝΟΛΗ/ΑΛΙQUAT336, ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 2Η, 24Η ΚΑΙ 48Η.....	110
ΣΧΗΜΑ 4.11: ΡΗ=8, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ, ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΔΕΚΑΝΟΛΗ/ΑΛΙQUAT336, ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ 2Η ΚΑΙ 24Η.....	111
ΣΧΗΜΑ 4.12: ΑΝΑΚΤΗΣΗ CR(VI) ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛΙQUAT 336 ..	114
ΣΧΗΜΑ 4.13: ΑΝΑΚΤΗΣΗ CR(VI) ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΔΕΚΑΝΟΛΗ/ΑΛΙQUAT 336	115
ΣΧΗΜΑ 4.14: ΑΝΑΚΤΗΣΗ CR(VI) ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΚΗΡΟΖΙΝΗ/ΔΕΚΑΝΟΛΗ/ΑΛΙQUAT 336	115
ΣΧΗΜΑ 4.15: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ	117
ΣΧΗΜΑ 5.1: ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR(VI) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛΙQUAT 336, ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ ΡΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $K_2CR_2O_7$, ΓΙΑ ΧΡΟΝΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ 15ΜΙΝ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 24Η.....	119
ΣΧΗΜΑ 5.2: ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ CR(VI) ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛΙQUAT336, ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ 20ΜΙΝ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2Η, ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ ΡΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $K_2CR_2O_7$	120
ΣΧΗΜΑ 5.3: ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ CR(VI) ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/1-ΔΕΚΑΝΟΛΗ/ΑΛΙQUAT336, ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΡΟΝΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ 20ΜΙΝ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ 2Η, ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ ΡΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $K_2CR_2O_7$	120

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της εργασίας αυτής ήταν να διερευνηθεί η απομάκρυνση και η ανάκτηση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με την τεχνική της εκχύλισης υγρού-υγρού, με τη χρήση ενός βιοδιασπώμενου, χαμηλού κόστους και φιλικού προς το περιβάλλον οργανικού διαλύτη.

Επικρατέστερες μορφές του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον είναι η τρισθενής και η εξασθενής. Το Cr(VI) και οι ενώσεις του έχουν χαρακτηριστεί ως καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες και τοξικές. Το χρώμιο χρησιμοποιείται ευρέως στη μεταλλουργία, στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και στη βυρσοδεψεία. Η μείωση των φυσικών αποθεμάτων χρωμίου και η αυστηρότητα της περικλείουσας νομοθεσίας επιβάλλουν την ανάκτηση και ανακύκλωση του Cr(VI) από τα βιομηχανικά απόβλητα.

Στην παρούσα εργασία, στο πρώτο κεφάλαιο περιέχονται σημαντικά στοιχεία της χημείας του χρωμίου και των ενώσεών του, όπως οι ιδιότητες του μετάλλου και των ενώσεών του, τα ισότοπά του, οι ιοντικές μορφές που εμφανίζεται και γενικά για την παρουσία και του τρόπους μεταφοράς του στο φυσικό περιβάλλον. Επίσης παρουσιάζονται οι μέθοδοι παραγωγής του χρωμίου, οι χρήσεις του, οι τοξικές επιδράσεις του, στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία, το νομοθετικό πλαίσιο το οποίο διέπει την παρουσία του στα διάφορα συστήματα και οι τεχνικές απομάκρυνσής του από τα υδατικά απόβλητα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, περιγράφεται η διεργασία εξαγωγής μετάλλων με χρήση οργανικών διαλυτών, ενώ στη συνέχεια παρατίθεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνητικών προσπαθειών που έχουν πραγματοποιηθεί έως τώρα πάνω στην απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα με την προαναφερόμενη τεχνική, με έμφαση στις πιο σύγχρονες μελέτες.

Στη συνέχεια, στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε. Η εκχύλιση των χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του πυρηνελαίου ως οργανικού διαλύτη, το οποίο αποτελεί έναν βιοδιασπώμενο και φιλικό προς το περιβάλλον οργανικό διαλύτη. Ως εξαγωγέας χρησιμοποιήθηκε το τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας Aliquat 336 (*N*-Methyl-*N,N*-dioctyloctan-1-ammonium chloride). Η μελέτη του συστήματος πραγματοποιήθηκε χωρίς και με την προσθήκη της 1-δεκανόλης, ως τροποποιητή φάσης, σε συνθήκες pH 2, 4,6, 6 και 8, ενώ διερευνήθηκαν χρόνοι ανάδευσης από 2min έως 2h και

χρόνοι ηρεμίας, για διαχωρισμό της υδατικής από την οργανική φάση, από 2h έως 48h. Επίσης, πραγματοποιήθηκε η ανάκτηση του Cr(VI) από την οργανική φάση σε pH 2, 4,6 και 8 με τη χρήση διαλυμάτων NaOH 1M, NaNO₃ 1M και NaOH 0,1M/NaCl 1M.

Τα αποτελέσματα της μελέτης, τα οποία και βρίσκονται στο τέταρτο κεφάλαιο, έδειξαν ότι ένας φιλικός προς το περιβάλλον οργανικός διαλύτης, όπως το πυρηνέλαιο, είναι σε θέση να χρησιμοποιηθεί, αντικαθιστώντας τους συνήθεις πτητικούς και τοξικούς οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία, όπως η κηροζίνη. Επιτεύχθηκαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI) (~99%) για όλο το υπό εξέταση εύρος τιμών pH του αρχικού διαλύματος K₂Cr₂O₇, με χρήση συστήματος πυρηνελαίου/Aliquat 336 σε αναλογία όγκων υδατικής προς οργανική φάση (A/O) ίση με 1:1, μετά από ανάμιξη των φάσεων για 15min και χρόνο ηρεμίας για διαχωρισμό φάσεων ίσο με 24h, σε διεργασία ενός σταδίου.

Ωστόσο χρειάζεται περαιτέρω έρευνα πάνω στην ανάκτηση του εξαγόμενου μετάλλου από την οργανική φάση και την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης αυτής, καθώς τα ποσοστά ανάκτησης από την οργανική φάση ήταν χαμηλά, (~20,98%) με χρήση διαλύματος NaOH 0,1M/NaCl 1M, σε διεργασία ενός σταδίου), σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά που επετεύχθησαν με τη χρήση κηροζίνης (~94,27%).

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate the removal and recovery of Cr(VI) from water solutions by liquid-liquid extraction, using a biodegradable, low cost and environmentally friendly organic diluent.

Chromium occurs in the environment in the trivalent and hexavalent oxidation state. Hexavalent chromium and its compounds are characterized as toxic, carcinogenic and teratogenic. Chromium is widely used in stainless steel manufacturing, electroplating and leather tanning. Depleting resources and stricter environmental laws require the removal of chromium from industrial wastewaters and its reuse.

The first chapter of this study presents an overview of the chemistry of chromium and chromium compounds, including metallic chromium physicochemical characteristics, properties, isotopes and oxidation states. The occurrence and transport of Cr(VI) in the environment, the production and use, toxicity and health effects, chromium legislation, and treatment technologies are also presented in this chapter.

The second chapter includes the presentation of the liquid-liquid extraction process using organic solvents and a review of recent scientific studies dealing with the solvent extraction of chromium (VI) from synthetic aqueous solutions and wastewaters.

The experimental procedure used is described in the third chapter. The extraction of Cr(VI) was carried out in pomace oil, a biodegradable solvent, using Aliquat 336, a quaternary ammonium salt (*N*-Methyl-*N,N*-dioctyloctan-1-ammonium chloride) as a carrier. The experiments were realized at ambient temperature using aqueous Cr(VI) solutions of 100mg/L. The extraction systems were studied with and without the addition of decanole, as modifier in the organic phase, and the effect of pH (2, 4.6, 6 and 8), mixing time (2min - 2h) and equilibrium time(2h-48h) were investigated. Experiments with different strippants (NaOH 1M, NaNO₃ 1M και NaOH 0,1M/NaCl 1M) were carried out for the stripping of Cr(VI) from the organic phase.

The results of this work which are presented in the fourth chapter indicate that pomace oil, a biodegradable solvent, can replace volatile and harmful organic diluents, such as kerosene, for the extraction of Cr(VI) from aqueous solutions.

Maximum extraction efficiency (~99%) was achieved with Aliquat 336:diluent molar ratios of 1:1 with pomace oil over a pH range of 2-8, in a single-step extraction with mixing time of 15min and equilibration time of 24h.

More experimental work is needed on the recovery of Cr(VI) from the organic phase when pomace oil is used as diluent , since recovery percentages were low (~20,98 %) with NaOH 1M/NaCl 1M solution with single-step stripping) compared to recovery percentages achieved from kerosene(~94,27%).

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 1

ΧΡΩΜΙΟ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πολλές βιομηχανίες, κυρίως χημικές και μεταλλουργικές, χρησιμοποιούν το χρώμιο στις διάφορες διεργασίες τους. Το χρώμιο, όταν προστίθεται στα διάφορα μεταλλικά κράματα τους προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή σε φαινόμενα οξειδωσης και διάβρωσης, ενώ χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, διάφορων μη σιδηρούχων κραμάτων για επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών (ηλεκτροστατική βαφή), στην παρασκευή χρωστικών ουσιών, καταλυτών, στην επεξεργασία μεταλλικών επιφανειών, στις κατεργασίες δερμάτων (βυρσοδεψία), στα τσιμέντα και στα πυρίμαχα υλικά. ^[1]

Από τις διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου, η εξασθενής μορφή (Cr(VI)) είναι η πιο τοξική, καθώς θεωρείται καρκινογόνος, αλλά είναι και ένας από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του εδάφους και των νερών. Αν και η παρουσία του Cr(VI) στο φυσικό περιβάλλον προκαλείται και από γεωλογικούς σχηματισμούς, εντούτοις κύρια πηγή του είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Για το λόγο αυτό η αντιμετώπιση του προβλήματος του χρωμίου έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον του ερευνητικού κόσμου, αλλά και των κρατικών και νομικών φορέων. ^[1]

Παρά την ασαφή εικόνα που υπάρχει από τις επιδημιολογικές έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, η έκθεση των ζωντανών οργανισμών σε ρυπασμένα από εξασθενές χρώμιο ύδατα, είναι πιθανό να προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Είναι, πάντως, προφανές από τις έως τώρα ενδείξεις ότι η κατάποση νερού ρυπασμένου με χρώμιο είναι αιτία πρόκλησης καρκίνου στον οργανισμό, ενώ είναι πολύ πιθανό πως και η επαφή του με το δέρμα έχει την ίδια συνέπεια, καθώς τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου μπορούν να εισέλθουν μέσω κάποιου τραύματος στο αίμα και να καταστρέψουν τα ερυθρά αιμοσφαίρια. ^[3]

Η εισαγωγή του χρωμίου από την αναπνευστική οδό είναι η πλέον επικίνδυνη και επιβλαβής μορφή έκθεσης. Στις βιομηχανίες και κυρίως σε εργασίες συγκόλλησης, κοπής, θέρμανσης κραμάτων χρωμίου κ.ά. κατά τις οποίες οι ατμοί και τα αιωρούμενα χρωμικά σωματίδια είναι έντονα ο κίνδυνος της εισόδου του χρωμίου στον οργανισμό είναι ιδιαίτερα μεγάλος. ^[3]

Όλα τα παραπάνω έχουν αναγάγει το πρόβλημα της οριοθέτησης, αξιολόγησης και εξυγίανσης των ρυπασμένων από χρώμιο υδάτων σε

παγκόσμιο θέμα, με επιπτώσεις στην κοινωνία και την οικονομία. Η ανάπτυξη μεθόδων, *in situ* και *ex situ*, επεξεργασίας και η ανάπτυξη μεθόδων πρόληψης αποτελούν σημαντικό κομμάτι για την πρόληψη και συμβάλλουν στην αποτελεσματική μείωση της ρύπανσης από Cr(VI) και των συνεπειών της. ^[1]

Οι σύγχρονες έρευνες υποδεικνύουν πως η περαιτέρω έρευνα πάνω στο χρώμιο και στα προβλήματα που προκαλεί η παρουσία του στο νερό είναι αναγκαία, έτσι ώστε να αναθεωρηθούν οι υπάρχουσες νομοθεσίες και να θεσπιστούν νέα αυτόνομα όρια για την παρουσία του Cr(VI) στο πόσιμο νερό για να προστατευθεί η υγεία των ζώντων οργανισμών και κυρίως των ανθρώπων. ^[2]

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται η χημεία του χρωμίου και των ενώσεών του, η παραγωγή τους, η χρήση τους και οι πηγές ρύπανσης, η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον, η τοξικότητα και οι βλάβες που προκαλεί στον ανθρώπινο οργανισμό, οι νομοθεσίες που διέπουν την παρουσία χρωμίου καθώς και κάποιες μέθοδοι απορρύπανσης που χρησιμοποιούνται ή ερευνώνται στην καταπολέμηση του κινδύνου του Cr(VI).

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα πρώτα ιστορικά στοιχεία για την χρήση του χρωμίου από τους ανθρώπους χρονολογούνται προς το τέλος του 3^{ου} π.Χ. αιώνα, στην Κίνα επί της δυναστείας των Qin. Οι κινέζοι χρησιμοποίησαν οξειδία του χρωμίου ως υλικό επικάλυψης για τα όπλα τους, με σκοπό την αύξηση της αντοχής τους και είναι εντυπωσιακό πως παρά το γεγονός πως έμειναν θαμμένα για πάνω από 2000 χρόνια, τα όπλα βρέθηκαν αναλλοίωτα. ^[3]

Στον ευρωπαϊκό χώρο και πιο συγκεκριμένα στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη, ανακαλύφθηκε στα 1761 από τον Johann Gottlob Lehmann ένα ορυκτό χρώματος πορτοκαλί-κόκκινου το οποίο ονόμασε «κόκκινο μόλυβδο της Σιβηρίας» («Siberian red-lead»). Ήταν το μέταλλο κροκοϊτης (PbCrO₄), αν και αρχικά θεωρήθηκε πως ήταν ένωση του μολύβδου με κύρια συστατικά το σελήνιο και το σίδηρο. ^[1]

Λίγο αργότερα, το 1770, ο Lehmann μαζί με τον Peter Simon Pallas ταξίδεψαν και πάλι στα Beresof και διαπίστωσαν πως η κονιορτοποίηση του εν λόγω ορυκτού οδηγούσε στην παρασκευή μιας φωτεινής χρωστικής ουσίας. Η χρωστική αυτή χρησιμοποιήθηκε ευρέως, λόγω του ότι ήταν εξαιρετική για βαφή. ^[1]

Σχεδόν 30 χρόνια αργότερα, το 1797, ο Louis Nicolas Vauquelin ανέμιξε τον «κόκκινο μόλυβδο της Σιβηρίας» με υδροχλωρικό οξύ (HCl) και απομόνωσε

ένα οξειδίο ενός αγνώστου ως τότε μετάλλου. Ένα χρόνο αργότερα, ο Vauquelin πέτυχε την απομόνωση του μετάλλου αυτού και το ονόμασε chromium, από την ελληνική λέξη «χρώμα», λόγω των έντονων χρωματισμών των ενώσεών του. Η πρώτη απομόνωση του μεταλλικού χρωμίου επετεύχθη με χημική αναγωγή, μέσω θέρμανσης του οξειδίου του χρωμίου, Cr_2O_3 , σε ξυλάνθρακα. Ο Vauquelin εντόπισε ίχνη χρωμίου σε διάφορους πολύτιμους λίθους, όπως σε ρουμπίνι και σμαράγδι, θεωρώντας πως όφειλαν σε ένα βαθμό τα χρώματά τους στο χρώμιο. Σε μεταγενέστερο χρόνο, ο Γερμανός Tassaert προσδιόρισε την παρουσία του χρωμίου και στο μέταλλευμα που σήμερα ονομάζεται χρωμίτης.^[1]

Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα το χρώμιο βρήκε πεδίο εφαρμογής στην παρασκευή χρωμάτων, με κύρια πηγή, όπως και προγενέστερα, τον κροκοΐτη από τη Σιβηρία. Το 1827, στις Η.Π.Α. και συγκεκριμένα στην πολιτεία του Maryland, βρέθηκε μια μεγάλη πηγή χρωμίτη και για περίπου 20 χρόνια η χώρα την Αμερικής εξελίχθηκε στον κύριο παραγωγό προϊόντων χρωμίου. Το 1848, όμως, στην Προύσα της Τουρκίας βρέθηκαν μεγάλα αποθέματα χρωμίτη, ενώ αργότερα, το 1906, ξεκίνησε η εξόρυξη FeCr_2O_4 στην Ινδία και τη Νότια Αφρική. Μεταγενέστερα, εκτός από χρωστική ουσία, το χρώμιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιήθηκαν στη βυρσοδεψεία και στην παρασκευή πυρίμαχων υλικών, ενώ από το 1865, μα κυρίως κατά τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Μετά το 1920, αναπτύχθηκαν οι επιμεταλλώσεις και η ηλεκτροαπόθεση, όπου το χρώμιο χρησιμοποιείται ευρέως έως και σήμερα.^[1]

Η πιο σύγχρονη εφαρμογή στην εποχή μας είναι η χρησιμοποίηση του χρωμίου σε μεταλλικά κράματα (περίπου 85% της χρήσης του), αλλά και στη χημική βιομηχανία και στη βιομηχανία παρασκευής πυρίμαχων υλικών και χυτηρίων.^[3]

1.3 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο μετάπτωσης που συμβολίζεται με Cr. Βρίσκεται στην ομάδα VIB του Περιοδικού Πίνακα, μαζί με τα μέταλλα Μολυβδαίνιο (Mo), Βολφράμιο (W) και Σιμπόργκιο (Sg). Έχει ατομικό αριθμό 24, μαζικό αριθμό 52, ενώ το ατομικό του βάρος έχει υπολογισθεί σε 51,996 g/mol. Σε συνθήκες περιβάλλοντος, το μεταλλικό χρώμιο έχει χρώμα γκρι, όπως του ατσαλιού, πυκνότητα 7,19 g/cm³ και το σημείο τήξεώς του έχει προσδιοριστεί στους 2180K (1907°C). Σε αυτή τη θερμοκρασία, η πυκνότητα του υγρού χρωμίου μειώνεται στα 6,3g/cm³. Με στίλβωση το χρώμιο δίνει μια μεταλλική λάμψη και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται στην παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Οι γενικές, φυσικές, ηλεκτρικές και

θερμικές ιδιότητες του χρωμίου παρουσιάζονται πιο αναλυτικά στον Πίνακα 1.1.^[4]

Το χρώμιο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και για τις μαγνητικές του ιδιότητες. Είναι εντυπωσιακό το γεγονός πως είναι το μόνο στερεό στοιχείο μετάπτωσης στη φύση το οποίο σε κανονικές συνθήκες δεν έλκεται από μαγνητικά στοιχεία. Μάλιστα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 38°C το χρώμιο μεταπίπτει σε παραμαγνητική κατάσταση.^[3]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ [4]

<u>Γενικές Ιδιότητες</u>		<u>Ηλεκτρικές Ιδιότητες</u>	
Σύμβολο	Cr	Αριθμοί οξείδωσης	6,5,4,3,2,1,-1,-2
Μαζικός αριθμός	52	Ισότοπα	26
Ατομικός αριθμός	24	Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1.66
Ομάδα, Περίοδος, Τομέας	6,4,d	Απόλυτη Ηλεκτραρνητικότητα (ev)	3.72
Ατομικό Βάρος	51.996 g mol ⁻¹	Δυναμικό (V)	-0,71
<u>Φυσικές Ιδιότητες</u>		Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Φάση	στερεή	Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2,8,13,1
Πυκνότητα (στους 20°C)	7.19 g cm ⁻³	Ενέργειες Ιονισμού	1 ^{ου} : 652.9 kJ mol ⁻¹ 2 ^{ου} : 1590.6 kJ mol ⁻¹ 3 ^{ου} : 2987 kJ mol ⁻¹
Σημείο τήξης (Σ.Τ.)	2180 K, 1907 °C	<u>Θερμικές Ιδιότητες</u>	
Πυκνότητα υγρού (στο Σ.Τ.)	6.3 g cm ⁻³	Σημείο βρασμού	2944 K, 2671 °C, 4840 °F
Ατομική ακτίνα	0.185 nm	Θερμότητα τήξης	21,0 kJ mol ⁻¹
Ομοιοπολική ακτίνα	0.118 nm	θερμότητα εξάτμισης	339.5 kJ mol ⁻¹
Ακτίνα Van der Waals	0.127 nm	Ειδική θερμοχωρητικότητα (25°C)	23.35 kJ mol ⁻¹
Ακτίνα ιονισμού	0.0623 nm		
Ατομικός όγκος	7.23 cm ³ mol ⁻¹		

1.4 ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Οι ενώσεις του χρωμίου είναι συνήθως τοξικές. Το Cr εμφανίζεται σε 8 διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις, είναι δηλαδή στοιχείο μετάπτωσης, και οι αριθμοί οξείδωσης που εμφανίζεται είναι 6, 5, 4, 3, 2, 1, -1 και -2. Από αυτές τις οξειδωτικές καταστάσεις, στο περιβάλλον απαντώνται η τρισθενής (Cr⁺³, Cr(III)) και η εξασθενής (Cr⁺⁶, Cr(VI)), ενώ σπανίως εμφανίζεται στη στοιχειακή του μορφή (Cr(0)).

Το χρώμιο σχηματίζει ενώσεις με πολλά αμέταλλα και με πολυατομικά ιόντα. Η παρουσία του χρωμίου δίνει στις ενώσεις αυτού χαρακτηριστικούς, έντονους χρωματισμούς. Οι πιο συχνά απαντώμενες ενώσεις του περιέχουν Cr(II), Cr(III) και Cr(VI) και έχουν χρώματα από ιώδες, όπως τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου, έως βαθύ κόκκινο που εμφανίζουν κάποιες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου. Όλες οι ενώσεις που περιέχουν χρώμιο στο μόριό τους εμφανίζουν πυκνότητα μεγαλύτερη του νερού, με το ειδικό τους βάρος να είναι μεταξύ 1,77 και 6.10. Στις βιομηχανίες το κύριο αντιδραστήριο από το οποίο παράγονται οι διάφορες χρωμικές ενώσεις είναι το διχρωμικό νάτριο (Na₂Cr₂O₇). Παραδείγματα ενώσεων στις οποίες εμφανίζεται το χρώμιο στις διάφορες οξειδωτικές του μορφές παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 1.2:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2: ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ [4]

Οξειδωτική κατάσταση	Παράδειγμα ένωσης	Χημικός τύπος
-2	Καρβονύλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	Na ₂ [Cr(CO) ₅]
-1	Καρβονύλιο του χρωμικού (-I) νατρίου	Na ₂ [Cr ₂ (CO) ₁₀]
0	Στοιχειακό χρώμιο Καρβονύλιο του χρωμίου (0)	Cr ⁰ Cr(CO) ₆
+1	Διπυριδινικό χρώμιο (=L)	[Cr(L) ₃]
+2	Οξείδιο του χρωμίου (II) Φθοριούχο χρώμιο (II) Χλωριούχο χρώμιο (II) Θειούχο χρώμιο (II)	CrO CrF ₂ CrCl ₂ CrS
+3	Οξείδιο του χρωμίου (III) Φθοριούχο χρώμιο (III) Χλωριούχο χρώμιο (III) Υδροξείδιο του χρωμίου (III)	Cr ₂ O ₃ CrF ₂ CrCl ₂ Cr(OH) ₃
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV) Φθοριούχο χρώμιο (IV)	CrO ₂ CrF ₄
+5	Χρωμικό βάριο Πενταφθοριούχο χρώμιο	Ba ₃ (CrO ₄) ₂ CrF ₅
+6	Χρωμικό βάριο Χρωμικό ανιόν Διχρωμικό νάτριο Διχρωμικό ανιόν	BaCrO ₄ CrO ₄ -2 Na ₂ Cr ₂ O ₇ Cr ₂ O ₇ -2



ΣΧΗΜΑ 1.1: Χρωμίτης



ΣΧΗΜΑ 1.1: Μεταλλικό Χρώμιο

Το Cr(III) είναι η σταθερότερη μορφή χρωμίου που συναντάται και βρίσκεται κυρίως στο μέταλλο Χρωμίτη, με χημικό τύπο $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Η εξασθενής μορφή του χρωμίου, Cr(VI), απαντάται σπανιότερα στη φύση, κυρίως σε δυσεύρετα ορυκτά, όπως ο κροκοϊτης (PbCrO_4) και βέβαια αποτελεί και έναν ιδιαίτερα τοξικό ρύπο που προέρχεται βιομηχανικές δραστηριότητες.^[3]



ΣΧΗΜΑ 1.3: Κροκοϊτης

1.5 ΙΣΟΤΟΠΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο παρουσιάζει 26 ισότοπα, με τα ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr να είναι τα μόνα σταθερά. Τα ραδιενεργά ισότοπα του χρωμίου έχουν μικρούς χρόνους ημιζωής, από μικρότερους του ενός δευτερολέπτου έως μερικών ημερών, πλην του ^{50}Cr που έχει χρόνο ημιζωής $1,8 \times 10^{17}$ χρόνια. Όλα τα ισότοπα του χρωμίου και οι αντίστοιχοι χρόνοι ημιζωής τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3. ^[3]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3: ΙΣΟΤΟΠΑ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΙ ΗΜΙΖΩΗΣ

<u>Ισότοπα Cr</u>	<u>Χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$)</u>
42	-
43	0.21 s
43 (meta state)	0.21 s
43 (meta state 0.00 MeV)	0.21 s
44	0.53 s
45	0.05 s
46	0.26 s
47	0.51 s
48	21.56 h
49	42.3 min
50	1.8×10^{17} χρόνια (Σχεδόν σταθερό)
51	27.7025 μέρες
52	Σταθερό
53	Σταθερό
54	Σταθερό
55	3.497 min
56	5.94 min
57	21.1 s
58	7.0 s
59	0.74 s
60	0.57 s
61	0.27 s

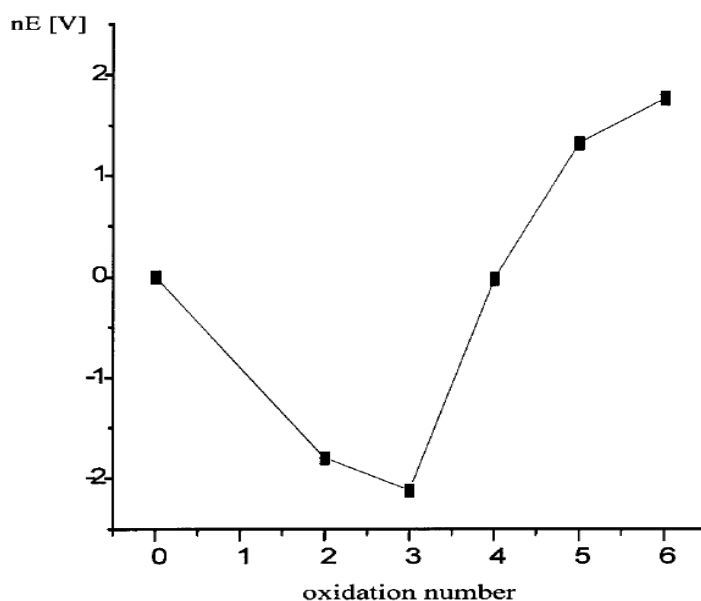
62	0.19 s
63	0.19 s
64	0.11 s
65	-
66	-
67	-

1.6 ΧΗΜΕΙΑ ΧΡΩΜΙΟΥ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το χρώμιο εμφανίζει αριθμούς οξειδωσης από -2 έως +6 και η σταθερότερη μορφή του είναι το τρισθενές χρώμιο (Cr^{+3}). Για τη μετάπτωση του χρωμίου σε πιο χαμηλές ή υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις χρειάζονται σχετικά μεγάλα ποσά ενέργειας. ^[6]

Το αρνητικό πρότυπο δυναμικό (E^0) του ζεύγους μεταλλικών ιόντων Cr(III)/(II) φανερώνει πως το δισθενές χρώμιο οξειδώνεται εύκολα σε τρισθενές και πως τα είδη του Cr(II) είναι σταθερά μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού, δηλαδή σε αναερόβιες συνθήκες. ^[6]

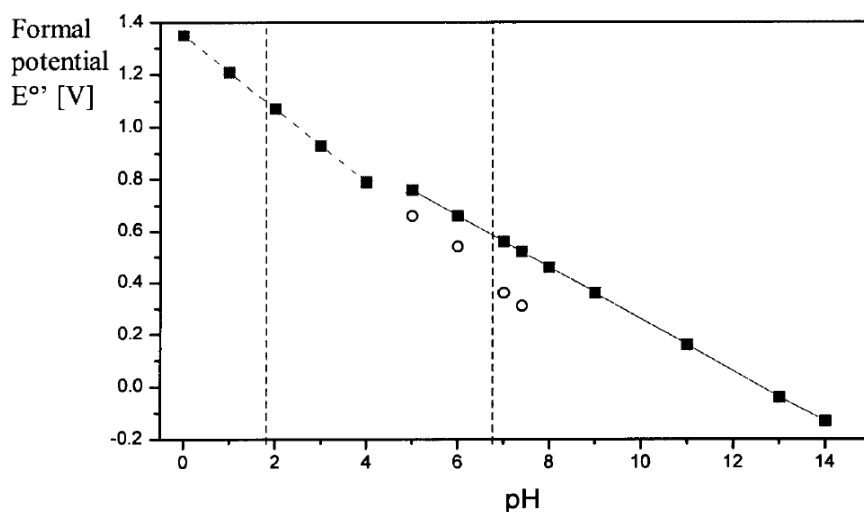
Το εξασθενές χρώμιο, σε όξινα διαλύματα, εμφανίζει εξαιρετικά υψηλό και θετικό δυναμικό (E^0), από 1.33 έως 1,38 V (Σχήμα 1.4), κάτι που φανερώνει την ισχυρή οξειδωτική του δράση, αλλά και την αστάθειά του παρουσία ενώσεων που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων. ^[6]



ΣΧΗΜΑ 1.4: Διάγραμμα Frost για τα χημικά είδη του Cr σε όξινο διάλυμα.

Επειδή η αναγωγή του HCrO_4^- συνοδεύεται από ταυτόχρονη κατανάλωση υδρογονοκατιόντων κατά την αντίδραση $\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (a), η μείωση της οξύτητας έχει ως συνέπεια τη μείωση του κανονικού δυναμικού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5. [6]

Σε πιο βασικά διαλύματα, η αναγωγή του CrO_4^{2-} έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή OH^- , κατά την αντίδραση $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ (b). Κατά την αντίδραση αυτή το δυναμικό μειώνεται και αποσταθεροποιείται η οξειδωτική κατάσταση του Cr(III) ως προς το Cr(VI). Η παραγωγή συμπλόκων $\text{Cr}(\text{OH})_2^+_{(\text{aq})}$ και $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}_{(\text{aq})}$, αυξάνει την κλίση της ευθείας του δυναμικού περισσότερο απ' ό,τι προκύπτει από την αντίδραση (b) στην περιοχή γύρω από την τιμή $\text{pH}=7$ (λευκοί κύκλοι Σχ.1.5, Σχ.1.6). [6]



ΣΧΗΜΑ 1.5: Εξάρτηση του οξειδωτικού δυναμικού του Cr(VI) από το pH.

Αντίδραση (a): διακεκομμένη γραμμή

Αντίδραση (b): συνεχής γραμμή

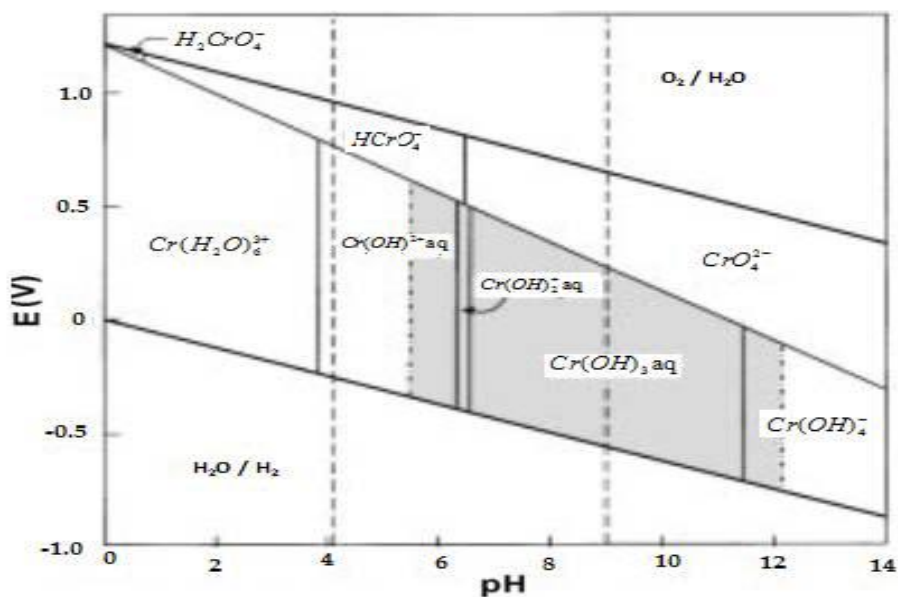
Λευκοί κύκλοι: επίδραση παραγωγής $\text{Cr}(\text{OH})_2^+_{(\text{aq})}$ και $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}_{(\text{aq})}$.

Κάθετες γραμμές: Όρια στα φυσικά νερά

Σε αεριζόμενα διαλύματα, η ισορροπία μεταξύ Cr(III) και Cr(VI) εξαρτάται ιδιαίτερα από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Η οξείδωση των ενώσεων τρισθενούς χρωμίου σε ενώσεις εξασθενούς δεν ευνοείται σε όξινο περιβάλλον και απαιτείται η παρουσία ισχυρών οξειδωτικών μέσων για να πραγματοποιηθεί. Αντίθετα, σε αλκαλικό περιβάλλον, ακόμα και ο αέρας μπορεί να την επιτελέσει. [7]

Εντούτοις, πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν ο σχηματισμός συμπλόκων εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου, καθώς και πολυπυρηνικών συμπλόκων και των δύο ειδών χρωμίου. [3]

Το pH και το δυναμικό οξειδωσης που πρέπει να επικρατούν για να επιτυγχάνεται η χημική σταθερότητα του κάθε είδους χρωμίου παρουσιάζονται στο διάγραμμα Pourbaix (Σχήμα 1.6). Αυτό αφορά αραιά υδατικά διαλύματα χρωμίου, παρουσία αέρα και απουσία συμπλοκοποιητικών μέσων, πλην του H_2O και των OH^- . Στο διάγραμμα Pourbaix δε λαμβάνεται υπ' όψη η κινητική των αντιδράσεων και για το λόγο αυτό η μορφή του Cr στο φυσικό περιβάλλον διαφοροποιείται ενδεχομένως από αυτή που αντιστοιχεί στο διάγραμμα. Ιδιαίτερα σε υδατικές συνθήκες η χημική μορφή που επικρατεί εξαρτάται κυρίως από το δυναμικό. Το Cr(III) και το Cr(VI) έχουν διαφορετικές ιδιότητες, συμπεριφορά, τοξικότητα και άλλα χαρακτηριστικά, με το εξασθενές βέβαια να είναι η τοξικότερη μορφή και να επικρατεί σε οξειδωτικές συνθήκες, ενώ το Cr(III) εμφανίζεται σε αναγωγικό περιβάλλον. [8]



ΣΧΗΜΑ 1.6: Απλοποιημένο Διάγραμμα Pourbaix. [8]

Κάθετες γραμμές: Όρια pH στα φυσικά νερά

Γκρι περιοχή: περιοχή σταθερότητας στερεού $Cr(OH)_3(s)$ για $[Cr]=10^{-6}M$

1.7 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Οι μορφές με τις οποίες εμφανίζεται το τρισθενές χρώμιο εξαρτώνται από τις διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες. Χωρίς την παρουσία συμπλοκοποιητών, εκτός H_2O και OH^- , έχει τη μορφή $Cr(H_2O)_6^{+3}$ και των ενώσεων που προκύπτουν από την υδρόλυσή του. Το $Cr(H_2O)_6^{+3}$ είναι ένα μετρίως ισχυρό οξύ, με pK περίπου 4, και στην περιοχή pH από 4 έως 10 κυριαρχούν κατά σειρά οι μορφές του $CrOH^{+2}(aq)$, $Cr(OH)_2^+(aq)$, $Cr(OH)_3(aq)$. [3]

Στη φύση, οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) θεωρούνται οι $Cr(OH)_3(aq)$ (υδροξείδιο του Cr(III)) και $CrOH^{2+}(aq)$. [6,8]

Σε διαλύματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης τρισθενούς χρωμίου, μεγαλύτερης από 10^{-6}M , εμφανίζονται και τα πολυπυρηνικά προϊόντα υδρόλυσης $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_2^{5+}$ και $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$. [6]

Το Cr(III) αποτελεί σκληρό οξύ κατά Lewis και σχηματίζει σύμπλοκα με έξι υποκαταστάτες εξαεδρικής μορφής. [10]

Όλα τα σύμπλοκα, πλην αυτών με τα OH^- , όταν οι υποκαταστάτες είναι διακριτά μόρια ή ιόντα αυξάνουν τη διαλυτότητα του τρισθενούς χρωμίου. [6]

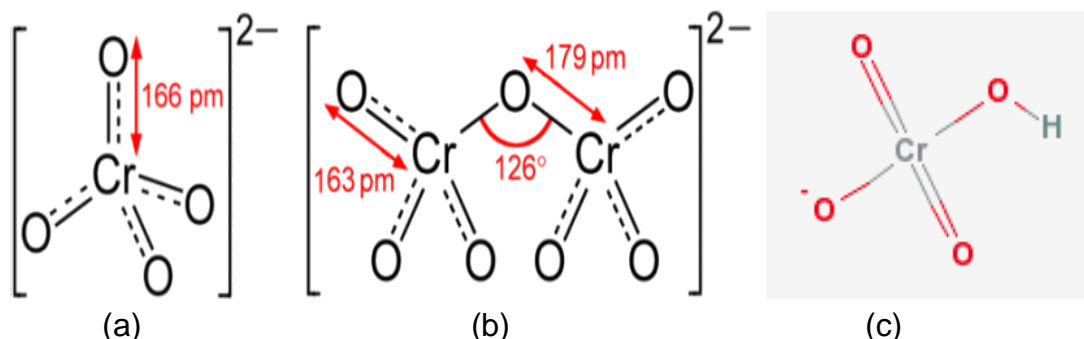
Ελάχιστα είναι τα συστήματα στη φύση περιέχουν οξειδωτικά μέσα ικανά να μετατρέψουν το Cr(III) στην εξασθενή του κατάσταση. Το διαλυμένο οξυγόνο σε φυσική θερμοκρασία οξειδώνει το Cr(III) σε Cr(VI) πολύ αργά, δίνοντας την δυνατότητα στο τρισθενές χρώμιο να συμμετέχει σε άλλες ταυτόχρονες και ταχύτερες φυσικές αντιδράσεις. [3,12]

Μόνον η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου προκαλεί στο περιβάλλον την οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI). [6,13]

Αυτό γίνεται μέσω τριών σταδίων, αρχικά με την προσρόφηση του Cr^{+3} στην επιφάνεια του MnO_2 , έπειτα με την οξείδωση του σε Cr^{+6} από το Mn(IV) και τέλος με την εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης μεταξύ του Cr(VI) και του Mn(II). [8]

1.8 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Η κατανομή των χημικών μορφών Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (Σχήμα 1.7) εξαρτάται από το pH και τη συγκέντρωση του Cr(VI), όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.8 και το Σχήμα 1.9. [3]

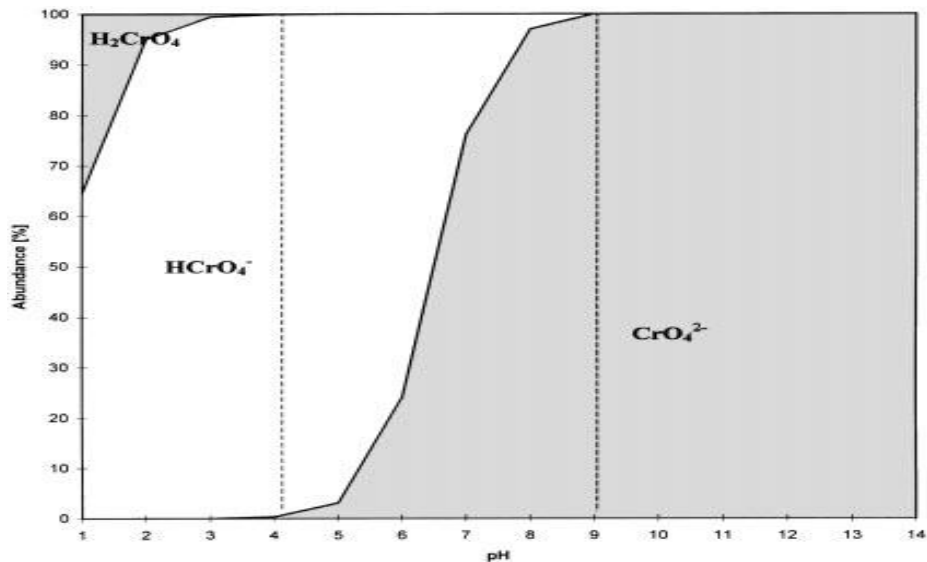


ΣΧΗΜΑ 1.7: (a) CrO_4^{2-} , (b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, (c) υδροχρωμικό ανιόν

Σε υδατικά διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων επικρατεί η μορφή του διπρωτικού χρωμικού οξέος (H_2CrO_4 , $\text{pK}_{a1} = 0,81$, $\text{pK}_{a2} = 6,49$). [9] Το H_2CrO_4

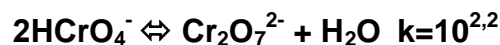
είναι ισχυρό οξύ και σε pH μεγαλύτερα της τιμής 1 εμφανίζονται οι μορφές που προκύπτουν από τις ισοροπίες: ^[3]

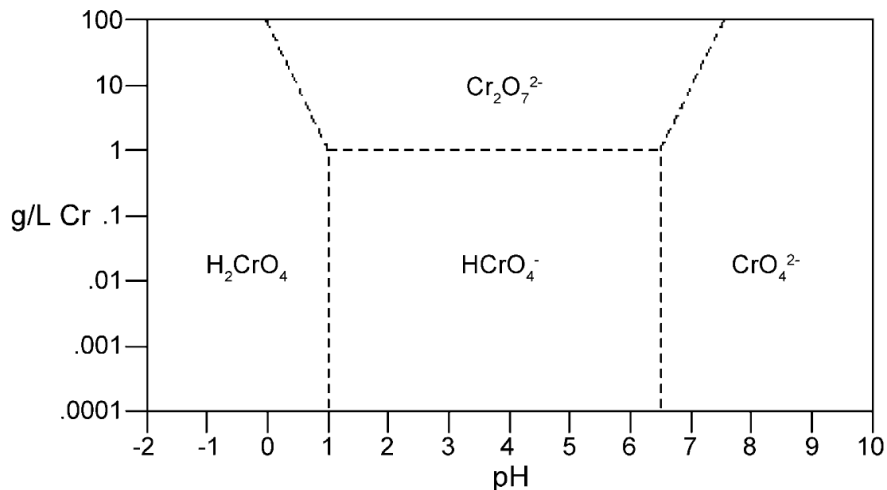
1. $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^- \quad k = 10^{-0,75}$
2. $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \quad k = 10^{-6,45}$



ΣΧΗΜΑ 1.8: Κατανομή χημικών μορφών Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα, $[\text{Cr}^{6+}] = 10^{-6} \text{M}$, $\text{pH} = 1-14$. ^[3] Κάθετες γραμμές: Όρια pH σε φυσικά νερά

Στην περιοχή του pH με τιμές μεγαλύτερες του 7, υπερισχύει καθολικά η μορφή των χρωμικών ιόντων (CrO_4^{2-}), ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης του Cr(VI). Αντίστοιχα, για pH μεταξύ 1 και 6 επικρατούν τα όξινα χρωμικά (HCrO_4^-) μέχρι συγκέντρωση 10^{-2}M , ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, στο ίδιο εύρος pH, η μορφή που κυριαρχεί είναι το χρωμικό ιόν, χρώματος πορτοκαλί-κόκκινου, που προκύπτει από την ισορροπία: ^[6]





ΣΧΗΜΑ 1.9: Κατανομή ειδών Cr(VI) σε υδατικά συστήματα, συναρτήσει pH και [Cr(VI)] (g/L)

Στην περιοχή pH των φυσικών νερών, οι αναμενόμενες επικρατούσες μορφές είναι τρεις, τα CrO_4^{2-} , τα HCrO_4^- και τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ιόντα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.9. Οι μορφές αυτές σχηματίζουν, με άλλα μόρια και ιόντα, μια μεγάλη ποικιλία υδροδιαλυτών ενώσεων με υψηλή κινητικότητα στο περιβάλλον. Όμως, η παρουσία δοτών ηλεκτρονίων (οργανική ύλη, ανόργανες αναγωγικές ενώσεις κλπ) στη φύση διευκολύνει την αναγωγή των οξυ-ανιόντων του Cr(VI) σε τρισθενείς μορφές.^[6]

1.9 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η εκτεταμένη χρήση του χρωμίου και των ενώσεών του σε βιομηχανική κλίμακα έχει αναγάγει την παρουσία του χρωμίου τόσο στο έδαφος, όσο και στα υπόγεια ύδατα σε παγκόσμιο πρόβλημα. Χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία, στη χημική βιομηχανία, στις επιμεταλλώσεις, στα χρώματα και χρωστικά, στη βυρσοδεψεία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών, ως παρεμποδιστές διάβρωσης κ.ά. Ταυτόχρονα, το πρόβλημα οξύνεται λόγω της φυσικής παρουσίας του χρωμίου σε υπερβασικά πετρώματα, όπως ο σερπεντίνης. Έτσι, εκτός από τις ανθρωπογενείς πηγές, η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο έδαφος και στα υπόγεια νερά οφείλεται και στη διάλυση χρωμίου από φυσικές πηγές.^[10]

1.9.1 Το Χρώμιο στα Υδατικά Συστήματα

Η αποσάθρωση πετρωμάτων, οι ατμοσφαιρικές συμπυκνώσεις, η ξηρή απόθεση του χρωμίου από την ατμόσφαιρα και οι επιφανειακές απορροές οδηγούν στη φυσική παρουσία του χρωμίου στα διάφορα υδατικά συστήματα. Σε ποτάμια και λίμνες, η συγκέντρωσή του περιορίζεται από 0,5 έως 100 nM

και στις θάλασσες από 0,1-16 nM. Βέβαια, σε ύδατα που έχουν υποστεί ρύπανση, η παρουσία του χρωμίου είναι σε μεγαλύτερα από τα παραπάνω επίπεδα.

