



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ Ε.Μ.Π  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη των παραμέτρων προσρόφησης  $\text{Cu}^{2+}$  σε  
σκωρίες βιομηχανίας χάλυβα



ΛΑΠΠΑ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ

ΑΘΗΝΑ  
ΙΟΥΛΙΟΣ 2014

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την καθηγήτριά μου, κυρία Αγγελική Μουτσάτσου για την άψογη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθειά της. Θερμές ευχαριστίες επίσης οφείλονται στην μεταδιδακτορικό ερευνήτρια Όλγα Καρακάση τόσο για την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθειά της όσο και για την άριστη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους υποψήφιους διδάκτορες, Δρόσου Χριστίνα, Μασαβέτα Ηλία, Κατσίκια Ελένη για την πολύτιμη βοήθειά τους στη διεξαγωγή των πειραμάτων μου, την προθυμία τους, καθώς επίσης και για το τόσο ευχάριστο και φιλικό κλίμα που υπήρχε στο εργαστήριο. Τέλος, ευχαριστώ ολόψυχα την οικογένεια μου, η οποία με την αγάπη και τη στήριξη της, βρίσκεται δίπλα μου σε κάθε στιγμή της ζωής μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η απόρριψη των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, αποτελεί σοβαρή απειλή, τόσο για το θαλάσσιο, όσο και για το χερσαίο οικοσύστημα. Για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από τα βαρέα μέταλλα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι εξυγίανσης.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται μελέτη μιας από αυτές τις μεθόδους και συγκεκριμένα της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων σε ανόργανα υλικά και πιο ειδικά, της προσρόφησης χαλκού σε σκωρία παραγόμενη σε χαλυβουργία.

Πιο αναλυτικά, αφού πρώτα λαμβάνει χώρα ο ορυκτολογικός και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός κάθε δείγματος σκωρίας, με τον προσδιορισμό της κοκκομετρίας, του pH, του ειδικού βάρους, της υγρασίας, στη συνέχεια μελετάται η προσροφητική ικανότητα τεσσάρων διαφορετικών δειγμάτων σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου, σε διαλύματα χαλκού, σε συνάρτηση με παραμέτρους που χαρακτηρίζουν την προσροφητικότητα.

Οι παράμετροι οι οποίες εξετάζονται, είναι το pH του διαλύματος χαλκού, ο χρόνος ανάδευσης των συστημάτων χαλκού-σκωρίας, η αναλογία σκωρίας-διαλύματος χαλκού και η συγκέντρωση του διαλύματος χαλκού. Για τον προσδιορισμό του μηχανισμού προσρόφησης μελετώνται, αφενός η εκπλυσιμότητα καθενός από τα τέσσερα δείγματα σκωρίας, αφετέρου οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης για κάθε μία από τις τέσσερις σκωρίες χάλυβα.

Στόχος αυτής της μελέτης, είναι η εύρεση των βέλτιστων παραγόντων, οι οποίοι ευνοούν την μέγιστη και κατά το δυνατό πιο συμφέρουσα, χρήση της σκωρίας προς αυτή την κατεύθυνση.