Φαινόμενα ρύπανσης υδάτων, κυρίως ποταμών, από εξασθενές χρώμιο εμφανίζονται λόγω της εκροής αποβλήτων από μεταλλουργικές βιομηχανίες, ηλεκτρολυτικά επιμεταλλωτήρια, βυρσοδεψεία, διεργασίες παραγωγής υφάνσιμων υλών, πύργους ψύξης νερού, από στραγγίσματα των Χ.Υ.Τ.Α. και διάφορες άλλες βιομηχανικές διεργασίες.

Το χρώμιο στα νερά μπορεί να εμφανίζεται είτε ως Cr(III), είτε ως Cr(VI). Η αναλογία των δύο μορφών χρωμίου εξαρτάται από διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και συμπεριλαμβάνουν τη χημική/φωτοχημική οξειδοαναγωγή του χρωμίου, τις αντιδράσεις καταβύθισης, διαλυτοποίησης, προσρόφησης ή εκρόφησης.

Απουσία ή υπό περιορισμένη παρουσία οξυγόνου, συνήθως συναντάται μόνο η τρισθενής μορφή του χρωμίου. Παρουσία οξυγόνου, η αναλογία επηρεάζεται από το pH, αφού σε $\text{pH} \leq 6$ το Cr(III) υπερισχύει, ενώ σε $\text{pH} \geq 7$ είναι εντονότερη η παρουσία ιόντων CrO_4^{2-} . Σε pH ανάμεσα στις δύο αυτές τιμές, η συγκέντρωση οξυγόνου καθορίζει την αναλογία Cr(III)/Cr(VI).

Στα νερά της επιφάνειας, πάντα παρουσία οξυγόνου, παίζουν, εκτός του pH, σημαντικό ρόλο η φύση και η συγκέντρωση αναγωγικών ενώσεων, μεσολαβητών οξειδωσης και συμπλοκοποιητικών μέσων, η παρουσία των οποίων προκαλεί την εμφάνιση μεγάλων ποσοτήτων εξασθενούς χρωμίου σε οξυγονωμένα νερά.

Στα φυσικά υδατικά συστήματα το Cr(VI) ανάγεται σε Cr(III) παρουσία Fe(II), H_2 ή οργανικής ύλης ή μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Παρουσία οξειδίων του μαγγανίου, παρατηρείται οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές.

Στα φυσικά ύδατα, επικρατούν γενικά τα υδατο- και υδροξυ- σύμπλοκα Cr(III), παρά το γεγονός ότι το Cr(III) σχηματίζει σύμπλοκα με φυσικές οργανικές ύλες (αμινοξέα, φουλβικά, χουμικά κ.ά.).^[6]

Στο εύρος pH που είναι σύνηθες για τα φυσικά νερά αναμένεται καταβύθιση του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (aq). Αυτό το φαινόμενο, όμως, περιορίζεται από τη συμπλοκοποίηση του του Cr(III). Παρ' όλα αυτά, στα σύμπλοκα που σχηματίζονται, το τρισθενές χρώμιο ακινητοποιείται από τις μακρομοριακές ενώσεις και έτσι απομακρύνεται από τα διαλύματα.^[11]

Τα φυσικά στερεά προσροφούν εύκολα τα υδατο- και υδροξυ- σύμπλοκα του Cr(III) και έτσι περιορίζεται τόσο η κινητικότητα, όσο και η βιοδιαθεσιμότητα του τρισθενούς χρωμίου στα ύδατα. Τα σύμπλοκα του Cr(III) με οργανικούς υποκαταστάτες δεν οξειδώνονται τόσο εύκολα όσο τα ανάλογα σύμπλοκα με H₂O και OH⁻, πράγμα που συνεπάγεται την καλύτερη σταθεροποίηση της τρισθενούς κατάστασης του χρωμίου, απ' ό,τι σε άλλους υποκαταστάτες, εκτός του H₂O και των OH⁻.

Αντίθετα, οι διάφορες χημικές ενώσεις και ιόντα του Cr(VI) δεν παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα προσρόφησης σε ανόργανες επιφάνειες και έτσι εμφανίζουν μεγάλη κινητικότητα στο περιβάλλον.

Τόσο η φύση, όσο και η συμπεριφορά, των διαφόρων μορφών του χρωμίου στα βιομηχανικά απόβλητα, μπορεί να διαφέρουν από τις αντίστοιχες στα φυσικά νερά, καθώς μεταβάλλονται οι φυσικοχημικές συνθήκες στα απόβλητα ανάλογα με τις βιομηχανικές διεργασίες. Το είδος των χρωμικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται, το pH και τα οργανικά ή ανόργανα απόβλητα της βιομηχανικής διεργασίας καθορίζουν την παρουσία και την ποσότητα της κάθε οξειδωτικής κατάστασης του χρωμίου που θα εμφανίζεται στο εκάστοτε βιομηχανικό απόβλητο.

Όπως αναφέρθηκε, το Cr(VI) εμφανίζεται κατά κύριο λόγο σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμετάλλωση χρωμίου με σκληρό περίβλημα), βιομηχανιών πυρίμαχων υλικών και βιομηχανιών εφαρμογής και παραγωγής αντιδιαβρωτικών χρωστικών ουσιών.

Από την άλλη, το Cr(III) εμπεριέχεται κυρίως σε απόβλητα από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργικές μονάδες και βιομηχανίες διακοσμητικών επιμεταλλώσεων.

Η παρουσία, όμως, της κάθε μορφής επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, όπως αναφέρθηκε παραπάνω και ως παράδειγμα υποδεικνύεται η παρουσία εξασθενούς χρωμίου σε απόβλητα βυρσοδεψείων (αντί Cr(III) που αναμένεται), λόγω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη ιλύ. Επίσης, στον ίδιο τύπο αποβλήτου, ενώ σε ελαφρώς όξινο pH αναμένεται η μορφή του χρωμίου να είναι η Cr(OH)₃ (aq), το πιθανό υψηλό περιεχόμενο σε οργανικό υλικό, λόγω της επεξεργασίας της πρώτης ύλης, οδηγεί στο σχηματισμό διαλυτών οργανικών συμπλόκων του Cr(III).^[6]

1.9.2 Το Χρώμιο στα Εδάφη

Η αποσάθρωση των φυσικών ορυκτών οδηγεί σε συγκεντρώσεις χρωμίου στα διάφορα εδάφη από 0,02 έως 58 $\mu\text{mol/g}$. Η απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων τα οποία εμπεριέχουν χρώμιο, καθώς και η απόθεση ιλύος και αποβλήτων από βιομηχανικές μονάδες οδηγούν σε αύξηση των τοπικών συγκεντρώσεων σε διάφορα εδάφη. Η κύρια χρωμική μορφή στο έδαφος είναι το αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ή το $\text{Cr}(\text{III})$ προσροφημένο σε κάποια συστατικά του εδάφους, παρεμποδίζοντας έτσι την εκχύλιση του στα υπόγεια νερά ή την πρόσληψή του από φυτικούς οργανισμούς.

Το pH είναι κυρίως ο παράγοντας που καθορίζει την επικρατούσα μορφή χρωμίου στο έδαφος. Σε εδάφη με $\text{pH} < 4$ εμφανίζεται κυρίως το $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ και όταν το pH είναι μικρότερο από 5,5 κυριαρχούν τα προϊόντα υδρόλυσης, κυρίως το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (aq). Αμφότερες οι ιοντικές ενώσεις εύκολα μπορούν να προσροφηθούν σε μακρομοριακά αργιλικά ορυκτά, διεργασία που ευνοείται με την αύξηση του pH, λόγω είτε της επακόλουθης αύξησης του αρνητικού φορτίου του ορυκτού, είτε της απομάκρυνσης των H^+ από τις ομάδες υποκατάστασης των αργιλίων.

Στην περίπτωση σχηματισμού χηλικών συμπλόκων, ως δότες ηλεκτρονίων ενεργούν, μεταξύ άλλων, ομάδες των χουμικών οξέων, τα οποία σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με το τρισθενές χρώμιο. Η προσρόφηση του $\text{Cr}(\text{III})$ στα χουμικά οξέα, η οποία συμβαίνει σε pH από 2,7 έως 4,5, έχει ως αποτέλεσμα την ακινητοποίησή του, που το καθιστά αδιάλυτο και αδρανές.

Η οξειδωση του $\text{Cr}(\text{III})$ σε εξασθενές χρώμιο στα εδάφη είναι συνέπεια της συμπλοκοποίησης του τρισθενούς χρωμίου με ευκίνητους υποκαταστάτες (κιτρικό οξύ, DTPA, φουλβικά οξέα κ.ά.), με τους οποίους σχηματίζονται σύμπλοκα ευδιάλυτα, που ευνοούν την κινητικότητα του $\text{Cr}(\text{III})$ και την οξειδωσή του σε $\text{Cr}(\text{VI})$. Σε μεγαλύτερα pH, από 7 έως 10, τη συμπλοκοποίηση περιορίζει το ευνοούμενο φαινόμενο της ιζηματοποίησης του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (aq).

Σε εδάφη με $\text{pH} > 7$, κύρια μορφή του εξασθενούς χρωμίου είναι διαλυτές ενώσεις, όπως το Na_2CrO_4 , συνυπάρχουν, όμως, και δυσδιάλυτες, όπως το CaCrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4 . Σε $\text{pH} < 6$, η κύρια μορφή είναι η HCrO_4^- .

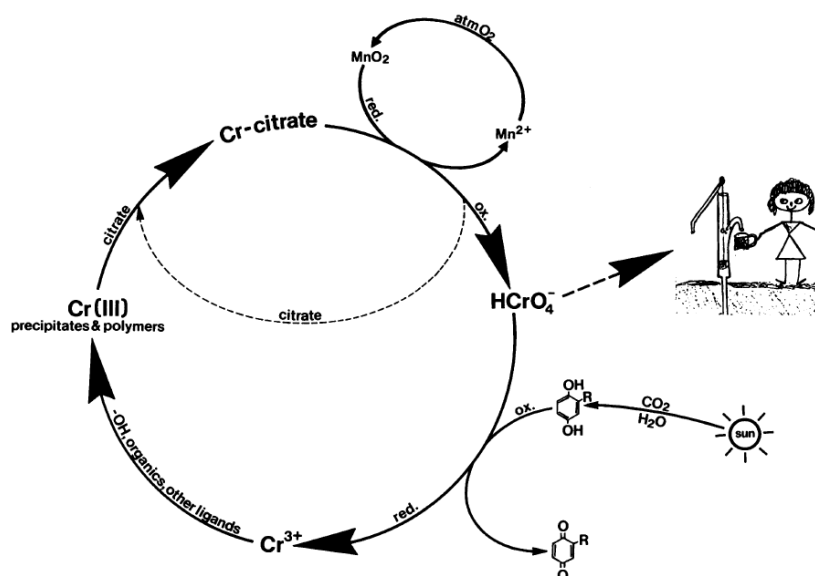
Από τις διάφορες μορφές, τη μεγαλύτερη κινητικότητα εμφανίζουν οι CrO_4^{2-} και HCrO_4^- , οι οποίες απορροφώνται από φυτικούς οργανισμούς και καταλήγουν, εκχυλιζόμενες σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους, στα υπόγεια (και επιφανειακά) ύδατα.

Το έδαφος είναι ικανό να προσροφήσει κάποια ποσότητα Cr(VI) αρκεί να έχει το κατάλληλο pH και σύσταση. Ο γαιίτης ($\text{FeO}(\text{OH})$), τα οξειδία του αργιλίου και άλλα κolloειδή με θετικά φορτισμένη επιφάνεια προσροφούν τα ιόντα CrO_4^{2-} , ενώ και το HCrO_4^- μπορεί υπό συνθήκες να προσροφηθεί στο έδαφος ή να παραμείνει διαλυτή. [8]

Στη φύση, οι αντιδράσεις οξειδαναγωγής μετατρέπουν το Cr(III) σε Cr(VI) και αντίστροφα. Η ικανότητα διαφόρων οργανικών ουσιών να ανάγουν την εξασθενή μορφή του χρωμίου, αντίδραση που καταλύεται από το Fe(II) ή τα S^{2-} , είναι η κινητήρια δύναμη της φυσικής διεργασίας αποχρωμίωσης (dechromication), η οποία είναι ζωτικής σημασίας, αφού αν δεν συνέβαινε η αντίδραση, θεωρητικά, θα καταλάωνε ατμοσφαιρικό O_2 για την οξείδωση του Cr(III) του φλοιού της Γης, απειλώντας τη ζωή στον πλανήτη. [6,11]

Η διεργασία της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές πραγματοποιείται κυρίως σε εδάφη που περιέχουν οξειδία και υδροξειδία του τρισθενούς και τετρασθενούς μαγγανίου (Mn(III,IV)). [6]

Ο κύκλος οξειδαναγωγής του χρωμίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.10. Ο κύκλος αυτός μπορεί εναλλακτικά να θεωρηθεί ως κύκλος οξείδωσης των οργανικών ενώσεων από το O_2 της ατμόσφαιρας που καταλύεται από το τρισθενές και εξασθενές χρώμιο. Κατ' αντιστοιχία, μιας και οι οργανικές αυτές ουσίες παράγονται κυρίως από τη φωτοσύνθεση, ο κύκλος μπορεί επίσης να θεωρηθεί σαν μια αντίστροφη της φωτοσύνθεσης διεργασία. [6]



ΣΧΗΜΑ 1.10: Οξειδοαναγωγικός κύκλος χρωμίου [11]

1.9.3 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Στον ατμοσφαιρικό αέρα το χρώμιο μπορεί να βρίσκεται είτε σε στερεά, είτε σε υγρή κατάσταση. Κύρια πηγή του (περίπου 60-70%) είναι και σε αυτή την περίπτωση ανθρώπινες δραστηριότητες, αλλά σε μεγάλο βαθμό και φυσικές διεργασίες. ^[12]

Οι βιομηχανίες τούβλων, τα επιμεταλλωτήρια, η παραγωγή χρωστικών, οι καύσεις χρωμίου και η παραγωγή αλάτων και ενώσεων που περιέχουν χρώμιο είναι οι κύριες ρυπογόνοι ανθρωπογενείς πηγές και σε μικρότερο βαθμό συμβάλλουν οι βιομηχανίες τσιμέντου, η παραγωγή φωσφορικού οξέος και η καύση απορριμμάτων και ιλύος.

Φυσικές πηγές χρωμίου στην ατμόσφαιρα αποτελούν οι εκρήξεις ηφαιστείων, αλλά και η αποσάθρωση εδάφους και πετρωμάτων. Αμελητέες πηγές θεωρούνται ο καπνός από δασικές πυρκαγιές και τα αιωρούμενα θαλάσσια άλατα.

Η συγκέντρωση χρωμίου στην ατμόσφαιρα κυμαίνονται κατά μέσο όρο από $1\text{ng}/\text{m}^3$ έως $10\text{ng}/\text{m}^3$, σε ρυπασμένες πόλεις. Βέβαια οι συγκεντρώσεις αυτές επηρεάζονται ανά πάσα στιγμή από τη βιομηχανική δραστηριότητα και την απόσταση της περιοχής από την πηγή έκλυσης, καθώς και από τις καιρικές συνθήκες. ^[6]

Το μέγεθος των σωματιδίων χρωμίου που περιέχονται στα διάφορα αερολύματα κυμαίνεται από 0,2-50 μm και καθορίζει την δυνατότητά του να μετακινείται στον αέρα και την τελική τους εναπόθεση στην επιφάνεια. Επίσης, το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει και την τοξική τους επίδραση, καθώς τα σωματίδια έως 10 μm είναι αναπνεύσιμα και ενδεχομένως αποτελούν αιτία εμφάνισης καρκίνου.

Όπως και στα νερά και στο έδαφος, έτσι και στον αέρα το χρώμιο συνυπάρχει ως Cr(III) και Cr(VI). Η χημεία του χρωμίου και η αναλογία των δύο καταστάσεων στην ατμόσφαιρα μοιάζει αρκετά με την αντίστοιχη στα υδατικά συστήματα. Βασική διαφορά αποτελεί το γεγονός πως το pH είναι χαμηλότερο, περίπου 1, για τα συνήθη αερολύματα, συγκρίνεται, όμως, με το pH για τα χαρακτηριστικά σύννεφα και σταγονίδια (pH~5).

Σε χαμηλά pH, το Cr(III) εμφανίζεται ως $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ και CrOH^{2+} . Το Cr(VI) εμφανίζεται κυρίως ως HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, με τη δεύτερη μορφή να επικρατεί σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cr(VI). Ο σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων με άλλα μέταλλα, όπως Pb(II), Cu(II) και Zn(II) μειώνει τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια (αερολύματα). ^[12]

Σε υψηλότερα pH, πραγματοποιείται καταβύθιση του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (aq), ενώ παρουσία σιδηρούχων ενώσεων σχηματίζονται υδροξείδια, όπως $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$. Η παρουσία Cl και F προκαλεί, επίσης, το σχηματισμό μικτών χλώρο- και φθόρο- συμπλόκων, τα οποία καθιστούν το χρώμιο πιο ευδιάλυτο.

Βιβλιογραφικά, σε απαέρια χρωμίου συγκόλλησης βρέθηκε αναλογία Cr(III)/Cr(VI) ίση με 0,3 και η υπεροχή του εξασθενούς αποδόθηκε σε ατμοσφαιρική οξειδωση του τρισθενούς, που συμβαίνει σε σταγονίδια αερολυμάτων μετά την εκπομπή. Σε αντίθεση με την παραπάνω διαπίστωση, εμφανίζονται κάποια υπολογιστικά μοντέλα που έδειξαν πως σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ευνοείται η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενή^[2], συμπέρασμα που δείχνει πως απαιτείται περαιτέρω έρευνα πάνω στο ζήτημα.

1.10 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΥΧΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η μεταφορά του χρωμίου στα ποτάμια, τις, λίμνες και τους ωκεανούς επηρεάζεται από τις συνθήκες που επικρατούν στο εκάστοτε σύστημα (θερμοκρασία, βάθος, βαθμός ανάμιξης, συνθήκες οξειδωσης, ποσότητα οργανικής ύλης κ.ά.).

Στα ποτάμια, το χρώμιο, όπως και γενικά τα μέταλλα, μεταφέρεται μέσω των αιωρούμενων σωματιδίων. Κατά τη διέλευση, όμως, των νερών των ποταμών από θολά παράκτια συστήματα, η ποσότητα του διαλυμένου χρωμίου ελαττώνεται.

Στους ωκεανούς, το χρώμιο φθάνει είτε μέσω των ποταμών, είτε μέσω της ατμόσφαιρας. Αν και η ποσοτική εισροή χρωμίου με καθένα από τους δύο τρόπους εισόδου μπορεί να συγκριθεί, διαφέρουν ως προς την κατανομή χρωμίου που προκαλούν. Οι ποσότητες χρωμίου που προέρχονται από την ατμόσφαιρα διασπείρονται πιο ομοιόμορφα, ενώ οι εισροές ποταμών εξαρτώνται από τις διεργασίες απομάκρυνσης χρωμίου στις εκβολές και από την κυκλοφορία των νερών των ωκεανών.^[11]

Στις λίμνες, οι μηχανισμοί μετακίνησης του χρωμίου διαφέρουν σημαντικά από τους αντίστοιχους στους ωκεανούς, λόγω της έντονης βιολογικής δραστηριότητας, τις διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης και τη μεγαλύτερη αναλογία ιζήματος/υδάτινης επιφάνειας. Η οργανική ύλη που υπάρχει στις λίμνες αναγάγει το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές, το οποίο στη συνέχεια καθιζάνει ή προσροφάται από τα ορυκτά του ιζήματος. Όμως, υπάρχει η πιθανότητα το Cr(III) να κινητοποιηθεί ξανά στα νερά των πόρων, μέσω οξειδωσης ή αν διαλυθούν τα ιζήματα του τρισθενούς χρωμίου. Επίσης η παρουσία του χρωμίου σε λίμνες επηρεάζεται και από τις εποχές. Το καλοκαίρι, το νερό του πυθμένα γίνεται σε μερικές περιπτώσεις ανοξικό και

έχουν παρατηρηθεί ότι τόσο η συγκέντρωση όσο και οι μορφές του χρωμίου που εμφανίζονται διαφέρουν συναρτήσει του βάθους και της εποχής. Γενικά, μειώνεται η συγκέντρωση μεταξύ Ιουνίου και Σεπτεμβρίου, ενώ στη επιφάνεια κυριαρχεί το εξασθενές χρώμιο και σε μεγαλύτερο βάθος το τρισθενές. Αυτό είναι και το λογικό, αφού η αύξηση της θερμοκρασία και σταδιακά του pH, παράλληλα με τη μείωση του οξυγόνου προς το βάθος οδηγούν στη διαφοροποίηση των μορφών. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται από μια οξειδοαναγωγική αντίδραση που πραγματοποιείται και παράγει το Cr(III), το οποίο στη συνέχεια δεσμεύουν σωματίδια και έτσι αφαιρείται από τα νερά. Αποτρέπεται με αυτόν τον τρόπο η περαιτέρω μετακίνησή του μέσα στη λίμνη.

Σημαντικό ρόλο ως “μεταφορείς” του χρωμίου στα νερά διαδραματίζουν και το πλαγκτόν, οι στερεές αποκρίσεις και οι νεκροί οργανισμοί. ^[35]

1.11 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο εξάγεται κυρίως από τον χρωμίτη, ορυκτό το οποίο περιέχει περίπου 40-60% Cr₂O₃, ενώ χαρακτηρίζεται εκμεταλλεύσιμος ο χρωμίτης που περιέχει πάνω από 30% της ένωσης. ^[13]

Το χρώμιο χρησιμοποιείται κυρίως στη μεταλλουργία, για παραγωγή σιδηροχρωμίου (Fe-Ni) και χρωμιοχάλυβα (Cu-Cr). Χρησιμοποιείται και για να παραχθούν χρωμιούχα άλατα στη χημική βιομηχανία, αλλά και στις επιχρωμιώσεις, την παραγωγή χρωμάτων και χρωστικών ουσιών και στην υφαντουργία. Επίσης, βρίσκει πεδίο εφαρμογής στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών. ^[13]

Το σιδηροχρώμιο, που παράγεται με αναγωγή του χρωμίτη με κοκ, χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα και σκληρών χρωμιοχάλυβων. ^[1]

Η προσθήκη τουλάχιστον 13% έως και 30% χρωμίου στους χρωμιοχάλυβες οδηγεί σε αύξηση της αντοχής τους στη διάβρωση και στην οξειδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον, απ' ότι οι κοινοί χάλυβες. ^[14]

Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr₂O₃, λεπτή ώστε να διατηρείται η λάμψη του κράματος, η οποία δεν προσβάλλεται από το νερό και τον αέρα. Το χρώμιο χρησιμοποιείται και σε κράματα οδοντοτεχνικής, όπως χρωμοκοβάλτιο (Co-Cr) και χρωμονικέλιο (Ni-Cr). ^[5]

Το 2009 η εξόρυξη χρωμίτη ανήλθε σε περίπου 18,9 εκ. τόνους, το 2011 σε 24 εκ. τόνους, ενώ βασικές χώρες-προμηθευτές είναι η Νότια Αφρική (>45%), το Καζακστάν, η Ινδία και σε μικρότερο βαθμό η Τουρκία. ^[1,14,16]

Με το 95% σχεδόν των αποθεμάτων χρωμίτη να βρίσκονται σε Ν.Αφική και Καζακστάν, τα συνολικά αποθέματα υπολογίστηκαν από την Υπηρεσία Γεωλογικών Ερευνών των ΗΠΑ (US Geological Survey) σε 12 δισεκατομμύρια τόνους. ^[16]

Στην Ελλάδα, κοιτάσματα χρωμίτη υπάρχουν στο Βούρινο, στο Ξερολίβαδο Κοζάνης και στο Βέρμιο. ^[13]

1.12 ΧΡΗΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Μεγάλη ποικιλία ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται ως προστατευτικές επιστρώσεις στη μεταλλοβιομηχανία, μέσω της διεργασίας της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης (electroplating). Μια τυπική εφαρμογή είναι η διεργασία Cronak, όπου επιφάνειες από ψευδάργυρο ή κάδμιο εμβαπτίζονται σε διάλυμα $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και πυκνού H_2SO_4 .

Αν και λόγω της υψηλής τοξικότητάς τους γίνεται προσπάθεια να αντικατασταθούν, κάποια χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης (corrosion inhibitors). Στην διεργασία επικάλυψης με χρωμικά (Chromate Conversion Coating, CCC) χρησιμοποιούνται κυρίως χρωμικό ασβέστιο (CaCrO_4), χρωμικό στρόντιο (SrCrO_4), χρωμικός ψευδάργυρος (ZnCrO_4), αλλά και τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3). ^[35]

Το CaCrO_4 χρησιμοποιείται και ως παρεμποδιστής δάβρωσης σε ηλεκτρικές στήλες. ^[15]

Στις διάφορες βιομηχανίες χρησιμοποιούνται κυρίως το χρωμικό ασβέστιο (CaCrO_4), το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3), το χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4), το διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ο χρωμικός μόλυβδος (PbCrO_4), το χρωμικό στρόντιο (SrCrO_4) και ο χρωμικός ψευδάργυρος (ZnCrO_4). ^[35]



ΣΧΗΜΑ 1.11: Βομβαρδιστικά αεροπλάνα (B-25 Mitchell) βαμμένα με $ZnCrO_4$

Ο $ZnCrO_4$ είναι κρυσταλλικό στερεό κίτρινου χρώματος, αδιάλυτο στο ψυχρό νερό και την ακετόνη, διαλυτό σε θερμό νερό (ελαφρώς), σε οξέα και σε υγρή αμμωνία. Χρησιμοποιείται ως παρεμποδιστής διάβρωσης, σε βαφές, σε βερνίκια και σε ελαιοχρώματα.

Το K_2CrO_4 χρησιμοποιείται στην παραγωγή χρωστικών, σε διεργασίες βαφής και στην κλωστοϋφαντουργία. Είναι κίτρινο κρυσταλλικό στερεό, διαλυτό στο νερό, όχι όμως στην αιθανόλη.^[15]



ΣΧΗΜΑ 1.12: Χρωμικό Κάλιο (K_2CrO_4)

Το $K_2Cr_2O_7$ έχει πορτοκαλοκόκκινο χρώμα και χρησιμοποιείται στην παραγωγή χρωστικών και συντηρητικών ξύλου. Είναι διαλυτό στο νερό και στη μεθανόλη, ενώ αντιδρά εκρηκτικά με υδραζίνη, οξικό ανυδρίτη, βόριο, πυρίτιο κ.ά. Αντικαθίσταται σταδιακά η χρήση του από το διχρωμικό νάτριο.^[15]



ΣΧΗΜΑ 1.13: Διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$)

Το CrO_3 , ή αλλιώς ανυδρίτης του χρωμικού οξέος, διαλύεται στο νερό δίνοντας χρωμικό οξύ. Είναι ισχυρό οξειδωτικό και η επαφή του με οργανικές ουσίες μπορεί να προκαλέσει εκρηκτικές αντιδράσεις ή αναφλέξεις. Χρησιμοποιείται σε επιχρωμιώσεις και επεξεργασίες μεταλλικών επιφανειών στις αυτοκινητοβιομηχανίες και σε πολεμικά αεροσκάφη, καθώς και στα συντηρητικά ξύλου και στην παραγωγή οργανικών αντιδραστηρίων και καταλυτών.



ΣΧΗΜΑ 1.14: Τριοξείδιο του Χρωμίου (CrO_3)

Το $SrCrO_4$ χρησιμοποιείται ως παρεμποδιστής διάβρωσης, στη βελτίωση μεταλλικών επιφανειών, σε επιστρώσεις επιφανειών από αλουμίνιο, στο χρωματισμό χρωμιούχου πολυβινυλίου, στην πυροτεχνουργία και σε ηλεκτροχημικές διεργασίες για τον έλεγχο θειικών ιόντων. ^[15]

Ο $PbCrO_4$, ή αλλιώς “Κίτρινο του Χρωμίου” (“Chrome Yellow”) χρησιμοποιείται ως χρωστική στις φωτογραφίες, στο χρωματισμό βινυλίου, ελαστικών και χαρτιού. Η χρήση του, πάντως, περιορίζεται, λόγω της τοξικότητάς του.

Μία ένωση με ενδιαφέρουσες εφαρμογές είναι το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2). Είναι ένα έντονο κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού $117^\circ C$, πυκνότητα $1,91 \text{ g/mL}$ και θυμίζει εμφανισιακά το υγρό βρώμιο. Αντιδρά με νερό σχηματίζοντας χρωμικό οξύ και αέριο HCl . Παρασκευάζεται από άμεση επίδραση πυκνού H_2SO_4 σε μείγμα $NaCl$ και $K_2Cr_2O_7$. Η εισπνοή των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου συνεπάγεται την άμεση μεταφορά $Cr(VI)$ στους πνεύμονες και μεγάλο κίνδυνο για την υγεία. ^[5]



ΣΧΗΜΑ 1.15: Χλωριούχο Χρωμίλιο (CrO_2Cl_2)

Επίσης, μεγάλη εφαρμογή έχουν κυρίως το διχρωμικό νάτριο (Na_2CrO_4) και διχρωμικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$) στην βυρσοδεψεία (leather tanning). Τα δέρματα που κατεργάζονται με χρωμικά έχουν μεγαλύτερη αντοχή και είναι ιδανικά για τσάντες και ρούχα. Διάφορες ενώσεις Cr(VI) χρησιμοποιούνται και στη βαφή υφασμάτων, δερμάτων, στα τυπογραφικά μελάνια, την κλωστοϋφαντουργία, το φινίρισμα, στον καθαρισμό, στην απολίπανση και σε άλλες διεργασίες.

Τα απόβλητα από μονάδες επεξεργασία μαλλιού, παραγωγής ρούχων και δερμάτων περιέχουν ποσότητες χρωμίου, μεταξύ άλλων βαρέων μετάλλων.

Στις Η.Π.Α., το 1996 χρησιμοποιούνταν η πλειονότητα των ενώσεων χρωμίου στην παραγωγή ενός συντηρητικού για ξύλα, του “χρωμιομένου αρσενικού χαλκού” (chromate copper arsenate, CCA). Το CCA είναι ένα μείγμα αλάτων του Cr(VI), οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού. Η χρήση του χρωμίου σε συντηρητικά ξύλου αναπτύχθηκε έως το 2000, ενώ το 2003 σταμάτησε η χρήση του ως συντηρητικό ξύλου που θα χρησιμοποιούνταν σε σπίτια.

Ενώσεις του χρωμίου βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία νερού, σε χημικές αναλύσεις, στη σύνθεση χημικών ουσιών και στην παραγωγή φωτοβολιδων και πυροτεχνημάτων. ^[35]

1.13 ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Η είσοδος του Cr(VI) από την αναπνευστική οδό έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί καρκίνο. ^[18]

Στις ΗΠΑ, η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) έχει ταξινομήσει το εξασθενές χρώμιο στην πρώτη ομάδα (A) από τις τέσσερις κατηγορίες ουσιών ανάλογα την καρκινογόνο τους ισχύ. Από επιδημιολογικές έρευνες και περιστατικά σε ΗΠΑ, Μ. Βρετανία, π. Δ. Γερμανία και Ιαπωνία συμπεραίνεται πως η άμεση έκθεση σε Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της

ρινικής κοιλότητας. Το συμπέρασμα αυτό έχει προκύψει και εργαστηριακά από πειραματόζωα. Υπάρχουν, επίσης, εργαστηριακά δεδομένα που υποδεικνύουν πως το εξασθενές χρώμιο καταστρέφει το DNA και είναι μεταλλαξιογόνο (δυσμορφίες σε έμβρυα), ενώ επηρεάζει αρνητικά και την αναπαραγωγή. Η εισπνοή σωματιδίων με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε εξασθενές χρώμιο ενδέχεται να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα.^[5]

Δεν υπάρχει αντίστοιχη αποδεδειγμένη καρκινογόνα δράση του Cr(VI) από την κατάποση, αλλά δεν υπάρχουν και ενδεδειγμένες επιδημιολογικές μελέτες, λόγω της δυσκολίας ανάπτυξης μοντέλων βασισμένων σε πειραματόζωα.^[20]

Παρόλα αυτά, υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις για την πρόκληση καρκίνου από την κατάποση ποσότητας εξασθενούς χρωμίου.^[2]

Αναμφισβήτητα, η κατάποση μεγάλης ποσότητας Cr(VI) οδηγεί σε καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου, γαστρικό ερεθισμό και ενδεχομένως σε θάνατο.

Όταν το Cr(VI) βρίσκεται στο πόσιμο νερό, έρευνες σε ζώα έδειξαν ότι μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στο γαστρεντερικό σύστημα, χωρίς, όμως, να είναι σαφές αν οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις χρωμίου στα πόσιμα νερά είναι ικανές για καρκινογένεση, καθώς, σύμφωνα με την IARC (International Agency for Research on Cancer), το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό ανάγεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό σε τρισθενές στο όξινο περιβάλλον του στομάχου και δεν απορροφάται από το γαστρεντερικό σύστημα.

1.14 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Το Cr(VI) καταλήγει στα διάφορα υδατικά συστήματα, είτε από ανθρωπογενείς πηγές, είτε από φυσικές.

Στις 15 Ιανουαρίου 2011, πραγματοποιήθηκε συνδιάσκεψη από το ΥΠΕΚΑ, την Ειδική Γραμματεία Υδάτων και το Υπ. Υγείας και Κοινωνικής Αλληλεγγύης, με θέμα το εξασθενές χρώμιο. Στα συμπεράσματα της συνδιάσκεψης αναφέρεται πως πρόσφατες διεθνείς μελέτες δείχνουν την πιθανή καρκινογόνα ισχύ του εξασθενούς χρωμίου μέσω της κατάποσης. Οι επικεφαλής της IARC του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (World Health Organization, WHO) παρουσίασε τη συνολική εκτίμηση για το Cr(VI) (Μονογραφίες IARC, τόμος 100). Η IARC εκτιμά ότι όλες οι ενώσεις που περιέχουν Cr(VI) είναι δυνατόν να προκαλέσουν καρκίνο στον άνθρωπο. Κρίθηκε ότι απαιτείται αναθεώρηση της νομοθεσίας για το πόσιμο νερό και θέσπιση αυτόνομων ορίων για το Cr(VI), καθώς τα υπάρχοντα όρια για το

ολικό χρώμιο (ΗΠΑ: 100μg/L, ΕΕ: 50μg/L) είναι βέβαιο ότι δεν εξασφαλίζουν την προστασία της Δημόσιας Υγείας.^[2]

Η έκθεση της ΕΡΑ των ΗΠΑ το Δεκέμβριο του 2010 προτείνει ως Στόχο για τη Δημόσια Υγεία (Public Health Goal) τα 0,02 μg/L Cr(VI) στα πόσιμα νερά.

Η αναγωγή του Cr(VI) σε τρισθενές και η αντίστροφη οξειδωση του Cr(III) σε Cr(VI) συμβαίνει με τη συνέργεια και άλλων ρυπαντών από βιομηχανίες ή γεωργικές δραστηριότητες. Είναι απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη τόσο των διεργασιών που καταλήγουν στην σταθεροποίηση του Cr(VI), αλλά και της δράσης του εξασθενούς χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς αμφισβητείται έντονα η άποψη της αναγωγής του κατά την κατάποση και μετέπειτα κυκλοφορίας του στον οργανισμό.^[2]

1.15 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ-ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Η παρουσία του χρωμίου και ειδικά του εξασθενούς διέπεται από διάφορους νόμους και οδηγίες στην Ευρωπαϊκή Ένωση, στην Ελλάδα και στις Η.Π.Α. οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω.

- **ΟΔΗΓΙΑ 96/61/ΕΚ (IPPC)**

Η συγκεκριμένη οδηγία προβλέπει τη λήψη μέτρων για την πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης που προκαλείται από βιομηχανικές μονάδες, ώστε να υπάρχει ένα υψηλό επίπεδο προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα τοξικά προϊόντα. Η οδηγία προβλέπει το συνδυασμό της οικονομικής ευημερίας των βιομηχανιών με τη μείωση της χρήσης φυσικών πόρων και ενέργειας και την αντίστοιχη μείωση της έκθεση και εκπομπής επικίνδυνων χημικών και τοξικών ουσιών.^[26]

- **ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/ΕΚ (EPER)**

Στις 17 Ιουλίου του 2000, η απόφαση EPER θέσπισε ένα ευρωπαϊκό μητρώο ρυπογόνων εκπομπών, σύμφωνα με το άρθρο 15 της οδηγίας IPPC.

- **ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αρ. 1907/2006 (REACH)**

Ο κανονισμός REACH αφορά τη δήλωση, αποτίμηση, αδειοδότηση και περιορισμό χρήση των χημικών ουσιών. Ισχύει από την 1^η Ιουνίου 2007 με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας, μέσω εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης και την ελεύθερη κυκλοφορία των ουσιών εντός της εσωτερικής αγοράς, ενισχύοντας την ανταγωνιστικότητα και την καινοτομία. Βασική αρχή του κανονισμού είναι η υπαγωγή της ευθύνης παρασκευής, διάθεσης και χρήσης των ουσιών στους

παραγωγούς, τους εισαγωγείς και τους μεταγενέστερους χρήστες. Οι διατάξεις του κανονισμού στηρίζονται στην αρχή της προφύλαξης. Οι παρασκευαστές και εισαγωγείς υποχρεούνται στην συλλογή πληροφοριών για τις ιδιότητες των χημικών ουσιών οι οποίες πρέπει να καταγράφονται και στην κεντρική βάση δεδομένων του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων (ECHA, Ελσίνκι), ο οποίος συντονίζει τον έλεγχο και την ενημέρωση των καταναλωτών για τις ύποπτες και επικίνδυνες ουσίες. Η αντικατάσταση των επικίνδυνων ουσιών από άλλες, αν έχει επιτευχθεί κάποια καινοτόμα εναλλακτική, προβλέπεται από τον κανονισμό.

Στο Παράρτημα XVII, σημείο 47, ορίζεται ότι κονία η οποία περιέχει άνω του 0,0002% διαλυτού Cr(VI), όταν ενυδατωθεί, δεν πρέπει να χρησιμοποιείται. Επίσης, στο Προσάρτημα I, στο Σημείο 28, κατηγορία I (καρκινογόνες ουσίες) αναφέρεται το CrO₃, ενώ στο Προσάρτημα II, σημείο 28, κατηγορία 2, αναφέρονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του Cr(VI), πλην ελαχίστων. ^[27]

- **Occupational Safety and Health Administration (OSHA)**

Ο OSHA θέσπισε για τις ΗΠΑ το Φεβρουάριο του 2006 το επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) σε εξασθενές χρώμιο στα 5μg/m³ αέρα και ανά εργασιακό 8ωρο στους εργασιακούς χώρους. Το ίδιο όριο ισχύει και για όλες τις ενώσεις του Cr(VI) που μπορούν να υπάρχουν σε μια βιομηχανία. Ο οργανισμός παρέχει στους εργαζομένους που εκτίθενται σε χρώμιο τακτές ιατρικές εξετάσεις, καθώς και στο τέλος της καριέρας τους. ^[23]

Κατά τον κανονισμό του OSHA οι εργοδότες είναι αναγκασμένοι να τηρούν τα παρακάτω:

- Παρακολούθηση έκθεσης των εργαζομένων σε Cr(VI)
- Καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, όταν τα επίπεδα του Cr(VI) αναμένεται να υπερβούν τα PEL
- Παροχή αναπνευστήρων για εργαζόμενους που εκτίθενται σε όρια μεγαλύτερα του PEL.
- Παροχή διαφόρων μέσων ατομικής προστασίας ματιών και δέρματος, σε συνδυασμό με την αλλαγή δωματίων και τις εγκαταστάσεις του πλυσίματος.
- Παροχή ιατρικής παρακολούθησης στους εργαζομένους που εκτίθενται σε άνω του ορίου εξασθενές χρώμιο και παρουσιάζουν σημάδια ή συμπτώματα έκθεσης ,ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης.
- Επιμόρφωση εργαζομένων πάνω στους κινδύνους του Cr(VI) και εκμάθηση χρήσης ετικετών και σημάτων κοινοποίησης των κινδύνων.
- Καταγραφή γεγονότων έκθεσης, επίβλεψης και εκπαίδευσης των εργαζομένων σχετικά με το Cr(VI)

Το επίπεδο δράσης PEL είναι το όριο που καθορίζει τη συνεχή παρακολούθηση που απαιτείται, είναι το 50% PEL ή 2,5μg. Όμως, αν το χρώμιο βρίσκεται σε συγκέντρωση μικρότερη του ορίου 0,5μg/m³, κάτω από διάφορες συνθήκες που αναμένεται να επικρατούν, τότε ο κανονισμός του OSHA δεν ισχύει καθόλου. [25]

- **U.S. Environmental Protection Agency**

Η U.S. E.P.A. έχει θεσπίσει τα παρακάτω όρια:

- Για τις υδροδιαλυτές ενώσεις του Cr(VI) το TLV είναι 50μg (TLV: Threshold Limit Value-Κατώτερη Τιμή Ορίου).
- Για αδιάλυτες ενώσεις του Cr(VI) το TLV είναι 10μg.
- Για εισπνεόμενα σωματίδια δίδεται το όριο RfC=0,1μg/m (πειράματα σε ποντίκια). (RfC: Reference Concentration- Συγκέντρωση Αναφοράς)
- Για εισπνεόμενα σωματίδια το RfC=0,008μg/m (πειράματα σε ανθρώπους)
- Σε πόσιμο νερό, RfD=0,003 mg/kg/d (πειράματα σε ποντίκια). (RfD: Reference Dose- Δόση Αναφοράς) [24]

- **National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)**

Ο οργανισμός NIOSH των ΗΠΑ συνέστησε ένα χρονικώς σταθμισμένο μέσο όρο για ένα διάστημα 10 ωρών για όλες τις ενώσεις του Cr(VI) το 1μg*m. [25]

- **ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/EK End of Life Vehicles (ELV)**

Η οδηγία αυτή της Ευρωπαϊκής Ένωσης αφορά στη διαχείριση των οχημάτων και των εξαρτημάτων τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Απαγορεύει από την 1^η Ιουλίου 2003 τη χρήση μολύβδου (Pb), υδραργύρου (Hg), καδμίου (Cd) και εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) σε όλα τα οχήματα που πωλούνται στην ΕΕ. Αργότερα, η οδηγία καθόρισε σε 0,1wt.% το όριο του Cr(VI) σε κάθε “ομοιογενές υλικό” στα οχήματα και στον εξοπλισμό τους. Αποτέλεσμα είναι η σταδιακή αντικατάσταση της χρήσης του εξασθενούς χρωμίου από Cr(III). Η οδηγία ισχύει για κάθε όχημα που αναπτύσσει ταχύτητα >25km/h, ωστόσο, εξαιρούνται τα οχήματα παντός εδάφους, οι αυτοκινητάμαξες, τα οχήματα εξόρυξης και τα γεωργικά, καθώς και τα ιστορικά αυτοκίνητα. Οι συζητήσεις για την βελτίωση και αναθεώρηση της οδηγίας συνεχίζονται ακόμα. [29]

- **ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/EK Restriction of Hazardous substances (RoHS)**

Η οδηγία αφορά στον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού και συγκεκριμένα

μολύβδου, υδραργύρου, καδμίου, εξασθενούς χρωμίου και δύο βρωμιούχων επιβραδυντών πυρκαγιάς. Από την 1^η Ιουλίου 2006 απαγορεύτηκε η πώληση στην ΕΕ οποιουδήποτε «ομοιογενούς υλικού» που περιείχε πάνω από μια ποσότητα των παραπάνω. Οι μέγιστες τιμές είναι παρόμοιες με της οδηγίας ELV. Η οδηγία RoHS δεν ισχύει για ορισμένες ειδικές εξαιρέσεις που αφορούν το Cr(VI). Συγκεκριμένα, το Cr(VI), ως αντιδιαβρωτικό μέσο του ανθρακούχου χάλυβα σε συστήματα ψύξης στα ψυγεία απορρόφησης (χρησιμοποιείται ευρέως σε mini-bar ξενοδοχείων, τροχόσπιτα και αυτοκίνητα και σε απομακρυσμένες περιοχές, όπου δεν διατίθεται ηλεκτρικό ρεύμα).^[28]

- **ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ (DWD)**

Η οδηγία αυτή, που αφορά στην ποιότητα του πόσιμου νερού, έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50μg/L, για την προστασία της υγείας του ανθρώπου. Στην Ελλάδα, η εναρμόνιση με την οδηγία έγινε με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ 892 Β'/11-7-2001). Αντίστοιχο όριο στις ΗΠΑ είναι τα 100μg/L.

- **ΚΥΑ 4859/726**

Η παρούσα Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) θεσπίζει τις εκπομπές ολικού χρωμίου από βιομηχανίες σε υδάτινους αποδέκτες, ανάλογα τον αποδέκτη, από 0,6-3mg/L. Για το Cr(VI) έχουν καθοριστεί τα όρια από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις και κυμαίνονται από 0,3-1mg/L στα υγρά απόβλητα. Στην οδηγία προτείνονται, επίσης, μέτρα προστασίας του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις επικίνδυνων ουσιών, όπως περιλαμβάνονται στον κατάλογο 2 της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ (4 Μαρτίου 1976) των οποίων καθορίζει τις οριακές τιμές (Πίνακας 1.4). Εφαρμόζεται σε εσωτερικά επιφανειακά και παράκτια ύδατα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4: Οριακές τιμές στην Ελλάδα

		ΤΥΠΟΣ ΜΕΣΗΣ ΤΙΜΗΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/L)	ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΤΗΡΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ
Βιομηχανική εγκατάσταση	ΛΙΜΝΕΣ	Μήνας	0,6	1/1/2004
		Ημέρα	1,2	1/1/2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	ΠΟΤΑΜΙΑ	Μήνας	1,0	1/1/2004
		Ημέρα	2,0	1/1/2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	ΠΑΡΑΚΤΙΑ ΥΔΑΤΑ	Μήνας	1,5	1/1/2004
		Ημέρα	3,0	1/1/2004

Η Απόφαση προτείνει και δειγματοληψία του ρυπασμένου νερού στο σημείο απόρριψής του, σε περίπτωση που η επεξεργασία του πραγματοποιείται εκτός της μονάδας. Οι βιομηχανίες υποχρεούνται να ενημερώνουν το αρμόδιο Υπουργείο για τις μεθόδους μείωσης της ρύπανσης που εφαρμόζουν. Σε περίπτωση μη συμμόρφωσης με την οδηγία, οι κυρώσεις επιβάλλονται από το αρμόδιο Υπουργείο.^[30]

- **ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)**

Η Απόφαση αυτή συμπληρώνει την Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΚ του Συμβουλίου της 4^{ης} Μαΐου 1976 (Α' 15)»

Όριο εκπομπής για το χρώμιο στα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών θεσπίστηκε για τα ποτάμια στο 1mg/L ανά μήνα και τα 2,0mg/L ανά ημέρα, με ποιοτικό στόχο για το ολικό χρώμιο στο ποτάμι τα 50μg/L. Τα αντίστοιχα όρια για λίμνες ορίστηκαν στα 0,6mg/L μηνιαία και 1,2mg/L ημερησίως και για τα παράκτια ύδατα 1,5mg/L το μήνα και 3,0mg/L την ημέρα.^[31]

- **ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ**

Η οδηγία κατατάσσει τις χημικές ενώσεις σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει εκείνες τις βλαβερές ουσίες που βασίζονται στην τοξικότητά τους, στη βιοσυσσώρευσή τους και στην ικανότητά τους να αντιδρούν με άλλες ενώσεις. Η δεύτερη κατηγορία, που περιλαμβάνει το Cr(VI), εμπεριέχει ενώσεις που έχουν επιβλαβή δράση στο υδατικό περιβάλλον. Σύμφωνα με την Οδηγία, το χρώμιο πρέπει να περιορίζεται σε μια δεδομένη περιοχή. Ο περιορισμός του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από

τα χαρακτηριστικά (ποσότητα της ουσίας, συγκέντρωση) και την τοποθεσία του νερού μέσα στο οποίο έχει εκφορτιστεί. Τα μέλη της ΕΕ υποχρεούνται με χρήση οικονομικών μεθόδων να περιορίσουν τη ρύπανση, δηλώνοντας στην αρμόδια Αρχή, τη μέθοδο που χρησιμοποιούν.^[32]

- **ΚΥΑ 20488/2010 «Καθορισμός Περιβαλλοντικών Προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στην λεκάνη απορροής του Ασωπού» (ΦΕΚ Β' 749/31.5.2010)**

Θεσπίζονται οι οριακές τιμές εκπομπών ουσιών στα απόβλητα που καταλήγουν στη λεκάνη απορροής του Ασωπού. Για το Cr(VI) στο Παράρτημα Β', Πίνακας 5, ορίζεται το όριο στα 30μg/L και για το ολικό χρώμιο στα 200μg/L. Στο παράρτημα Α', όπου καθορίζονται τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) αναφέρονται για το χρώμιο τα χαρακτηριστικά του Πίνακα 1.5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5: Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Χαρακτηριστικά για το χρώμιο

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΑ	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΜΕΓΙΣΤΗ ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ
ΟΛΙΚΟ Cr	μg/L	23 (<40mg CaCO ₃ /L) 42 (40-50 mg CaCO ₃ /L) 50 (>50mg CaCO ₃ /L)	110
Cr(VI)	μg/L	3	11

- **ΚΥΑ 145116/02-02-2011 «Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων αποβλήτων και άλλες διατάξεις» (ΦΕΚ Β' 354/2011)**

Η παρούσα Υπουργική Απόφαση ορίζει στο Παράρτημα ΙΙ, Πίνακας 4 ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το χρώμιο τα 0,1mg/L.^[34]

1.16 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Η κυριότερη παράμετρος που καθορίζει την επιλογή αλλά και την αποτελεσματικότητα και δυνατότητα εφαρμογής της κάθε μεθόδου απομάκρυνσης είναι η χημική μορφή του χρωμίου, που όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι η τρισθενής, Cr(III), και η εξασθενής Cr(VI). Η ιοντική φύση του εξασθενούς χρωμίου, η «μεταλλική» του συμπεριφορά, η χημεία των ενυδατωμένων συμπλόκων του, το υψηλό δυναμικό του χρωμικού οξέος, η χαμηλή διαλυτότητα και τοξικότητα του Cr(III) (σε pH περίπου 8) αποτελούν στοιχεία εκμετάλλευσης στις τεχνικές απομάκρυνσής του από υδατικά συστήματα.^[3]

Οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του χρωμίου από ύδατα και υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται ευρέως και θεωρούνται πλέον συμβατικές και άλλες που βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο και δεν έχουν εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα.

Έτσι, επειδή με την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) επιτυγχάνεται μείωση της τοξικότητας και της κινητικότητας του χρωμίου στο περιβάλλον, η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί και εφαρμοστεί εκτενώς. Το Cr(VI) μπορεί να αναχθεί με χημικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές μεθόδους. Οι συμβατικές μέθοδοι αναγωγής περιλαμβάνουν τη χρήση ενώσεων θείου και Fe(II).

Η καταβύθιση είναι μια αποτελεσματική και η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων, λόγω του γεγονότος ότι είναι μια σχετικά απλή και χαμηλού κόστους διεργασία.

Η διεργασία απομάκρυνσης Cr(VI) με χημική καταβύθιση περιλαμβάνει δύο στάδια:

- i. Αναγωγή Cr(VI) σε όξινες συνθήκες (pH=2-3)
- ii. Καταβύθιση του Cr(III) (pH=8-10)

Τα αναγωγικά που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το διοξειδίο του θείου, το θειώδες νάτριο και ο θειικός σίδηρος.

Η καταβύθιση επιτυγχάνεται είτε με τη χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου (ασβέστης), είτε με την κατακρήμνιση θειούχων ενώσεων ή και με συνδυασμό των δύο μεθόδων, σε διεργασία δύο σταδίων.

Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί μία από τις φυσικοχημικές μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, γενικότερα, και ειδικότερα του χρωμίου. Είναι μια υποσχόμενη τεχνική που βασίζεται στην προσρόφηση/ανταλλαγή κατιόντων ή ανιόντων σε συνθετικές ρητίνες με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, όπως η υψηλή εκλεκτικότητα, η υψηλή

χωρητικότητα, η υψηλή απόδοση απομάκρυνσης και η δυνατότητα αναγέννησης.

Η προσρόφηση είναι μια μέθοδος απομάκρυνσης χρωμίου η οποία συγκεντρώνει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Η αναζήτηση και η μελέτη χαμηλού κόστους προσροφητικών εμφανίζεται αυξημένη τα τελευταία χρόνια. Στα προσροφητικά που έχουν μελετηθεί και επιτυγχάνουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης περιλαμβάνονται διάφορα φυσικά ορυκτά (π.χ. ζεόλιθοι), βιομηχανικά και αγροτικά παραπροϊόντα, βιομάζα, φυσικά πολυμερή (π.χ. χυτοζάνη κ.ά).

Οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες (αντίστροφη ώσμωση, νανοδιήθηση, υπερδιήθηση) είναι τεχνικές που τελευταία έχουν εφαρμοστεί, αλλά και μελετηθεί, ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, αλλά και για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Γενικά, αν και εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, έναντι των άλλων μεθόδων (δυνατότητα απομάκρυνσης και των αιωρούμενων και των οργανικών ενώσεων), στα μεγαλύτερα μειονεκτήματά τους περιλαμβάνεται το υψηλό λειτουργικό κόστος, η έμφραξη των μεμβρανών και η χαμηλή ροή διήθησης.

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι ελκύουν, τελευταία, μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, γιατί θεωρούνται «καθαρές τεχνολογίες». Είναι ταχείες διεργασίες που απαιτούν πολύ λιγότερα χημικά αντιδραστήρια, έχουν υψηλή εκλεκτικότητα και παράγουν μικρές ποσότητες ιλύος. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν υψηλό αρχικό κόστος επένδυσης.

Οι φωτοκαταλυτικές μέθοδοι θεωρούνται σήμερα καινοτόμες και αποτελεσματικές μέθοδοι καταστροφής ρυπαντών του νερού. Υπάρχει ένας σημαντικός όγκος επιστημονικών δημοσιεύσεων σχετικών με την φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) που αναφέρονται σε πρόσφατες βιβλιογραφικές ανασκοπήσεις των Barrera-Diaz και M.A. Barakat^[36,37]

Η βιοεξυγίανση είναι επίσης μια μέθοδος που εφαρμόζεται αποτελεσματικά για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από το περιβάλλον. Διεξάγεται με τη χρήση μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες) που έχουν την ικανότητα αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III). Θεωρείται η πλέον κατάλληλη τεχνική αποκατάστασης ρυπασμένων, με εξασθενές χρώμιο, περιοχών (ύδατα και εδάφη). Είναι κατηγορία μεθόδων που χρησιμοποιούν λιγότερα αντιδραστήρια, είναι αποτελεσματικές και έχουν μικρό κόστος.

Επίσης, έχει αναπτυχθεί σημαντική έρευνα για το διαχωρισμό και την ανάκτηση Cr(VI) με τη χρήση υγρών μεμβρανών (Liquid Membranes). Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες υγρών μεμβρανών, οι μεμβράνες υγρού

γαλακτώματος (Emulsion Liquid Membranes – ELM) και οι υποστηρικτικές υγρές μεμβράνες (Supportive Liquid Membranes – SLM). Ωθούσα δύναμη διαχωρισμού είναι η διαφορά συγκέντρωσης. Στα βασικά πλεονεκτήματα των υγρών μεμβρανών συγκαταλέγονται οι μεγάλες ποσότητες διαχωρισμού, η δυνατότητα ανάκτησης, η υψηλή τους εκλεκτικότητα και η εμπορική διαθεσιμότητα εκχυλιστικών μέσων.^[3]

Η έρευνα σχετικά με τους οργανικούς διαλύτες και τους «μεταφορείς» του Cr(VI) στις μη αναμίξιμες υγρές φάσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση και την ανάκτηση του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί το αντικείμενο του επόμενου κεφαλαίου.

1.17 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] Jacobs, J.A. & Testa, S.M. 2005, "Overview of Chromium (VI) in the Environment. Background and History", Chromium (VI) Handbook, CRC Press, Ch. 1.
- [2] Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής> Γραφείο Τύπου> Δελτίο Τύπου> ΘΕΜΑ: Κύρια Συμπεράσματα της Συνδιάσκεψης για το εξασθενές χρώμιο στο νερό (7/2/2011).
<http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=362&sni%5B524%5D=806&language=el-GR>
- [3] Θάνος, Α. 2013, "Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Τροποποιημένων Φυσικών Ορυκτών", Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π.
- [4] Motzer, W.E. 2005, "Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds", Chromium(VI) Handbook, CRC Press. Ch. 2.
- [5] Θωμαΐδης, Ν., Βαλαβανίδης, Θ. & Ευσταθίου Κ., "Η χημική ένωση του μήνα, Εξασθενές χρώμιο και οι ενώσεις του."
http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
- [6] Kotas, J. & Stasicka, Z. 2000, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", Environmental Pollution, vol. 107, issue 3, pp. 263-283.
- [7] Χατζηγιάννου, Θ.Π. 1972, "Ποιοτική ανάλυση και Χημική Ισορροπία"
- [8] Richard, F.C. & Bourg, A.C.M. 1991, "Aqueous geochemistry of chromium: A review", Water Research., vol. 25, issue 7, pp. 807-816.
- [9] Brandhuber, P., Frey, M., McGuire, M., Chao, P., Seidel, C., Amy, G., Yoon, J., McNeill, L. & Banerjee, K. 2004, "Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench-Scale Evaluation", Awwa Research Foundation.
- [10] Saleh, F.Y., Parkerton, T.F., Lewis, R.V., Huang, J.H. & Dickson, K.L. 1989, "Kinetics of chromium transformations in the environment", Science of Total Environment, vol. 86, issues 1-2, pp. 25-41.
- [11] Sass, B.M. & Rai, D. 1987, "Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions", Inorganic Chemistry, vol. 26, issue 14, pp. 2228-2232.
- [12] Edmond Eary, L. & Rai, D. 1987, "Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide", Environmental Science & Technology, vol. 21, issue 12, pp. 1187-1193.
- [13] Johnson, C.A. & Xyla, A.G. 1991, "The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite (γ -MnOOH)", Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 55, issue 10, pp. 2861-2866.
- [14] Dionex, "Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts", Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96, Dionex Corporation, 1996. Retrieved from http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4428-TN26_LPN034398-02.pdf
- [15] Mohan, D. & Pittman Jr., C.U. 2006, "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", Journal of Hazardous Materials, vol. 137, issue 2, pp. 762-811.

- [16] Oze, C., Bird, D.K. & Fendorf, S. 2007, "Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater", *Proceedings of the National Academy of Sciences in the USA*, vol. 104, issue 16, pp. 6544-6549.
- [17] Stanin, F.T. 2005, "The transport and Fate of Chromium (VI) in the Environment", *Chromium (VI) Handbook CRC Press*. Ch. 5,
- [18] Gonzalez, A.R., Ndung'u, K. & Flegal, A.R. 2005, "Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands aquifer", *Environmental Science & Technology*, vol. 39, issue 15, pp. 5505-5511.
- [19] Nriagu, J.O. & Nieboer, E. 1988, "Chromium in Natural and Human Environments.", Wiley Interscience.
- [20] Kieber, R.J. & Helz, G.R. 1992, "Indirect photoreduction of aqueous chromium(VI)", *Environmental Science & Technology*, vol. 26, issue 2, pp. 307-312.
- [21] Kaczynski, S.E. & Kieber, R.J. 1994, "Hydrophobic C18 bound organic complexes of chromium and their potential impact on the geochemistry of chromium in natural waters", *Environmental Science & Technology*, vol. 28, issue 5, pp. 799-804.
- [22] Bartlett, R.J. 1991, "Chromium cycling in soils and water: Links, gaps, and methods", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 92, pp. 17-24.
- [23] Stein, K. & Schwedt, G. 1994, "Speciation of chromium in the waste water from a tannery", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 350, issue 1-2, pp. 38-43.
- [24] Ritchie, G.S.P. & Sposito, G. 1995, "Speciation in soil.", *Chemical Speciation in the Environment*, Blackie Academic and Professional, pp. 201-233.
- [25] James, B.R. 1996, "The challenge of remediating chromium-contaminated soil: The complex chemistry of chromium compounds presents unique measurement and regulatory challenges", *Environmental Science & Technology*, vol. 30, issue 6, pp. 248A-251A.
- [26] Makino, T., Kamewada, K., Hatta, T., Takahashi, Y. & Sakurai, Y. 1998, "Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils", *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 64, issue 1-3-3, part 1, pp. 435-441.
- [27] James, B.R. & Bartlett, R.J. 1988, "Mobility and bioavailability of chromium in soil", *Chromium in Natural and Human Environments*, Wiley Interscience, pp. 265-305.
- [28] Seigneur, C. & Constantinou, E. 1995, "Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium", *Environmental Science & Technology*, vol. 29, issue 1, pp. 222-231.
- [29] Friess, S.L. 1989, "Carcinogenic risk assessment criteria associated with inhalation of airborne particulates containing chromium (VI/III)", *Science of Total Environment*, vol. 86, issue 1-2, pp. 109-112.
- [30] Förstner, U. 1995, "Land contamination by metals: global scope and magnitude of problem.", *Metal Speciation and Contamination of Soil*, pp. 1-24.

- [31] Spokes, L.J. & Jickells, T.D. 1995, "Speciation of metals in the atmosphere.", *Chemical Speciation in the Environment*, Blackie Academic and Professional, pp. 137-168.
- [32] Achterberg, E.P., Van Den Berg, C.M.G., Boussemart, M. & Davison, W. 1997, "Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: A productive English lake with seasonal deep-water anoxia", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, issue 24, pp. 5233-5253.
- [33] Friberg, L., Nordberg, G.F. & Vouk, V. 1986, "Sources, transport and transportation of metals in the environment.", *Handbook on the Toxicology of Metals*, pp. 68-84.
- [34] Τμήμα Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών. Retrieved from http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/chrom.pdf
- [35] Δρακόπουλος, Β. 2012, "Διερεύνηση των τεχνικών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα", Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
- [36] Barrera-Díaz, C.E., Lugo-Lugo, V. & Bilyeu, B. 2012, "A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction", *Journal of hazardous materials*, vol. 223-224, pp. 1-12.
- [37] Barakat, M.A. 2011, "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", *Arabian journal of chemistry*, vol.4, pp. 361-377.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 2

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ (Liquid-Liquid Extraction)

2.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ (solvent extraction)

Η διεργασία της εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες είναι μια σημαντική μέθοδος στον τομέα της απομάκρυνσης και της ανάκτησης μετάλλων που περιέχονται σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Η εξαγωγή ενός μετάλλου με οργανικό διαλύτη είναι μια τεχνική διαχωρισμού δύο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων που βρίσκονται σε επαφή, όπου το μέταλλο μεταφέρεται από την μία υγρή φάση στην άλλη.^[1]

Η αρχή της διεργασίας, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1, βασίζεται στην παρουσία εντός της διαχωριστικής χοάνης δύο υγρών στρωμάτων. Το ένα υγρό στρώμα είναι συνήθως υδατικό και το άλλο ένας οργανικός διαλύτης. Η οργανική φάση είναι χαμηλότερης πυκνότητας από την υδατική με αποτέλεσμα να βρίσκεται υψηλότερα από εκείνη, χωρίς να αποκλείεται βέβαια και η αντίθετη κατάσταση. Το μέταλλο ή η οποιαδήποτε διαλυμένη ουσία βρίσκεται αρχικά στην υδατική φάση και τελικά κατανέμεται μεταξύ των δύο φάσεων. Φθάνοντας στην κατάσταση ισορροπίας ορίζεται ένας «συντελεστής κατανομής» ή «συντελεστής εξαγωγής», D , ως το πηλίκο της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας στην οργανική φάση ($[A]_{org}$) προς τη την αντίστοιχη συγκέντρωσή της στην υδατική ($[A]_{aq}$).

$$D = [A]_{org} / [A]_{aq} \text{ (IUPAC 87b) (2.1.1)}$$



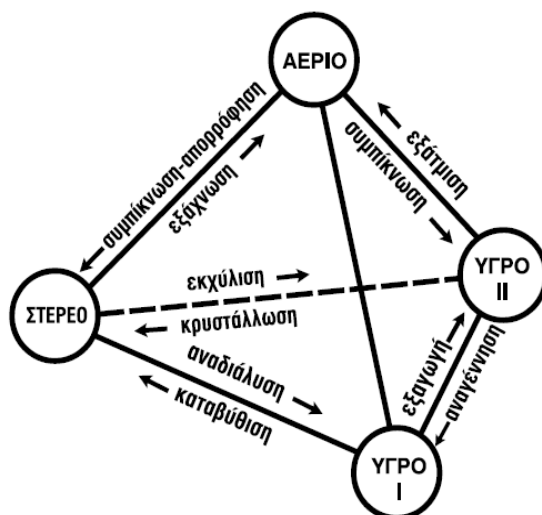
ΣΧΗΜΑ 2.1: Αρχή διεργασίας εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

Τα γενικά τρία βασικά στάδια της διεργασίας είναι:

- 1) Ανάμιξη της υδατικής φάσης που περιέχει το μέταλλο προς εξαγωγή με μία οργανική φάση αδιάλυτη στο νερό.
- 2) Η μετάβαση του μετάλλου στην οργανική φάση
- 3) Η απομάκρυνση του μετάλλου από την οργανική φάση (ανάκτηση μετάλλου) με ταυτόχρονη ανάκτηση του οργανικού διαλύτη.

Η διεργασία αποτελεί ένα συνδυασμό οργανικής, ανόργανης χημείας καθώς και χημικής μηχανικής και χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων σε πολλές βιομηχανικές μονάδες παραγωγής καθαρών χημικών, φαρμακευτικές βιομηχανίες, στη βιοϊατρική, στον καθαρισμό αποβλήτων, καθώς και στην έρευνα.^[2]

Σε κανονικές συνθήκες ένα υλικό εμφανίζεται σε στερεή, υγρή ή αέρια μορφή. Η ικανότητα των μικρών μορίων στοιχείων ή ενώσεων έχουν την ικανότητα να μεταπίπτουν στις τρεις αυτές διαφορετικές καταστάσεις, ανάλογα με τις εξωτερικές συνθήκες θερμοκρασίας ή πίεσης. Μεταξύ των τριών καταστάσεων υπάρχει ένα ευδιάκριτο όριο (όριο φάσης), βάση του οποίου είναι δυνατό αυτές να διαχωρίζονται. Η ικανότητα των υλικών να υφίστανται τέτοιες αλλαγές φάσεων επιτρέπει την απομόνωση των καθαρών στοιχείων από τις πρώτες ύλες που απαντώνται στη φύση. Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται η σημασία αυτής της μετάπτωσης, καθώς παρουσιάζονται οι φυσικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό μειγμάτων χημικών συστατικών ή ενώσεων.



ΣΧΗΜΑ 2.2: Μοντέλο συστήματος 4 φάσεων (στερεή, αέρια, υδατική, οργανική)

Οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες, όπως η κηροζίνη, το τολουόλιο, το βενζόλιο κ.ά., είναι μερικώς αναμιξιμοί με νερό. Με αυτό τον τρόπο, λόγω της έλλειψης ικανότητας ανάμιξης, επιτυγχάνεται μία ισορροπία μεταξύ των δύο υγρών, τα οποία διαχωρίζονται μεταξύ τους με βάση το όριο φάσης. Έτσι ένα φυσικό σύστημα τριών φάσεων (στερεή, υγρή, αέρια) που συναντάται σε κάθε

χημική διεργασία καταλήγει σε σύστημα τεσσάρων φάσεων όταν η αρχική υγρή φάση αποτελείται από δύο μη αναμίξιμα υγρά. Αυτό το γεγονός είναι και το μεγάλο πλεονέκτημα της διεργασίας εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες.

Επίσης, λόγω της διαφορετικής διαλυτότητας σε διάφορα υγρά που παρουσιάζει κάποια διαλυτή ουσία, λόγω των διαφορετικών δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ του μορίου αυτής και των διάφορων διαλυτών, σε ένα σύστημα δύο μη αναμίξιμων (ή μερικώς αναμίξιμων) υγρών, διαφορετικές διαλυτές ουσίες κατανέμονται ανόμοια στις δύο αυτές υγρές φάσεις. Αυτό είναι και το βασικότερο χαρακτηριστικό της διεργασίας εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. ^[2]

Η βάση της διεργασίας εξαγωγής είναι η γενική αμφίδρομη αντίδραση ισορροπίας μεταξύ μετάλλου και οργανικής ένωσης, που περιγράφεται από την εξίσωση:



όπου M: το προς εξαγωγή μέταλλο ή ένωσή του

E: η οργανική ένωση που αντιδρά με το μέταλλο ή την ένωσή του

ME: η οργανομεταλλική ένωση που δημιουργείται (σύμπλοκο)

Οι δείκτες aq και org δείχνουν τη φάση στην οποία βρίσκονται ή μεταβαίνουν οι ενώσεις ή τα ιόντα που αναφέρονται. ^[2,3]

Τα στάδια της διεργασίας είναι τρία: ^[4,5]

- 1) Εξαγωγή (extraction)
- 2) Πλύσιμο οργανικής φάσης (scrubbing)
- 3) Αναγέννηση οργανικής φάσης (stripping)

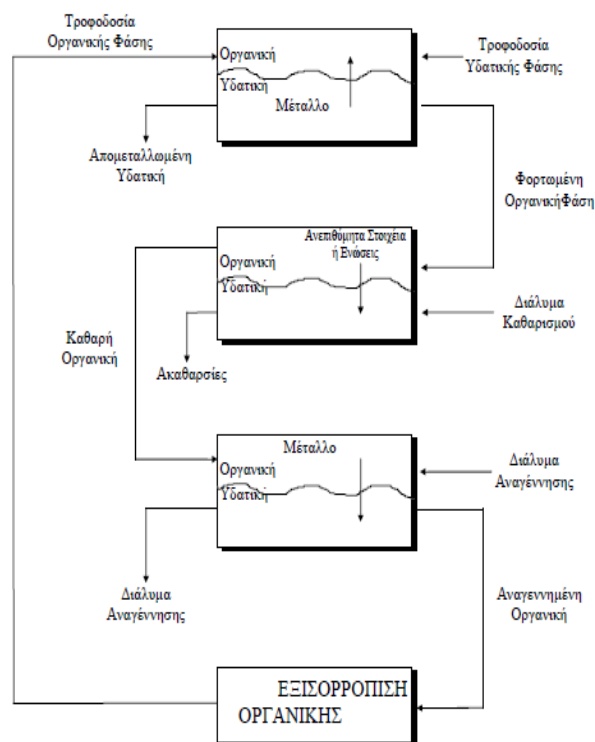
2.1.1 ΕΞΑΓΩΓΗ (extraction)

Στο στάδιο της εξαγωγής, το μέταλλο (M) που αρχικά βρίσκεται στην υδατική φάση αντιδρά με την οργανική φάση (E) και μεταφέρεται σε αυτή με τη μορφή συμπλόκου ME. Σε αυτό το στάδιο η ισορροπία της αντίδρασης μεταφέρεται προς τα δεξιά. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται υπό ισχυρή ανάδευση των δύο υγρών φάσεων και στη συνέχεια το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία, ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός των δύο φάσεων.

Είναι γεγονός πως ένα μέταλλο σε υδατικό διάλυμα εμφανίζεται σε διάφορες μορφές ιόντων των οποίων τα απόλυτα ποσά και οι αναλογίες εξαρτώνται από το pH ή την προσθήκη αντιδραστηρίων για το σχηματισμό συμπλόκων. Για το λόγο αυτό, η εξαγωγή ενός μετάλλου από συγκεκριμένο οργανικό διαλύτη καθίσταται εφικτή υπό ορισμένες συνθήκες, στις οποίες η οργανική φάση έχει τη δυνατότητα να εξαγάγει μόνο ορισμένα ιόντα του διαλύματος που

περιέχουν το προς απομάκρυνση μέταλλο. Επομένως, το είδος των ιόντων που περιέχονται στο διάλυμα, καθώς και το είδος των συμπλόκων που σχηματίζονται έχουν μεγάλη σημασία στο στάδιο της εξαγωγής, αλλά και στο σύνολο της διεργασίας.

Η διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιείται τόσο για το διαχωρισμό οργανικών, όσο και για το διαχωρισμό ανόργανων στοιχείων ή ενώσεων. Οι οργανικές είναι συνήθως ενώσεις ευδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες (λιπόφιλες) και δυσδιάλυτες στο νερό (υδρόφοβες). Αντίθετα, οι ανόργανες ενώσεις ή στοιχεία είναι λιπόφοβες και υδρόφιλες. Οι τελευταίες, και ειδικότερα τα μέταλλα, πρέπει να μεταβούν στη λιπόφιλη κατάσταση, ύστερα από αντίδραση με οργανικές ενώσεις, οι οποίες αναφέρονται ως «μέσα εξαγωγής» (ή «οργανικοί συμπλοκοποιητές» ή απλά «οργανικά αντιδραστήρια»). Το μέσο εξαγωγής πρέπει κανονικά να είναι διαλυτό στον οργανικό διαλύτη. Με αυτό τον τρόπο, η οργανική φάση γίνεται πλέον το «εξαγωγικό μέσο», δηλαδή περιέχει όλα τα συστατικά που θα εξάγουν το προς απομάκρυνση μέταλλο από την υδατική φάση. Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ένα γενικό διάγραμμα της διεργασίας εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες.



ΣΧΗΜΑ 2.3: Διάγραμμα διεργασίας εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες^[2]

Εκτός του οργανικού διαλύτη και του εξαγωγικού αντιδραστηρίου, η οργανική φάση μπορεί να περιέχει και «τροποποιητή φάσης», μία λιπόφιλη οργανική ένωση, δηλαδή, η οποία βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες του εξαγωγικού μέσου και καθιστά ευκολότερο το διαχωρισμό των δύο φάσεων.

Μετά την ανάμιξη των δύο υγρών φάσεων, παρατηρείται μια κατανομή του μετάλλου στις δύο φάσεις και με βάση το συντελεστή διαχωρισμού, D , συμπεραίνεται εάν έχει πραγματοποιηθεί η εξαγωγή του μετάλλου από το υδατικό διάλυμα.

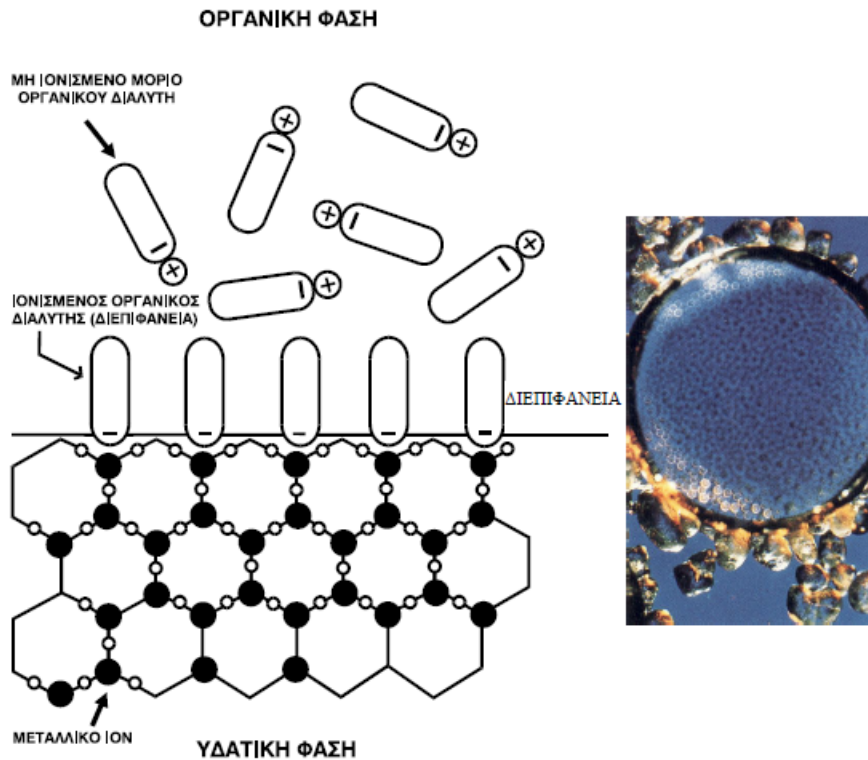
Η διεργασία που λαμβάνει χώρα μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική.

Στις φυσικές διεργασίες (κατά τις οποίες το μέταλλο μεταφέρεται χωρίς να μεσολαβήσει χημική αντίδραση), από το νόμο του Nernst προκύπτει ότι ο συντελεστής κατανομής του μετάλλου στις δύο φάσεις είναι το πηλίκο $D = M_{org}/M_{aq}$. Όπως είναι φανερό, ο συντελεστής εξαρτάται μόνο από τη διαλυτότητα του μετάλλου στην οργανική φάση και δεν εξαρτάται από την ολική συγκέντρωση του μετάλλου ή από το λόγο των δύο φάσεων. ^[6,7]

Οι χημικές διεργασίες είναι και συνηθέστερες, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις η μετάβαση του μετάλλου από την υδατική στην οργανική φάση είναι αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης του μετάλλου (ή ένωσης του) με ένα ή περισσότερα συστατικά της οργανικής φάσης. Το μεταλλικό ιόν βρίσκεται στην αρχή υπό τη μορφή ενυδατωμένου ιόντος στην υδατική φάση και κατά συνέπεια μειώνεται η τάση του να μεταφερθεί στην οργανική φάση. Η μετάβαση επιτυγχάνεται υπό τις παρακάτω δύο προϋποθέσεις:

- 1) Να εξουδετερωθεί το φορτίο του μεταλλικού ιόντος και
- 2) Τα μόρια νερού ενυδάτωσης να αντικατασταθούν πλήρως ή εν μέρει από κάποιο άλλο ιόν ή μόριο.

Κατά τη συμπλοκοποίηση ενός μεταλλικού ιόντος, τα νερά ενυδάτωσης αντικαθίστανται από άλλα μόρια ή ιόντα. Έτσι, οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης θεωρούνται αντιδράσεις αντικατάστασης.



ΣΧΗΜΑ 2.4: Σχηματισμός οργανομεταλλικών συμπλόκων

Σύμπλοκη ένωση ή σύμπλοκο ονομάζεται μια χημική ένωση η οποία προκύπτει από τη σύνδεση ενός μεταλλικού ιόντος (συνήθως των μεταβατικών μετάλλων) με έναν ορισμένο αριθμό ατόμων ή μορίων ή ιόντων αμετάλλου που ονομάζονται υποκαταστάτες ή συμπλοκοποιητές (complexing agents ή ligands). Οι συμπλοκοποιητές δρουν ως βάσεις κατά Lewis, δηλαδή έχουν ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων τα οποία μπορούν να προσδώσουν ή να μοιραστούν με το μεταλλικό ιόν, το οποίο δρα ως οξύ κατά Lewis. Ο δεσμός, δε, που σχηματίζεται ονομάζεται «δεσμός εντάξεως» (coordination bond) και μοιάζει περισσότερο σε ομοιοπολικό. ^[8,9]

Ουσιαστικά, κατά τη διεργασία μετατρέπεται μια υδρόφιλη ένωση σε υδρόφοβη, η οποία πλέον μεταβαίνει στην οργανική φάση.

Η κατηγοριοποίηση των διαφόρων συστημάτων εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες μπορεί να γίνει με βάση το σύμπλοκο που σχηματίζεται και καταλήγει τελικά στην οργανική φάση. Ξεχωρίζουν τρεις κατηγορίες συστημάτων, αλλά είναι δυνατό να υπάρξουν και συστήματα που συνδυάζουν δύο ή και τις τρεις κατηγορίες. Οι τρεις αυτές κατηγορίες είναι:

- Συστήματα σχηματισμού συμπλόκων (compound formation)
- Συστήματα σχηματισμού συμπλόκων με συνδυασμούς ιόντων (ion association complexes)

- Συστήματα διαλυτοποίησης (solvation) του μεταλλικού ιόντος από τα μόρια του οργανικού διαλύτη.

Ένα οργανικό αντιδραστήριο έχει τη δυνατότητα να εξαγάγει ένα μέταλλο από μια υδατική φάση με έναν (συνήθως) ή και παραπάνω από τους προαναφερθέντες τρόπους. ^[10,11,12]

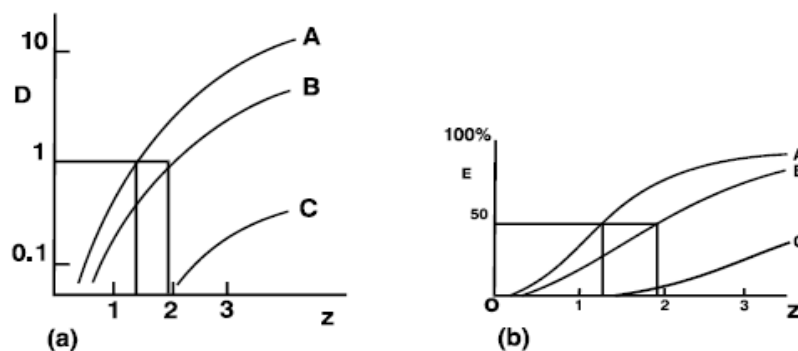
Μετά την απομάκρυνση του μετάλλου η εναπομείνουσα υδατική φάση καλείται «υπόλειμμα» ή «απομεταλλωμένη υδατική φάση» (raffinate).

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες παρουσιάζονται σε μορφή διαγραμμάτων τα οποία καλούνται «Διαγράμματα Εξαγωγής» και δείχνουν τη μεταβολή του συντελεστή κατανομής, D , ή του ποσοστού εξαγωγής, E , συναρτήσει κάποιας μεταβλητής ιδιότητας. Η μορφή τους παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5, όπου A , B , C είναι τρία τυχαία συστατικά. Το εύρος του συντελεστή κατανομής, D , κυμαίνεται συνήθως από 0,1-10, αλλά είναι δυνατή και η μέτρηση συντελεστή από 10^{-4} - 10^4 . Στον οριζόντιο άξονα τοποθετείται κάποια ιδιότητα, Z , συναρτήσει της οποίας μεταβάλλεται ο συντελεστής κατανομής και το ποσοστό απομάκρυνσης. Η ιδιότητα Z μπορεί να είναι το pH εξαγωγής, η συγκέντρωση του εξαγωγικού αντιδραστηρίου στην οργανική φάση, ο χρόνος ανάδευσης ή κάποια άλλη ιδιότητα. ^[1,4,5]

Πολλές φορές προτιμάται αντί του συντελεστή κατανομής, D , η χρήση του «Ποσοστού Εξαγωγής», $\%E$, που ορίζεται ως:

$$\%E = 100 \cdot D / (1 + D) \quad (2.1.3)$$

Ένα διάγραμμα με τη χρήση του $\%E$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 5, ως προς μια ιδιότητα Z . Οι καμπύλες της ποσοστιαίας απομάκρυνσης είναι πολύ χρήσιμες για το σχεδιασμό διαχωρισμού πολλών στοιχείων σε περισσότερα από ένα στάδια.



ΣΧΗΜΑ 2.5: Διαγράμματα Εξαγωγής: (a) με χρήση του συντελεστή κατανομής D και (b) με τη χρήση του ποσοστού εξαγωγής, $\%E$.

2.1.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ (Scrubbing)

Μετά την ολοκλήρωση της εξαγωγής, ακολουθεί το στάδιο του καθαρισμού της οργανικής φάσης. Σκοπός αυτού του σταδίου είναι η απομάκρυνση ανεπιθύμητων ενώσεων οι οποίες υπήρχαν στο αρχικό υδατικό διάλυμα και πέρασαν κατά το στάδιο της εξαγωγής στην οργανική φάση.

Η παρουσία αυτών των ανεπιθύμητων ενώσεων οφείλεται στο γεγονός ότι τα εξαγωγικά αντιδραστήρια δεν έχουν απόλυτη εκλεκτικότητα και κατά τη διάρκεια της εξαγωγής, ανάλογα τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται, εξάγονται, μέσω φυσικών ή χημικών διεργασιών, και άλλες χημικές ενώσεις, εκτός του μετάλλου ενδιαφέροντος, οι οποίες μπορεί να είναι είτε άλλα μέταλλα, είτε άλλα ανιόντα, είτε οξέα που περιέχονται και αυτά στην αρχική υδατική φάση. ^[13,14]

Όταν το φαινόμενο πραγματοποιείται μέσω χημικής αντίδρασης, ο καθαρισμός είναι δυσκολότερος. Παρόλα αυτά μπορεί να πραγματοποιηθεί με μία από τις παρακάτω μεθόδους:

- Χρήση όξινου διαλύματος σε pH ακριβώς τέτοιο ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίστροφη αντίδραση, αντίστοιχη της (2.1.2), ώστε μόνο το ανεπιθύμητο μέταλλο να επιστρέψει πίσω στην υδατική φάση (εκλεκτική απομάκρυνση-selective stripping). Αναπόφευκτα βέβαια θα χαθεί και μέρος του μετάλλου ενδιαφέροντος και μόνο υπό την προϋπόθεση ότι αυτή η ποσότητα είναι πολύ μικρή εφαρμόζεται αυτή η μέθοδος.
- Χρήση διαλύματος άλατος του επιθυμητού μετάλλου, ώστε αυτό να αντικαταστήσει στην οργανική φάση το ανεπιθύμητο μέταλλο. Σημαντικό ρόλο σε αυτή την μέθοδο παίζουν οι σχετικές συγκεντρώσεις των δύο μετάλλων, καθώς και ο λόγος φάσεων. ^[15,16]

2.1.3 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ (Stripping)

Το τρίτο και τελευταίο στάδιο της διεργασίας είναι το στάδιο της ανάκτησης του μετάλλου με ταυτόχρονη αναγέννηση της οργανικής φάσης. Ουσιαστικά, στο στάδιο αυτό επιχειρείται η πραγματοποίηση της αντίστροφης της αντίδρασης (2.1.2).