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	iii
1 Σκωρία χαλυβουργίας.....	1
1.1 Παραγωγή χάλυβα .....	1
1.1.1 Κατηγορίες χάλυβα.....	2
1.1.1.1 Κατηγορίες χάλυβα ανάλογα με τη χημική τους σύσταση.....	2
1.1.1.2 Κατηγορίες χάλυβα ανάλογα με την περαιτέρω κατεργασία τους...	2
1.1.1.3 Κατηγορίες χάλυβα ανάλογα με τη χρήση τους.....	3
1.1.2 Μέθοδοι παραγωγής χάλυβα .....	3
1.2 Παραγωγή σκωρίας.....	6
1.2.1 Δομή σκωρίας .....	6
1.2.2 Είδη σκωρίας .....	7
1.2.2.1 Σκωρία Υψικαμίνων (blast-furnace slag).....	7
1.2.2.1.1 Αερόψυκτη σκωρία (Air-cooled Slag).....	7
1.2.2.1.2 Κοκκοποιημένη σκωρία .....	8
1.2.2.1.3 Αφρώδης σκωρία .....	8
1.2.2.2 Σκωρία καμίνων χάλυβα.....	8
1.2.2.2.1 Σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου .....	9
1.2.2.3 Σκωρία κάδου (Ladle Furnace Slag) .....	15
1.2.2.4 Σκωρία σιδερονικελίου.....	15
1.2.2.5 Σκωρία μεταλλακτών .....	16
1.2.2.6 Σιδηρούχος σκωρία.....	17
1.2.3 Χρήσεις σκωρίας .....	17

1.2.3.1	Δομικές χρήσεις.....	19
1.2.3.1.1	Ασφαλτούχο σκυρόδεμα .....	19
1.2.3.1.2	Βάσεις οδών .....	19
1.2.3.1.3	Οικοδομικός τομέας .....	20
1.2.3.1.4	Σιδηρόδρομοι .....	20
1.2.3.1.5	Στέγαστρα.....	21
1.2.3.1.6	Στερεοποιημένο υδραυλικό τσιμέντο.....	21
1.2.3.2	Ειδικές χρήσεις .....	21
1.2.3.2.1	Γυαλί .....	21
1.2.3.2.2	Μονωτικό υλικό .....	22
1.2.3.2.3	Σταθεροποίηση γεωργικών εδαφών .....	22
1.2.3.2.4	Περιβαλλοντικές αποκαταστάσεις .....	22
2	Βαρέα μέταλλα .....	23
2.1	Φύση βαρέων μετάλλων .....	23
2.2	Προέλευση βαρέων μετάλλων .....	23
2.3	Τοξικολογία .....	24
2.4	Χαλκός.....	24
2.4.1	Όρια πρόσληψης χαλκού .....	25
2.4.2	Χαλκός και περιβάλλον .....	26
2.4.3	Χαλκός και υγεία .....	29
2.5	Μέθοδοι εξυγίανσης .....	29
2.5.1	Μηχανισμός ρόφησης.....	30
2.5.2	Προσρόφηση.....	30
2.5.2.1	Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων	33
2.5.2.1.1	Αρχική συγκέντρωση και χρόνος επαφής .....	33

2.5.2.1.2	pH.....	34
2.5.2.1.3	Μέγεθος σωματιδίων.....	34
2.5.2.1.4	Ιοντική ισχύς .....	35
2.5.2.2	Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης .....	35
2.5.2.2.1	Ισόθερμη Langmuir.....	35
2.5.2.2.2	Ισόθερμη Freundlich .....	37
2.5.3	Επιφανειακή καθίζηση.....	39
3	Πειραματική Διαδικασία .....	41
3.1	Δειγματοληψία.....	43
3.2	Χαρακτηρισμός υλικού.....	43
3.2.1	Χημική ανάλυση.....	43
3.2.2	Ορυκτολογική ανάλυση.....	45
3.2.3	Κοκκομετρική ανάλυση.....	47
3.2.4	Μέτρηση pH .....	50
3.2.5	Προσδιορισμός ειδικού βάρους.....	51
3.2.6	Προσδιορισμός υγρασίας.....	51
3.2.7	Εκπλυσιμότητα .....	52
3.3	Προσρόφηση Cu σε δείγματα σκωρίας .....	52
4	Πειραματικά αποτελέσματα .....	53
4.1	Πειραματικά αποτελέσματα για την σκωρία της Μαγνησίας.....	53
4.1.1	Προσρόφηση Cu συναρτήσει αναλογίας διαλύματος/σκωρίας.....	53
4.1.2	Προσρόφηση Cu συναρτήσει του pH.....	58
4.1.3	Προσρόφηση Cu συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.....	61
4.1.4	Δοκιμή εκπλυσιμότητας μετά την προσρόφηση.....	68
4.1.5	Δομή μετά την προσρόφηση.....	68
4.1.6	Ισόθερμα μοντέλα προσρόφησης.....	70