Σημαντικός παράγοντας σε αυτό το στάδιο είναι η σταθερότητα της οργανομεταλλικής ένωσης η οποία σχηματίστηκε κατά το πρώτο στάδιο, της εξαγωγής, δηλαδή της σταθερότητας του δεσμού εντάξεως. Είναι γεγονός, δε, ότι όσο πιο όξινο ήταν το περιβάλλον της εξαγωγής, τόσο χαμηλότερο pH

πρέπει να έχει το μέσο ανάκτησης (stripping agent) το οποίο χρησιμοποιείται σε αυτό το στάδιο.

Είναι γεγονός ότι η μεγάλη σταθερότητα του συμπλόκου καθιστά το στάδιο της ανάκτησης/αναγέννησης πολύ δυσχερές ή ακόμα και αδύνατο να πραγματοποιηθεί.

Το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο ανάκτησης/αναγέννησης σε συστήματα στα οποία το στάδιο της εξαγωγής πραγματοποιείται με τη μέθοδο της δημιουργίας συμπλόκων από συνδυασμό ιόντων ή με τη μέθοδο της διάλυσης, όπου η εξαγωγή απαιτεί υψηλές συγκεντρώσεις οξέων ή αλάτων. [1,4,5]

2.1.4 ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η οργανική φάση αποτελεί το εξαγωγικό μέσο στη διεργασία. Αποτελείται από τον οργανικό διαλύτη (diluent), το εξαγωγικό αντιδραστήριο (extractant) και ορισμένες φορές τον τροποποιητή φάσης (modifier).

(Α) ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ: Οι οργανικοί διαλύτες είναι αδρανή οργανικά υλικά στα οποία διαλύονται τα εξαγωγικά αντιδραστήρια καθώς και ο τροποποιητής φάσης, όποτε αυτός χρησιμοποιείται. Συνήθως, το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής φάσης αποτελείται από τον οργανικό διαλύτη. [2]

Ο οργανικός διαλύτης χρησιμοποιείται ώστε στην διεργασία να επιτυγχάνεται:

- Η επιθυμητή συγκέντρωση του εξαγωγικού αντιδραστηρίου, καθώς μικρή ποσότητα αυτού έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει αρκετά μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων.
- Η μείωση του ιξώδους της οργανικής φάσης, καθώς οι περισσότεροι εξαγωγείς έχουν αρκετά μεγάλο ιξώδες, που τα καθιστά μη κατάλληλα για βιομηχανική χρήση
- Η αποφυγή, όσο είναι δυνατό, δημιουργίας γαλακτωμάτων που υπάρχει πιθανότητα να δημιουργηθούν σε μεγάλες συγκεντρώσεις εξαγωγέα ή με έντονη ανάδευση
- Καλύτερος διαχωρισμός των δύο υγρών φάσεων [4,5,17]

Ένας καλός οργανικός διαλύτης πρέπει να χαρακτηρίζεται από: [1]

- Τη δυνατότητά του να διαλύει τόσο τον εξαγωγέα, όσο και τον τροποποιητή φάσης
- Τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα που σχηματίζονται να είναι διαλυτά σε αυτόν, ώστε να μην σχηματίζεται τρίτη φάση και να αποτρέπεται η χαμηλή φόρτιση της οργανικής φάσης.

- Χαμηλή πτητικότητα και σημείο ανάφλεξης, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες σε αυτόν και να μην αναφλέγεται αντίστοιχα.
- Την έλλειψη διαλυτότητας του στην υδατική φάση
- Τη μικρή επιφανειακή του τάση
- Το μικρό του κόστος και την όσο μεγαλύτερη διαθεσιμότητά του

Ως οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται συνηθέστερα υδρογονάνθρακες, αλειφατικοί ή αρωματικοί, είτε μείγματά τους. Η χρήση του οργανικού διαλύτη επηρεάζει την ταχύτητα της διεργασίας εξαγωγής, το πλύσιμο (scrubbing) της οργανικής φάσης, την αναγέννηση αυτής και το χρόνο που χρειάζεται για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός οργανικής και υδατικής φάσης. Όσο πιο διαλυτό είναι το εξαγωγικό αντιδραστήριο στον οργανικό διαλύτη τόσο περισσότερο αυτός θα «βοηθήσει» την διεργασία εξαγωγής του μετάλλου. [2]

Οι οργανικοί διαλύτες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 5 μεγάλες κατηγορίες: [18,19,20]

1. Υγρά που σχηματίζουν τρισδιάστατα συμπλέγματα με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου. (π.χ. νερό, αμινο-αλκοόλες, πολύ-αλκοόλες, υδροξυ-οξέα)
2. Υγρά που στο μόριό τους περιέχονται δραστικά υδρογόνα και άτομα-δότες ζεύγους ηλεκτρονίων (O,N,F) αλλά δεν είναι ικανοί να σχηματίσουν τρισδιάστατα συμπλέγματα. (π.χ. πρωτοταγείς αλκοόλες, πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, νιτρο-ενώσεις που περιέχουν α-θέσης υδρογόνο, αμμωνία)
3. Συνθέσεις υγρών που στα μόριά τους περιέχουν άτομα-δότες ζεύγους ηλεκτρονίων, αλλά όχι δραστικά υδρογόνα (π.χ. αιθέρες, κετόνες, αλδεΐδες, εστέρες, τεταρτοταγείς αμίνες, νιτρο-ενώσεις χωρίς α'-θέσης υδρογόνο)
4. Συνθέσεις υγρών των οποίων τα μόρια περιέχουν δραστικά άτομα υδρογόνου, αλλά δεν περιέχουν άτομα-δότες ζεύγους ηλεκτρονίων (π.χ. CHCl_3)
5. Υγρά που στο μόριό τους δεν περιέχονται ούτε δραστικά υδρογόνα, ούτε άτομα-δότες ηλεκτρονιακού ζεύγους. (π.χ. καθαροί υδρογονάνθρακες, ενώσεις που δεν εμφανίζουν διπολικότητα, όπως CS_2 και CCl_4)

Οι οργανικές ενώσεις της κατηγορίας 1 είναι ευδιάλυτοι στο νερό, οπότε ακατάλληλοι για τη διεργασία και έχουν εφαρμογή κυρίως στο διαχωρισμό βιοχημικών συστημάτων. Οι διαλύτες της κατηγορίας 3 δίνουν άμεση αντίδραση με ανόργανες ενώσεις, λόγω του ότι είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων και έχουν τη δυνατότητα να τις εξάγουν χωρίς τη χρήση πρόσθετου εξαγωγέα, ενώ οι διαλύτες των κατηγοριών 4 και 5 δεν διαλύουν

άλατα χωρίς την προσθήκη εξαγωγέα. Γενικά η κατηγορία 2 περιέχει ενδεχομένως πλήρως διαλυτές στο νερό οργανικές ενώσεις, η κατηγορία 3 ενώσεις πολύ λίγο διαλυτές στο νερό και η κατηγορία 4 ακόμα λιγότερο υδατοδιαλυτές ενώσεις. Οι οργανικές ενώσεις της 5^{ης} κατηγορίας, ενδεχομένως να παρουσιάσουν διαφορετική συμπεριφορά υπό διαφορετικές συνθήκες, αλλά είναι γενικά ελάχιστα διαλυτές στο νερό. Ισχύει πως όσο μεγαλώνει το M.B. του οργανικού διαλύτη, τόσο λιγότερο διαλυτός είναι στο νερό, αλλά και το νερό σε αυτόν. ^[2]

Ορισμένοι ευρέως χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι οι: c-Εξάνιο, n-Εξάνιο, n-Οκτάνιο, n-Δεκάνιο, n-Δωδεκάνιο, Βενζόλιο, Τολουόλιο, Αιθυλοβενζένιο, p-Ξυλένιο, Διχλωρομεθάνιο, Χλωροφόρμιο, Τετραχλωράνθρακας, 1,1-Διχλωροαιθάνιο, 1,2-Διχλωροαιθάνιο, Τριχλωροαιθυλένιο, Χλωροβενζόλιο, 1,2-Διχλωροβενζόλιο, Διθειάνθρακας, 1-Βουτανόλη, Ισοβούτυλο-αλκοόλη, 1-Πεντανόλη, 1-Εξανόλη, 1-Οκτανόλη, 2-Αίθυλο-1-Εξανόλη, Φαινόλη, Διαιθυλαιθέρας, Μέθυλο-αίθυλο-κετόνη, Κυκλοεξανόνη, Ακέτυλο-ακετόνη, Νιτρομεθάνιο, Νιτροβενζένιο ^[18,19,20]

(B) ΕΞΑΓΩΓΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ: Τα εξαγωγικά αντιδραστήρια (extractants) είναι αυτά που αντιδρούν με το προς εξαγωγή μέταλλο δίνοντας το οργανομεταλλικό σύμπλοκο. Σπάνια χρησιμοποιούνται μόνοι τους, χωρίς διάλυση σε οργανικό διαλύτη, καθώς μια μικρή ποσότητά τους έχει τη δυνατότητα να εξάγει μεγάλη ποσότητα μετάλλων. ^[2]

Τα εξαγωγικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην διεργασία, σε βιομηχανική κλίμακα, πρέπει να έχουν κάποια γενικά χαρακτηριστικά τα οποία είναι: ^[17,21]

- Χαμηλό κόστος
- Χαμηλή διαλυτότητα στην υδατική φάση
- Να μπορεί να ανακυκλωθεί για μεγάλο διάστημα, χωρίς να διασπάται
- Να μην σχηματίζει σταθερά γαλακτώματα κατά την ανάμιξη με την υδατική φάση. Αυτό προϋποθέτει το χαμηλό του ιξώδες.
- Να εμφανίζει σταθερότητα τόσο κατά την φύλαξή του όσο και κατά την επαφή του με οξέα ή βάσεις (απαραίτητο για το στάδιο την ανάκτησης/αναγέννησης)
- Να διαχωρίζεται εύκολα από την υδατική φάση. Αυτό επιτυγχάνεται όταν το M.B. του οργανικού διαλύτη είναι σημαντικά μεγαλύτερο από της υδατικής φάσης και όταν οι πυκνότητες των δύο φάσεων είναι αρκετά διαφορετικές, καθώς και όταν το οργανικό έχει μικρό ιξώδες και μεγάλη επιφανειακή τάση.
- Να μην είναι εύφλεκτος, πτητικός και τοξικός

- Η δυνατότητα φόρτισής τους στο μέταλλο που εξάγεται να είναι μεγάλη, ώστε να είναι σε θέση η διεργασία να εξάγει μεγάλες ποσότητες μετάλλου ανά μονάδα αντιδραστήριου
- Να ευνοεί την εύκολη ανάκτηση του εξαγόμενου μετάλλου και την αναγέννηση του ίδιου.
- Η διαλυτότητά του στον οργανικό διαλύτη να είναι μεγάλη
- Να δίνει γρήγορη αντίδραση με το μέταλλο που πρέπει να εξαχθεί

Μερικά εξαγωγικά αντιδραστήρια πρέπει πριν την χρήση τους στη διεργασία να υποστούν μια προεπεξεργασία με στόχο: ^[2]

- Την απομάκρυνση τυχόν ανεπιθύμητων ενώσεων (οξέων, βάσεων, ακαθαρσιών) που μπορεί να φέρουν
- Να γίνει αραίωσή τους σε κατάλληλο διαλυτικό, ώστε να πάρουν την απαραίτητη μορφή
- Να αντιδράσουν προς σχηματισμό του κατάλληλου άλατος του εξαγωγέα, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό pH για την εξαγωγή

Γενικά, τα εξαγωγικά αντιδραστήρια κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: ^[2]

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1.1: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΞΑΓΩΓΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

Κατιονικοί	Όξινοι	1) Παράγωγα Φωσφορικών οξέων (D2EHPA) 2) Καρβοξυλικά οξέα (Versatic 10) 3) Άλλα οξέα (π.χ Σουλφονικά οξέα)
	χηλικοί	1) Εξαγωγείς LIX 2) Εξαγωγείς Kelex 3) SME 259 4) Εξαγωγείς Acorga 5) Άλλοι
Ανιονικοί		Αμίνες (π.χ Alamine 336)
Εξαγωγείς Διαλύτωσης		1) Μη όξινες ενώσεις που περιέχουν δεσμό φωσφόρου-οξυγόνου (π.χ TBP) 2) Ενώσεις που περιέχουν δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου (αιθέρες, κετόνες, εστέρες, αλκοόλες) 3) Ενώσεις που περιέχουν δεσμό φωσφόρου-θείου (π.χ Cyanex 471) 4) Άλλοι (π.χ Amides) Γενικά οι οργανικοί διαλύτες ή εξαγωγείς είναι δυνατόν να χωρισθούν

(Γ) ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΗΣ ΦΑΣΗΣ: Κατά τη διάρκεια της διεργασίας εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες είναι πιθανό υπό κάποιες συνθήκες να δημιουργηθεί και μια τρίτη υγρή φάση. Αυτή είναι ενδιάμεσου ειδικού βάρους σε σχέση με την οργανική και την υδατική και η δημιουργία της οφείλεται στην έλλειψη της πλήρους διαλυτότητάς της σε μια από τις άλλες δύο φάσεις. Γενικά για την εμφάνιση της τρίτης φάσης ισχύει ότι: ^[2,4,5,22]

- Η αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως οδηγεί σε εξαφάνιση αυτής της φάσης
- Έχει μεγάλη πιθανότητα εμφάνισης κατά τη χρήση αλειφατικών διαλυτών.
- Οφείλεται στην έλλειψη διαλυτότητας
- Εξαρτάται από τον τύπο των ανιόντων της υδατικής φάσης

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος της τρίτης φάσης, καθώς και για την αποφυγή σχηματισμού γαλακτωμάτων, χρησιμοποιούνται οι τροποποιητές φάσης. Τα οργανικά αυτά αντιδραστήρια είναι συνήθως αλκοόλες. Συνήθως προστίθενται σε αναλογία 2-5% v/v, αλλά όταν η συγκέντρωση του εξαγωγέα είναι μεγάλη, τότε η αναλογία μπορεί να αυξηθεί ακόμα και στο 20% v/v. Επίσης, ο τροποποιητής φάσης μπορεί να μειώσει και το χρόνο διαχωρισμού των φάσεων που απαιτείται, ενώ επηρεάζει τόσο την ικανότητα εξαγωγής της οργανικής φάσης, όσο και τον καθαρισμό (scrubbing) της. Η επιλογή του κατάλληλου τροποποιητή φάσης γίνεται μέσα από πειραματική διαδικασία, με σύγκριση πειραματικών δεδομένων, καθώς δεν υπάρχει σαφή γνώση του μηχανισμού δράσης τους στη διεργασία, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα θεωρητικής επιλογής του καταλληλότερου. Συνήθεις τροποποιητές είναι οι αλκοόλες, όπως η ισοδεκανόλη, η 2-αιθυλεξανόλη, η δεκανόλη κ.ά., αλλά και το TBP (Tri-Butyl Phosphate) ^[2]

Αντί του τροποποιητή φάσης μπορεί να προστεθεί επιταχυντής (accelerator), δηλαδή καταλύτης της αντίδρασης που μπορεί να βελτιώσει την κινητική εξαγωγής. Παραδείγματα επιταχυντών είναι το LIX63, οι α-υδροξυαρυλτετραζόλες, τα καρβοξυλικά οξέα κ.ά. ^[1]

2.1.5 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΑΠΟ ΤΟ pH

Σημαντική μεταξύ των παραμέτρων που καθορίζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες είναι το pH ισορροπίας του μετάλλου στην υδατική φάση. Αυτό συμβαίνει διότι το είδος του μετάλλου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το κατά πόσο θα είναι σταθερά τα δημιουργούμενα κατά το στάδιο της εξαγωγής οργανομεταλλικά σύμπλοκα. ^[2]

Κατά τα παραπάνω, όταν το pH μειωθεί, θα μειωθεί και η εξαγωγή του μετάλλου, διότι η αντίδραση θα κατευθυνθεί προς την αριστερή φορά, ενώ αντίστοιχα αύξηση του pH θα οδηγήσει και σε αύξηση της απόδοσης της διεργασίας εξαγωγής, έως το σημείο όπου το pH της υδατικής φάσης θα αυξηθεί τόσο που θα οδηγήσει στη υδρόλυση του μετάλλου.^[2]

Όταν αυτό συμβεί, θα αφαιρούνται πρωτόνια από τα νερά του ενυδατωμένου μεταλλοκατιόντος, κάτι το οποίο τελικά μπορεί να καταλήξει σε σύμπλοκο από το οποίο έχουν αφαιρεθεί όλα τα πρωτόνια των νερών ενυδάτωσης. Η υδρόλυση του μετάλλου πραγματοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση:



Με σταθερά ισορροπίας: $P_{ka} = -\log K_{υδρόλυσης}$ (2.1.5)

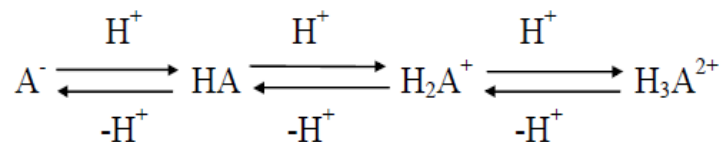
Τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα $M(OH)^{(n-1)+}$ αντιδρούν μεταξύ τους κατά την αντίδραση



Τα διάφορα αυτά σύμπλοκα που σχηματίζονται οδηγούν τελικά το μέταλλο σε καταβύθιση. Οπότε τελικά, η αύξηση του pH ευνοεί την απόδοση της εξαγωγής, έως το pH όπου ξεκινά η υδρόλυση, με τελικό αποτέλεσμα την καταβύθιση του μετάλλου, άρα και την μείωση της διατιθέμενης, προς δημιουργία οργανομεταλλικών συμπλόκων, ποσότητας μεταλλοϊόντων. Προφανώς η βέλτιστη για τη διεργασία εξαγωγής τιμή του pH είναι μια τιμή λίγο μικρότερη από την τιμή pH που ξεκινά η υδρόλυση.^[1,2,4,5]

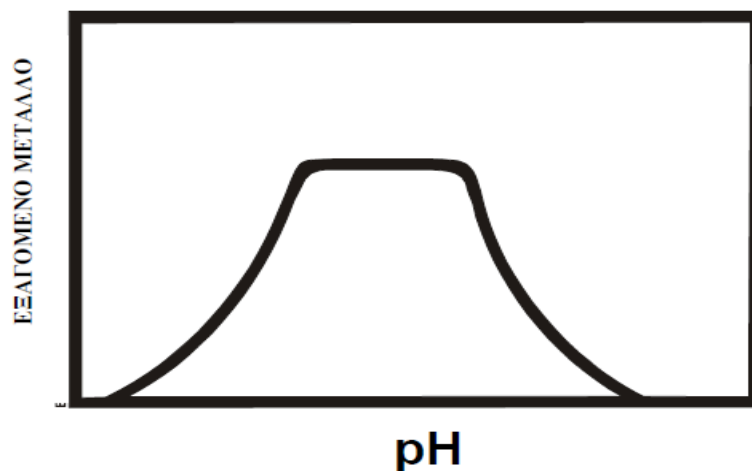
Η προηγούμενη διαπίστωση δεν ισχύει για τα συστήματα όπου η εξαγωγή γίνεται μέσω μηχανισμού σχηματισμού συμπλόκων με συνδυασμό ιόντων ή σε συστήματα εξαγωγής με διάλυση, όπου κυρίως επηρεάζονται από τη συγκέντρωση ανιόντων στην υδατική φάση.^[2]

Η μείωση του pH από την άλλη οδηγεί σε μείωση της απόδοσης της εξαγωγής. Αυτό συμβαίνει διότι η μείωση του pH οδηγεί σε αύξηση των H^+ , κάτι που μπορεί να καταλήξει σε σχηματισμό ένυδρων συμπλόκων, που δεν μπορούν να εξαχθούν από το οργανικό εξαγωγικό μέσο. Επίσης, η μείωση του pH μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενο κατά το οποίο ο εξαγωγέας δεν μπορεί να παραμείνει στην μορφή του ελεύθερου ιόντος και σχηματίζει ενώσεις με τα ελεύθερα υδρογονοκατιόντα, μη μπορώντας πλέον να δεσμεύσει στο μόριό του τα μεταλλοϊόντα. Το φαινόμενο αυτό πραγματοποιείται κατά την ισορροπία:^[2]



όπου A^- : οργανικό ιόν

Γενικά για τα περισσότερα συστήματα η εξάρτηση της εξαγωγής του μετάλλου με το pH μπορεί να περιγραφεί από την καμπύλη του Σχήματος 2.6. ^[1,23]



ΣΧΗΜΑ 2.6: Εξάρτηση της εξαγωγής μετάλλου από το pH ισορροπίας της υδατικής φάσης

2.1.6 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες είναι συνήθως ένα φαινόμενο χημικό. Τα μεταλλικά ιόντα (ή σύμπλοκα) που βρίσκονται στην υδατική φάση αλληλεπιδρούν με τον οργανικό εξαγωγέα (extractant) και σχηματίζουν ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο, το οποίο είναι διαλυτό στην οργανική φάση. Η εξαγωγή εξαρτάται και από τη σταθερότητα του δημιουργούμενου οργανομεταλλικού συμπλόκου, που καθορίζεται από το τον εξαγωγέα που χρησιμοποιείται.

Οι αλληλεπιδράσεις των μετάλλων με τους οργανικούς εξαγωγείς διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- (I) Συστήματα σχηματισμού συμπλόκων με εναλλαγή κατιόντων
- (II) Συστήματα σχηματισμού συμπλόκων με διάλυση
- (III) Συστήματα σχηματισμού συμπλόκων με το συνδυασμό ιόντων

Στα συστήματα σχηματισμού συμπλόκων με εναλλαγή κατιόντων χρησιμοποιούνται χηλικοί και όξινοι εξαγωγείς. Οι χηλικοί εξαγωγείς σχηματίζουν με τα μεταλλικά ιόντα χηλικά σύμπλοκα (οξίμες και κετόνες). Οι όξινοι εξαγωγείς, οι οποίοι καλούνται και εναλλάκτες κατιόντων, ανταλλάσσουν άτομα υδρογόνου από το μόριό τους με κατιόντα μετάλλου (οργανικά παράγωγα φωσφορικών οξέων και μονοκαρβοξυλικά οξέα).^[2]

Στα συστήματα σχηματισμού συμπλόκων με διάλυση χρησιμοποιούνται οργανικοί εξαγωγείς, οι οποίοι στο μόριό τους περιέχουν οξυγόνο και έχουν την ικανότητα να διαλύσουν ανόργανα μόρια ή σύμπλοκα. Κατ' αυτόν τον τρόπο η διαλυτότητα των ανόργανων ενώσεων στην οργανική φάση αυξάνεται σημαντικά. Στα συστήματα αυτής της κατηγορίας πραγματοποιείται μεταφορά ζεύγους ηλεκτρονίων από το ισχυρό διπολικό μόριο του διαλύτη προς το ηλεκτρικώς ουδέτερο μόριο της υδατικής φάσης. Χαρακτηριστικό γνώρισμα του τύπου αυτού της εξαγωγής είναι ο σημαντικός ρόλος τον οποίο παίζει το μόριο του νερού. Ένα άλλο χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής είναι ο πολύ μεγάλος αριθμός των διαφορετικών ενώσεων, που μπορεί να συνυπάρχουν στην ίδια φάση, σε βαθμό που γίνεται πρακτικά αδύνατη η θεωρητική μελέτη ενός τέτοιου συστήματος.^[2]

Στα συστήματα σχηματισμού συμπλόκων με το συνδυασμό ιόντων η δημιουργία συμπλόκων πραγματοποιείται λόγω των φυσικών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων ενώσεων, δηλαδή του μετάλλου και του εξαγωγέα. Η διεργασία αυτής της μορφής εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα της διηλεκτρικής σταθεράς του οργανικού εξαγωγικού αντιδραστήριου, αλλά και από άλλους διάφορους παράγοντες.^[4,5,22,24]

Ως εξαγωγικά αντιδραστήρια σε αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούνται αλειφατικές πρωτοταγείς (RNH_2), δευτεροταγείς ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$), τριτοταγείς ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$) και τεταρτοταγείς ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$) αμίνες. Οι αμίνες διαλυόμενες σε έναν οργανικό διαλύτη ενώνονται σε κάποιο βαθμό μεταξύ τους, καθιστώντας δύσκολη την εξαγωγή ενός μηχανισμού που να περιγράφει τη διεργασία, λόγω του μεγάλου αριθμού των διαφορετικών χημικών αντιδράσεων που γίνονται κατά την εξαγωγή.

Ένας μηχανισμός που μπορεί να περιγράψει τη διεργασία εξαγωγής από άλας τεταρτοταγούς αμίνης είναι ο περιγραφόμενος από την χημική εξίσωση (2.1.7).^[2,25]



Η διεργασία όταν χρησιμοποιούνται αμίνες ως εξαγωγείς επηρεάζεται από την ανθρακική αλυσίδα, ειδικότερα από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο μόριο της χρησιμοποιούμενης αμίνης. Ισχύει γενικά πως οι αλειφατικές αμίνες είναι πιο αποδοτικές από τις αρωματικές. Επίσης, μπορεί να παρουσιασθούν

προβλήματα από την παρουσία άλλων αλάτων, από ενώσεις που σχηματίζονται μεταξύ των συστατικών της οργανικής φάσης, από την δημιουργία τρίτης φάσης ή τη διάλυση της οργανικής στην υδατική φάση.^[2]

Ειδικά για τις τεταρτοταγείς αμίνες έχει παρατηρηθεί πως το στάδιο της ανάκτηση του μετάλλου και αναγέννησης της οργανικής φάσης παρουσιάζει προβλήματα και κάποιες φορές καθίσταται ανέφικτο.^[26]

2.1.7 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Η διεργασία εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα ανά τον κόσμο σε διάφορους κλάδους.

Εφαρμόζεται στον **διαχωρισμό Ni-Co** σε διάφορες χώρες με τη χρήση διαφόρων εξαγωγέων (π.χ. Αυστραλία-LIX 87 QN, Βραζιλία-Cyanex272, Γαλλία-Amine from HCl, Η.Π.Α.- DEHPA κ.ά.).

Πολύ σημαντική εφαρμογή έχει η διεργασία στην **εξαγωγή Cu**. Χρησιμοποιούνται διάφορα οργανικά αντιδραστήρια ως εξαγωγείς με βάση υδροοξίμες (π.χ. LIX63, LIX64N, LIX70, SME, Acorga κ.ά.) ή την υδροκινόνη (π.χ. Kelex100, LIX34) ή β-δικετόνες.

Βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου εμφανίζεται επίσης και στην **εξαγωγή πολύτιμων μετάλλων** με τη χρήση διβουτυλικής καρβιτόλης, διαλκαλικών σουλφιδίων, nTBP, μεθυλο-ισοβουτυλικές κετόνες, υδροξυ-οξίμες ή αμίνες, ανάλογα το μέταλλο που εξάγεται.

Η διεργασία χρησιμοποιείται επίσης και στη **βιομηχανία πετρελαϊκών και πετροχημικών**, για καθαρισμό των υπολειμμάτων που δημιουργούνται κατά την κατεργασία του πετρελαίου.

Στη **φαρμακοβιομηχανία**, η διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες έχει βρει πεδίο εφαρμογής στην παραγωγή φαρμάκων, καθώς και στην απομόνωση φυσικών προϊόντων.

Σε **περιβαλλοντικές εφαρμογές** που σχετίζονται με τη βιομηχανία, η διεργασία εφαρμόζεται για την επεξεργασία διαφόρων υγρών και στερεών αποβλήτων, καθώς η δυνατότητα ανάκτησης των οργανικών αποβλήτων καθιστά τη μέθοδο οικονομικά συμφέρουσα, αλλά και λιγότερο ρυπογόνα της βιολογικής επεξεργασίας. Το γεγονός, δε, ότι συνδυάζεται και με άλλες φυσικές μεθόδους ελαχιστοποιεί τις απώλειες σε οργανικό μέσο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα σε αυτή την κατηγορία εφαρμογών είναι η απομάκρυνση οξικού οξέος, μεθανόλης και φουρφουράλης από το συμπύκνωμα που προκύπτει κατά τη διεργασία παραγωγής θειικών οργανικών προϊόντων. Επίσης μπορεί να εφαρμοστεί για την απομάκρυνση μετάλλων και άλλων ουσιών από τα βιομηχανικά απόβλητα.^[2]

2.2 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr(VI) ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

Οι κυριότερες από τις μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα νερά και τα υγρά απόβλητα είναι: η χημική καταβύθιση, διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες (αντίστροφη ώσμωση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση), η ιοντοεναλλαγή, η προσρόφηση, η εκχύλιση, η φωτοκαταλυτική ή βιολογική αναγωγή κ.ά.

Λόγω της τοξικότητας του Cr(VI), τα τελευταία χρόνια έμφαση της ερευνητικής προσπάθειας δίδεται στην απομάκρυνση, ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα.

Η τεχνική εκχύλισης υγρού-υγρού θεωρείται η πιο αποτελεσματική συμβατική μέθοδος με την οποία μπορεί να μειωθεί σημαντικά η περιεκτικότητα Cr(VI) των υγρών αποβλήτων και να προωθηθεί η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίησή του.

Πιο σημαντικά εξαγωγικά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται είναι τα τριβούτυλο-φωσφορικό κατιόν (TBP), τριτοταγείς (π.χ. alamine) ή τεταρτοταγείς (π.χ. aliquid 336) αμίνες, αλκυλο-φωσφορικά οξέα, οξειδία φωσφίνης (π.χ. Cyanex 921 και 923), καθώς και όξινα παράγωγα (π.χ. LIX84).

Στη συνέχεια γίνεται ανασκόπηση της ερευνητικής προσπάθειας εξαγωγής και ανάκτησης Cr(VI) από υδατικά απόβλητα.

Στη βιβλιογραφική ανασκόπηση των Rao V.M. και Sastri M.N.^[27] αναφέρεται ότι ήδη από το 1950 οι Bock R. και Bock E. χρησιμοποίησαν διαιθυλεθαίρα για την εξαγωγή Cr(VI) από διαλύματα υδροχλωρικού οξέος, ενώ τα επόμενα χρόνια αρκετές δημοσιεύσεις αναφέρονται στη χρήση μεθυλο-ισοβουτυλο-κετόνης.

Οι Katz et al. μελέτησαν την εξαγωγή Cr(VI) από υδατικά διαλύματα διαφόρων ανόργανων οξέων με χρήση διαφόρων κετονών. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η απόδοση της εκχύλισης μειώνεται προοδευτικά με το είδος του οξέος κατά την ακόλουθη σειρά: υδροχλωρικό > νιτρικό > υπερχλωρικό > θειικό. Πρότειναν, επίσης, ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό ιοντικού ζεύγους στην οργανική φάση ($R_1R_2COH^+ X^-$), το ανιόν του οποίου ανταλλάσσεται με τις ανιοντικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου. Η διαφοροποίηση στην ικανότητα των διαφόρων κετονών ως προς την εξαγωγή Cr(VI) από υδατικά διαλύματα υδροχλωρικού οξέος και η διαφοροποίηση της εκχυλιστικής αποτελεσματικότητας της μεθυλο-ισοβουτύλο-κετόνης από

υδατικά διαλύματα Cr(VI) διαφορετικών ανόργανων οξέων αποδίδεται στις διαφορετικές ιδιότητες των ιοντικών ζευγών που σχηματίζονται.

Σύμφωνα με την ίδια βιβλιογραφική ανασκόπηση^[27] οι White και Ross (1957) χρησιμοποίησαν ως εξαγωγικό μέσο το οξείδιο της τρι-*n*-όκτυλο-φωσφίνης (TOPO- tri-*n*-octylphosphine), όπως και αργότερα οι Niitsu και Sekine (1976) επέτυχαν την εξαγωγή χρωμικού οξέος με TOPO διαλυμένο σε εξάνιο.

Ένα άλλο εξαγωγικό μέσο, το τριβούτυλο φωσφορικό άλας (TBP- tri-butyl-phosphate) μελετήθηκε από τους Ishimori (1966) και Schevchenko et al. (1960). Οι Tuck και Walters (1963) χρησιμοποίησαν TBP για την εξαγωγή Cr(VI) από διαλύματα διαφόρων οξέων (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBr) και υποστήριξαν ότι η χημική μορφή του Cr(VI) που εξαγόταν από διαλύματα υδροχλωρικού και υδροβρωμικού οξέος ήταν η HCrO₃X (X= Cl ή Br), ενώ από τα υπόλοιπα οξέα που μελέτησαν, το εξασθενές χρώμιο εξαγόταν ως υδροχρωμικό οξύ, H₂Cr₂O₇.

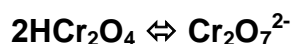
Επίσης, η εκχύλιση εξασθενούς χρωμίου σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, όπως ο αιθέρας, ο οξικός αιθυλεστέρας, το εξάνιο, το TBP, ο μονοαιθυλαιθέρας και η αιθυλενογλυκόλη με τη μορφή του ασταθούς υπεροξυ-χρωμικού οξέος (peroxy chromic oxide) έχει επιχειρηθεί από διάφορους ερευνητές.

Στη βιβλιογραφική ανασκόπηση^[27] αναφέρεται επίσης ότι για την ποσοτική εξαγωγή του Cr(VI) έχουν μελετηθεί διάφορα συστήματα που βασίζονται στο σχηματισμό συμπλόκων με συνδυασμό ιόντων στα οποία περιλαμβάνονται συστήματα τρι-φαινυλο-σουλφονίου, τετρα-φαινυλο-φωσφονίου, τετρα-φαινυλο-αντιμονίου (SbH₄⁺) και τετρα-φαινυλο-σεληνίου.

Οι αμίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την εκχύλιση εξασθενούς χρωμίου. Οι Fassalo et al. (1963)^[27] μελέτησαν την εκχύλιση Cr(VI) με τριβενζυλαμίνη σε χλωροφόρμιο και σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, ποσοτική εξαγωγή επετεύχθη από διαλύματα HCl και H₂SO₄ με συγκέντρωση έως 0,1N, ενώ από διαλύματα HNO₃, οξικού και κιτρικού οξέος επετεύχθη μερική εξαγωγή και αμελητέα ήταν η εξαγωγή από διαλύματα φωσφορικού οξέος.

Οι Sastri et al.^[27] (1966-1968) έδειξαν ότι η τρι-*n*-οκτυλ-αμίνη (TOA) και το Aliquat 336 σε διαλύτη βενζόλιο μπορούν να εξαγάγουν ποσοτικά το Cr(VI) στη μορφή του υπεροξυ-χρωμικού οξέος. Το σύμπλοκο παραμένει σταθερό για 10h σε Aliquat 336 και 2,5h σε TOA. Έδειξαν ότι το Cr(VI) εκχυλίζεται ως CrO(O₂)₂X⁻ (X=Cl ή Br) από διαλύματα υδροχλωρικού και υδροβρωμικού οξέος.

Οι Hala et al.^[27] (1966) μελέτησαν την εκχύλιση Cr(VI) με κατιόντα 2,3,5-πρόπυλο-τριφαίνυλο-φωσφονίου σε χλωροφόρμιο με ιχνηθέτη Cr-51. Στις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν, το Cr(VI) εξάγεται ως ιοντικό ζεύγος $B^+HCrO_4^-$ (B^+ = οργανικό κατιόν). Σύμφωνα με τα συμπεράσματα των ερευνητών, η επίδραση του οξέος στην εκχύλιση περιορίζεται στην επίδραση του οξέος στη ισορροπία των μορφών:



Ο πιθανός σχηματισμός CrO_3A^- (A^- = ανιόν του οξέος) σε διαλύματα ανόργανων οξέων δε φαίνεται να λαμβάνεται υπόψη από την ερευνητική ομάδα.

Ο Deptula^[27] μελέτησε την εκχύλιση Cr(VI) από διάφορα διαλύματα ανόργανων οξέων. Πρότεινε ότι από τα πυκνά διαλύματα υδροχλωρικού οξέος η εξαγόμενη μορφή ήταν το CrO_3Cl^- και από τα άλλα οξέα το εξασθενές χρώμιο εξάγεται ως $Cr_2O_7^{2-}$.

Ένα επίσης ενδιαφέρον συμπέρασμα της έρευνας του υποδεικνύει πως η απόδοση της εξαγωγής μειωνόταν σταδιακά με την αύξηση της συγκέντρωσης του εκάστοτε οξέος, εκτός από τα διαλύματα υδροχλωρίου τα οποία παρουσίαζαν μια ελάχιστη σταθερή απόδοση, η οποία αντιστοιχούσε σε συγκέντρωση HCl στο διάλυμα ίση με 0,1M. Η εξήγηση που έδωσε βασιζόταν στην αλλαγή της χημικής μορφής των εξαχθέντων χρωμικών ιόντων.

Οι Federon και Zhdanov^[27] ανέφεραν πως σε εξαγωγή με TOA από διαλύματα θειικού οξέος, η εξαχθείσα μορφή των χρωμικών ήταν η CrO_4^{2-} .

Οι διαφωνίες περί της μορφής που εξάγεται το εξασθενές χρώμιο από τα διάφορα όξινα διαλύματα οδήγησε τους Rao και Sastri^[27] στη μελέτη της εξαγωγής του Cr(VI) από διαλύματα ανόργανων οξέων με τη χρήση τρι-δωδεκυλ-αμίνης (trilaurylamine) σε χλωροφόρμιο. Υποστήριξαν πως σε διαλύματα υδροχλωρικού οξέος συνεξάγονται τρεις μορφές, CrO_3Cl^- , $Cr_2O_7^{2-}$ ή $HCrO_4^-$, ενώ σε διαλύματα θειικού ή φωσφορικού οξέος το Cr(VI) εξαγόταν μόνο υπό τη μορφή $Cr_2O_7^{2-}$.

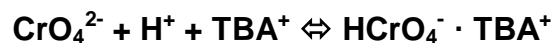
Στη συνέχεια αναφέρονται πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες εκχύλισης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα μεγάλης συγκέντρωσης με οργανικούς διαλύτες, οι οποίες εξετάζουν και την αποτελεσματικότητα αναγέννησης του οργανικού διαλύτη με στόχο την ανάκτηση του Cr(VI) και επαναχρησιμοποίηση του διαλύτη.

Οι Venkateswaran και Palanivelu^[28] χρησιμοποίησαν ως εξαγωγέα τετραβούτυλο-αμμωνιο-βρωμίδιο (TBAB) σε διαλύτη διχλωρο-μεθάνιο (CH_2Cl_2) και πέτυχαν εξαγωγή Cr(VI) σε ποσοστό 96%, σε όξινα διαλύματα Cr(VI) με $\text{pH}=1$. Η ανάκτηση του χρωμίου, με απόδοση 98%, έγινε με διάλυμα NaOH 0,1M, ενώ η οργανική φάση διατήρησε την ικανότητα να επιτυγχάνει υψηλά επίπεδα απομάκρυνσης μετά από 5 «κύκλους» της διαδικασίας, με την προσθήκη 100mg TBAB πριν το στάδιο της εξαγωγής σε κάθε «κύκλο». Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε πραγματικό απόβλητο από διεργασίες επιχρωμίωσης και έδειξε την ίδια αποτελεσματικότητα με την εργαστηριακή μελέτη. Οι δύο ερευνητές, επίσης, μελέτησαν τη χρήση του TBAB σε διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες, όπως τετραχλωράνθρακα (CCl_4), χλωροφόρμιο, εξάνιο, φωσφορικό τρικεσύλιο (TCP) και 4-μέθυλο-πενταν-2-όνη (MIBK). Το χλωροφόρμιο επιτυγχάνει παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης, ενώ η μελέτη τους έδειξε ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης αυξάνονται με αύξηση της συγκέντρωσης του TBAB στην οργανική φάση. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του λόγου όγκων της υδατικής προς την οργανική φάση ($V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ ή A/O) και παρατηρήθηκε ότι σε λόγο A/O έως 4:1 επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης. Αύξηση του λόγου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκχύλισης (αρχική συγκέντρωση Cr(VI) έως 625mg/L και με χρόνο ανάδευσης των δύο φάσεων 5min). Στο στάδιο της ανάκτησης/αναγέννησης, μεταξύ των διαλυμάτων NaCl, Na_2SO_4 CaOH (όλα σε συγκέντρωση 0,1M) που δοκιμάστηκαν εναλλακτικά, ικανοποιητική απόδοση (85%) είχε το CaOH, καθώς και ένα διάλυμα NaOH 0,1M/NaCl 0,1M με απόδοση 98%.

Η Kalidhasan S. και Rajesh N.^[29] μελέτησαν μια απλή και εκλεκτική διεργασία εξαγωγής Cr(VI) από βιομηχανικά υγρά απόβλητα με σύστημα σχηματισμού συμπλόκων με συνδυασμό ιόντων. Ως εξαγωγέας χρησιμοποιήθηκε ιωδιούχο τετραβούτυλο αμμώνιο (TBAI) και μελετήθηκαν οι εξής οργανικοί διαλύτες: 4-μέθυλο-πενταν-2-όνη (MIBK), τολουόλιο, ξυλόλιο, ισοαμυλική αλκοόλη, εξάνιο, κυκλοεξάνιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα σύμπλοκα Cr(VI) με TBAI σχηματίζονται μόνο στην περίπτωση που ως οργανικός διαλύτης χρησιμοποιείται η MIBK. Με χρόνο ανάδευσης 5min το σύστημα MIBK/TBAI πέτυχε ποσοστό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 90% σε όξινα διαλύματα σε περιοχή pH 2-3. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των φασμάτων FT-IR το Cr(VI) μεταφέρεται στη οργανική φάση με το σχηματισμό του ιοντικού ζεύγους $\text{TBA}^+\text{HCrO}_4^-$, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές pH το ποσοστό απόδοσης μειώνεται, επειδή το CrO_4^{2-} , χημική μορφή η οποία επικρατεί σε $\text{pH}>4$, δεν σχηματίζει ιοντικό ζεύγος με το TBAI. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του διαλύματος H_2SO_4 1M στην υδατική φάση και βρέθηκε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) αυξάνεται με την αύξηση του όγκου του διαλύματος H_2SO_4 στο υδατικό διάλυμα, μέχρι το σημείο όπου το διάλυμα H_2SO_4 1M αποτελεί το 50% της υδατικής φάσης. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του όγκου του εξαγωγέα TBAI στην οργανική φάση, του χρόνου ανάδευσης, του λόγου A/O.

Μελετήθηκε η επανεκχύλιση του Cr(VI) από την οργανική φάση με χρήση ασκορβικού οξέος, NaOH και Na₂SO₃.