4.2	Πειραματικά αποτελέσματα για τη σκωρία Θεσσαλονίκης.....	74
4.2.1	Προσρόφηση Cu συναρτήσει της αναλογίας διαλύματος/σκωρίας.....	74
4.2.2	Προσρόφηση Cu συναρτήσει του pH.....	80
4.2.3	Προσρόφηση Cu συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.....	82
4.2.4	Δοκιμή εκπλυσιμότητας μετά την προσρόφηση.....	87
4.2.5	Δομή μετά την προσρόφηση.....	88
4.2.6	Ισόθερμα μοντέλα προσρόφησης.....	89
4.3	Προσροφητική ικανότητα σκωρίας Μαγνησίας και Θεσσαλονίκης .....	93
5	Συμπεράσματα.....	96
5.1	Συμπεράσματα για τη σκωρία Μαγνησίας .....	96
5.2	Συμπεράσματα για τη σκωρία Θεσσαλονίκης.....	97
5.3	Γενικά συμπεράσματα .....	98
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	99

# 1 Σκωρία χαλυβουργίας

## 1.1 Παραγωγή χάλυβα

Η παραγωγή χάλυβα αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία και προϋποθέτει σημαντικό κι εξειδικευμένο εξοπλισμό. Ειδικότερα, ο πρωτογενής χυτοσίδηρος που παράγεται με τη μέθοδο της υψικαμίνου είναι κράμα σιδήρου και άνθρακα με περιεκτικότητα σε στοιχεία: σίδηρο (Fe) 92-97%, άνθρακα (C) 0,25-3,51%, μαγγάνιο (Mn) 0,5-1,5%, πυρίτιο (Si) 0,5-4%, θείο (S) 0,02-0,5% και φώσφορο (P) 0,1-0,3%.

Ο άνθρακας στο χυτοσίδηρο παρουσιάζεται με δύο μορφές. Στη μία μορφή ο άνθρακας είναι ενωμένος με το σίδηρο υπό τη μορφή καρβιδίου, οπότε ο χυτοσίδηρος τείνει να πάρει χρώμα προς το λευκό και στην άλλη μορφή, ο άνθρακας παρουσιάζεται με τη μορφή σφαιροειδούς γραφίτη, οπότε ο χυτοσίδηρος παρουσιάζει το χρώμα της στάχτης. Η παραγωγή του χάλυβα συνίσταται στη μεταλλαγή του λευκού χυτοσιδήρου, δηλαδή στη μείωση της περιεκτικότητάς του σε άνθρακα (< 1,7%), καθώς επίσης και της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο και πυρίτιο και στην εξάλειψη του φωσφόρου και των ξένων προσμίξεων.

Εκτός από τον λευκό χυτοσίδηρο και ο ανακυκλωμένος σίδηρος χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην παραγωγή του χάλυβα. Ο ανακυκλωμένος σίδηρος, διακρίνεται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή του. Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνεται ο σίδηρος που γεννάται υπό μορφή διαφόρων καταλοίπων από την παραγωγική διαδικασία του και η δεύτερη κατηγορία προκύπτει από τα διάφορα στάδια της επεξεργασίας και κατανάλωσης προϊόντων του χάλυβα. Ο εσωτερικά ανακυκλούμενος παλαιοσίδηρος ή scrap είναι συγκεκριμένης και γνωστής χημικής σύνθεσης και φυσικών χαρακτηριστικών και συνήθως καταναλώνεται από τη βιομηχανία που παράγεται. Το εμπορικό scrap ή scrap περισυλλογής, προέρχεται είτε από τα αρχικά στάδια μεταποίησης του χάλυβα, είτε από τα τελικά προϊόντα που περιέχουν χάλυβα (π.χ. πλοία, αυτοκίνητα, δοχεία, κ.λπ.).



### 1.1.1 Κατηγορίες χάλυβα

Οι χάλυβες διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την χημική τους σύσταση, την περαιτέρω κατεργασία τους, την κρυσταλλική τους δομή και την τελική τους χρήση.

#### 1.1.1.1 Κατηγορίες χάλυβα ανάλογα με τη χημική τους σύσταση

Ως προς την χημική τους σύσταση, οι χάλυβες ταξινομούνται ως εξής:

*Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες (carbon steels)*. Περιέχουν άνθρακα (έως 2,06%) και μικρό ποσοστό μαγγανίου (έως 1,65%), πυριτίου (έως 0,6%) και χαλκού (έως 0,6%). Χρησιμοποιούνται ευρύτατα και συγκολλούνται εύκολα. Με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, οι κοινοί χάλυβες διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:

- Χάλυβες χαμηλού άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες (mild steels:  $C < 0,30\%$ ),
- Χάλυβες μέτριου άνθρακα (medium carbon steels:  $0,30\% < C < 0,60\%$ ),
- Χάλυβες υψηλού άνθρακα (high carbon steels:  $0,60\% < C < 1,00\%$ ), και
- Χάλυβες πολύ υψηλού άνθρακα (ultra-high carbon steels:  $1,00\% < C < 2,00\%$ ).

*Κραματωμένοι χάλυβες (alloy steels)*, δηλαδή κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα σε σημαντική περιεκτικότητα. Τέτοιοι είναι οι

- *Ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης*, που περιέχουν συνήθως χρώμιο, μολυβδένιο, βανάδιο, νικέλιο κ.λπ. σε συνολικό ποσοστό που δεν ξεπερνά το 10 % κ.β., όπως π.χ. οι εργαλειοχάλυβες ( $0,7\% < C < 1,4\%$ ,  $Mn < 0,3\%$ )
- *Ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες υψηλής κραμάτωσης*, όπως οι ανοξειδωτοι χάλυβες ( $Cr > 10,5\%$ ), οι ταχυχάλυβες ( $C \sim 0,7\%$ ,  $Cr \sim 4,0\%$ ,  $5,0\% < Mo < 10\%$ ,  $1,5\% < W < 18,0\%$ ,  $0\% < Co < 8,0\%$ ), κ.λπ.

#### 1.1.1.2 Κατηγορίες χάλυβα ανάλογα με την περαιτέρω κατεργασία τους

Ανάλογα με την περαιτέρω κατεργασία τους, οι χάλυβες διακρίνονται σε:

*Χάλυβες διαμόρφωσης*, που υφίστανται περαιτέρω μηχανική κατεργασία (έλαση, διέλαση, κ.λπ.), και

*Χυτοχάλυβες*, που παράγονται απευθείας με χύτευση υπό μορφή χελωνών και επαναχυτεύονται για την παραγωγή δημιουργία διαφόρων εξαρτημάτων.

### **1.1.1.3 Κατηγορίες χάλυβα ανάλογα με τη χρήση τους**

Με βάση τη χρήση τους οι χάλυβες μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

*Χάλυβες κατασκευών*. Είναι χάλυβες με μικρά σχετικά ποσοστά κραματικών στοιχείων (Mn, Cr), οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε πλήθος κατασκευών, όπως σε λέβητες, ρουλεμάν, ψυχρή έλαση, άξονες, διωστήρες κ.λπ.

*Χάλυβες εργαλείων*. Περιέχουν συνήθως μεγάλα ποσοστά κραματικών στοιχείων (Mo, Cr, V), τα οποία ευνοούν την αύξηση της σκληρότητας και της αντίστασης σε φθορά και τριβή. Χρησιμοποιούνται για κατασκευή εργαλείων κοπής (κοπτικά τόννου, φρέζας, πλάνης κ.λπ.) ή διαμόρφωσης (μήτρες, έμβολα, καλούπια χύτευσης-κοπής-διαμόρφωσης) .