Οι Akama S. και Sali A.^[30] (2002) για να αποφύγουν τη χρήση οργανικών διαλυτών όπως το βενζόλιο, 4-μέθυλο-πενταν-2-όνη (MIBK) ή χλωροφόρμιο, λόγω των δυσμενών επιπτώσεων της χρήσης τους στο περιβάλλον, μελέτησαν ένα υδατικό διφασικό σύστημα το οποίο αποτελείτο από TBAB και (NH₄)₂SO₄. Συγκεκριμένα, σε 3ml υδατικού διαλύματος TBAB συγκέντρωσης 1M πρόσθεσαν 2ml διαλύματος Cr(VI) που περιείχε ως 200μg Cr(VI) και το pH ρυθμίστηκε στο 3,5 με την προσθήκη 1ml ρυθμιστικού διαλύματος και αραιώθηκε με νερό έως όγκο 6ml. Στη συνέχεια προστέθηκε 1,5g (NH₄)₂SO₄, το διάλυμα αναδεύτηκε ελαφρά και αφέθηκε να ηρεμήσει έως ότου διαχωριστούν οι φάσεις. Η συγκέντρωση του TBAB στην υψηλότερη φάση είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή στη χαμηλότερη φάση και η εξαγωγή χρωμίου στην υψηλότερη φάση βρέθηκε ότι φτάνει το 93-98% σε pH 1-5. Με την αύξηση του pH η εξαγωγή του Cr(VI) μειώνεται. Τα αποτελέσματά τους οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός ιοντικών ζευγών είναι ο κύριος μηχανισμός εξαγωγής και μπορεί να παρασταθεί ως:



Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αντίστοιχες συνθήκες σε διάλυμα που περιέχει Cr(VI) και Cr(III) η απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου ήταν μικρότερη από 1%, αποτέλεσμα που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι με την τεχνική αυτή είναι δυνατός ο διαχωρισμός και η απομάκρυνση του Cr(VI) από την τρισθενή του μορφή. Πειραματικά αποδείχθηκε επίσης ότι η τεχνική αυτή εφαρμόζεται αποτελεσματικά για την απομάκρυνση Cr(VI) από υγρά απόβλητα.

Οι El-Hussaini et al.^[31] (2012) για την εξαγωγή Cr(VI) από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με την τεχνική της υγρής εκχύλισης χρησιμοποίησαν ως εξαγωγέα την τρι-όκτυλ-αμίνη, η οποία συνήθως αναφέρεται με την εμπορική της ονομασία ως Alamine 336, και ως οργανικός διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η κηροζίνη. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων και σε βέλτιστες συνθήκες (χρόνος ανάδευσης 5min, λόγος O/A=2, pH=0,5-1 με 2,5% Alamine 336) αναφέρθηκε απομάκρυνση μεγαλύτερη του 99%. Αύξηση του pH έως την τιμή του 2 είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της απομάκρυνσης Cr(VI) από το 99,8% σε 79,1% και στη συνέχεια με περαιτέρω αύξηση του pH παρατηρήθηκε απότομη μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης. Σε pH>6 η απομάκρυνση ήταν αμελητέα. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων συνδέθηκε με την παρουσία σε όξινο περιβάλλον των ανιοντικών χημικών μορφών Cr₂O₇²⁻ ή HCrO₄⁻ του Cr(VI).

Σε αλκαλικό περιβάλλον, όπου επικρατέστερη χημική μορφή είναι τα δισθενή ανιόντα CrO₄²⁻ αναφέρεται ότι η μικρή απόδοση εξαγωγής οφείλεται στο

γεγονός ότι τα CrO_4^{2-} δε σχηματίζουν σταθερό σύμπλοκο με την Alamine 336. Επίσης αναφέρεται ότι η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί στη μετατροπή του κατιόντος R_3N^+ στην ουδέτερη μορφή R_3N , η οποία δε μπορεί να δράσει ως εξαγωγικό μέσο των ανιοντικών μορφών Cr(VI) (παρόμοια ερμηνεία γίνεται και από τον El-Hefny^[34]).

Στην ίδια εργασία μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στο ποσοστό εξαγωγής σε διαλύματα με συγκέντρωση από 500-12000 $\mu\text{g/ml}$. Βρέθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI) στο υδατικό διάλυμα έως τα 5000 $\mu\text{g/ml}$ το ποσοστό εξαγωγής έφτασε σε μια μέγιστη τιμή (98%) και παρέμεινε σταθερό μέχρι την αύξηση της συγκέντρωσης έως τα 7500 $\mu\text{g/ml}$. Με αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI) στην υδατική φάση πάνω από 7500 $\mu\text{g/ml}$, η ποσότητα Cr(VI) που πήγαινε στην οργανική φάση παρέμενε σταθερή.

Με προσθήκη διαλυμάτων Na_2SO_4 με συγκέντρωση 0,25-4M βρέθηκε ότι η αύξηση κατιόντων δεν είχε επίδραση στο ποσοστό εξαγωγής Cr(VI). Η αύξηση, όμως, της συγκέντρωσης H_2SO_4 από 0,01-2,5M επέφερε μείωση στο ποσοστό εξαγωγής Cr(VI). Αυτή η μεταβολή ερμηνεύεται ως μεταβολή του μηχανισμού εκχύλισης του συστήματος από μηχανισμό ιοντικών ζευγών σε σύστημα που περιλαμβάνει μηχανισμό διάλυσης. Το χαμηλότερο ποσοστό εκχύλισης σε διαλύματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης H_2SO_4 μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό (ενδομοριακών) συμπλόκων μεταξύ του H_2SO_4 και Cr(VI).

Οι διαλύτες που εξετάστηκαν, ήταν το χλωροφόρμιο, το εξάνιο, το βενζόλιο, η κηροζίνη και το τολουόλιο. Παρατηρήθηκε, με εξαίρεση το χλωροφόρμιο, κάποια σχέση μεταξύ του ποσοστού εξαγωγής και της διηλεκτρικής σταθεράς του εκάστοτε οργανικού διαλύτη. Συγκεκριμένα, αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς του οργανικού διαλύτη επιφέρει μείωση στο ποσοστό απομάκρυνσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.1: Σχέση ποσοστού εξαγωγής με διηλεκτρική σταθερά οργανικών διαλυτών

ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΑ	% ΕΞΑΓΩΓΗ
Εξάνιο	2,01	99,2
Χλωροφόρμιο	4,90	93,4
Βενζόλιο	2,27	98,9
Τολουόλιο	2,24	98,9
Κηροζίνη	2,05	98,9

Η κηροζίνη, το εξάνιο και το βενζόλιο έδειξαν τα καλύτερα αποτελέσματα, αλλά προτιμήθηκε η κηροζίνη, η οποία έχει χαμηλότερο κόστος.

Για την ανάκτηση του Cr(VI) μελετήθηκαν διαλύματα NaOH 0,5M Na₂CO₃ 0,5M, NH₄OH 1M, Na₂SO₄ 0,5M και θερμό απιονισμένο νερό. Επιλέχθηκε το διάλυμα NaOH με το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης (96,7% σε αναλογία όγκων A/O=1 και σε δύο στάδια). Σε λόγο A/O=2 το ποσοστό ανάκτησης ξεπέρασε το 97%. Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία σε απόβλητα από διεργασίες επιμετάλλωσης και βαφής δερμάτων.

Η εργασία των Bachmann et al.^[32] (2010), η οποία αποτέλεσε και το έναυσμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είχε ως στόχο τη μελέτη της ανάκτησης Cr(VI) από συνθετικά απόβλητα επιμεταλλωτηρίων με την τεχνική της υγρής εκχύλισης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η καταλληλότητα της τριοκτυλ αμίνης (Alamine 336) σε συνδυασμό με ένα ανανεώσιμο και βιοδιασπώμενο οργανικό διαλύτη (εξευγενισμένο φοινικέλαιο). Έγινε σύγκριση του συστήματος αυτού με ένα σύστημα Alamine 336 σε κηροζίνη, έναν εύφλεκτο, μη βιοδιασπώμενο εμπορικό διαλύτη. Αν και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η κηροζίνη χρησιμοποιείται ευρέως σε διεργασίες εκχύλισης οι αρωματικές ενώσεις που περιέχει, όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο και το ξυλόλιο αποτελούν λόγο ανησυχίας εξαιτίας της τοξικότητάς τους, της πτητικότητας και τη διαλυτότητάς τους στο νερό.

Η τριοκτυλ αμίνη (Alamine 336) αναμιχθηκε με φοινικέλαιο ή κηροζίνη σε συγκέντρωση 0,2mol/kg. Ως τροποποιητής φάσης χρησιμοποιήθηκε σε ποσοστό 3%κ.β. η 1-δεκανόλη στο σύστημα εξευγενισμένου φοινικελαίου και η 1-εξανόλη στο σύστημα κηροζίνης με στόχο τη διατήρηση της διαλυτότητας της μεταλλο-φορτισμένης τριοκτυλαμίνης.

Μελετήθηκε η επίδραση του pH στο ποσοστό εξαγωγής Cr(VI) από διάλυμα 20%w/v H₂SO₄ περιεκτικότητας 100mg Cr(VI) /kg με τη χρήση 0,2M Alamine 336 στους 25°C. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι μεταξύ pH 0,6 και 2 το ποσοστό εξαγωγής αυξάνεται σε μέγιστη τιμή 94,6%. Σε pH μικρότερο από 2 το ποσοστό εξαγωγής Cr(VI) στο σύστημα Alamine 336/φοινικέλαιο ήταν έως 34% υψηλότερο από το αντίστοιχο ποσοστό του συστήματος Alamine 336/κηροζίνη.

Για το σύστημα φοινικελαίου η μέγιστη τιμή του ποσοστού απομάκρυνσης που παρατηρείται σε pH=2, παραμένει σταθερή έως και σε τιμή pH=4 και μειώνεται σε μεγαλύτερα pH. Αντίθετα, για το σύστημα κηροζίνης, το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται σταθερά με την αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 4.

Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι το σύστημα Alamine 336/φοινικέλαιο το μέγιστο ποσοστό εξαγωγής Cr(VI) διατηρείται σε μεγαλύτερο εύρος τιμών pH (2 έως 4), εντούτοις υπεισέρχονται πολλοί άλλοι παράγοντες που είναι σημαντικοί στην επιλογή του οργανικού διαλύτη, όπως το κόστος, η πτητικότητα, η διαλυτότητα, η ασφάλεια και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Οργανικοί διαλύτες, όπως η κηροζίνη συμβάλλουν στην εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC's) κατά τη διεργασία. Το φοινικέλαιο μπορεί να υποστεί ποικίλες αντιδράσεις μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται η υδρόλυση (αυτοκαταλυόμενη και ενζυμική), η σαπωνοποίηση, η μετεστεροποίηση ή αλκοόλυση, η οξειδωση και η υδρογόνωση.

Όταν το φοινικέλαιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης για την απομάκρυνση Cr(VI) από όξινα υγρά απόβλητα, οι αντιδράσεις σαπωνοποίησης και υδρογόνωσης δεν αναμένεται να έχουν κύριο ρόλο στη διεργασία, αλλά οι αντιδράσεις υδρόλυσης, αλκοόλυσης και οξειδωσης είναι δυνατό να συμβαίνουν με σημαντικούς ρυθμούς αντίδρασης. Υδρόλυση των εστερικών δεσμών μπορεί να προκληθεί με τη θερμότητα και την υγρασία με αποτέλεσμα την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA), τα οποία είναι περισσότερο επιρρεπή στην οξειδωση. Φωτοκαταλυτικός σχηματισμός O_2 απλής διεγερμένης κατάστασης ή H_2O_2 είναι δυνατό να συμβεί κατά τη διεργασία εξαγωγής Cr(VI).

Το φοινικέλαιο αποτελείται κυρίως από κορεσμένα λιπαρά οξέα και επειδή περιέχει φυσικά αντιοξειδωτικά, όπως τοκοφερόλες, τοκοτριενόλες και καροτενοειδή, αναμένεται να έχει μεγαλύτερη σταθερότητα έναντι οξειδωσης από άλλα φυσικά έλαια.

Στην ίδια εργασία μελετήθηκε, επίσης, η επίδραση:

- i. ανταγωνιστικών ανιόντων,
- ii. συγκέντρωσης Cr(VI) του διαλύματος,
- iii. η παρουσία μετάλλων, όπως Fe, Ni, Cu, Cr(III) στην απόδοση εξαγωγής Cr(VI) και

Επίσης, μελετήθηκε η διαλυτότητα των οργανικών διαλυτών στο νερό (φοινικελαίου και κηροζίνης) σε θερμοκρασίες 30-35°C.

Το κυριότερο συμπέρασμα της ερευνητικής της προσπάθειας είναι ότι το φοινικέλαιο θα μπορούσε να αντικαταστήσει τη μη φιλική της το περιβάλλον κηροζίνη αν και απαιτείται πιο συστηματική μελέτη για τη σταθερότητα του συστήματος κατά την επαναχρησιμοποίηση του φοινικελαίου σε διαδοχικούς κύκλους απομάκρυνσης και ανάκτησης.

Ο Senol A.^[33] (2004) μελέτησε το σύστημα Alamine 336 σε διαλύτη ξυλόλιο. Μελέτησε την επίδραση της συγκέντρωσης της αμίνης, διατηρώντας τη συγκέντρωσή της στον διαλύτη, μεταξύ 0,01 και 0,145 mol/dm³ για αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 0,019 mol/dm³ (1mg/ml) και 0,041 έως 0,620 mol/dm³ για αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 0,192 mol/dm³ (10mg/ml).

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας θειικού οξέος στην υδατική φάση, σε συγκεντρώσεις από 0,05-4,00 mol/dm³, όπως και η επίδραση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου.

Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι, για τις διάφορες συγκεντρώσεις οξέος, η εξαγωγή Cr(VI) φτάνει ασυμπτωτικά σε ένα μέγιστο για συγκέντρωση αμίνης άνω του 0,031 mol/dm³. Παρόλα αυτά, τόσο το ποσοστό εξαγωγής, όσο και ο βαθμός διασποράς (D) μειώνονται, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα

της υδατικής φάσης σε θειικό οξύ. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία συμπλόκων του τύπου $\text{Cr}_2\text{SO}_7^{2-}$ τα οποία έχουν μικρότερη συγγένεια με τις αμίνες. Επίσης, σε μεγάλη συγκέντρωση οξέος, είναι πιθανή η συνεξαγωγή ισοπολυ-οξέων (isopoly-acids).

Πραγματοποιήθηκε και μία συγκριτική μελέτη της εξαγωγικής ικανότητας των Alamine 336 και Aliquat 336 σε εύρος pH από 1-7. Για τη μελέτη αυτή, η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στην υδατική φάση ήταν $5,8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ και η συγκέντρωση του εξαγωγέα στην οργανική φάση ήταν $0,015 \text{ mol/dm}^3$.

Επίσης, η συγκριτική μελέτη μεταξύ Alamine 336 και Aliquat 336 έδειξε ότι, το ποσοστό εξαγωγής με τη χρήση του Aliquat 336, αυξάνεται για pH από 1-2, παραμένει σταθερό για pH έως 4,5 και στη συνέχεια μειώνεται, παραμένοντας άνω του 75%, όσο το pH αυξάνεται προς την τιμή 7. Αντίθετα, για το Alamine 336, παρατηρείται μείωση της εξαγωγικής του ικανότητας με την αύξηση του pH. Αυτό οφείλεται στη μετατροπή των NR_3H^+ σε ουδέτερα μόρια NR_3 όσο το pH πλησιάζει την αλκαλική περιοχή.

Αντίθετα, στο στάδιο της ανάκτησης, η χρήση του Alamine 336 αποδείχθηκε περισσότερο αποδοτική, καθώς, η ανάκτηση με χρήση NaOH επετεύχθη κατά 37% για το Aliquat 336 και 92% για το Alamine 336.

Γενικά, η Alamine 336 είναι αποδοτική σε πολύ όξινες συνθήκες, ενώ το Aliquat 336 αποδεικνύεται χρησιμότερο για την εξαγωγή και την ανάκτηση του Cr(VI) σε μεγαλύτερο εύρος pH.

Ο El Hefny N.E.^[34] (2009) πραγματοποίησε ευρεία συγκριτική μελέτη, η οποία αποτέλεσε βάση για τον σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας και αφορούσε την ικανότητα εξαγωγής του εξασθενούς χρωμίου των Aliquat 336 και Alamine 336, σε διαλύτη κηροζίνη. Ως τροποποιητής φάσης, χρησιμοποιήθηκε η 1-οκτανόλη.

Οι εξαγωγείς χρησιμοποιήθηκαν σε συγκέντρωση 0,003M στην όξινη περιοχή pH και 0,1M στην αλκαλική. Ο χρόνος ανάδευσης ορίστηκε στα 20 min.

Στην όξινη περιοχή, όπου η συγκέντρωση H_2SO_4 ρυθμίστηκε στο 1M, το ποσοστό εξαγωγής του Cr(VI) αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης των εξαγωγέων, κάτι που οδήγησε τον ερευνητή στο συμπέρασμα ότι «1 μόριο Aliquat 336 ή Alamine 336 εξάγει ένα ιόν Cr(VI)».

Επιπλέον, το Aliquat 336 φαίνεται να εξάγει καλύτερα το εξασθενές χρώμιο, κάτι, που οφείλεται στη μεγαλύτερη τάση του τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος προς σχηματισμό ζευγών με τα χρωμικά ιόντα, απ'ότι το τριτοταγές Alamine 336.

Η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης H^+ υπό σταθερή συγκέντρωση SO_4^{2-} αποδείχθηκε αμελητέα, όπως ακριβώς και η μεταβολή της συγκέντρωσης SO_4^{2-} υπό σταθερή συγκέντρωση H^+ .

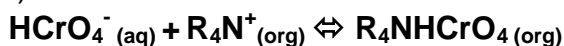
Η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 έως 2M, μειώνει την ικανότητα δέσμευσης Cr(VI) των δύο εξαγωγέων, καθώς, το οξύ συνεξάγεται με τα χρωμικά ιόντα.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης Cr(VI) από $1,34 \times 10^{-3}$ έως $6,73 \times 10^{-3}$ και διαπιστώθηκε πως, αύξηση της συγκέντρωσης, οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού εξαγωγής και για τις δύο εξαγωγικές ουσίες.

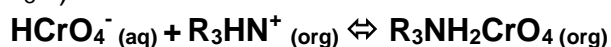
Ακολούθησε η διερεύνηση της επίδρασης της αναλογίας όγκων Ο/Α φάσεων, η οποία οδήγησε στο συμπέρασμα ότι για Ο/Α=2 η εξαγωγή φθάνει στο μέγιστο κατά περίπτωση ποσοστό (περίπου 97%), τόσο για το Aliquat 336, όσο και για την Alamine 336.

Εν συνεχεία, ο ερευνητής, βασιζόμενος στη δομή και στις φυσικές ιδιότητες των εξαγωγέων, καθώς και στις ιοντικές μορφές του Cr(VI) στα διάφορα pH, προτείνει για τη διεργασία τους παρακάτω μηχανισμούς:

- Aliquat 336 (R_4N) :



- Alamine 336 (R_3N) :

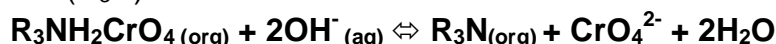


Προτείνεται από τον ερευνητή και ο μηχανισμός ανάκτησης του Cr(VI) από τις οργανικές φάσεις, με χρήση NaOH 1M, αναφέροντας πως με αυτή τη μέθοδο έχει επιτευχθεί ανάκτηση σε ποσοστό έως και 99,9%:

- Aliquat 336 (R_4N) :



- Alamine 336 (R_3N) :



Κατά τη μελέτη του El Hefny, η αύξηση της θερμοκρασίας στο εύρος από 15 έως 45°C ευνοεί την αύξηση του ποσοστού εξαγωγής και στις δύο περιπτώσεις. Από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών ΔH, ΔG και ΔS συμπεραίνουν ότι: οι θετικές τιμές ΔS υποδεικνύουν αύξηση της αταξίας στα δύο συστήματα, ενώ οι αρνητικές τιμές ΔG δείχνουν πως οι αντιδράσεις εξαγωγής είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενες και οι θετικές τιμές ΔH υποδεικνύουν πως η διεργασία εκχύλισης είναι ενδόθερμη διεργασία.

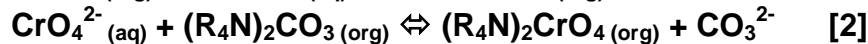
Στην αλκαλική περιοχή pH, όπου τα διαλύματα περιείχαν Na_2CO_3 , πραγματοποίησε αντίστοιχη με την παραπάνω μελέτη της εξαγωγής Cr(VI), αλλά μόνο για το σύστημα Aliquat 336/κηροζίνη, καθώς το Alamine 336 είχε μικρή εξαγωγική ικανότητα σε αυτήν την περιοχή pH.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως αύξηση της συγκέντρωσης του εξαγωγέα έως 0,02M οδήγησε σε γραμμική αύξηση του ποσοστού εξαγωγής του Cr(VI), υποδεικνύοντας πως «2 μόρια Aliquat 336 εξάγουν 1 ιόν Cr(VI)». Αντίθετα, γραμμική ήταν η μείωση του ποσοστού εξαγωγής με αύξηση της συγκέντρωσης Na_2CO_3 από 0,01 έως 1M, γεγονός που οφείλεται στην απελευθέρωση κάποιου ανθρακικού είδους κατά τη διεργασία.

Επίσης, σε διάλυμα που περιείχε 0,1M Na_2CO_3 μελετήθηκε η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης Cr(VI). Αποδείχθηκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση της εξαγωγής, έως μια τιμή όπου η ποσότητα Cr(VI) που μεταφέρεται στην οργανική φάση παραμένει σταθερή.

Η μελέτη της επίδρασης της αναλογίας όγκων A/O έδειξε πως σε A/O=3, η εξαγωγή επετεύχθη σε ποσοστό 96%.

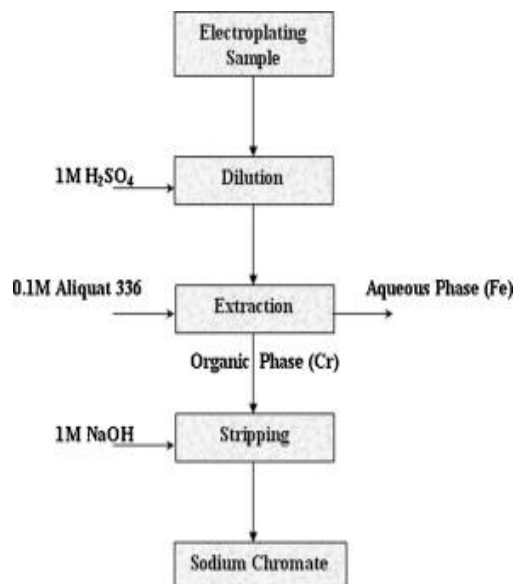
Ο μηχανισμός που προτείνεται από τον ερευνητή για την εξαγωγή Cr(VI) από αλκαλικά διαλύματα με χρήση Aliquat 336 σε κηροζίνη είναι:



Στη συνέχεια, απέδειξε πως αύξηση της θερμοκρασία από 15-45°C μείωνε το ποσοστό εξαγωγής του Cr(VI), υπολογίζοντας τις αντίστοιχες τιμές ΔH, ΔS και ΔG.

Η ανάκτηση του Cr(VI) από την οργανική φάση επιχειρήθηκε με H₂O και διαλύματα HCl 1M, H₂SO₄ 1M, HNO₃ 1M, Na₂CO₃ 1M και 2M, καθώς και NaOH 1M. Τα Na₂CO₃ 2M (80,2%) και NaOH 1M (73,3%) είχαν την μεγαλύτερη ικανότητα ανάκτησης, ενώ με επεξεργασία σε 2 στάδια της οργανικής φάσης με καθαρό διάλυμα NaOH 1M έδωσε ποσοστό ανάκτησης 93,3%.

Τέλος, ο El Hefny επιχείρησε την εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα αποβλήτων από επιμεταλλωτήρια, με συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 100g/L, 12g/L Fe(III) και 1% H₂SO₄. Το διάγραμμα ροής της επεξεργασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.7, μετά την οποία επετεύχθη πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) σε 3 στάδια και ανάκτησή του με διάλυμα NaOH 1M σε 1 στάδιο.



ΣΧΗΜΑ 2.7: Διάγραμμα ροής επεξεργασίας αποβλήτου από ηλεκτροστατική επιμετάλλωση

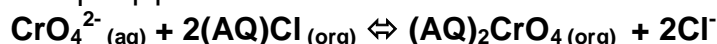
Άλλη μια εργασία στην οποία βασίστηκε μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποίησαν οι Alonso A. et al.^[35] (1997). Η μελέτη αφορούσε την μοντελοποίηση της διεργασίας εξαγωγής Cr(VI) με τη χρήση του Aliquat 336 σε διαλύτη κηροζίνη, χρησιμοποιώντας ισοδεκανόλη ως τροποποιητή

φάσης. Η πειραματική διαδικασία απαιτούσε χρόνο ανάδευσης των δοκιμίων για 90min πριν το διαχωρισμό των δύο φάσεων με φυγοκέντριση. Τα πειράματα πραγματοποιούνταν στο σκοτάδι για να αποφευχθεί η πιθανότητα φωτοχημικής αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III). Μετά τη λήψη δείγματος από κάθε αναδευόμενο σύστημα, η υπόλοιπη οργανική φάση χρησιμοποιούνταν για επεξεργασία νέου διαλύματος Cr(VI), έως τον κορεσμό της. Συνολικά, η εικόνα των διαφόρων περιπτώσεων που διερευνήθηκαν δίδεται στον Πίνακα 2.2.2 που ακολουθεί:

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.2: Πειραματικές συνθήκες διαφόρων διερευνούμενων περιπτώσεων

A/A	Συγκέντρωση Aliquat 336 (%v/v)	Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Αναλογία όγκων (V_{aq}/V_{org})	Αριθμός επαφών με διάλυμα Cr(VI)	Εκτιμώμενη K_c
A	30	1000	3/1	9	
B	30	500	1/1	45	
Γ	10	1000	3/4	20	0,55
Δ	10	500	5/1	14	0,53
E	10	500	1/1	27	0,56
ΣΤ	10	100	4/1	13	0,60
Z	10	100	4/1	9	
H	1	500	1/10	33	
Θ	1	1000	1/1	8	

Η ερευνητική ομάδα προτείνει ότι για το pH και τις συγκεντρώσεις Cr(VI) των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ο μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο πραγματοποιείται η διεργασία είναι:



Στη συνέχεια, παρουσιάζοντας τις εκφράσεις που περιγράφουν τις σταθερές ισορροπίας της διεργασίας, το ισοζύγιο μάζας και άλλες εκφράσεις για τα μεγέθη που διέπουν τη διεργασία, οι ερευνητές προτείνουν πως το παρακάτω συνολικό μαθηματικό μοντέλο το οποίο περιγράφει την κατάσταση ισορροπίας της διεργασίας εξαγωγής Cr(VI) με τη χρήση Aliquat 336 σε κηροζίνη:

$$0,197 = \frac{C_{Cl}^2 C_C}{C_S C_E^2} C_o^{0,66}$$

όπου

C_o : Η αρχική συγκέντρωση εξαγωγέα (mol/l)

C_S : Ο λόγος της τελικής προς την αρχική συγκέντρωση οξυ-ανιόντων χρωμίου στη υδατική φάση ($[CrO_4^{-2}]/[CrO_4^{-2}]_o$)

C_E : Ο λόγος της συγκέντρωσης Aliquat 336 προς τη συγκέντρωση οξυ-ανιόντων χρωμίου στην οργανική φάση ($[AQCl]/[CrO_4^{-2}]_o$)

C_{Cl} : Ο λόγος της συγκέντρωσης χλωριόντων προς τη συγκέντρωση οξυ-ανιόντων χρωμίου στην υδατική φάση ($[Cl^-]/[CrO_4^{-2}]_o$)

C_C : Ο λόγος της συγκέντρωσης του οργανομεταλλικού συμπλόκου προς τη συγκέντρωση οξυ-ανιόντων χρωμίου στην οργανική φάση ($[(AQ)_2CrO_4]/[CrO_4^{-2}]_o$)

Η παραπάνω έκφραση προβλέπει και τη δεδομένη μη ιδανική συμπεριφορά της οργανικής φάσης στο πείραμα.

Σημαντικές πληροφορίες και δεδομένα για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας αντλήθηκαν από την έρευνα που πραγματοποίησαν οι Lo S.L. και Shiu S.F.^[36] (1997), οι οποίοι προχώρησαν σε μια αναλυτική μελέτη της απομάκρυνσης Cr(VI) με τη χρήση 0,01M Aliquat 336, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη ένα μείγμα 1:1 κηροζίνης και ξυλενίου.

Η έρευνα δείχνει πως η εξαγωγή εξασθενούς χρωμίου με το συγκεκριμένο σύστημα φθάνει έως 95% σε τιμή pH έως 5, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές μειώνεται. Για pH μεγαλύτερο του 6 παρατηρείται επότομη μείωση του ποσοστού εξαγωγής.

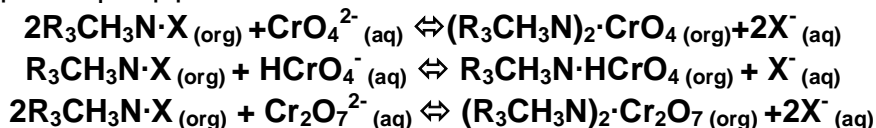
Τα δοκίμια ανακινούνταν για 30sec, αφήνονταν για λίγο σε ηρεμία και επαναανακινούνταν για άλλα 30sec πριν την φυγοκέντρισή τους για 8min στις 3000rpm, ώστε να διαχωριστούν οι δύο υγρές φάσεις.

Διερευνήθηκε, επίσης, η επίδραση ανταγωνιστικών ανιόντων. Για να επιτευχθεί ιοντική ισχύς 0,1M παρασκευάστηκαν διαλύματα Cr(VI) με άλατα $NaNO_3$, $NaCl$ και Na_2SO_4 . Το διάλυμα που περιείχε νιτρικά είχε το χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης (55%), ενώ παρουσία θειικών το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 95%. Έτσι, η συγγένεια του Aliquat 336 με νιτρικά (NO_3^-), χλωρικά (Cl^-) και θειικά (SO_4^{2-}) ιόντα ακολουθεί τη σειρά: $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$.

Λόγω αυτής της συγγένειας με τα νιτρικά ιόντα, παρασκευάστηκαν διαλύματα εξασθενούς χρωμίου με $NaNO_3$ 0,001-0,2M και παρατηρήθηκε πως όσο αυξανόταν η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων, τόσο μειωνόταν η εξαγωγή του Cr(VI). Αντίστοιχη διερεύνηση για ιόντα PO_4^{3-} δεν έδειξε κάποια αρνητική επιρροή της παρουσίας του συγκεκριμένου είδους στην απομάκρυνση του Cr(VI).

Επίσης, η βέλτιστη αναλογία όγκων A/O προσδιορίστηκε στο 1/1, με καλά αποτελέσματα έως και σε αναλογία 2/1.

Για την εξαγωγή του Cr(VI) παρουσία των προαναφερόμενων ανταγωνιστικών ιόντων, οι ερευνητές προτείνουν τις παρακάτω αντιδράσεις, οι οποίες περιγράφουν τη διεργασία:



όπου X τα ανταγωνιστικά ιόντα (SO_4^{2-} , Cl^- ή NO_3^-)

Στο στάδιο της ανάκτησης, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα 1M NaCl, 4M NaCl, 1M NaOH (91%), 0,33M Na_2SO_4 (10,4%), 1M $NaNO_3$ (87%) και δύο μείγματα, το πρώτο 0,1M NaOH με 1M NaCl (~100%) και το δεύτερο 0,01M NaOH με 1M NaCl (~100%).

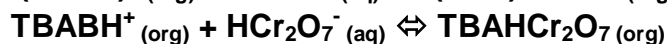
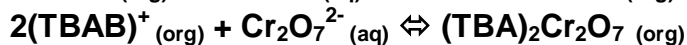
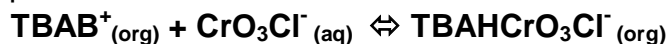
Η καθαρισμένη από Cr(VI) οργανική φάση επαναχρησιμοποιούνταν και μετά από 5 κύκλους της διεργασίας, δεν υπήρχε διαφοροποίηση τόσο στην ικανότητα του συστήματος, όσο και στον όγκο της φάσης. Η διαφορά ήταν στο ότι το μείγμα 0,01M NaOH με 1M NaCl έχανε σταδιακά την ικανότητά του να ανακτά το Cr(VI), αντίθετα με το 0,01M NaOH/1M NaCl, το οποίο και θεωρήθηκε ως το καλύτερο μέσο ανάκτησης του χρωμίου από το σύστημα.

Μία πρόσφατη μελέτη της εξαγωγής Cr(VI) με τη χρήση ενός άλλου τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος, όπως το Aliquat 336, πραγματοποιήθηκε από τους Hariharan A.V.L.N.S.H. και Muralikrishna D.^[37] (2011). Μελέτησαν την εξαγωγή Cr(VI) από διαλύματα HCl ή H_2SO_4 με τη χρήση τετραβούτυλο αμμώνιο βρωμιδίου (TBAB) σε διαλύτη τολουόλιο.

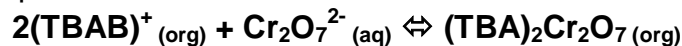
Η πειραματική διαδικασία που ακολούθησαν ήταν η εξής: 20ml διαλύματος χρωμικού οξέος με HCl ή H_2SO_4 αναμειγνύονταν με ισόποσο οργανικό εξαγωγικό διάλυμα TBAB 0,05M για 5min.

Μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του κατά περίπτωση χρησιμοποιούμενου στην υδατική φάση οξέος και παρατήρησαν πως το σύστημα είχε την ίδια συμπεριφορά ανεξαρτήτως του είδους του οξέος. Συγκεκριμένα, αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος έως 0,5M οδηγούσε σε μείωση της εξαγωγής του Cr(VI), έπειτα το ποσοστό παρέμενε σταθερό έως συγκέντρωση οξέος ίση με 0,8M και μειωνόταν περαιτέρω για συγκέντρωση έως 2M. Μεγαλύτερη από 2M συγκέντρωση οξέος οδηγούσε σε αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε Cr(III). Παρόλα αυτά, η εξαγωγή σε κάθε περίπτωση επιτυγχανόταν σχεδόν ποσοτικά, ανεξαρτήτως του χρησιμοποιούμενου οξέος. Επίσης, οι δύο ερευνητές διευκρίνισαν το χημικό είδος των ιόντων Cr(VI) που εξάγονται, όπου διαπιστώνουν και το σχηματισμό ενός χρωμοχλωρικού ιόντος (CrO_3Cl^-), καθώς και τις αντιδράσεις της διεργασίας, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω:

- Για διαλύματα HCl:



- Για διαλύματα H₂SO₄:



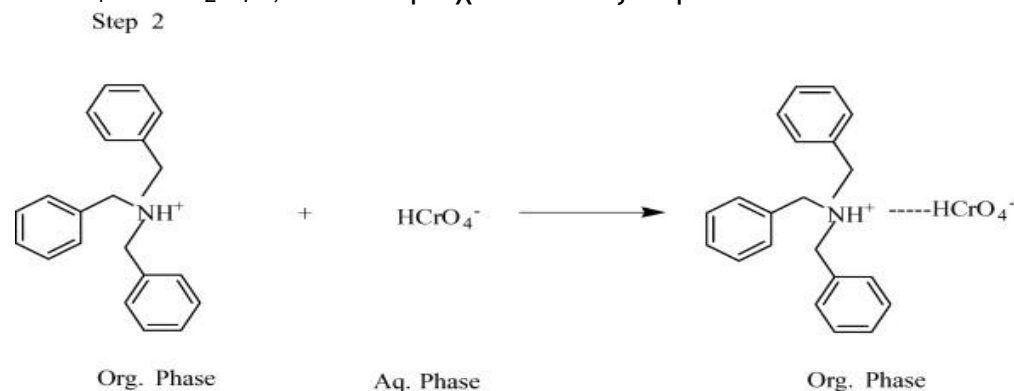
Επίσης, μελετήθηκε η ανάκτηση του Cr(VI) από την οργανική φάση, χρησιμοποιώντας διάφορα μέσα, HCl, HNO₃, NaCl, NaNO₃, NaOH, σε ποσότητα 10ml και συγκεντρώσεις μεταξύ 0,01 και 0,1M. Παρατήρησαν ότι το NaOH μπορεί να εξάγει ικανοποιητικά το Cr(VI), αντίθετα με τα υπόλοιπα, ενώ σε 3 κύκλους και συγκέντρωση ίση με 0,1M είναι ικανό να εξάγει το 99,8% του Cr(VI) της οργανικής φάσης.

Επιπλέον, η μέθοδος εφαρμόστηκε επιτυχώς σε συνθετικά δείγματα παρουσία διαφόρων μεταλλικών κατιόντων με ποσοστό εξαγωγής Cr(VI) ίσο κατά μέσο όρο με 98,7%.

Οι Kalidhasan et al.^[38] (2008) πραγματοποίησαν μια μελέτη πάνω στην εξαγωγή Cr(VI) με χρήση τριβενζυλ αμίνης (TBA) σε διαλύτη τολουόλιο. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε προέβλεπε ανάμιξη 1ml διαλύματος Cr(VI) περιεκτικότητας 10μg/ml, με 5 ml H₂SO₄ 1M και 10ml διαλύματος TBA 0,1M σε διαλύτη τολουόλιο.

Το τολουόλιο επιλέχθηκε μετά από δοκιμές με άλλους οργανικούς διαλύτες, όπως τολουόλιο, εξάνιο, επτάνιο, κυκλοεξάνιο, ξυλένιο και αμυλαλκοόλη. Οι υπόλοιποι διαλύτες απορρίφθηκαν, είτε λόγω της θολότητας της τελικής υδατικής φάσης, είτε του μη ικανοποιητικού διαχωρισμού των φάσεων ή της αμελητέας εξαγωγής.

Επίσης, η μελέτη της επίδρασης του pH έδειξε πως η εξαγωγή του Cr(VI) πραγματοποιούνταν σε ποσοστό σχεδόν 99% σε pH μεταξύ 1 και 3. Σε μεγαλύτερα pH, η μείωση του ποσοστού εξαγωγής ήταν ραγδαία. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει τη μεγάλη συγγένεια του TBA μόνο με τις ιοντικές μορφές HCrO₄⁻ και Cr₂O₇²⁻, που υπερισχύουν σε όξινα pH.



ΣΧΗΜΑ 2.8: Σχηματισμός συμπλόκου TBA με HCrO₄⁻

Επιπλέον, μελέτη για την εύρεση του βέλτιστου χρόνου ανάμιξης των υγρών φάσεων εντός του εύρους 1-15min έδειξε ότι ο βέλτιστος χρόνος ήταν τα 8min.

Το ποσοστό εξαγωγής διαπιστώθηκε, επίσης, πως αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης TBA από 0,02 έως 2M, φθάνοντας στο μέγιστο ποσοστό σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του 1M.

Ο όγκος της υδατικής φάσης, επίσης, ακολουθώντας τη γενική πειραματική διαδικασία, αποδείχθηκε πως πρέπει να είναι έως 60ml, καθώς μεγαλύτερος όγκος οδήγησε σε ραγδαία μείωση του ποσοστού εξαγωγής.

Για την ανάκτηση του Cr(VI) από την οργανική φάση χρησιμοποιήθηκαν ασκορβικό οξύ (5%), NaOH 0,5M και Na₂SO₄ 0,1M και επετεύχθησαν ποσοστά 27%, 99% και 75% αντίστοιχα. Με διπλασιασμό του όγκου το 75% του Na₂SO₄ αυξανόταν σε 92% και το 27% του ασκορβικού οξέος σε 67%.

Μελετήθηκε και η επίδραση της συγκέντρωσης NaOH από 0,05 έως 0,5M. Απεδείχθη ότι ποσοτική ανάκτηση επιτυγχάνεται για συγκέντρωση άνω του 0,5M, ενώ η αναγεννημένη οργανική φάση μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί επιτυχώς για 10 κύκλους.



ΣΧΗΜΑ 2.9: Ανάκτηση Cr(VI) από την οργανική φάση με NaOH

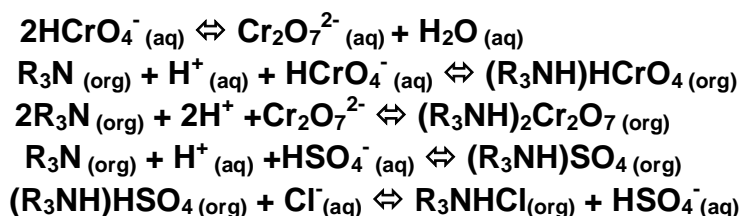
Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε συνθετικά απόβλητα τα οποία περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις και άλλων ιόντων, επιτυγχάνοντας ποσοστά εξαγωγής πάνω από 96%, καθώς και σε πραγματικά απόβλητα επιμεταλλωτηρίων και βυρσοδεψείων, με ποσοστά απομάκρυνσης 94-98,5%. Είναι φανερό πως η μέθοδος είναι απλή, εύκολη, γρήγορη και εκλεκτική, ενώ δεν παρουσιάζεται και το πρόβλημα σχηματισμού τρίτης φάσης.

Η ερευνητική ομάδα των Bringas et al.^[39] (2006) μελέτησε την εξαγωγή Cr(VI) από υπόγεια ύδατα, υπό την παρουσία και άλλων ιόντων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησαν την Alamine 336 σε διαλύτη Isopar L Fluid, το οποίο είναι ένας ισοπαραφινικός υδρογονάνθρακας. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν ως τροποποιητής φάσης η 1-δεκανόλη και ως επιφανειοδραστική ουσία το Pluronic PE, το οποίο είναι ένα σταθερό πολυμερές οξειδίων του αιθυλενίου και προπυλενίου.

Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν ένα δυαδικό διάλυμα θειικών και χλωρικών ανιόντων και ένα τριαδικό χρωμικών, θειικών και χλωρικών ιόντων. Η πειραματική διαδικασία προέβλεπε την ανάμιξη 20ml υδατικής φάσης με 20ml οργανικού συστήματος, ανακίνησή τους για 5min και έπειτα τα δοκίμια αφήνονταν σε ηρεμία για λίγα λεπτά, ώστε να επιτευχθεί διαχωρισμός των δύο φάσεων. Οι ερευνητές σημειώνουν πως ανακίνηση του συστήματος για πάνω από 5min οδηγεί σε αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), λόγω της δράσης των αμινομάδων, με ταυτόχρονη αλλαγή του χρώματος σε πράσινο. Επίσης, τα δοκίμια καλύπτονταν με μαύρο ύφασμα, λόγω της ευαισθησίας του οργανομεταλλικού συμπλόκου στο ηλιακό φως.

Τα αποτελέσματα του τριαδικού διαλύματος έδειξαν πως το Cr(VI) εξαγεται πλήρως σε pH έως 4, ενώ μειώνεται το ποσοστό εξαγωγής με αύξηση του pH έως 6.

Ο μηχανισμός που προτείνεται για τη διεργασία περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Επιπλέον, η ερευνητική ομάδα κατέληξε στο συμπέρασμα πως η συνεξαγωγή των Cl^- και SO_4^{2-} δεν επηρεάζει την εξαγωγή του Cr(VI), γεγονός που αποδεικνύει την υψηλή συγγένεια των εξαγόμενων ιοντικών μορφών Cr(VI) με το Alamine 336.

Μία επίσης ενδιαφέρουσα διαπίστωση από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι το γεγονός πως στο τριαδικό διάλυμα συμβαίνει αύξηση του ποσοστού εξαγωγής των Cl^- , κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα πως η παρουσία του Cr(VI) ευνοεί την εξαγωγή των Cl^- , αντί των HSO_4^- .

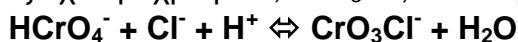
Οι Agrawal A., Pal C. και Sahu K.K.^[40] (2008) μελέτησαν την εξαγωγή Cr(VI) με τη χρήση Cyanex 923 σε διαλύτη κηροζίνη. Το Cyanex 923 είναι ένα οργανικό μείγμα διαφόρων τριαλκυλο φωσφιδιο οξειδίων (trialcylphosphine oxides), το οποίο παρουσιάζει στη διεργασία παρόμοια συμπεριφορά με το TOPO (tri-n-octyl phosphine oxide).