*Χάλυβες θερμικής αντοχής*. Περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό Cr και χρησιμοποιούνται για κατασκευή σιδηροτροχιών, φούρνων, σωληνώσεων διυλιστηρίων, βραστήρων κ.λπ.

*Χάλυβες ανοξείδωτοι*. Είναι χάλυβες που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές, όπου απαιτείται υψηλή αντοχή σε διάβρωση, π.χ. χημική βιομηχανία, εναλλάκτες.

*Χάλυβες ηλεκτρομαγνητικών εφαρμογών*. Χρησιμοποιούνται για κατασκευή πυρήνων μετασχηματιστών, μονίμων μαγνητών κ.λπ.

### **1.1.2 Μέθοδοι παραγωγής χάλυβα**

Ο χάλυβας παράγεται με τρεις βασικές μεθόδους:

1.Με αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων σε υψικάμινο για την παραγωγή χυτοσιδήρου, και την μετατροπή του χυτοσιδήρου σε χάλυβα μέσα σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου.

2.Με την άμεση αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων (δηλ. αναγωγή σε στερεά κατάσταση) σε φρεατώδη κάμινο για την παραγωγή σπογγώδους σιδήρου (Direct

Reduced Iron ή DRI), και την μετατροπή του σπογγώδους σιδήρου σε χάλυβα μέσα σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου.

3. Με την ανάτηξη του scrap σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF) που έχει αντικαταστήσει τη μέθοδο της ανοικτής εστίας.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η τελευταία μέθοδος, είναι τα εξής:

- ✓ Πολύ μικρότερο κόστος επένδυσης, για εγκαταστάσεις ίδιας δυναμικότητας
- ✓ Πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα χαλυβοποίησης και συνεπώς, αυξημένους ρυθμούς παραγωγής
- ✓ Οικονομία σε προσωπικό και χώρο εγκατάστασης.

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου, αποτελούν οι περιορισμοί στη χρησιμοποίηση scrap, καθώς δεν υπάρχει σημαντική ευελιξία στην αναλογία χυτοσιδήρου και scrap, με αποτέλεσμα να μην παρέχεται η ευκολία εκμετάλλευσης της διαφοράς και των διακυμάνσεων των τιμών των υλικών αυτών έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μείωση στο κόστος της πρώτης ύλης. Αντίθετα, η μέθοδος ανοικτής εστίας προσφέρει αυτήν την ευελιξία σε πολύ μεγάλο βαθμό, ωστόσο, παρά το αναφερόμενο πλεονέκτημά της, ουσιαστικά εγκαταλείπεται. Τέλος, η ηλεκτρική μέθοδος προσφέρεται για τη δημιουργία μικρών σχετικά μονάδων που παράγουν κυρίως επιμήκη προϊόντα (mini χαλυβουργεία), καθώς το αρχικό κόστος επένδυσης είναι μικρότερο σε σχέση με τις καθετοποιημένες μονάδες εμφύσησης οξυγόνου.