Μελετήθηκε συγκριτικά η απόδοση του Cyanex 923 σε σχέση με το TBP και το MIBK σε περιεκτικότητα από 1 έως 5% στο διάλυμα κηροζίνης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αύξηση της περιεκτικότητας του Cyanex 923 οδηγεί σε αύξηση της εξαγωγής από 44,95% σε 98,86%, ενώ η αντίστοιχη αύξηση για το TBP ήταν από 4,5 σε 9,5%, ενώ το MIBK δεν δρα ως εξαγωγέας σε αυτό το σύστημα. Η συμπεριφορά των οργανικών εξαγωγέων εξηγείται από

τις ιδιότητές τους που καθορίζουν την ικανότητά τους να δράσουν ως δότες ηλεκτρονίων.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του pH στη διεργασία και απεδείχθη ότι η μέγιστη απόδοση εξαγωγής Cr(VI) (93%) επιτυγχάνεται σε pH=0,5. Αύξηση του pH οδηγεί σε σταδιακή μείωση της απόδοσης, απότομη μείωση στο 20% σε pH=2, ενώ έως pH=10 η απόδοση μειώνεται στο 2,5%.

Η παρουσία HCl, H₂SO₄ και HNO₃ μειώνει το ποσοστό εξαγωγής σε pH από 0,5-2,5 και μόνο στη περίπτωση του HCl η απόδοση παραμένει σε ένα υψηλό επίπεδο, της τάξης του 93%. Τα ιόντα Cl⁻ αντιδρούν με τα χρωμικά ιόντα σχηματίζοντας τα τριοξυ χλωροχρωμικά, CrO₃Cl⁻, κατά την αντίδραση:



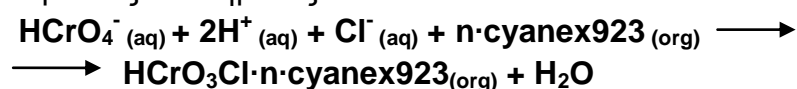
Τα ιόντα αυτά είναι και το χημικό είδος το οποίο δεσμεύεται σε αυτήν την περίπτωση από το Cyanex 923.

Επίσης, διερευνήθηκε και η χρήση, ως διαλυτών, των ξυλόλιο, εξάνιο, βενζόλιο, κηροζίνη και χλωροφόρμιο, τα οποία επέτυχαν υψηλά και παρόμοια ποσοστά εξαγωγής (93-96%), σε συνδιασμό με το Cyanex 923, λόγω των κοντινών τους διηλεκτρικών σταθερών, πλην του χλωροφορμίου (57,22%), που έχει μικρότερη διηλεκτρική σταθερά.

Η αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI) στην αρχική υδατική φάση από 54 έως 1100ppm αποδεικνύεται να μειώνει ελαφρώς το ποσοστό εξαγωγής του Cr(VI) από 99,8% σε 89%. Οι ερευνητές σημειώνουν, πάντως, πως σε 4 στάδια επεξεργασίας, η μέθοδος μπορεί να δεσμεύσει ακόμα και 2000ppm Cr(VI).

Διερεύνησαν, επίσης, την επίδραση της περιεκτικότητας της οργανικής φάσης σε Cyanex 923. Από περιεκτικότητα 0,5 έως 5% το ποσοστό εξαγωγής αυξήθηκε από 44,9% σε 96,5%, ενώ παρέμεινε σταθερό, περίπου στο 98,9%, έως περιεκτικότητα 5%. Έτσι, οι ερευνητές κατέληξαν το συμπέρασμα ότι «Χρειάζονται 2mol Cyanex 923 για να δεσμευτεί 1 mol Cr(VI)».

Τα αποτελέσματα τους οδήγησαν στην πρόταση του παρακάτω μηχανισμού για την περιγραφή της διεργασίας απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση του παρόντος συστήματος:



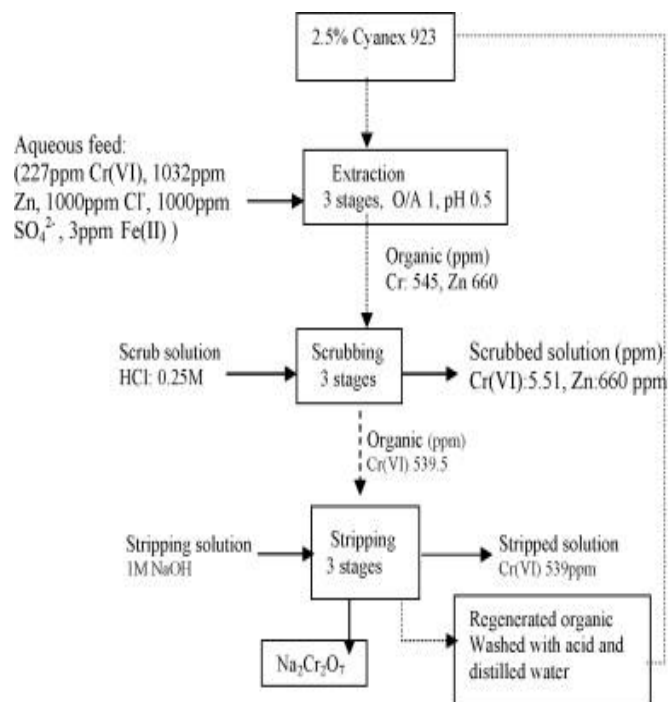
Η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να μειώνει την ικανότητα εξαγωγής, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης του Cyanex 923.

Επίσης, μετά από πειράματα που πραγματοποιήσαν διαπίστωσαν ότι το οργανικό σύστημα έχει μεγάλη σταθερότητα για αρκετό χρονικό διάστημα, ενώ παρά τον επιλεγόμενο χρόνο ανάδευσης των 5min, ακόμα και 2min αρκούν για να λάβει χώρα η διεργασία.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας όγκων O/A. Με αύξηση του O/A από 1/5 έως 5/1, η απόδοση της διεργασίας αυξάνεται από 55% έως 98%.

Στο στάδιο της ανάκτησης, επιχειρήθηκε η αναγέννηση της οργανικής φάσης με NaCl, NaOH, Na₂SO₄, NH₃Cl, NH₃OH, HCl, HNO₃, ζεστό απιονισμένο νερό και ασκορβικό οξύ. Το NaOH είχε απόδοση έως 97%, όσο ακριβώς και ένα διάλυμα 0,1NaCl/1M NaOH.

Τέλος, η εφαρμογή της μεθόδου αυτής σε απόβλητα επιμεταλλωτηρίων, όπου περιέχονταν διάφορα μεταλλικά ιόντα, εκ των οποίων μόνο το ιόν Zn(II) έδειξε να συνεξάγεται με το Cr(VI). Μετά την απομάκρυνση του Zn(II), με τη χρήση HCl, οι ερευνητές πραγματοποίησαν την εξαγωγή του Cr(VI) με το διάγραμμα ροής της διεργασίας να εμφανίζεται στο Σχήμα 2.10.



ΣΧΗΜΑ 2.10: Απομάκρυνση και ανάκτηση Cr(VI) από απόβλητο επιμεταλλωτηρίου

Οι Mane et al.^[41] (2012) πραγματοποίησαν την μελέτη της εξαγωγής Cr(VI) με τη χρήση της 2-οκτυλο αμινο πυριδίνης (2-OAP) σε διαλύτη ξυλόλιο.

Η βέλτιστη προτεινόμενη διεργασία κρίνεται ως απλή, εκλεκτική, γρήγορη και ιδιαίτερα αποτελεσματική. Προβλέπει την ανάμιξη των διαλυμάτων Cr(VI) και HCl 0,5M για 5min με διάλυμα 2-OAP 0,036M σε αναλογία όγκων A/O=2,5 για την απομάκρυνση του μετάλλου και την επακόλουθη ανάκτησή του από την οργανική φάση σε 3 στάδια, με χρήση διαλύματος NH₃ 7N και εξάτμηση του τελικού διαλύματος έως το ¼ του όγκου του.

Οι ερευνητές μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης HCl, υπό σταθερή αναλογία όγκων A/O=2,5. Η αύξηση της συγκέντρωσης του HCl από 0,01M σε 0,4-0,8M οδήγησε σε αύξηση της απομάκρυνσης από 14,3% σε πλήρη απομάκρυνση, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος οδήγησε σε μείωση του ποσοστού εξαγωγής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο σχηματισμό σταθερού υδροχλωριδίου με το 2-OAP. Άλλα οξέα που

χρησιμοποιήθηκαν, αλλά η εξαγωγή του Cr(VI) δεν ήταν δυνατή από τα διαλύματά τους ήταν τα HClO₄, HBr, HNO₃, H₂SO₄ και οξικό οξύ (CH₃COOH). Στη διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του εξαγωγέα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αύξηση της συγκέντρωσης στο εύρος από 0,0048 σε 0,024-0,073M οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI). Παραπάνω αύξηση έως 0,485M οδηγεί σε μείωση του ποσοστού, λόγω του σχηματισμού του σταθερού συμπλόκου με το HCl.

Μελέτησαν και τη χρήση διαφόρων οργανικών διαλυτών, όπως βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο, χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακα, 1-2 διχλωρο αιθάνιο, MIBK, βουτανόλη, ακετικό πεντυλ εστέρα (amilacetate), αμυλαλκοόλη και κηροζίνη. Προτάθηκε η χρήση ξυλολίου, καθώς μόνο διαλυμένο σε αυτό τον διαλύτη το 2-OAP ήταν ικανό να απομακρύνει ποσοτικά το Cr(VI) από τα εξεταζόμενα διαλύματα.

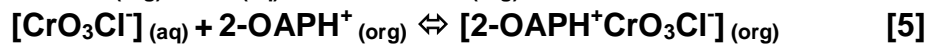
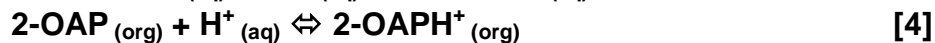
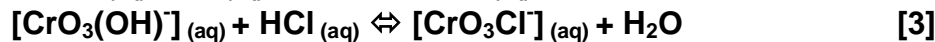
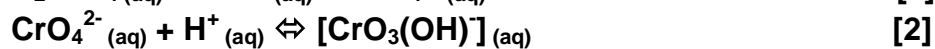
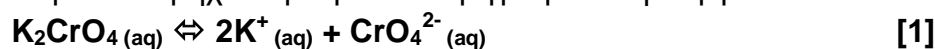
Επίσης, μελετήθηκε και ο χρόνος ανάδευσης από 0,25-20 min. Άυξηση του χρόνου ανάδευσης έως 4-7min οδηγούσε σε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης από 78,8% σε 100%, όμως παραπάνω χρόνος ανάδευσης μείωνε το αντίστοιχο ποσοστό, λόγω της διάλυσης των ιοντικών ζευγών από την έντονη ανάδευση.

Μελετώντας την ικανότητα φόρτισης του 2-OAP, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι ο εξαγωγέας σε συγκέντρωση 0,036M είναι ικανός να δεσμεύσει 75μg Cr(VI) σε θερμοκρασία 25°C.

Στη συνέχεια, η διερεύνηση της επίδρασης της αναλογίας όγκων A/O έδειξε ότι το μέτρο πρέπει να είναι μικρότερο του 7,5, ώστε να επαρκεί η βέλτιστη προτεινόμενη συγκέντρωση του εξαγωγέα για πλήρη εξαγωγή του μετάλλου.

Για την ανάκτηση του Cr(VI) από την οργανική φάση, οι Mane et al. χρησιμοποίησαν NH₃, NaOH, KOH, Na₂CO₃ και CH₃COOH σε συγκέντρώσεις από 0,5 έως 11M, επιλέγοντας τελικά το NH₃, σε διεργασία 3 σταδίων για πλήρη ανάκτηση του εξαγώμενου μετάλλου.

Οι ερευνητές μετά από ανάλυση των αποτελεσμάτων κατέληξαν στον παρακάτω μηχανισμό για να περιγράψουν τη διεργασία:



Επίσης, μελετήθηκε η εκλεκτικότητα του 2-OAP στο Cr(VI) και η ανταγωνιστική δράση διαφόρων ιόντων και ουσιών, με τα I⁻, NO₂⁻, SCN⁻, S₂O₃⁻, θειουρία, ασκορβικό οξύ, Te(IV), Fe(III), Cu(II) και Tl(I) να υπεισέρχονται ανταγωνιστικά στην απομάκρυνση του Cr(VI).

Η μέθοδος εφαρμόσθηκε σε διαδικά διαλύματα Cr(VI) με Cr(III), Ni(II), Co(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Mn(II) και Mn(VII) και τριαδικά διαλύματα με ιόντα Cr(VI) και Pb(II), Zn(II) και Pb(II), Hg(II). Σε όλες τις περιπτώσεις, επετεύχθη ο πλήρης διαχωρισμός του Cr(VI) με την μελετώμενη μέθοδο, ενώ υπό

συγκεκριμένες συνθήκες ήταν δυνατή και η ταυτόχρονη απομόνωση του Hg(II).

Η εφαρμογή, δε, της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα από μείγματα και απόβλητα βυρσοδεψείων έδειξε ήταν δυνατή η πλήρης εξαγωγή του Cr(VI) σε όλες τις περιπτώσεις.

2.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως είναι φανερό από την ανασκόπηση του Κεφ. 2.2, η διεργασία της απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο εκχύλισης υγρού-υγρού είναι μια αποτελεσματικότερη μέθοδος, με την οποία μπορούν να απομακρυνθούν ταχύτατα και πλήρως μεγάλες ποσότητες Cr(VI), με τον κατάλληλο συνδυασμό οργανικού εξαγωγέα και οργανικού διαλύτη.

Από την ανασκόπηση προκύπτει πως η πλειοψηφία των ερευνητών, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, επιλέγει ως εξαγωγείς τριτοταγείς αμίνες και άλατα τεταρτοταγών αμινών. Μεταξύ αυτών, το Alamine 336 και το Aliquat 336 φαίνεται να βρίσκονται στο επίκεντρο των μελετών, καθώς παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI) σε μια μεγάλη ποικιλία οργανικών διαλυτών. Το πλεονέκτημα του Aliquat 336 ήταν, σύμφωνα με τις μελέτες, το γεγονός πως επετύγχανε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης, αλλά και ανάκτησης σε μεγαλύτερο εύρος pH, αντίθετα με τους άλλους εξαγωγείς, οι οποίοι ήταν αποτελεσματικοί μόνο σε όξινες συνθήκες.

Όπως προαναφέρθηκε, οι μελέτες της εξαγωγής Cr(VI) με την μέθοδο της εκχύλισης υγρού-υγρού έχει πραγματοποιηθεί με τη χρήση διαφόρων οργανικών διαλυτών, όπως η κηροζίνη, το τολουόλιο, το βενζόλιο, το χλωροφόρμιο κ.ά. Οι πλειονότητα των ευρέως χρησιμοποιούμενων οργανικών διαλυτών είναι ενώσεις επιβλαβείς για την υγεία και μη φιλικές προς το περιβάλλον. Η κηροζίνη επιλέγεται συχνότερα, λόγω τόσο του χαμηλού της κόστους, όσο και λόγω της δημιουργίας πολύ αποτελεσματικών οργανικών συστημάτων, σε συνδυασμό με αρκετά εξαγωγικά μέσα (Alamine 336, Aliquat 336, Cyanex 923 κ.ά).

Έτσι, η χρήση οργανικών διαλυτών οι οποίοι, στην πλειοψηφία τους, είναι μη βιοδιασπώμενοι και τοξικοί, οδήγησε στην επιλογή, στα πλαίσια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής, ενός φιλικού προς το περιβάλλον οργανικού διαλύτη, η καταλληλότητα του οποίου διερευνείται στα παρακάτω κεφάλαια.

2.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] Rydberg, J., Musicas C. & Choppin, G.R. 1992, "Principles and Practices of Solvent Extraction"
- [2] Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ. 2004, "Ειδικά Θέματα Υδρομεταλλουργίας", κεφ. 4, pp. 112-165
- [3] De, A.K., Khopkar, S.M. & Chalmers, R.A. 1970, "Solvent Extraction of Metals", van Nostrand Reinhold
- [4] Ritcey, G.M. & Ashbrook, A.W. 1984, "Solvent Extraction-Principles and Applications to Process Metallurgy", Elsevier, pt. I.
- [5] Ritcey, G.M. & Ashbrook, A.W. 1979, "Solvent Extraction-Principles and Applications to Process Metallurgy", Elsevier, pt. II.
- [6] Agget, J. & Crossley, P. 1967, "The Distribution of Cobalt Between Aqueous Solution and Tributyl Phosphate in the Presence of Salicylic Acid", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, vol. 29, pp. 1113-17.
- [7] Brooks, R.T. & Rosenbaum, J.B. 1963, "Separation and Recovery of Cobalt and Nickel by Solvent Extraction", U.S. Bureau of Mines, 6159.
- [8] Cole, F.K. & Brown, L.H. 1961, "Solvent Extraction of Nickel-Cobalt Chloride Mixtures with Furfural" Journal of Chemical Engineering Data, vol. 6, pp. 430-441.
- [9] Dufourneaud, J. 1967, "An Application of Liquid-Liquid Extraction. Removal of Cobalt from Nickel Matte During Iron Removal", Chimica e Industria, Genie Chimie, vol. 97, pp. 916-926.
- [10] Duisburger, K. 1963, "A Process for Separating Cobalt and Nickel", British Patent 915,468.
- [11] Ezhovska, T. & Kopach, S. 1966, "Extraction of Co and Mn Chlorides by Tributyl Phosphate", Radiokhimiya, vol. 8, pp. 145-153.
- [12] Funatsu, M. et al. 1967, "Solvent Extraction of Cobalt and Nickel from Aqueous Solutions", U.S. Patent 3,336,133.
- [13] Riddick, J.A., Williams, B.B. & Sakano, T.K. 1986, "ORGANIC SOLVENTS, 4th Edition.
- [14] Marcus, Y. 1977, "Introduction to Liquid State Chemistry", pp. 204-207.
- [15] Arend, K.H. & Specker H. 1964, "Extracted Cr, Mo, W and V Compounds in Partition Systems", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 333, pp. 18-24.
- [16] Burdett, J.L. & Burger, L.L. 1966, "Organophosphorous-Uranyl Complexes Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Canadian Journal of Chemistry, vol. 44, pp. 111-118.
- [17] JACOBS, J.J. 1985, "Nickel and Cobalt Extraction Using Organic Compounds" Epo Applied Technology Serries, Vol. 6.
- [18] Morrison, G.H. & Freiser, H. 1957, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry"
- [19] Francis, A.W. 1963, "Liquid-Liquid Equilibriums"
- [20] Stary, J. 1964, "Solvent Extraction of Metal Chelates"
- [21] Dyrssen, D., Van Ooyen, J., Liljenzin J.O. & Rydberg, J. 1966, "Solvent Extraction Chemistry", ISEC '66.

- [22] Lo, T.C. 1983, "Handbook of Solvent Extraction"
- [23] Alders, L. 1955, "Liquid-Liquid Extraction".
- [24] Marinsky, J.A. & Marcus, Y. 1993, "Ion Exchange and Solvent Extraction- A series of Advances", Vol. II.
- [25] Salazar, E., Ortiz, M.I., Urtiaga, A.M. & Irabien, J.A. 1992, "Equilibrium and kinetics of Cr(VI) extraction with aliquat 336", Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 31, no. 6, pp. 1516-1522.
- [26] Benguerel, E. 1996, "Solvent Extraction of Rhodium from Chloride solutions in the presence of SnCl₂ with Kelex¹⁰⁰". Retrieved from http://digitool.library.mcgill.ca/webclient/StreamGate?folder_id=0&dvs=1395054849843~751
- [27] Rao, V.M. & Sastri, M.N. 1980, "Solvent Extraction of Chromium: A Review", Talanta, vol. 27, pp.771-777.
- [28] Venkateswaran, P. & Palanivelu, K. 2004, "Solvent extraction of hexavalent chromium with tetrabutyl ammonium bromide from aqueous solution", Separation and Purification Technology, vol. 40, no. 3, pp. 279-284.
- [29] Kalidhasan, S. & Rajesh, N. 2009, "Simple and selective extraction process for chromium (VI) in industrial wastewater", Journal of hazardous materials, vol. 170, no. 2-3, pp. 1079-1085.
- [30] Akama, Y. & Sali, A. 2002, "Extraction mechanism of Cr(VI) on the aqueous two-phase system of tetrabutylammonium bromide and (NH₄)₂SO₄ mixture", Talanta, vol. 57, no. 4, pp. 681-686.
- [31] El-Hussaini, O.M., Lasheen, T.A., Helmy, E.M., Hady, M.A. & Manaa, A.-A. 2012, "Liquid-Liquid Extraction/Recovery of Chromium(VI) From Some Industrial Waste Solutions Using Alamine 336 in Kerosene", Journal of Dispersion Science and Technology, vol. 33, no. 8, pp. 1179-1187.
- [32] Bachmann, R.T., Wiemken, D., Tengkiat, A.B. & Wilichowski, M. 2010, "Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil", Separation and Purification Technology, vol. 75, no. 3, pp. 303-309.
- [33] Senol, A. 2004, "Amine extraction of chromium(VI) from aqueous acidic solutions", Separation and Purification Technology, vol. 36, no. 1, pp. 63-75.
- [34] El-Hefny, N.E. 2009, "Comparison of liquid-liquid extraction of Cr(VI) from acidic and alkaline solutions by two different amine extractants", Separation and Purification Technology, vol. 67, no. 1, pp. 44-49.
- [35] Alonso, A.I., Galan, B., Irabien, A. & Ortiz, I. 1997, "Separation of Cr(VI) with Allquat 336: Chemical Equilibrium Modeling", Separation Science and Technology, vol. 32, no. 9, pp. 1543-1555.
- [36] Lo, S.L. & Shiue, S.F. 1998, "Recovery of Cr(VI) by quaternary ammonium compounds", Water research, vol. 32, no. 1, pp. 174-178.
- [37] Hariharan, A.V.L.N.S.H.D. & Muralikrishna, D. 2011 "Studies on the Extraction of Chromium (VI) by tetra butyl ammonium bromide", International Journal of Analytical and Bioanalytical chemistry, vol.1, no. 1, pp. 9-12.
- [38] Kalidhasan, S., Ganesh, M., Sricharan, S. & Rajesh, N. 2009, "Extractive separation and determination of chromium in tannery effluents and

electroplating waste water using tribenzylamine as the extractant", Journal of hazardous materials, vol. 165, no. 1-3, pp. 886-892.

[39] Bringas, E., San Roman, M.F. & Ortiz, I. 2006, "Removal of anionic pollutants from groundwaters using Alamine 336: chemical equilibrium modeling", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol.81, pp. 1829-1835

[40] Agrawal, A., Pal, C. & Sahu, K.K. 2008, "Extractive removal of chromium (VI) from industrial waste solution", Journal of hazardous materials, vol. 159, no. 2-3, pp. 458-464.

[41] Mane, C.P., Mahamuni, S.V., Kolekar, S.S., Han, S.H. & Anuse, M.A. 2012, "Hexavalent chromium recovery by liquid-liquid extraction with 2-octylaminopyridine from acidic chloride media and its sequential separation from other heavy toxic metal ions", Arabian Journal of Chemistry.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως στόχο την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα $K_2Cr_2O_7$. Μετά από σύγκριση της εξαγωγικής ικανότητας πέντε διαφορετικών οργανικών συστημάτων (Κηροζίνη / Δεκανόλη / TBAB, Κηροζίνη / Δεκανόλη / Aliquat336, Πυρηνέλαιο / Δεκανόλη / TBAB, Πυρηνέλαιο / Aliquat336, Πυρηνέλαιο / Δεκανόλη / Aliquat 336), πραγματοποιήθηκε διερεύνηση του συστήματος Πυρηνέλαιο/Aliquat 336. Μελετήθηκε η επίδραση του pH, του χρόνου ανάμιξης των φάσεων, του χρόνου ηρεμίας για διαχωρισμό των φάσεων, καθώς και η επίδραση στις παραπάνω ιδιότητες της προσθήκης 1-δεκανόλης, ως τροποποιητή φάσης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάκτηση του δεσμευμένου στην οργανική φάση Cr(VI) με τη χρήση διαλυμάτων NaOH 1M, NaOH 0,1M/NaCl 1M και $NaNO_3$ 1M.

3.2 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

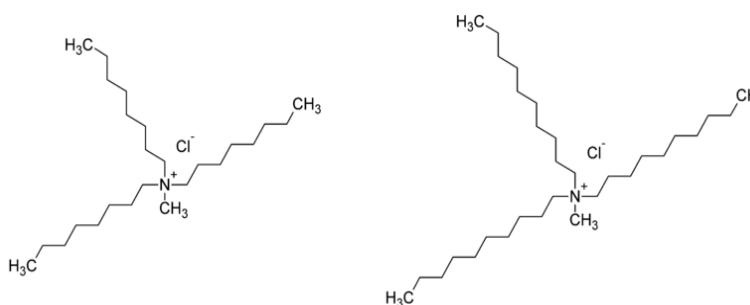
Για την ανάπτυξη της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια και εργαστηριακός εξοπλισμός:

3.2.1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Διχρωμικό Κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) σε μορφή άλατος, της Merck.
- Απιονισμένο νερό
- Aliquat 336 σε υγρή μορφή, της Alfa Aesar
- Τετραβούτυλ αμμώνιο βρωμίδιο (tetra-n-butyl ammonium bromide-TBAB) σε μορφή άλατος, της Alfa Aesar
- Πυρηνέλαιο ελιάς εμπορίου, «ΝΙΚΗ», της MINEPBA
- Κηροζίνη σε υγρή μορφή, της Sigma-Aldrich
- 1-Δεκανόλη ($C_{10}H_{21}OH$) σε υγρή μορφή, της Alfa Aesar.
- Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH) σε μορφή άλατος, της Lach-Ner.
- Χλωριούχο Νάτριο (NaCl) σε μορφή άλατος, της Panreac.
- Νιτρικό Νάτριο ($NaNO_3$) σε μορφή άλατος, της Merck.
- Θειικό οξύ σε υγρή μορφή, της Fisher Chemical (95%, MW: 98.07 g/mol)
- Kit φωτομετρικής ανάλυσης χρωμικών, της Merck

Aliquat 336

Το Aliquat 336 είναι ένα άλας τεταρτοταγούς αμίνης. Περιέχει ένα μείγμα όκτυλο- (C₈) και δέκυλο- (C₁₀) ανθρακικών αλυσίδων, με τις όκτυλο- αλυσίδες να υπερισχύουν. Η ονομασία του κατά IUPAC είναι n-μέθυλ-ν,ν-διόκτυλ-οκταν-1-αμμώνιοχλωρίδιο (N-methyl-N,N-dioctyloctan-1-ammonium chloride), ενώ έχει αναφερθεί και με τις ονομασίες “tricaprylmethylammonium chloride”, “methyltrioctylammonium chloride” και “καταλύτης του Stark” (“Stark’s catalyst”).^[1]



ΣΧΗΜΑ 3.1: Aliquat 336^[1]

Το Aliquat 336 έχει χημικό τύπο [CH₃(CH₂)₇]₃NCH₃Cl, με μοριακό βάρος ίσο με 404,17 g/mol.^[2]

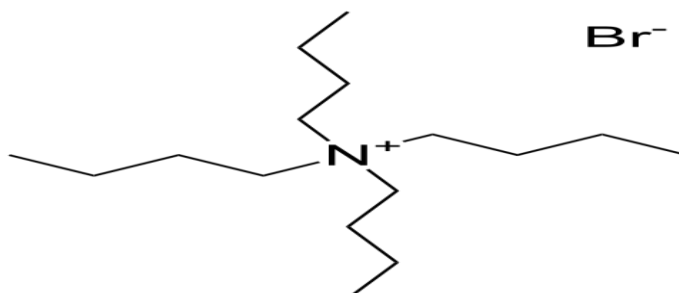
Σύμφωνα με το Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας (Material Safety Data Sheet-MSDS) της Alfa Aesar^[3], το Aliquat 336 έχει CAS Number 63393-96-4 και διατίθεται μόνο για ερευνητικούς σκοπούς και ανάπτυξη. Είναι ένα ιξώδες υγρό, άχρωμο προς κίτρινο, σχετικά ήπιας οσμής. Το σημείο βρασμού του είναι μεγαλύτερο των 240°C και το σημείο ανάφλεξης του 132°C. Η πυκνότητά του στους 20°C είναι 0,880 g/cm³ και εμφανίζει, στην ίδια θερμοκρασία, διαλυτότητα στο νερό ίση με 10g/L.

Επίσης, σύμφωνα με το Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας^[3], είναι τοξικό στην κατάποση, προκαλεί σοβαρά προβλήματα εάν έρθει σε επαφή με τα μάτια, ενώ προκαλεί και ερεθισμό σε επαφή με το δέρμα. Είναι εξαιρετικά τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακρόχρονες επιπτώσεις. Κατά τη χρήση του Aliquat 336 απαιτείται η χρήση προστατευτικού εξοπλισμού, δηλαδή προστατευτικά γάντια, ρούχα και μάσκα προστασίας προσώπου και ματιών.

Τέτρα-ν-βουτυλ-αμμώνιο-βρωμίδιο (TBAB)

Το, κατά IUPAC, τέτρα-ν-βούτυλ-αμμώνιο-βρωμίδιο (tetra-n-butyl ammonium bromide – TBAB) είναι άλας τεταρτοταγούς αμίνης. Έχει χημικό τύπο

$C_{16}H_{36}BrN$ και μοριακό βάρος 322,38 g/mol. Είναι ένα λευκό υγροσκοπικό στερεό αλάτι, με σημείο τήξης 101-105°C. ^[4]



ΣΧΗΜΑ 3.2: Τετρα-n-βουτύλ-αμμώνιο βρωμίδιο (TBAB) ^[4]

Πυρηνέλαιο ελιάς

Μία μονάδα παραγωγής πυρηνελαίου επεξεργάζεται τον ελαιοπυρήνα και την ψίχα της ελιάς, τα οποία παραμένουν μετά την αφαίρεση του ελαιολάδου στα ελαιοτριβεία. Ο ελαιοπυρήνας είναι ένα μίγμα πυρηνελαίου (~5%), πυρηνοξύλου (~45%) και νερού (~50%). Υπάρχουν δύο βασικά στάδια παραγωγής του πυρηνελαίου: Η διαδικασία ξήρανσης και η διαδικασία απόσταξης. ^[6]

Κατά τη διαδικασία ξήρανσης, ο ελαιοπυρήνας προωθείται σε μεγάλα κυλινδρικά ξηραντήρια, που θερμαίνονται και περιστρέφονται. Με τον τρόπο αυτόν εξατμίζεται η μεγάλη ποσότητα νερού που περιέχει, γεγονός που καθιστά δυνατή την αφαίρεση του λαδιού. ^[6]

Η απόσταξη του πυρηνελαίου είναι μια διεργασία όμοια με την παραγωγή των περισσότερων σπορελαίων. Χρησιμοποιείται καθαρό εξάνιο (C_6H_{14}), το οποίο δεσμεύει το λάδι μέσα από τον ελαιοπυρήνα. Το μίγμα λαδιού-εξανίου προωθείται έπειτα σε ειδικές δεξαμενές απόσταξης, όπου τα δύο συστατικά διαχωρίζονται πλήρως. ^[6]

Παρά το γεγονός ότι είναι ελαιολάδο, δεν μπορεί να φέρει αυτή την ονομασία, καθώς το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου ορίζει το ελαιολάδο ως “το έλαιο που παράγεται αποκλειστικά από τον καρπό της ελιάς”, αποκλείοντας τα έλαια που παράγονται με διαλύτες ή διαδικασίας επανεστεροποίησης. ^[7]

3.2.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ-ΑΝΑΛΩΣΙΜΑ-ΟΡΓΑΝΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ-ΑΝΑΛΩΣΙΜΑ

- Ποτήρια ζέσεως των 100 και 250ml
- Ογκομετρικές φιάλες των 100, 250, 500 και 1000ml

- Σιφώνια των 20 και 50ml
- Ογκομετρικοί κύλινδροι των 50ml
- Διαχωριστικές χοάνες των 250ml
- Πιπέτες και tips
- Δοκιμαστικοί Σωλήνες
- Μαγνητικοί αναδευτήρες
- Συστήματα Ανάδευσης

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

- Συσκευές μαγνητικής ανάδευσης Selectra και CAT
- pH-μετρο “Mettler Toledo MPC 227” της Hellamco για την ρύθμιση του pH των διαλυμάτων Cr(VI) του πειράματος
- Εργαστηριακός Ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων “Kern Als 120-4”, για την ακριβή ζύγιση των αντιδραστηρίων
- Φωτόμετρο “Spectroquant NOVA 60”, της Merck, για τον προσδιορισμό του Cr(VI) στις υδατικές φάσεις

ΦΩΤΟΜΕΤΡΟ

Οι μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου σε όλα τα υδατικά διαλύματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία, πραγματοποιήθηκαν φωτομετρικά, μέσω του ειδικού οργάνου μοντέλου Spectroquant NOVA 60 της Merck. Ο προσδιορισμός του Cr(VI) πραγματοποιείται με κατάλληλη προσθήκη των αντιδραστηρίων (kit) που παρέχονται από την εταιρεία (Spectroquant chromate test), με αντίστοιχους κωδικούς 1.14552.0001 και 1.14758.0001 (έξι σταγόνες από το υγρό αντιδραστήριο και μία δόση σκόνης με τον ειδικό φορέα). Το εύρος των ορίων ανίχνευσης του οργάνου είναι 0.05-2 mg L⁻¹ (1.14552.0001) και 0.01-3 mg L⁻¹ (1.14758.0001). Η συγκεκριμένη ανάλυση πραγματοποιείται μέσω αντίδρασης του Cr(VI) με το αντιδραστήριο diphenylcarbazide και βασίζεται στις μεθόδους EPA 7196A ή USGS method I-1230-85 ή HACH method 8023. Αρχικά τοποθετούνται τα αντιδραστήρια σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα και ανακινούνται ελαφρώς για χρόνο 1 min μέχρι να διαλυτοποιηθεί πλήρως η σκόνη. Έπειτα προστίθενται 5 ml του διαλύματος (αραιωμένου ή μη, ανάλογα με την αναμενόμενη τελική συγκέντρωση των χρωμικών) στον ίδιο δοκιμαστικό σωλήνα και ανακινούνται επίσης για ένα ακόμη λεπτό. Τέλος, κατάλληλη ποσότητα εκ των 5 ml που προετοιμάσθηκαν μεταφέρεται στην κυψελίδα του οργάνου, η οποία και τοποθετείται στην ειδική υποδοχή του οργάνου προς πραγματοποίηση της μέτρησης.

3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

3.3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) αντίστοιχης συγκέντρωσηςσε Cr(VI) περίπου 100mg/L.

Γνωρίζοντας ότι το μοριακό βάρος (MB) του $K_2Cr_2O_7$ είναι $MB=294,2g/mol$, για την παρασκευή διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) ζυγίστηκαν περίπου 0,2828g (282,8mg) του άλατος, διαλύθηκαν σε 1L απιονισμένου νερού και τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν σε ογκομετρικές φιάλες.

3.3.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ H_2SO_4 , NaOH, NaOH/NaCl, $NaNO_3$

Για τη ρύθμιση του pH, καθώς και για το στάδιο ανάκτησης του Cr(VI) παρασκευάστηκαν κατάλληλα υδατικά διαλύματα. Ειδικότερα:

H_2SO_4 1M: Το διάλυμα H_2SO_4 που χρησιμοποιήθηκε είχε πυκνότητα 1,83g/mol, οπότε για την παρασκευή του διαλύματος συγκέντρωσης 1M, διαλύθηκαν 53,6ml του αντιδραστηρίου σε 1L απιονισμένο νερό.

NaOH 1M, 2M: Το NaOH έχει $MB=40g/mol$, οπότε για την παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης 1M διαλύθηκαν 40g του άλατος σε 1L απιονισμένου νερού και για διάλυμα συγκέντρωσης 2M διαλύθηκαν αντίστοιχα 80g του άλατος.

NaOH 0,1M/NaCl 1M: Το NaCl έχει $MB=58,44g/mol$, οπότε για την παρασκευή διαλύματος NaOH 0,1M/NaCl 1M διαλύθηκαν σε 1L απιονισμένου νερού 4g άλατος NaOH και 58,44g άλατος NaCl.

$NaNO_3$ 1M: Το $NaNO_3$ έχει $MB=84,99g/mol$, οπότε για την παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης 1M διαλύθηκαν 84,99g του άλατος σε 1L απιονισμένου νερού.

3.3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Πυρηνέλαιο/Aliquat 336: Σκοπός ήταν η παρασκευή οργανικού διαλύματος Aliquat 336 5%v/v σε διαλύτη πυρηνέλαιο. Έτσι διαλύονταν ανά πείραμα 2,5ml Aliquat 336 σε 47,5ml πυρηνέλαιο.

Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat 336: Σκοπός ήταν η παρασκευή οργανικού διαλύματος Aliquat 336 5%v/v και δεκανόλη 10%v/v σε διαλύτη πυρηνέλαιο.

Έτσι διαλύονταν ανά πείραμα 2,5ml Aliquat 336 και 5ml δεκανόλη σε 42,5ml πυρηνέλαιο.

Κηροζίνη/Δεκανόλη/Aliquat 336: Σκοπός ήταν η παρασκευή οργανικού διαλύματος Aliquat 336 5%v/v και 10%v/v δεκανόλη σε διαλύτη κηροζίνη. Έτσι διαλύονταν ανά πείραμα 2,5ml Aliquat 336 και 5ml δεκανόλη σε 42,5ml κηροζίνη.

Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/TBAB: Σκοπός ήταν η παρασκευή οργανικού διαλύματος TBAB 0,018M σε διαλύτη πυρηνέλαιο και δεκανόλη, η προσθήκη της οποίας αύξανε δραστικά την διαλυτότητα του άλατος TBAB στο πυρηνέλαιο. Έτσι διαλύθηκαν 300mg TBAB σε σύστημα αναλογίας 3:1, δηλαδή 37,5ml πυρηνέλαιο και 12,5ml δεκανόλη. Για να διαλυθεί πλήρως το TBAB στον οργανικό διαλύτη χρειάστηκε ανάδευση για περίπου 30min σε συχνότητα 1000rpm.

Κηροζίνη/Δεκανόλη/TBAB: Σκοπός ήταν η παρασκευή οργανικού διαλύματος TBAB 0,013M σε διαλύτη κηροζίνη και δεκανόλη, η προσθήκη της οποίας αύξανε δραστικά την διαλυτότητα του άλατος TBAB στην κηροζίνη. Έτσι διαλύθηκαν 300mg TBAB σε σύστημα αναλογίας 2,5:1, δηλαδή 50ml κηροζίνη και 20ml δεκανόλη. Για να διαλυθεί πλήρως το TBAB στον οργανικό διαλύτη χρειάστηκε ανάδευση για περίπου 30min σε συχνότητα 1000rpm.

3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ (ΠΚ)

Για την μελέτη εξαγωγής εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα Cr(VI) με τη μέθοδο εκχύλισης υγρού-υγρού, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω πειραματικοί κύκλοι.

3.4.1 ΠΚ1: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΞΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Στην πρώτη πειραματική ενότητα διερευνήθηκε η δυνατότητα δέσμευσης ιόντων Cr(VI), με τη χρήση των 5 υπό εξέταση οργανικών εξαγωγικών συστημάτων:

- (Α) Πυρηνέλαιο/Aliquat 336
- (Β) Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat 336
- (Γ) Κηροζίνη/Δεκανόλη/Aliquat 336
- (Δ) Κηροζίνη/Δεκανόλη/TBAB
- (Ε) Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/TBAB

Η απόδοση κάθε συστήματος εξετάστηκε τόσο στο αρχικό διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, του οποίου η τιμή pH ήταν ίση με 4,6, όσο και σε διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ στο οποίο

έγινε ρύθμιση της τιμής του $\text{pH}=8$, με χρήση διαλύματος NaOH , ώστε να βρίσκεται στην αλκαλική περιοχή.

Ειδικότερα, σε ποτήρι ζέσεως των 250ml προστέθηκαν 50ml κάθε οργανικού συστήματος και 50ml διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, στα δύο διαφορετικά pH (αναλογία όγκων υδατικής προς οργανική φάση, $A/O=1$). Το ποτήρι ζέσεως με τα παρασκευασθέντα διαλύματα, συνολικού όγκου 100ml, τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο σύστημα ανάδευσης για χρονικό διάστημα 15min, με συχνότητα ανάδευσης 500rpm.

Στη συνέχεια, τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε διαχωριστικές χοάνες των 250ml και αφέθηκαν προς διαχωρισμό των δύο φάσεων (υδατικής και οργανικής) για 2h. Μετά το διαχωρισμό των φάσεων λήφθηκε δείγμα της υδατικής φάσης από κάθε διαχωριστική χοάνη και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.

3.4.2 ΠΚ2: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΞΑΓΩΓΗΣ Cr(VI) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ALIQUAT 336, ΜΕ και ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΔΕΚΑΝΟΛΗΣ

Με βάση τα αποτελέσματα του πρώτου πειραματικού κύκλου και όπως τεκμηριώνεται αναλυτικά στο Κεφ.4, κρίθηκε σκόπιμο η έρευνα να εστιασθεί στη χρήση του συστήματος πυρηνέλαιο/Aliquat 336.

Ειδικότερα, ο κύκλος περιέχει δύο σειρές πειραμάτων, τη διερεύνηση της εξαγωγικής ικανότητας του οργανικού συστήματος πυρηνέλαιο/Aliquat 336 χωρίς και με τη χρήση τροποποιητή φάσης (modifier), ρόλο που επιτελεί η δεκανόλη. Η χρήση του τροποποιητή φάσης έχει ως στόχο την μείωση του ιξώδους του οργανικού διαλύματος που αποφέρει και πιο γρήγορο διαχωρισμό των δύο υγρών φάσεων στη χοάνη, αλλά και αποτρέπει, συνήθως, τη δημιουργία γαλακτωμάτων και το σχηματισμό τρίτης φάσης.

Κατά την ανάπτυξη των πειραμάτων μελετήθηκαν οι εξής παράμετροι: επίδραση pH , χρόνος ανάδευσης και χρόνος ηρεμίας για διαχωρισμό.

3.4.2.1 Πυρηνέλαιο/Aliquat 336

Για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, κατάλληλες ποσότητες του διαλύματος Cr(VI) είχαν ρυθμιστεί, πριν την εισαγωγή τους στα ποτήρια ζέσεως, σε $\text{pH}=2$, με H_2SO_4 1M, και $\text{pH}=6$ και $\text{pH}=8$ με NaOH 1M και 2M. Σε ποτήρια ζέσεως των 250ml προστέθηκαν 50ml του οργανικού διαλύματος Πυρηνέλαιο/Aliquat 336 και 50ml διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης περίπου 100mg/L (αναλογία $A/O=1/1$). Ειδικότερα:

A) **pH=2:** Το κάθε σύστημα τέθηκε σε ανάδευση σε συχνότητα 500rpm για καθορισμένο χρόνο. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν οι χρόνοι 2, 5, 8, 10, 12, 15 και 18min. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, το περιεχόμενο κάθε ποτηριού μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκε προς διαχωρισμό των φάσεων. Δείγμα της υδατικής φάσης από τη χοάνη λήφθηκε μετά από 2h και μετά από 24h και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.

B) **pH=4,6:** Το κάθε σύστημα οδηγήθηκε προς ανάδευση σε περίπου 500rpm για καθορισμένο χρόνο. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν οι χρόνοι 2, 5, 8, 10, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 60, 90 και 120min. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, το περιεχόμενο κάθε ποτηριού μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκε προς διαχωρισμό των φάσεων. Δείγμα της υδατικής φάσης από τη χοάνη λήφθηκε μετά από 2h, 24h και 48h και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.

Γ) **pH=6:** Το κάθε σύστημα τέθηκε σε ανάδευση σε συχνότητα 500rpm για καθορισμένο χρόνο. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν οι χρόνοι 2, 5, 8, 10, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 60, 90 και 120min. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, το περιεχόμενο κάθε ποτηριού μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκε προς διαχωρισμό των φάσεων. Δείγμα της υδατικής φάσης από τη χοάνη λήφθηκε μετά από 2h, 24h και 48h και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.