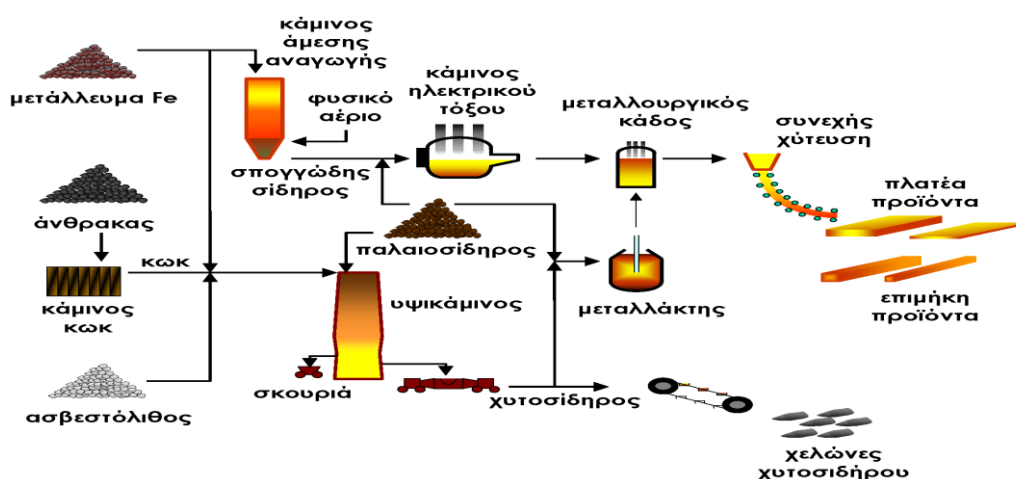
Σύμφωνα με τα διαθέσιμα στατιστικά στοιχεία (*Eurofer 2007*), το 2007, το 65,4% της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα προέρχονταν από τις δύο πρώτες καθετοποιημένες μεθόδους και το 31,7% από την ανάτηξη παλαιοσιδήρων και σπογγώδους σιδήρου σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου. Ένα μικρό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα (2,9% για το 2006) προέρχονταν από την μετατροπή χυτοσιδήρου σε καμίνους ανοικτής εστίας ή άλλες μεθόδους.

Στην Ελλάδα, το σύνολο της παραγωγής χάλυβα (περίπου 2,5 εκατ. τόνοι ετησίως) προέρχεται από την ανάτηξη παλαιοσιδήρου.

Ο χάλυβας που παράγεται από τις παραπάνω μεθόδους είναι σε ρευστή μορφή και απομακρύνεται από τις καμίνους σε μεγάλους κάδους, όπου στη συνέχεια είτε

διαμορφώνεται σε ημικατεργασμένα προϊόντα, είτε χυτεύεται σε καλούπια για την κατασκευή χυτών τελικών προϊόντων. Τα ημιπροϊόντα παράγονται συνήθως με τη μέθοδο της συνεχούς χύτευσης του ρευστού χάλυβα. Η συνεχής χύτευση παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα, τόσο στην απόδοση και εξοικονόμηση ενέργειας, όσο και στην παραγωγή προϊόντων καλύτερης ποιότητας.

Παράλληλα, σημαντική είναι και η λεγόμενη δευτερογενής μεταλλουργία χάλυβα, από την οποία παράγεται χάλυβας καλύτερης ποιότητας που προορίζεται για εφαρμογές ειδικών απαιτήσεων. Με τη συγκεκριμένη διαδικασία, ο χάλυβας υφίσταται επεξεργασίες εξευγενισμού του.



Σχήμα 1. Διάγραμμα παραγωγικής διαδικασίας παραγωγής χάλυβα [Φωτονιατάς, 2010]

Η βιομηχανία κατεργασίας του χάλυβα θεωρείται ηλεκτροβόρος βιομηχανία από την άποψη της κατανάλωσης μεγάλων ποσών ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά και ιδιαίτερα ρυπογόνος από την άποψη των βιομηχανικών παραπροϊόντων που προκύπτουν από τις γραμμές παραγωγής, ένα από τα οποία είναι και η σκουριά.

Οι αυστηροί περιβαλλοντικοί κανονισμοί τα τελευταία χρόνια απαιτούν από τις βιομηχανίες να ανακυκλώνουν ή να αποθέτουν ασφαλώς για το περιβάλλον το μεγαλύτερο μέρος των μη εμπορεύσιμων παραπροϊόντων τους, κοινώς αποκαλούμενων ως απορρίμματα, απόβλητα ή κατάλοιπα. Οι βιομηχανίες των Κρατών Μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης οφείλουν μάλιστα να εναρμονίζονται με τις ισχύουσες κοινοτικές περιβαλλοντικές νομοθεσίες προωθώντας διεργασίες μηδενικής

παραγωγής αποβλήτων με την ανακύκλωση των αποβλήτων τους ως πρώτων υλών για την παραγωγή νέων προϊόντων ή ενέργειας στη βέλτιστη περίπτωση, ή με την ασφαλή απόθεση των καταλοίπων τους.