Δ) **pH=8:** Το κάθε σύστημα τέθηκε σε ανάδευση σε συχνότητα 500rpm για καθορισμένο χρόνο. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν οι χρόνοι 2, 5, 30 και 60min. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, το περιεχόμενο κάθε ποτηριού μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκε προς διαχωρισμό των φάσεων. Δείγμα της υδατικής φάσης από τη χοάνη λήφθηκε μετά από 2h και 24h και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.



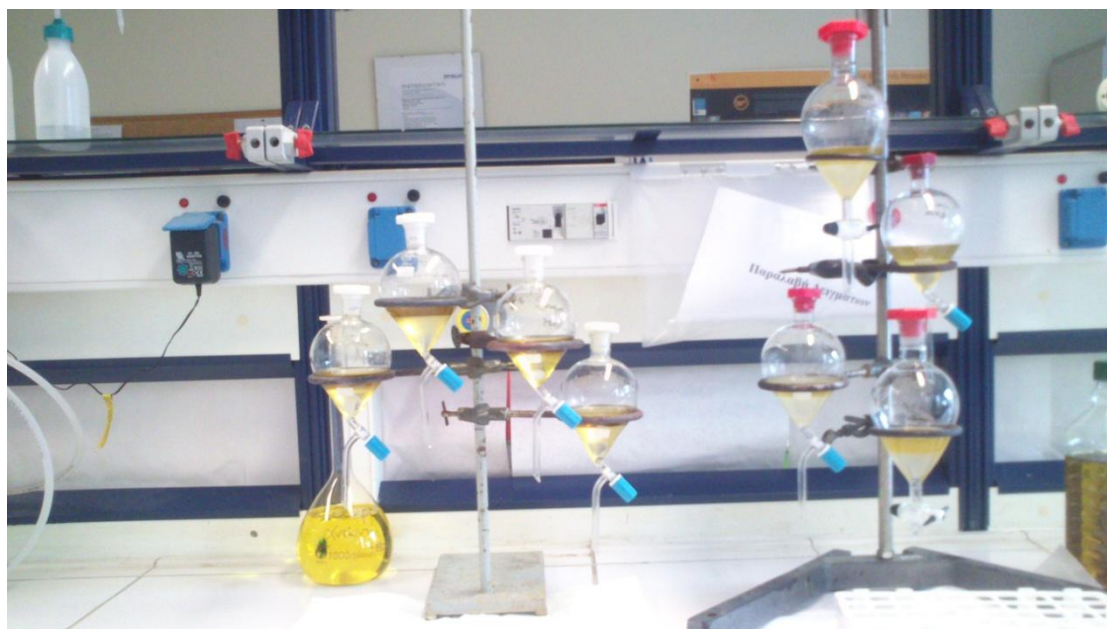
ΣΧΗΜΑ 3.3: Συστήματα απομάκρυνσης Cr(VI) κατά την ανάδευση

3.4.2.ii Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat 336

Για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, κατάλληλες ποσότητες του διαλύματος Cr(VI) είχαν ρυθμιστεί, πριν την εισαγωγή τους στα ποτήρια ζέσεως, σε pH=2, με H₂SO₄ 1M, και pH=6 και pH=8 με NaOH 1M και 2M. σε ποτήρια ζέσεως των 250ml προστέθηκαν 50ml του οργανικού διαλύματος Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat 336 και 50ml διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης περίπου 100mg/L (αναλογία A/O=1/1). Ειδικότερα:

A) **pH=2:** Το κάθε σύστημα τέθηκε σε ανάδευση σε συχνότητα 500rpm για καθορισμένο χρόνο. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν οι χρόνοι 2, 5, 8, 10, 12, 15 και 18min. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, το περιεχόμενο κάθε ποτηριού μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκε προς διαχωρισμό των φάσεων. Δείγμα της υδατικής φάσης από τη χοάνη λήφθηκε μετά από 2h και μετά από 24h και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.

B) **pH=4,6:** Το κάθε σύστημα τέθηκε σε ανάδευση σε συχνότητα 500rpm για καθορισμένο χρόνο. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν οι χρόνοι 2, 5, 8, 10, 15, 18, 22, 27, 30 και 60min. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, το περιεχόμενο κάθε ποτηριού μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκε προς διαχωρισμό των φάσεων. Δείγμα της υδατικής φάσης από τη χοάνη λήφθηκε μετά από 2h, 24h και 48h και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.



ΣΧΗΜΑ 3.4: Συστήματα απομάκρυνσης Cr(VI) κατά το χρόνο διαχωρισμού των φάσεων

Γ) **pH=6:** Το κάθε σύστημα τέθηκε σε ανάδευση σε συχνότητα 500rpm για καθορισμένο χρόνο. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν οι χρόνοι 2, 5, 8, 10, 15, 18,

21, 24, 27, 30 και 60min. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, το περιεχόμενο κάθε ποτηριού μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκε προς διαχωρισμό των φάσεων. Δείγμα της υδατικής φάσης από τη χοάνη λήφθηκε μετά από 2h, 24h και 48h και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.

Δ) **pH=8**: Το κάθε σύστημα τέθηκε σε ανάδευση σε συχνότητα 500rpm για καθορισμένο χρόνο. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν οι χρόνοι 2, 5, 30 και 60min. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, το περιεχόμενο κάθε ποτηριού μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκε προς διαχωρισμό των φάσεων. Δείγμα της υδατικής φάσης από τη χοάνη λήφθηκε μετά από 2h και 24h και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.

3.4.3 ΠΚ3: ΑΝΑΚΤΗΣΗ Cr(VI) ΑΠΟ ΤΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΣΩΝ

Για τα συστήματα και τις διάφορες τιμές pH που διερευνήθηκαν κατά τους πειραματικούς κύκλους 1 και 2 (Ενότητες 3.4.1 και 3.4.2) επιλέχθηκε ένας χρόνος ανάδευσης 15 λεπτών, ο οποίος θεωρείται αρκετός για την μέγιστη δυνατή απομάκρυνση Cr(VI) από την υδατική φάση και δέσμευσή του στην οργανική. Οι φορτισμένες σε Cr(VI) οργανικές φάσεις που προέκυψαν υπέστησαν επεξεργασία με διάφορα διαλύματα-μέσα ανάκτησης, συγκεκριμένα NaOH 1M, NaOH 0,1M/NaCl 1M και NaNO₃ 1M.

Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε ποτήρι ζέσεως των 100ml τοποθετήθηκαν 15ml της κάθε φορτισμένης με Cr(VI) οργανικής φάσης και 15ml ενός εκ των ανωτέρω μέσων ανάκτησης. Το κάθε σύστημα τέθηκε σε ανάδευση για 20min σε συχνότητα 600rpm.



ΣΧΗΜΑ 3.5: Συστήματα ανάκτησης του Cr(VI) από την οργανική φάση κατά την ανάδευση

Στη συνέχεια, τα συστήματα αφέθηκαν σε ηρεμία προς διαχωρισμό των δύο φάσεων για περίπου 2h, οπότε και λήφθηκε δείγμα από την υδατική φάση, στο οποίο και μετρήθηκε η συγκέντρωση Cr(VI) που περιείχαν.

Λόγω της ικανότητας του φωτόμετρου να εντοπίζει τα ιόντα Cr(VI) σε διαλύματα που εμφανίζουν pH από 1 έως 9, οι υδατικές φάσεις που περιείχαν NaOH 1M ρυθμίστηκαν εντός του εύρους pH με κατάλληλη ποσότητα H₂SO₄ 1M.

3.5 ΒΙΒΛΙΟΡΓΑΦΙΑ 3ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] Wikipedia, “Aliquat 336”

http://en.wikipedia.org/wiki/Aliquat_336

[2] Fisher Scientific, “Aliquat 336, Alfa Aesar”

http://www.fishersci.com/ecomm/servlet/fsproductdetail?productId=4621751&catCode=RE_SC&storeId=10652

[3] Aliquat 336 Safety Data Sheet, Alfa Aesar

<http://www.alfa.com/content/msds/english/A17247.pdf>

[4] Wikipedia, “Tetra-n-butylammonium bromide”

http://en.wikipedia.org/wiki/Tetra-n-butylammonium_bromide

[6] Wikipedia, “olive pomace oil”

http://en.wikipedia.org/wiki/Olive_pomace_oil

[7] EL.ARGO., “Λειτουργία ενός Πυρηνελαιουργείου”

<http://www.elargo.gr/plantoperation.greek.html>

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΞΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Από τις εκχυλίσεις για απομάκρυνση Cr(VI) με τη χρήση των οργανικών συστημάτων που περιγράφονται στην Ενότητα 3.3.3, προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.1.1 και 4.1.2 (για pH=4,6 και pH=8, αντίστοιχα).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1.1 Αποτελέσματα απομάκρυνσης σε pH=4,6, μετά από ανάδευση 15min και χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	pH=4,6		
	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
Πυρην/Αλιq336	96,00	9,50	90,10
Πυρην/Δεκαν/Αλιq336	120,00	0,60	99,50
Κηροζ/Δεκαν/Αλιq336	92,40	0,29	99,69
Κηροζ/Δεκαν/ΤΒΑΒ	92,40	26,40	71,43
Πυρην/Δεκαν/ΤΒΑΒ	92,40	89,20	3,46

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1.2 Αποτελέσματα απομάκρυνσης σε pH=8, μετά από ανάδευση 15min και χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	pH=8		
	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
Πυρην/Αλιq336	96,50	0,50	99,48
Πυρην/Δεκαν/Αλιq336	96,50	0,12	99,88
Κηροζ/Δεκαν/Αλιq336	92,40	0,32	99,65
Κηροζ/Δεκαν/ΤΒΑΒ	92,40	27,29	70,47
Πυρην/Δεκαν/ΤΒΑΒ	92,40	90,20	2,38

Όπως είναι φανερό, μόνο τα συστήματα Πυρηνέλαιο/Aliaquat 336, Πυρηνέλαιο/1-Δεκανόλη/Aliaquat 336 και Κηροζίνη/1-Δεκανόλη/Aliaquat 336 έδειξαν τις επιθυμητές τιμές απομάκρυνσης Cr(VI). Παρόλα αυτά, όπως αναφέρουν και οι Bachmann et al.^[1] η κηροζίνη είναι μια τοξική, μη βιοδιασπώμενη και μη φιλική προς το περιβάλλον ουσία, ενώ κατά τη διεργασία ενδέχεται, λόγω της πτητικότητάς της, να συμβάλλει στην εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC's). Για τους λόγους αυτούς, επιλέχθηκαν τα δύο συστήματα πυρηνελαίου/Aliaquat 336, με και χωρίς την χρήση τροποποιητή φάσης, για περαιτέρω μελέτη, καθώς το πυρηνέλαιο είναι ένας

φθηνός και φιλικός προς το περιβάλλον, βιοδιασπώμενος διαλύτης για τη διεργασία.

Το TBAB δείχνει να μην εξάγει το Cr(VI) όταν διαλύεται στο πυρηνέλαιο. Όπως αναφέρουν οι Galan et al.^[9], το είδος του οργανικού διαλύτη μπορεί να μεταβάλει σημαντικά την εξαγωγική ικανότητα της χρησιμοποιούμενης αμίνης.

4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΞΑΓΩΓΗΣ Cr(VI) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ/ΑΛΙQUAT 336, ΜΕ και ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΔΕΚΑΝΟΛΗΣ

4.2.1 Πυρηνέλαιο/Aliquat 336

A) **pH=2:** Μελετήθηκε η απομάκρυνση Cr(VI) από διάλυμα ρυθμισμένο σε τιμή pH=2 και προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2.1 και 4.2.2:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.1: pH=2, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	98,90	92,40	1,02
5	99,42	92,40	0,54
8	99,65	92,40	0,32
10	99,68	92,40	0,30
12	99,72	92,40	0,26
15	99,72	92,40	0,26
18	99,72	92,40	0,26

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.2: pH=2, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 24 ώρες

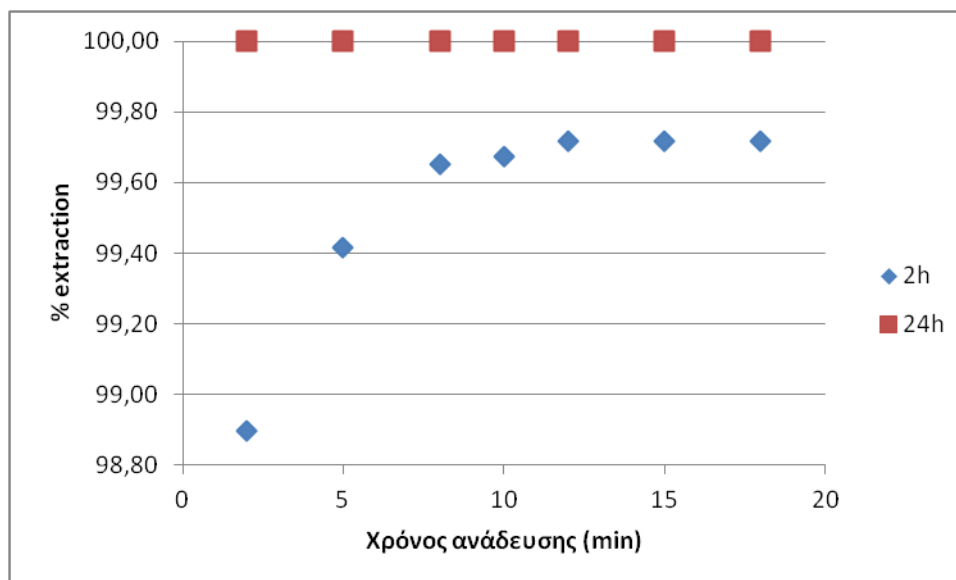
ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	100,00	92,40	0,00
5	100,00	92,40	0,00
8	100,00	92,40	0,00
10	100,00	92,40	0,00
12	100,00	92,40	0,00
15	100,00	92,40	0,00
18	100,00	92,40	0,00

Το σύστημα δείχνει την ικανότητα να εξάγει πλήρως το Cr(VI) από διάλυμα σε τιμή pH=2. Αρκεί χρόνος ανάδευσης μόνο 5 λεπτών, αφήνοντας έπειτα το σύστημα σε ηρεμία για 2h, ώστε το ποσοστό απομάκρυνσης να ξεπερνά το 99%. Κατά τους Sengupta et al.^[2,3] σε υδατικά διαλύματα σε pH=2, το Cr(VI) εμφανίζεται κυρίως στην ιοντική μορφή HCrO_4^- . Έτσι προτείνεται ο παρακάτω μηχανισμός εξαγωγής του Cr(VI) σε αυτό το έντονα όξινο περιβάλλον.^[4,8]



όπου R_4N^+ : το Aliquat 336

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από τους παραπάνω πίνακες:



ΣΧΗΜΑ 4.1: pH=2, Διάγραμμα απομάκρυνσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, με οργανικό σύστημα Πυρηνέλαιο/Aliquat336, για χρόνους διαχωρισμού 2h και 24h

Β) pH=4,6: Μελετήθηκε η απομάκρυνση Cr(VI) στην αρχική τιμή pH=4,6 και προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2.3, 4.2.4 και 4.2.5:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.3: pH=4,6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	69,2	96,00	29,57
5	75,5	96,00	23,52
8	62	96,00	36,48
10	58,85	96,00	39,50
15	90,1	96,00	9,50
18	88,65	96,00	10,90
21	89,17	96,00	10,40
24	91,93	96,00	7,75
27	92,5	96,00	7,20
30	93,75	99,60	6,22
60	99,5	99,60	0,50
90	99,6	99,60	0,40
120	99,94	99,60	0,06

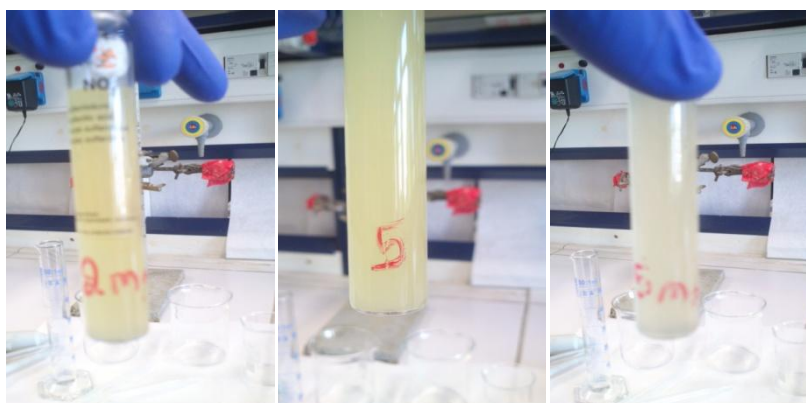
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.4: pH=4,6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 24 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
8	96,5	96,00	3,36
10	96,46	96,00	3,40
15	99,54	96,00	0,44
18			
21	99,53	96,00	0,45
24			
27	99,31	96,00	0,66
30	99,42	99,60	0,58

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.5: pH=4,6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 48 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
5	99,5	96,00	0,48
8	99,23	96,00	0,74
10	99,72	96,00	0,27

Η συνολική εικόνα της διεργασίας δείχνει πως σε διαλύματα Cr(VI) χωρίς ρύθμιση του pH, το σύστημα είναι ικανό να δώσει επαρκή απομάκρυνση του Cr(VI). Ο μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο πραγματοποιείται η διεργασία είναι ο ίδιος που προτείνεται για pH=2, από την Εξίσωση (4.2.1), καθώς για pH=4,6 κυρίαρχη ιοντική μορφή Cr(VI) στο διάλυμα είναι επίσης η HCrO_4^- [2,3]. Αντίθετα, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά ως προς το χρόνο που χρειάζεται το σύστημα να αφηθεί σε ηρεμία προς διαχωρισμό των φάσεων.

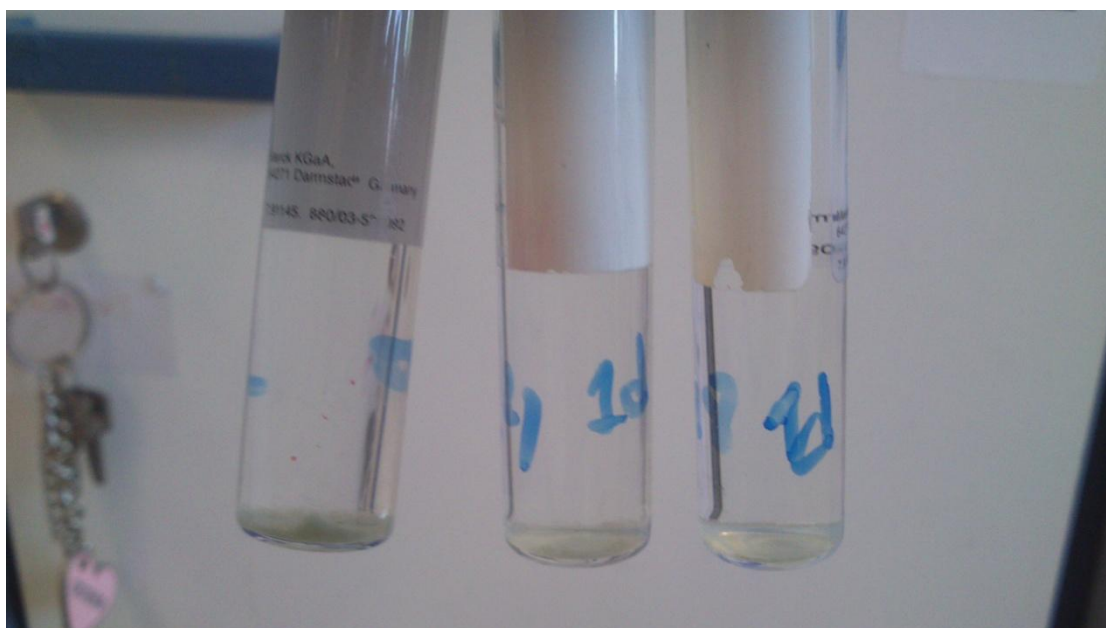
**ΣΧΗΜΑ 4.2: Δείγματα υδατικών φάσεων μετά από χρόνο διαχωρισμού 2h**

Ειδικότερα, πλήρης διαχωρισμός επιτυγχάνεται όταν το σύστημα αφηθεί σε ηρεμία για περίπου 24 ώρες. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία, λόγω της ανάδευσης και της απουσίας τροποποιητή φάσης, αιωρήματος γαλακτώδους μορφής, ικανού να εξάγει Cr(VI) όπως φαίνεται και από τα ποσοστά απομάκρυνσής του, το οποίο έχει πυκνότητα ανάμεσα σε αυτή των δύο

φάσεων και χρειάζεται περισσότερος χρόνος για να διαχωριστεί από την υδατική φάση και να μεταφερθεί στην οργανική.

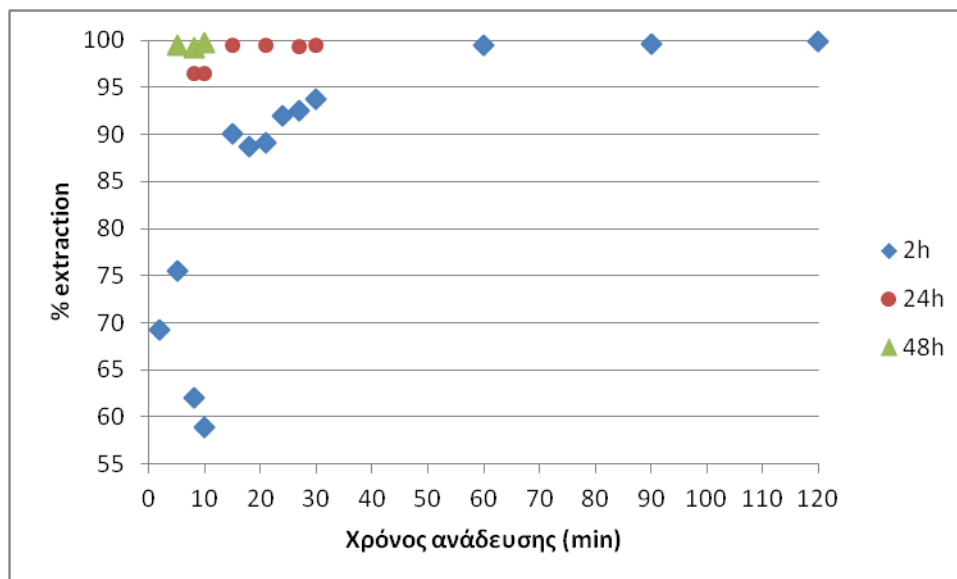
Παρά το γεγονός, δε, πως δεν υπάρχει αναφορά στη βιβλιογραφία περί του σχηματισμού ενός τέτοιου είδους γαλακτώματος, ο μεγάλος χρόνος διαχωρισμού προτείνεται και από τον Senol A.^[5], ο οποίος επέλεξε χρόνο 18-20h.

Έτσι, σε pH=4,6 αρκεί ένας χρόνος ανάδευσης ακόμα και 5min για πλήρη δέσμευση του Cr(VI) από την οργανική φάση, όμως το σύστημα πρέπει να αφηθεί για αρκετές ώρες, ώστε να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός των φάσεων.



ΣΧΗΜΑ 4.3: Υδατικές φάσεις μετά από χρόνο διαχωρισμού 24h.

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από τους παραπάνω πίνακες:



ΣΧΗΜΑ 4.4: pH=4,6, Διάγραμμα απομάκρυνσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, με οργανικό σύστημα Πυρηνέλαιο/Αιquat336, για χρόνους διαχωρισμού 2h, 24 και 48h

Γ) pH=6: Μελετήθηκε η απομάκρυνση Cr(VI) από διάλυμα ρυθμισμένο σε τιμή pH=6 και προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2.6, 4.2.7 και 4.2.8:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.6: pH=6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	86,6	91,00	12,19
5	90,11	91,00	9,00
8	90,66	91,00	8,50
10	91,76	91,00	7,50
15	92	100,00	8,00
18	89,5	100,00	10,50
21	92,1	100,00	7,90
24	94,1	100,00	5,90
27	92,2	100,00	7,80
30	91,6	86,50	7,27
60	93,6	86,50	5,54
90	95,4	86,50	3,98
120	96,1	86,50	3,37

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.7: pH=6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 24 ώρες

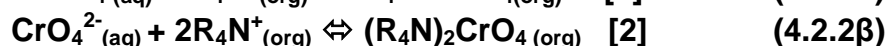
ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	98,74	91,00	1,15
5	99,46	91,00	0,49
8	99,44	91,00	0,51
10	99,45	91,00	0,50
15	99,46	100,00	0,54
18	99,26	100,00	0,74
21	99,48	100,00	0,52
24	99,59	100,00	0,41
27	99,46	100,00	0,54

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.8: pH=6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 48 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
8	99,78	91,00	0,20
10	99,58	91,00	0,38
15	99,49	100,00	0,51
18	99,28	100,00	0,72
21	99,52	100,00	0,48
24	99,63	100,00	0,37
27	99,5	100,00	0,50

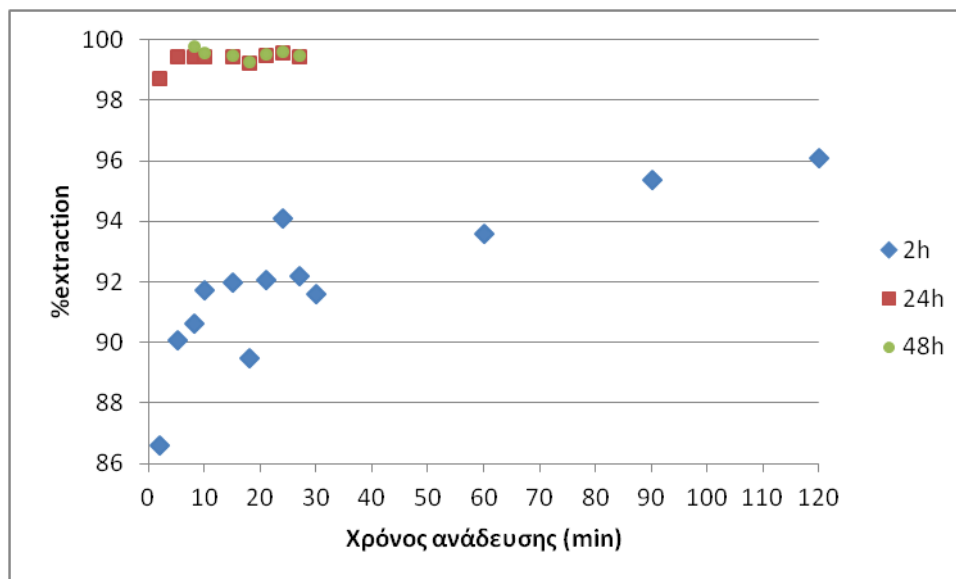
Από την μελέτη της διεργασίας εξαγωγής Cr(VI) από διαλύματα ρυθμισμένα σε pH=6 προκύπτει το συμπέρασμα πως το σύστημα πυρηνέλαιο/Aliquat 336 είναι ικανό να εξαγάγει σε αυτές τις συνθήκες το τοξικό μέταλλο σχεδόν πλήρως. Όπως και στην περίπτωση των διαλυμάτων με pH=4,6, χρόνος επαφής 5min της οργανικής με την υδατική, φορτισμένη με Cr(VI), φάση είναι αρκετός ώστε να επιτευχθεί η δέσμευση του Cr(VI), ενώ, επίσης, λόγω του σχηματισμού γαλακτώματος, χρειάζονται περίπου 24h να παραμείνει το σύστημα σε ηρεμία, ώστε να διαχωριστούν πλήρως οι φάσεις.

Η διαφορά που υπάρχει σε αυτό το pH έγκειται στο μηχανισμό ο οποίος περιγράφει τη διεργασία. Σε διαλύματα Cr(VI) με pH=6, το μέταλλο εμφανίζεται τόσο στην ιοντική του μορφή HCrO_4^- , όσο και σε σημαντικό ποσοστό στη μορφή CrO_4^{2-} .^[2] Ως εκ τούτου, ο μηχανισμός που περιγράφει την εξαγωγή του Cr(VI) σε αυτό το pH είναι:^[4,6,8]



όπου R_4N^+ : το Aliquat 336

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από τους παραπάνω πίνακες:



ΣΧΗΜΑ 4.5: pH=6, Διάγραμμα απομάκρυνσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, με οργανικό σύστημα Πυρηνέλαιο/Alquat336, για χρόνους διαχωρισμού 2h, 24h και 48h

Δ) pH=8: Μελετήθηκε η απομάκρυνση Cr(VI) από διάλυμα ρυθμισμένο με διάλυμα NaOH 1M σε τιμή pH=8 και προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2.9 και 4.2.10:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.9: pH=8, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	99,83	96,50	0,16
5	99,9	96,50	0,10
15	99,48	96,50	0,50
30	99,2	86,50	0,69
60	99,4	86,50	0,52

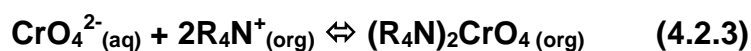
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.10: pH=8, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 24 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	99,95	96,50	0,05
5	99,95	96,50	0,05
15	99,95	96,50	0,05

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της μελέτης απομάκρυνσης Cr(VI) από αλκαλικό διάλυμα σε pH=8, η οργανική φάση πυρηνελαίου/Alquat 336 εξαγει ταχύτατα και με εξαιρετικά υψηλή απόδοση το τοξικό μέταλλο από το διάλυμα. Χρειάζεται μόλις 2min χρόνο ανάδευσης με το μεταλλοφορισμένο διάλυμα,

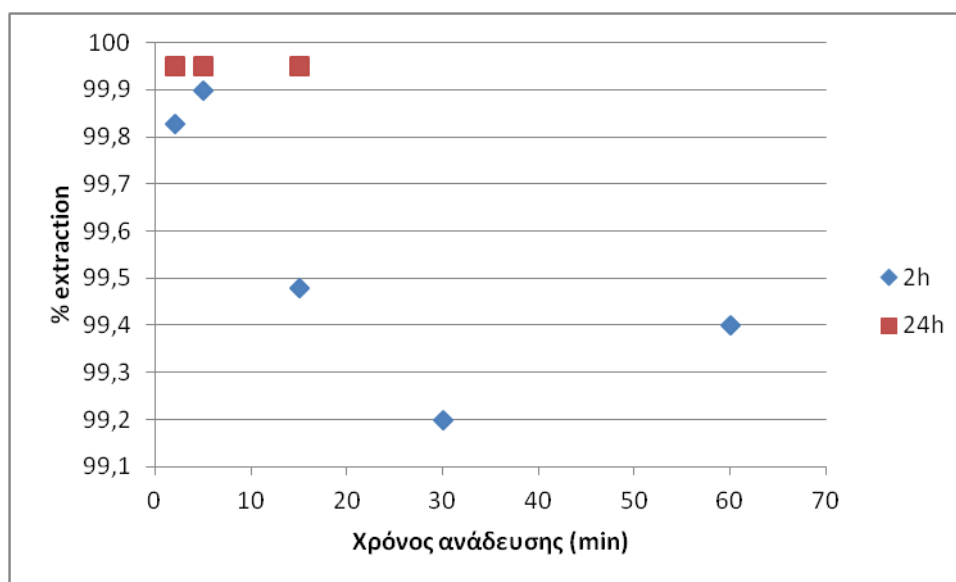
ενώ στη συνέχεια αρκούν 2h να αφηθεί το σύστημα σε ηρεμία, ώστε να επέλθει πλήρης διαχωρισμός των δύο υγρών φάσεων. Επιπλέον, ο σχηματισμός του γαλακτώδους αιωρήματος σε αυτήν την τιμή pH παρατηρείται σε ελάχιστο βαθμό, τέτοιο ώστε να μην επηρεάζει ουσιαστικά το χρόνο που χρειάζεται για να διαχωριστούν οι φάσεις, όπως ακριβώς συμβαίνει και σε pH=2.

Σε αυτή την τιμή pH, το Cr(VI) εμφανίζεται σχεδόν αποκλειστικά στη μορφή CrO_4^{2-} .^[2,3] Ο μηχανισμός ο οποίος προτείνεται για τη διεργασία σε αλκαλικά pH, όπου εμφανίζεται αποκλειστικά η προαναφερόμενη μορφή Cr(VI) είναι:^[4,6,8]



όπου R_4N^+ : το Aliquat 336

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από τους παραπάνω πίνακες:



ΣΧΗΜΑ 4.6: pH=8, Διάγραμμα απομάκρυνσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, με οργανικό σύστημα Πυρηνέλαιο/Aliquat336, για χρόνους διαχωρισμού 2h και 24h

Από το σύνολο της μελέτης δέσμευσης Cr(VI) με χρήση του συστήματος πυρηνελαίου/Aliquat 336 επιβεβαιώνεται η υψηλή συγγένεια των ιόντων Cr(VI) με το Aliquat 336, καθώς επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις στη διεργασία. Τα υψηλά αυτά ποσοστά απομάκρυνσης συμφωνούν με τη βιβλιογραφία που αφορά την όξινη περιοχή pH^[1,4,5,7]. Για τα αλκαλικά pH, παρά το γεγονός ότι έχουν αναφερθεί σχετικά υψηλές αποδόσεις^[1,4,5,7], τα ποσοστά εξαγωγής που επιτυγχάνονται στην παρούσα μελέτη είναι σαφώς υψηλότερα των βιβλιογραφικά αναφερόμενων, γεγονός που δείχνει πως το

πυρηνέλαιο αποτελεί έναν εξαιρετικό διαλύτη για το Aliquat 336, βελτιώνονται τη συμπεριφορά του σε διαλύματα σε αλκαλικά pH.

Ο σχηματισμός του γαλακτώδους αιωρήματος, η παρουσία του οποίου δεν αναφέρεται στη βιβλιογραφία, αυξάνει το χρόνο που απαιτείται για να διαχωριστούν πλήρως οι υγρές φάσεις και να μεταφερθεί όλη η ποσότητα Cr(VI) στην οργανική. Το πρόβλημα φαίνεται να είναι εντονότερο σε ενδιάμεσες περιοχές pH, ενώ ο σχηματισμός του αιωρήματος φαίνεται να περιορίζεται σε έντονα όξινες ή έντονα αλκαλικές συνθήκες.

Ο σχηματισμός της τρίτης αυτής φάσης αποτρέπεται με τη χρήση ενός τροποποιητή φάσης^[1-9]. Όπως αναφέρεται και στην Ενότητα 2.1.4, ο τροποποιητής φάσης είναι μια οργανική ουσία μικρότερης πυκνότητας και ιξώδους από τον οργανικό διαλύτη, η οποία προστίθεται στο σύστημα, με στόχο να μειώσει περαιτέρω την πυκνότητα και το ιξώδες της οργανικής φάσης, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος και ταχύτερος διαχωρισμός των φάσεων.

Στην παρούσα εργασία, επιλέχθηκε μετά από μελέτη των βιβλιογραφικών δεδομένων, ως τροποποιητής φάσης η 1-δεκανόλη, η οποία και προστέθηκε κατά 5% v/v στο σύστημα πυρηνελαίου/Aliquat 336. Τα αποτελέσματα της χρήσης του νέου συστήματος, πυρηνέλαιο/δεκανόλη/Aliquat 336 παρουσιάζονται, για τις διάφορες τιμές pH, παρακάτω.

4.2.II Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat 336

A) **pH=2:** Μελετήθηκε η απομάκρυνση Cr(VI) από διάλυμα ρυθμισμένο σε τιμή pH=2 και προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2.11 και 4.2.12

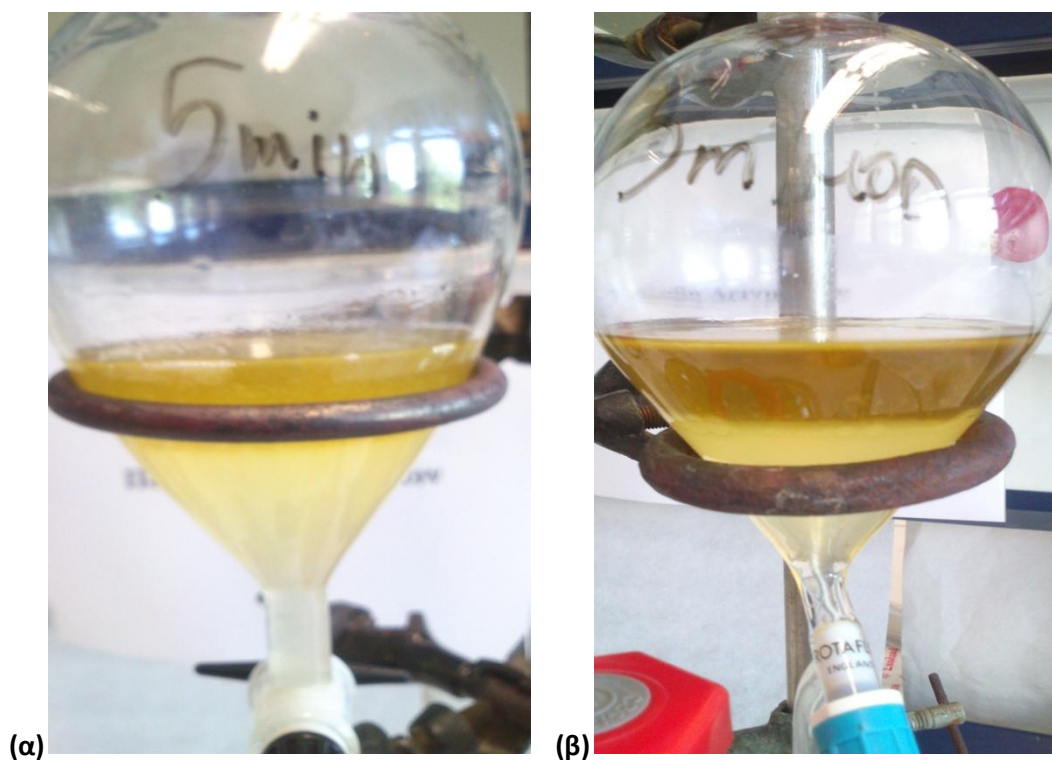
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.11: pH=2, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	99,20	95,20	0,76
5	99,55	95,20	0,43
8	99,70	95,20	0,29
10	99,62	95,20	0,36
12	99,68	95,20	0,30
15	99,78	95,20	0,21
18	99,85	95,20	0,14

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.12: pH=2, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 24 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	100,00	95,2	0,00
5	100,00	95,2	0,00
8	100,00	95,2	0,00
10	100,00	95,2	0,00
12	100,00	95,2	0,00
15	100,00	95,2	0,00
18	100,00	95,2	0,00

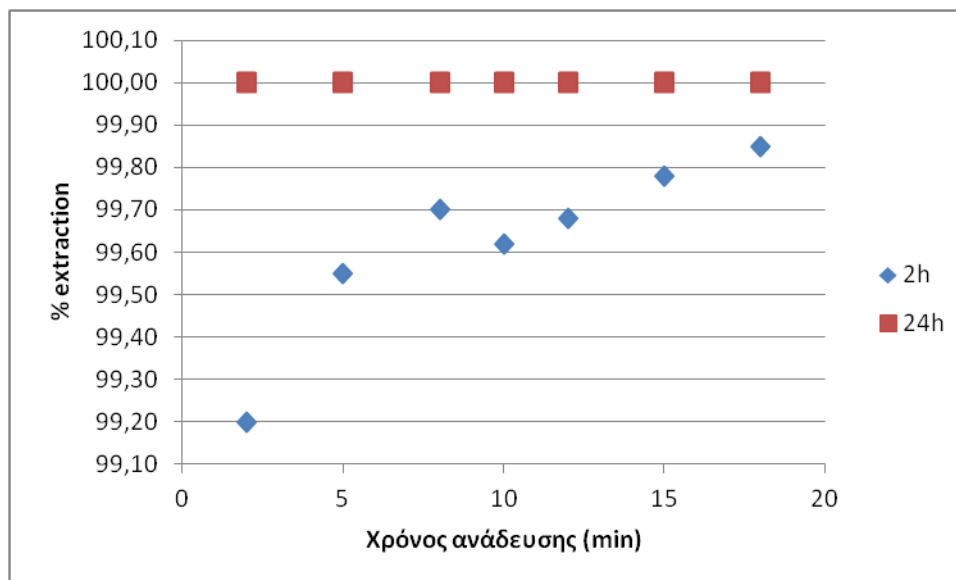
Η χρήση της 1-δεκανόλης στην περίπτωση εξαγωγής Cr(VI) από υδατικό διάλυμα σε pH=2 δεν επηρέασε την απόδοση της διεργασίας. Η εξαγωγή του Cr(VI) ήταν πλήρης, ακόμα και για μικρούς χρόνους ανάδευσης και διαχωρισμού φάσεων, όπως συνέβαινε και χωρίς την χρήση του τροποποιητή φάσης. Η βελτίωση που παρατηρήθηκε αφορούσε την οπτική βελτίωση του διαχωρισμού των φάσεων, η οποία ήταν αρκετά πιο ευδιάκριτη, όπως φαίνεται και στο Σχέδιο 4.3.



ΣΧΕΔΙΟ 4.7: Διαχωρισμός φάσεων (α)ΧΩΡΙΣ και (β) ΜΕ χρήση 1-δεκανόλης

Ο μηχανισμός της διεργασίας δε μεταβάλλεται με τη χρήση της 1-δεκανόλης και είναι ο ίδιος που αναφέρεται στην Ενότητα 4.2.1.A από την εξίσωση (4.2.1).

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από τους παραπάνω πίνακες:



ΣΧΗΜΑ 4.8: pH=2, Διάγραμμα απομάκρυνσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, με οργανικό σύστημα Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Alquat336, για χρόνους διαχωρισμού 2h και 24h.

B) pH=4,6: Μελετήθηκε η απομάκρυνση Cr(VI) από διάλυμα στην αρχική τιμή pH=4,6 και προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2.13, 4.2.14 και 4.2.15.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.13: pH=4,6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	74,4	96,00	24,58
5	87,5	96,00	12,00
8	80,7	96,00	18,53
10	79,2	96,00	19,97
15	99,5	120,00	0,60
18	99,25	120,00	0,90
22	99,17	120,00	1,00
24			
27	99,58	120,00	0,50
30	94,4	86,50	4,84
60	97,9	86,50	1,82

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.14: pH=4,6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 24 ώρες

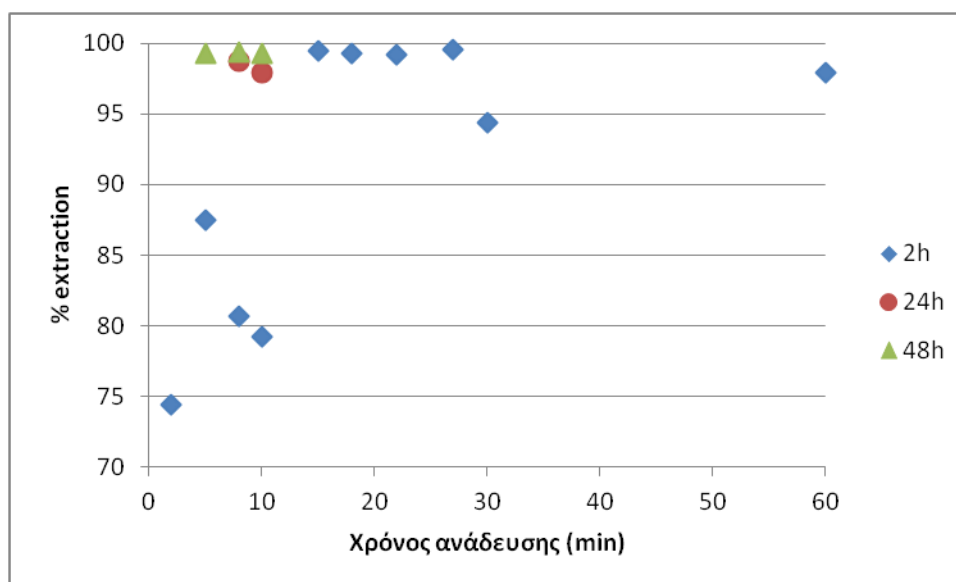
ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
8	98,7	96,00	1,25
10	97,92	96,00	2,00

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.15: pH=4,6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 48 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
5	99,3	96,00	0,67
8	99,35	96,00	0,62
10	99,3	96,00	0,67

Στην περίπτωση της απομάκρυνσης Cr(VI) από διαλύματα σε pH=4,6, η χρήση της 1-δεκανόλης μείωσε, αλλά δεν απέτρεψε εντελώς το σχηματισμό του γαλακτώδους αιωρήματος. Η οπτική εικόνα του διαχωρισμού επίσης βελτιώθηκε αντίστοιχα όπως συνέβη στην προηγούμενη περίπτωση του pH=2. Η ποσότητα του Cr(VI) που έχει μεταφερθεί στην οργανική φάση για ίδιες τιμές χρόνου ανάδευσης και διαχωρισμού φάσεων είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση χρήσης 1-δεκανόλης. Ο μηχανισμός, όπως και στην περίπτωση του pH=2, δεν μεταβάλλεται και είναι ο ίδιος που περιγράφεται στην Ενότητα 4.2.1.A από την Εξίσωση (4.2.1).

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από τους παραπάνω πίνακες:



ΣΧΗΜΑ 4.9: Διάγραμμα απομάκρυνσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, με οργανικό σύστημα Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Alquat336, για χρόνους διαχωρισμού 2h, 24h και 48h.

Γ) **pH=6**: Μελετήθηκε η απομάκρυνση Cr(VI) από διάλυμα ρυθμισμένο σε τιμή pH=6 και προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2.16, 4.2.17 και 4.2.18:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.16: pH=6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	96,15	91,00	3,50
5	95,6	91,00	4,00
8	95	91,00	4,55
10	98,9	91,00	1,00
15	93,9	100,00	6,10
18	97,8	100,00	2,20
21	99,5	120,00	0,60
24	99,42	120,00	0,70
27	99,7	120,00	0,36
30	94,8	86,50	4,50
60	94,2	86,50	5,02

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.17: pH=6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 24 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	99,5	91,00	0,45
5	99,54	91,00	0,42
8	99,58	91,00	0,38
10	99,75	91,00	0,23
15	99,46	100,00	0,54
18	99,72	100,00	0,28

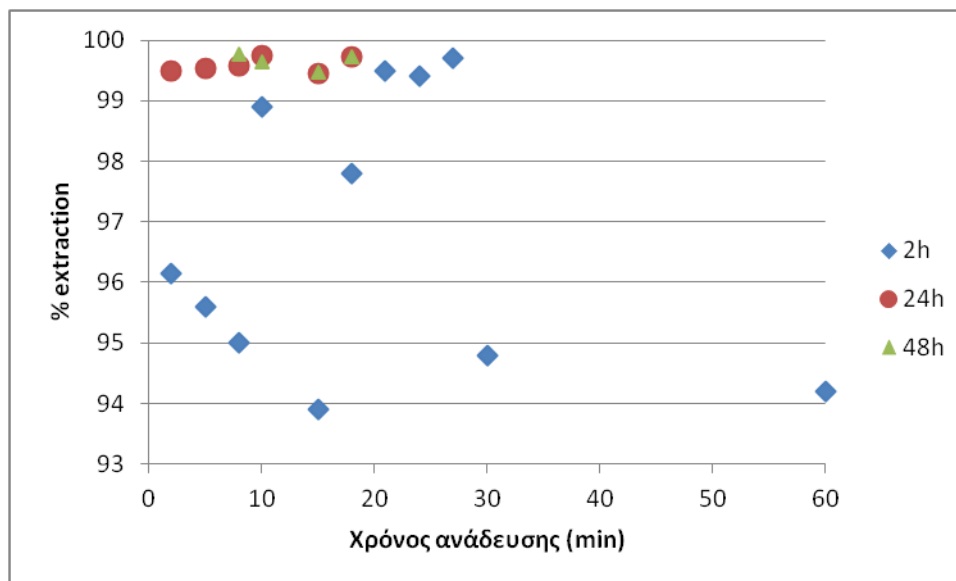
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.18: pH=6, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 48 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
8	99,78	91,00	0,20
10	99,65	91,00	0,32
15	99,48	100,00	0,52
18	99,73	100,00	0,27

Όπως και στην περίπτωση των διαλυμάτων Cr(VI) στο φυσικό τους pH, έτσι και στην περίπτωση της εξαγωγής σε pH=6, η χρήση της 1-δεκανόλης ευνόησε τον ταχύτερο διαχωρισμό των φάσεων, περιόρισε, χωρίς να αποτρέψει πλήρως, το σχηματισμό του αιωρήματος και βελτίωσε οπτικά τον διαχωρισμό της οργανικής από την υδατική φάση. Και σε αυτή την περίπτωση, μεγαλύτερη ποσότητα Cr(VI) έχει περάσει στην οργανική φάση, λόγω της παρουσίας της 1-δεκανόλης, σε σχέση με την αρχική περίπτωση,

χωρίς 1-δεκανόλη, για ίδια ζεύγη χρόνων ανάδευσης και διαχωρισμού φάσεων, γεγονός που αποδεικνύει και τις προαναφερόμενες διαπιστώσεις. Ο μηχανισμός που περιγράφει τη διεργασία δεν μεταβάλλεται και είναι ο ίδιος που περιγράφεται στην Ενότητα 4.2.1.Γ από τις Εξισώσεις (4.2.2α) και (4.2.2β).

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από τους παραπάνω πίνακες:



ΣΧΗΜΑ 4.10: pH=6, Διάγραμμα απομάκρυνσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, με οργανικό σύστημα Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aiquat336, για χρόνους διαχωρισμού 2h, 24h και 48h.

Δ) pH=8: Μελετήθηκε η απομάκρυνση Cr(VI) από διάλυμα ρυθμισμένο σε τιμή pH=8 και προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2.19 και 4.2.20:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.19: pH=8, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	99,73	96,50	0,26
5	99,80	96,50	0,19
15	99,88	96,50	0,12
30	99,90	86,50	0,09
60	99,87	86,50	0,11

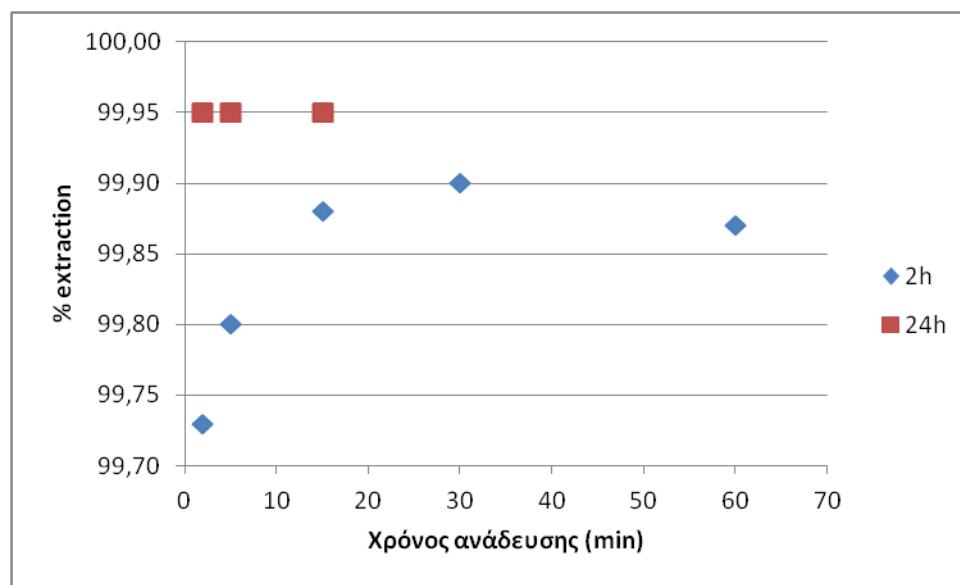
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.20: pH=8, Απομάκρυνση Cr(VI) μετά από χρόνο διαχωρισμού φάσεων 24 ώρες

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]
2	99,95	96,50	0,05
5	99,95	96,50	0,05
15	99,95	96,50	0,05

Όπως συνέβη και για το έντονα όξινο pH=2, η χρήση της 1-δεκανόλης δεν επηρέασε την ήδη εξαιρετικά αποδοτική διεργασία σε pH=8. Επιτυγχάνεται η ποσοτική απομάκρυνση του Cr(VI) ακόμα και για μικρούς χρόνους ανάδευσης και διαχωρισμού φάσεων, ενώ βελτιώνεται και η οπτική εικόνα του διαχωρισμού. Ο ήδη ελάχιστος σχηματισμός αιωρήματος που συνέβαινε στην περίπτωση της μη χρήσης του τροποποιητή φάσης, δεν είχε κάποια εμφανή οπτική διαφορά, χωρίς να επηρεάζει την απομάκρυνση ή την παρουσία του, όπως αναμενόταν.

Όπως είναι προφανές, ο μηχανισμός της διεργασίας δε μεταβάλλεται από τη χρήση της 1-δεκανόλης και παραμένει ο ίδιος που προτείνεται στην Ενότητα 4.2.1.Δ από την Εξίσωση (4.2.3).

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από τους παραπάνω πίνακες:



ΣΧΗΜΑ 4.11: pH=8, Διάγραμμα απομάκρυνσης Cr(VI) συναρτήσεως του χρόνου ανάδευσης, με οργανικό σύστημα Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Alquat336, για χρόνους διαχωρισμού 2h και 24h.

Το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει από τη χρήση της 1-δεκανόλης στο σύστημα είναι πως, όπως αναμενόταν από τις αναφορές σε διάφορες μελέτες, περιορίστηκε ο σχηματισμός της τρίτης φάσης, του αιωρήματος γαλακτώδους μορφής, χωρίς όμως να αποτρέπεται, ιδιαίτερα στις ενδιάμεσες περιοχές pH στις οποίες παρουσιαζόταν εντονότερα το πρόβλημα. Παρόλα αυτά, ο διαχωρισμός των φάσεων συμβαίνει σαφώς γρηγορότερα και πιο ευδιάκριτα. Η χρήση, όμως, ενός επιπλέον αντιδραστηρίου αυξάνει το κόστος της διεργασίας, χωρίς να βελτιώνει εντυπωσιακά τη συμπεριφορά του συστήματος, πλην της μείωσης του χρόνου που απαιτείται για τη, μη δαπανηρή, διαδικασία διαχωρισμού φάσεων. Έτσι, η χρήση της 1-Δεκανόλης δεν κρίνεται συμφέρουσα.

4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ Cr(VI) ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΣΩΝ

Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με τη χρήση Aliquat 336 σε διαλύτη πυρηνέλαιο ήταν σαφώς ενθαρρυντικά, με την απόδοση της διεργασίας να είναι ιδιαίτερα υψηλή σε όλο το εύρος pH από τιμές 2-8.

Στη συνέχεια της παρούσας εργασίας επιδιώχθηκε η ανάκτηση του Cr(VI) από τις οργανικές φάσεις, με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση ή την ασφαλή απόθεση της οργανικής φάσης.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τρία αντιδραστήρια, NaOH 1M, NaOH 0,1M/NaCl 1M και NaNO₃ 1M, τα οποία αναφέρονται να έχουν τις καλύτερες αποδόσεις, με βάση τα αποτελέσματα διαφόρων μελετών.^[1,4,7,14,15,16] Ειδικότερα, διερευνήθηκε η ανάκτηση του Cr(VI) από τις οργανικές φάσεις που είχαν προκύψει από διαλύματα Cr(VI):

- Έντονα όξινα (pH=2)
- Στο αρχικό τους pH (pH=4,6)
- Έντονα αλκαλικά (pH=8)

καθώς και για το σύστημα Κηροζίνης/Δεκανόλης/Aliquat 336 το οποίο είναι ένα ευρέως μελετημένο σύστημα.

Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται παρακάτω, στους Πίνακες 4.3., 4.3.2 και 4.3.3

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3.1: Ανάκτηση από pH=2 (χρ.αναδ. 20min, χρ.διαχ. 2h)

	Πυρην/Αλιq336	Πυρην/Δεκαν/Αλιq336	Κηροζ/Δεκαν/Αλιq336
NaOH 1M	14,35	17,28	25,12
NaOH 0,1M/NaCl 1M	15,88	19,42	51,44
NaNO ₃ 1M	7,76	8,74	12,38

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3.2: Ανάκτηση από pH=4,6 (χρ.αναδ. 20min, χρ.διαχ. 2h)

	Πυρην/Αλιq336	Πυρην/Δεκαν/Αλιq336	Κηροζ/Δεκαν/Αλιq336
NaOH 1M	15,4	20,44	27,79
NaOH 0,1M/NaCl 1M	19,65	26,87	50,37
NaNO ₃ 1M	6,68	8,82	16,46

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3.3: Ανάκτηση από pH=8 (χρ.αναδ. 20min, χρ.διαχ. 2h)

	Πυρην/Αλιq336	Πυρην/Δεκαν/Αλιq336	Κηροζ/Δεκαν/Αλιq336
NaOH 1M	17,77	18,56	63,42
NaOH 0,1M/NaCl 1M	20,98	22,44	94,27
NaNO ₃ 1M	5,22	4,65	44,52

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, η ανάκτηση του Cr(VI) από τις διάφορες οργανικές φάσεις δεν επιτυγχάνεται στον επιθυμητό βαθμό σε καμία από τις υπό εξέταση περιπτώσεις, πλην την περίπτωσης του συστήματος κηροζίνης/δεκανόλη/Aliaquat 336 για διάλυμα Cr(VI) σε pH=8, με χρήση διαλύματος NaOH 0,1M/NaCl 1M για το οποίο επιτεύχθηκε ανάκτηση 94,27%.

Το NaNO₃ δεν αποτελεί αξιόπιστο μέσο για την ανάκτηση του Cr(VI), ειδικά από τα συστήματα πυρηνελαίου, στα οποία η ανάκτηση με τη χρήση του συγκεκριμένου μέσου είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Για τα συγκεκριμένα συστήματα, βέβαια, η χρήση των συγκεκριμένων μέσων ανάκτησης δεν έδειξε να επιτυγχάνει τον επιθυμητό σκοπό, καθώς το υψηλότερο ποσοστό δεν ξεπέρασε το 26,87%.

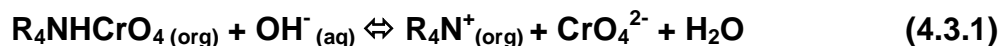
Πλην του συστήματος κηροζίνης, όπου αύξηση του pH φαίνεται να αυξάνει τα ποσοστά ανάκτησης, στα υπόλοιπα συστήματα δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή της συμπεριφοράς τους στα διάφορα pH.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δεν επιβεβαιώνουν τα ευρήματα μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση του Aliquat 336, όπου ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν ποσοστά ανάκτησης άνω του 90% με τη χρήση των ίδιων μέσων.^[4,7,14,15] Μόνη εξαίρεση αποτελεί η έρευνα του Senol A.^[5], ο οποίος αναφέρει ανάκτηση του Cr(VI) σε ποσοστό 37% με τη χρήση NaOH, ποσοστό που παρά το γεγονός ότι είναι επίσης μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα της παρούσας εργασίας, θεωρείται, επίσης, χαμηλό.

Επίσης, έχει αναφερθεί η δυσκολία στην ανάκτησης των μεταλλικών ιόντων από τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα, και ιδιαίτερος του Aliquat 336. [10-13]

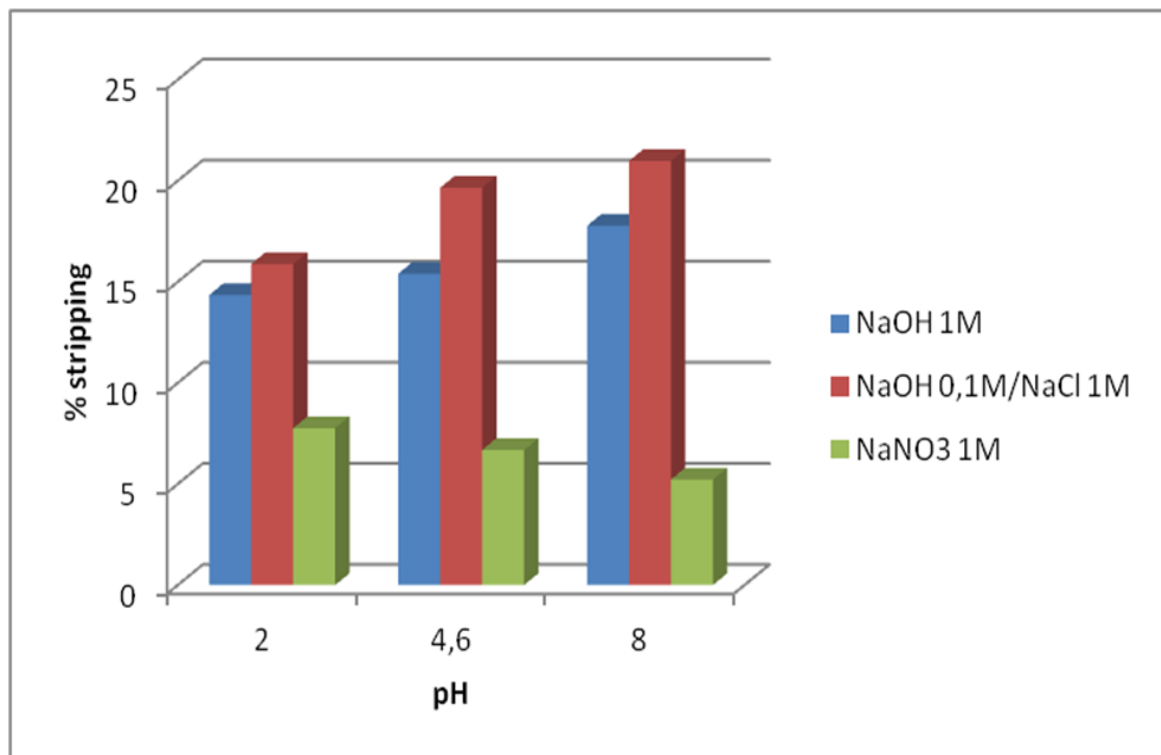
Είναι δυνατό, όπως αναφέρεται σε διάφορες εργασίες^[4,14], να επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά ανάκτησης του Cr(VI) με επεξεργασία της οργανικής φάσης με καθαρό μέσο ανάκτησης για πάνω από ένα στάδια.

Παρά τα μικρά ποσοστά, η διεργασία ανάκτησης πραγματοποιείται σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό, ανεξαρτήτως από το pH του αρχικού διαλύματος Cr(VI), καθώς η χρησιμοποιούμενη βάση, αυξάνει το pH του οργανικού διαλύματος, οπότε το Cr(VI) ανακτάται ως CrO_4^{2-} , στην οποία εντοπίζεται το μέταλλο σχεδόν αποκλειστικά σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα.^[4]

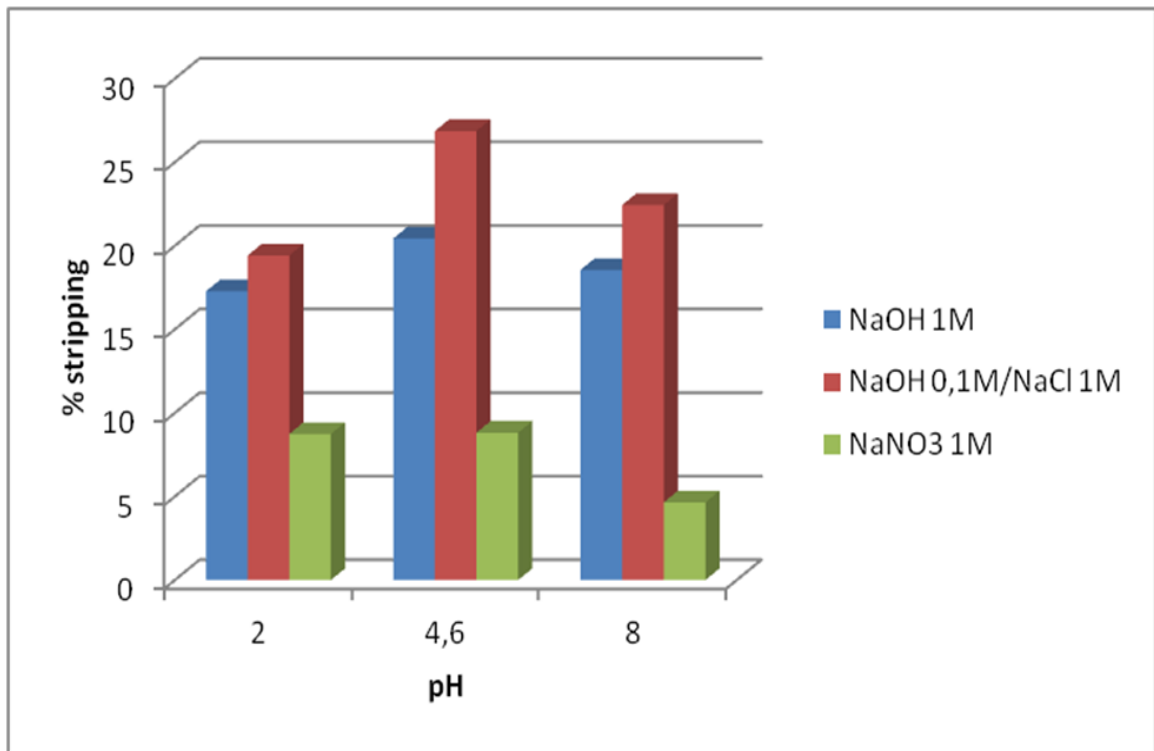


όπου R_4N^+ : το Aliquat 336

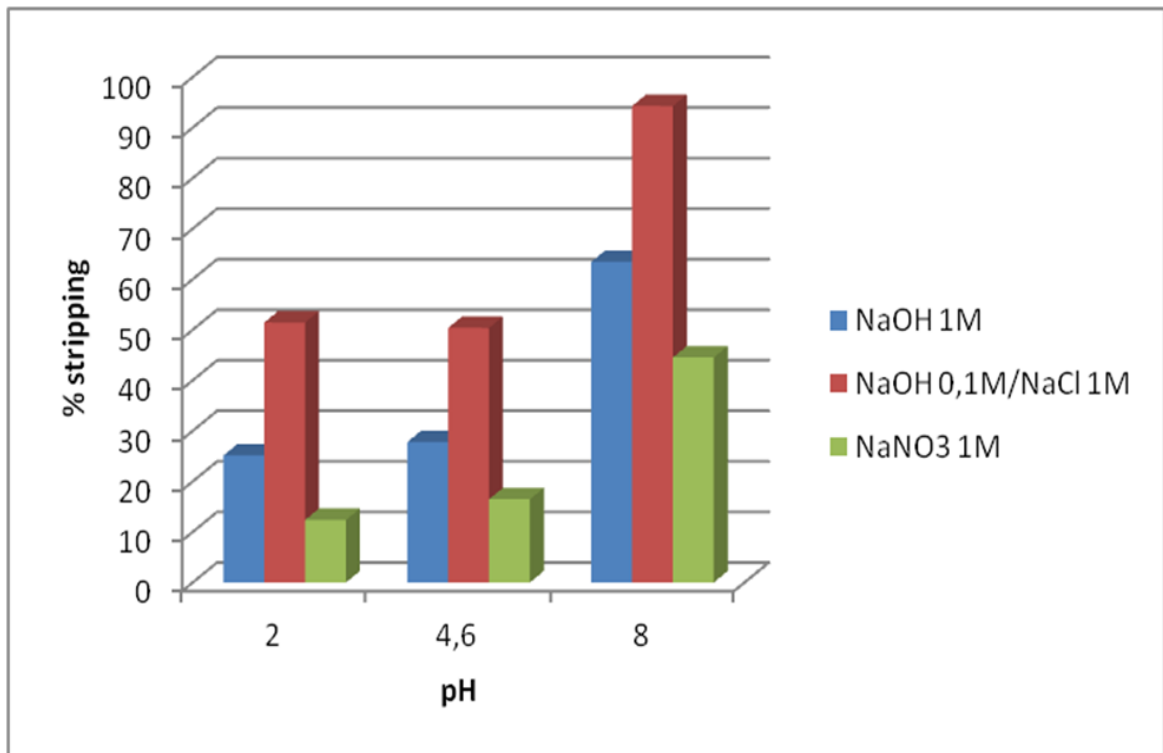
Τα αντίστοιχα διαγράμματα που προκύπτουν από τους παραπάνω πίνακες:



ΣΧΗΜΑ 4.12: Ανάκτηση Cr(VI) από την οργανική φάση Πυρηνέλαιο/Aliquat 336



ΣΧΗΜΑ 4.13: Ανάκτηση Cr(VI) από την οργανική φάση Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat 336

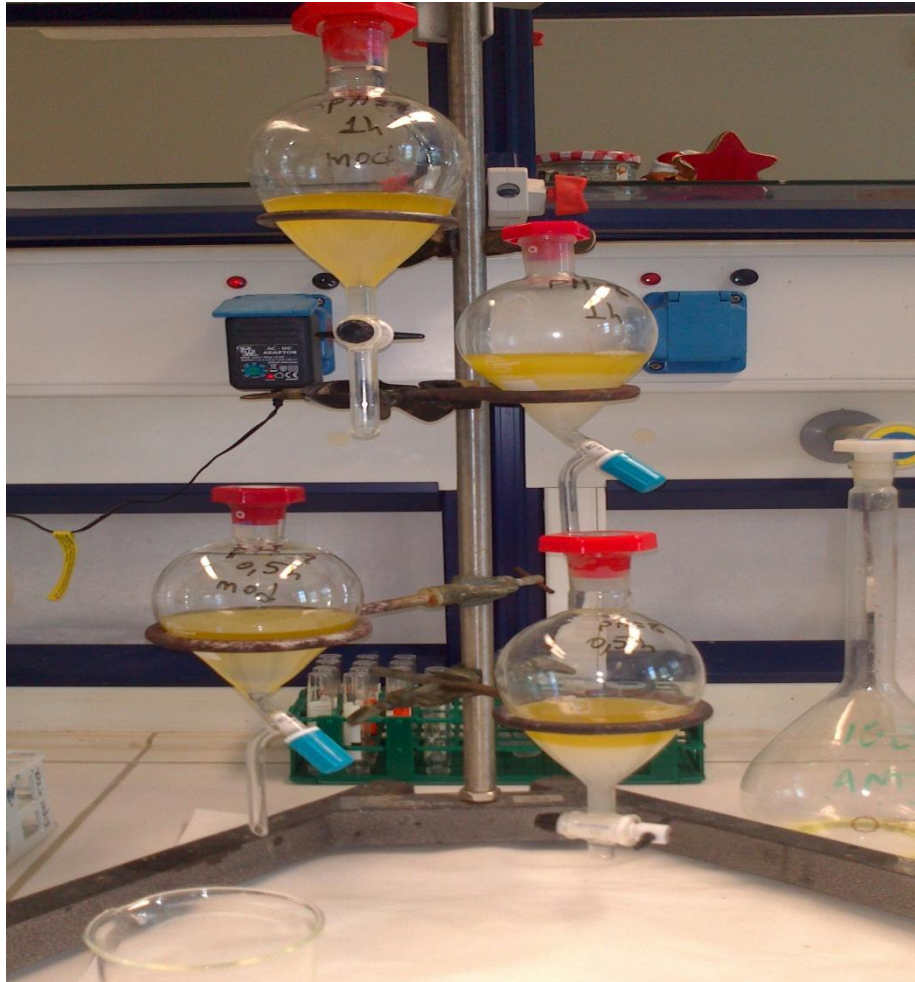


ΣΧΗΜΑ 4.14: Ανάκτηση Cr(VI) από την οργανική φάση Κηροζίνη/Δεκανόλη/Aliquat 336

4.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] Bachmann, R.T., Wiemken, D., Tengkiat, A.B. & Wilichowski, M. 2010, "Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil", *Separation and Purification Technology*, vol. 75, no. 3, pp. 303-309.
- [2] Sengupta, A.K. & Clifford, D. 1986, "Important process variables in chromate ion exchange", *Environmental Science and Technology*, vol. 20, no. 2, pp. 149-155
- [3] Sengupta, A.K., Clifford, D. & Subramonian, S. 1986, "Chromate ion-exchange process at alkaline pH", *Water research*, vol. 20, no. 9, pp. 1177-1184.
- [4] El-Hefny, N.E. 2009, "Comparison of liquid-liquid extraction of Cr(VI) from acidic and alkaline solutions by two different amine extractants", *Separation and Purification Technology*, vol. 67, no. 1, pp. 44-49
- [5] Senol, A. 2004, "Amine extraction of chromium(VI) from aqueous acidic solutions", *Separation and Purification Technology*, vol. 36, no. 1, pp. 63-75.
- [6] Alonso, A.I., Galan, B., Irabien, A. & Ortiz, I. 1997, "Separation of Cr(VI) with Aliquat 336: Chemical Equilibrium Modeling", *Separation Science and Technology*, vol. 32, no. 9, pp. 1543-1555.
- [7] Lo, S.L. & Shiue, S.F. 1998, "Recovery of Cr(VI) by quaternary ammonium compounds", *Water research*, vol. 32, no. 1, pp. 174-178.
- [8] Salazar, E., Ortiz, M.I., Urtiaga, A.M. & Irabien, J.A. 1992, "Equilibrium and kinetics of Cr(VI) extraction with aliquat 336", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 31, no. 6, pp. 1516-1522.
- [9] Galan, B., Urtiaga, A.M., Alonso, A.I., Irabien, J.A. & Ortiz, M.I. 1994, "Extraction of anions with Aliquat 336: Chemical equilibrium modeling", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 33, no. 7, pp. 1765-1770.
- [10] Gallacher, L.V. 1980, "LIQUID ION EXCHANGE IN METAL RECOVERY AND RECYCLING.", United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, (Report) EPA, , pp. 37-42.
- [11] [http://e-applications.basf-aq.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/3BF5F280627D71DDC12575770044513D/\\$File/ALIQUAT_r_336_E.pdf](http://e-applications.basf-aq.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/3BF5F280627D71DDC12575770044513D/$File/ALIQUAT_r_336_E.pdf)
- [12] Mooiman, M.B. & Miller, J.D. 1984, "SELECTIVITY CONSIDERATIONS IN THE AMINE EXTRACTION OF GOLD FROM ALKALINE CYANIDE SOLUTIONS.", *Minerals and Metallurgical Processing*, vol. 1, no. 2, pp. 153-157.
- [13] Wan, R.Y. & Miller, J.D. 1990 "Research and Development Activities for the Recovery of Gold From Alkaline Cyanide Solutions", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 6, pp. 143-190.
- [14] Hariharan, A.V.L.N.S.H.D. & Muralikrishna, D. 2011 "Studies on the Extraction of Chromium (VI) by tetra butyl ammonium bromide", *International Journal of Analytical and Bioanalytical chemistry*, vol.1, no. 1, pp. 9-12.
- [15] Venkateswaran, P. & Palanivelu, K. 2004, "Solvent extraction of hexavalent chromium with tetrabutyl ammonium bromide from aqueous solution", *Separation and Purification Technology*, vol. 40, no. 3, pp. 279-284.

[16] Kalidhasan, S., Ganesh, M., Sricharan, S. & Rajesh, N. 2009, "Extractive separation and determination of chromium in tannery effluents and electroplating waste water using tribenzylamine as the extractant", Journal of hazardous materials, vol. 165, no. 1-3, pp. 886-892.



ΣΧΗΜΑ 4.15: Συστήματα απομάκρυνσης κατά το χρόνο διαχωρισμού των φάσεων

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της εκχύλισης υγρού-υγρού.

Εξετάστηκαν πέντε εξαγωγικά συστήματα:

- (Α) Πυρηνέλαιο/Aliquat 336
- (Β) Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat 336
- (Γ) Κηροζίνη/Δεκανόλη/Aliquat 336
- (Δ) Κηροζίνη/Δεκανόλη/TBAB
- (Ε) Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/TBAB

ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI), από διαλύματα $K_2Cr_2O_7$ σε τιμές pH=4,6 και 8.

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.1 και 5.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: Αποτελέσματα απομάκρυνσης σε pH=4,6, μετά από ανάδευση 15min και χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	pH=4,6		
	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
Πυρην/Aliq336	96,00	9,50	90,10
Πυρην/Δεκαν/Aliq336	120,00	0,60	99,50
Κηροζ/Δεκαν/Aliq336	92,40	0,29	99,69
Κηροζ/Δεκαν/TBAB	92,40	26,40	71,43
Πυρην/Δεκαν/TBAB	92,40	89,20	3,46

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2: Αποτελέσματα απομάκρυνσης σε pH=8, μετά από ανάδευση 15min και χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2 ώρες

ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	pH=8		
	ΑΡΧΙΚΗ [Cr(VI)]	ΤΕΛΙΚΗ [Cr(VI)]	% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
Πυρην/Aliq336	96,50	0,50	99,48
Πυρην/Δεκαν/Aliq336	96,50	0,12	99,88
Κηροζ/Δεκαν/Aliq336	92,40	0,32	99,65
Κηροζ/Δεκαν/TBAB	92,40	27,29	70,47
Πυρην/Δεκαν/TBAB	92,40	90,20	2,38

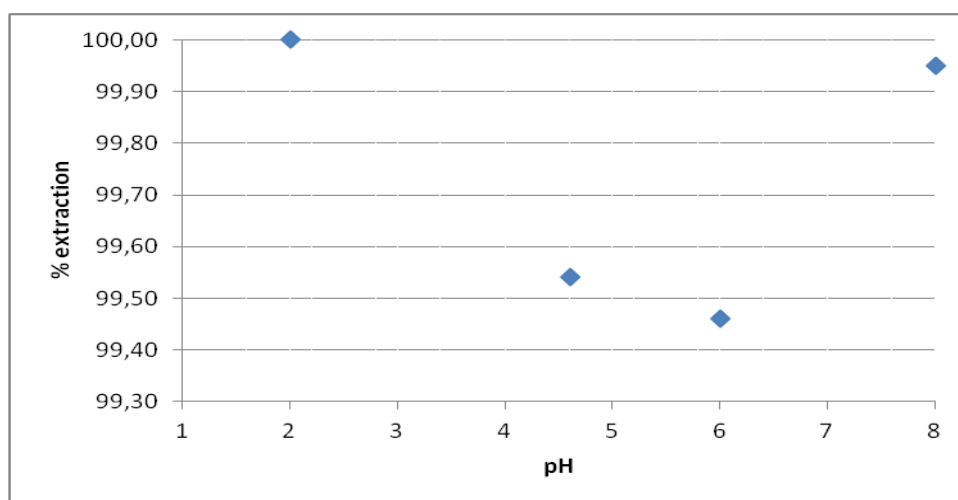
Τα οργανικά συστήματα Κηροζίνη/Δεκανόλη/Aliquat 336, Πυρηνέλαιο/1-Aliquat 336, Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat 336 ήταν ικανά να απομακρύνουν

το Cr(VI) σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%, τόσο από μετρίως όξινα, όσο και από βασικά διαλύματα $K_2Cr_2O_7$.

Η ανάγκη ανάπτυξης ενός οργανικού εξαγωγικού συστήματος φιλικότερου προς το περιβάλλον, οδήγησε στην επιλογή του πυρηνελαίου ως τον οργανικό διαλύτη, αντί της πτητικής και τοξικής, για την υγεία και το περιβάλλον, κηροζίνης. Έτσι, η μελέτη της παρούσας εργασίας επικεντρώθηκε στη διερεύνηση των συστημάτων Πυρηνέλαιο/Aliquat 336 και Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat 336. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η επίδραση του pH, του χρόνου ανάμιξης των φάσεων και του χρόνου ηρεμίας για το διαχωρισμό των φάσεων, καθώς και η επίδραση της προσθήκης της 1-Δεκανόλης στο σύστημα.

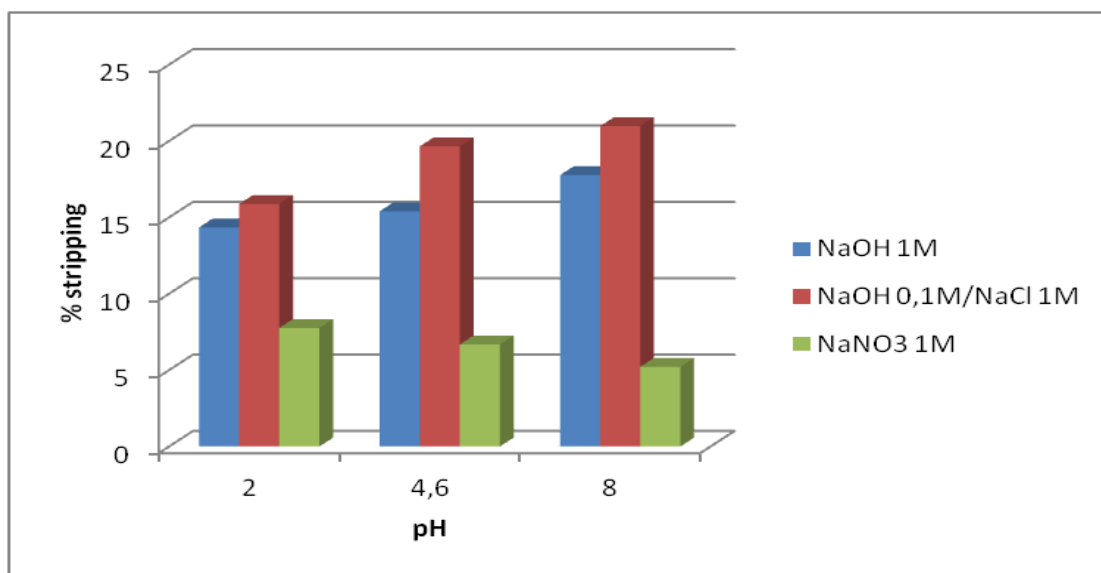
Επιτεύχθηκαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του Cr(VI) σε όλες τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η μελέτη, καθώς τα δύο οργανικά συστήματα είναι ικανά να εξάγουν τα ιόντα Cr(VI) σε όλο το εύρος pH από τιμές 2 έως 8. Επίσης, η προσθήκη της δεκανόλης δε φαίνεται να βελτιώνει σημαντικά την απόδοση της εξαγωγής και η προσθήκη της στο σύστημα δεν κρίνεται απαραίτητη.

Ανεξαρτήτως του pH του αρχικού υδατικού διαλύματος Cr(VI), προτείνεται ως βέλτιστος χρόνος ανάδευσης του συστήματος τα 15min και χρόνος ηρεμίας προς διαχωρισμό της υδατικής από την οργανική φάση οι 24h, για σύσταση του συστήματος 47,5%v/v πυρηνέλαιο, 2,5%v/v Aliquat 336 και 50%v/v διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) περίπου 100mg/L. Σε αυτές τις συνθήκες, τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cr(VI) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1, με τα ποσοστά απομάκρυνσης να ξεπερνούν το 99% σε όλο το εύρος pH που εξετάστηκε.

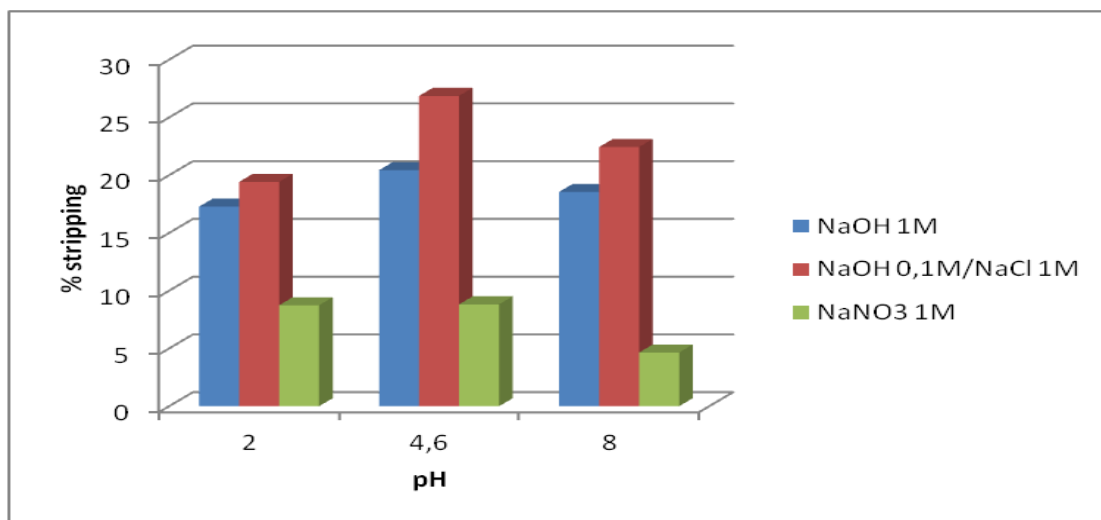


ΣΧΗΜΑ 5.1: Ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) με χρήση του συστήματος Πυρηνέλαιο/Aliquat 336, συναρτήσει του αρχικού pH του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$, για χρόνο ανάδευσης 15min και χρόνο διαχωρισμού φάσεων 24h.

Παρά τα υψηλά ποσοστά δέσμευσης του Cr(VI) από την οργανική φάση, τα ποσοστά ανάκτησης του μετάλλου αποδείχτηκαν χαμηλά με τη χρήση διαλυμάτων NaOH 1M, NaNO₃ 1M και NaOH 0,1M/NaCl 1M, όπως φαίνεται και στα Σχήματα 5.2 και 5.3. Η μέγιστη ανάκτηση που επιτεύχθηκε από την οργανική φάση Πυρηνέλαιο/Aliquat 336 ήταν 21% με χρήση διαλύματος NaOH 0,1M/NaCl 1M, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό παρουσία δεκανόλης αυξήθηκε στο 27%



ΣΧΗΜΑ 5.2: Ποσοστό ανάκτησης Cr(VI) από την οργανική φάση Πυρηνέλαιο/Aliquat336, μετά από χρόνο ανάδευσης 20min και χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2h, συναρτήσε του αρχικού pH του διαλύματος K₂Cr₂O₇.



ΣΧΗΜΑ 5.3: Ποσοστό ανάκτησης Cr(VI) από την οργανική φάση Πυρηνέλαιο/Δεκανόλη/Aliquat336, μετά από χρόνο ανάδευσης 20min και χρόνο διαχωρισμού φάσεων 2h, συναρτήσε του αρχικού pH του διαλύματος K₂Cr₂O₇.

Η παρούσα εργασία ήταν μια πρώτη προσπάθεια διερεύνησης της δυνατότητας απομάκρυνσης Cr(VI) με τη μέθοδο εκχύλισης υγρού-υγρού, με αντικατάσταση των πτητικών και επιβλαβών για το περιβάλλον οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνταν ευρέως έως σήμερα, όπως η κηροζίνη, από βιοδιασπώμενους, μη τοξικούς οργανικούς διαλύτες, όπως είναι το πυρηνέλαιο. Το γεγονός ότι τα συστήματα πυρηνελαίου επιτυγχάνουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι ένα ενθαρρυντικό στοιχείο, το οποίο μπορεί να οδηγήσει στην περαιτέρω έρευνα πάνω στο συγκεκριμένο τομέα, ο οποίος αποτελεί αντικείμενο ενδιαφέροντος πρόσφατων ερευνητικών προσπαθειών.

Σε ότι αφορά το εξαγωγικό σύστημα Aliquat 336/πυρηνελαίου κρίνεται ότι η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στο υδατικό διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, η επίδραση της συγκέντρωσης του Aliquat 336, η επίδραση της αναλογίας όγκων της υδατικής/οργανική φάση, και η επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων στο αρχικό διάλυμα όπως Cl^- , SO_4^{2-} , Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II) κ.ά. χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

Επίσης, η ανάκτηση του Cr(VI) από το σύστημα χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση, καθώς δεν κρίθηκε ικανοποιητική. Επίσης απαιτείται διερεύνηση και της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης, μετά την ανάκτηση του Cr(VI), της οργανικής φάσης.

Η διερεύνηση του εξαγωγικού συστήματος Aliquat 336/πυρηνελαίου μπορεί να επεκταθεί μελετώντας και άλλα εξαγωγικά συστήματα που μπορεί να μεταβάλουν ή να βελτιώσουν την εξαγωγική ικανότητα και τα περιβαλλοντικά οφέλη. Προτείνεται έτσι, η διερεύνηση της χρήσης άλλων εξαγωγέων σε συνδυασμό με άλλους βιοδιασπώμενους οργανικούς διαλύτες, όπως το φοινικέλαιο, τα χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια, τα τηγανέλαια κ.ά., οι οποίοι θα μπορούσαν ενδεχομένως να αντικαταστήσουν τους τοξικούς οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνταν έως τώρα.