Η αξιοποίηση των βιομηχανικών παραπροϊόντων, πέραν της αδρανοποίησής τους, της χρήσης τους ως πρώτων υλών στην παραγωγική διαδικασία νέων υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας ή ενέργειας είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα. Πέραν των προκυπτόντων περιβαλλοντικών οφελών, υπάρχουν και οικονομικά οφέλη, αφού περιορίζεται το κόστος απόθεσης των αποβλήτων και παράλληλα μειώνεται το κόστος παραγωγής των νέων προϊόντων. [Φωτονιατάς, 2010]

Στα πλαίσια των παραπάνω παρατηρήσεων πραγματοποιείται και η συγκεκριμένη εργασία, προσπαθώντας να μελετηθεί η χρήση της σκωρίας υψικαμίνων, που αποτελεί παραπροϊόν της χαλυβουργίας, ως μέσο προσρόφησης βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα χαλκού, προκειμένου να πραγματοποιηθεί εξυγίανση μολυσμένων από βαρέα μέταλλα ύδατα.

## **1.2 Παραγωγή σκωρίας**

### **1.2.1 Δομή σκωρίας**

Κατά ASTM, η σκωρία ορίζεται ως ένα μη μεταλλικό προϊόν που αποτελείται κυρίως από πυριτικές ενώσεις του ασβεστίου, ενωμένες με οξειδία του σιδήρου, του αλουμινίου, του ασβεστίου και του μαγνησίου και παράγεται ταυτόχρονα με τον χάλυβα κατά την παραγωγική του διαδικασία στον κλίβανο.

Η ποσότητα σκωρίας που παράγεται στα χαλυβουργεία, ως παραπροϊόν της παραγωγικής διαδικασίας του χάλυβα, αποτελεί περίπου το 13% με 18% της συνολικής ποσότητας τροφοδοσίας του κλιβάνου με αποτέλεσμα οι μεταλλουργικές σκωρίες να είναι ένα από τα μεγαλύτερα σε ποσότητα βιομηχανικά παραπροϊόντα.

Η σκωρία αξιοποιείται κυρίως στον τομέα της οδοποιίας και της δόμησης, καθώς επίσης και στον τομέα της εξυγίανσης μολυσμένων υδάτων με τη χρήση της ως προσροφητικού μέσου.

## 1.2.2 Είδη σκωρίας

Οι σκωρίες, αναλόγως της παραγωγικής διαδικασίας από την οποία προέρχονται και του τελικού προϊόντος, διακρίνονται κυρίως σε δυο μεγάλες κατηγορίες:

### 1.2.2.1 Σκωρία Υψικαμίνων (blast-furnace slag)

Η σκωρία υψικαμίνων είναι δευτερεύον προϊόν της παραγωγής σιδήρου χύτευσης σε μια υψικάμινο. Η σκωρία υψικαμίνων έχει συνήθως μικρή αναλογία βασικών προς όξινα συστατικά. Η περιεκτικότητά της σε ασβέστιο και μαγνήσιο, που αναφέρονται ως ισοδύναμα οξειδία, κυμαίνεται από 1,25 έως 1,55 του λόγου βασικότητας (basicity ratio). Τα βασικά στοιχεία τα οποία είναι τα CaO, MgO και SiO<sub>2</sub>, έχουν μια αναλογία: CaO 38%, MgO 10% και SiO<sub>2</sub> 36%, ενώ τα δευτερεύοντα στοιχεία της, τα οποία είναι τα FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, έχουν αναλογίες: FeO και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><1%, S ±1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6-12%.

Η σκωρία υψικαμίνων (Blast Furnace Slag – BF) σχηματίζεται, όταν το μέταλλωμα σιδήρου λιώνει μαζί με κωκ (είτε ασβεστόλιθος είτε δολομίτης) σε έναν φούρνο με αέρα υπό πίεση. Όταν η μεταλλουργική διαδικασία τήξης ολοκληρώνεται, το ασβέστιο στο τήγμα έχει συνδυαστεί χημικά με τα αργιλικά και τα πυριτικά άλατα του μεταλλεύματος και της τέφρας κωκ, ώστε να διαμορφωθεί το μη μεταλλικό προϊόν που ονομάζεται σκωρία υψικαμίνων.

Κατά τη διάρκεια της ψύξης και της σκλήρυνσης, από την τηγμένη κατάσταση, η σκωρία BF μπορεί να ψυχθεί με διάφορους τρόπους για να διαμορφωθούν ποικίλα προϊόντα σκωρίας BF. Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο ψύχεται η τετηγμένη σκωρία, προκύπτουν τα ακόλουθα είδη σκωρίας υψικαμίνων. [Μουρατίδης· Luckman et al., 2008]

#### 1.2.2.1.1 Αερόψυκτη σκωρία (Air-cooled Slag)

Η αερόψυκτη σκωρία σχηματίζεται, όταν η τετηγμένη σκωρία οδηγείται σε μια κοιλότητα και αφήνεται να ψυχθεί στον αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με αυτή τη μέθοδο ψύξης, η επιφάνεια της σκωρίας ψεκάζεται με ελάχιστη ποσότητα νερού για τη διευκόλυνση της διαδικασίας ψύξης. Στη συνέχεια, η στερεοποιημένη σκωρία οδηγείται στην κοιλότητα, στην οποία φυλάσσεται. Λόγω της παραπάνω

διαδικασίας, η σκωρία που τελικά προκύπτει έχει στην υφή της πολλά κενά, με τη μορφή φλυκταινών και κύστεων και είναι κρυσταλλικής μορφής.

#### *1.2.2.1.2 Κοκκοποιημένη σκωρία*

Η κοκκοποιημένη σκωρία ψύχεται γρήγορα χρησιμοποιώντας μεγάλες ποσότητες νερού. Η θερμοκρασία της σκωρίας μειώνεται απότομα και φτάνει σε μια τιμή μικρότερη του σημείου ζέσεως του νερού και έτσι σχηματίζονται σωματίδια σκωρίας, τα οποία έχουν διαστάσεις άμμου. Στη συνέχεια, ακολουθεί ξήρανση, άλεση και φύλαξη του τελικού προϊόντος που έχει προκύψει.

#### *1.2.2.1.3 Αφρώδης σκωρία*

Όταν η ψύξη της σκωρίας γίνει με χρήση ελεγχόμενης ποσότητας νερού, ώστε να εγκλωβίζεται ατμός μέσα στη μάζα της, τότε προκύπτει ένα πορώδες υλικό το οποίο ονομάζεται αφρώδης σκωρία. Η τετηγμένη σκωρία, είτε οδηγείται σταδιακά σε κλίνη, όπου ψεκάζεται με νερό, είτε αέρας υπό πίεση, είτε ατμός, στο κατερχόμενο ρεύμα της. Στη συνέχεια, ακολουθεί θραύση της σχηματισμένης αφρώδους σκωρίας, σε τεμάχια διαφορετικών μεγεθών. [Καρακάση, 2002· Καραστεργίου, 2009]

### **1.2.2.2 Σκωρία καμίνων χάλυβα**

Η σκωρία καμίνων χάλυβα περιλαμβάνει την ακόλουθη σειρά πηγών:

1. Σκωρία ανοιχτής καμίνου από τις καμίνους με θέρμανση οροφής (reverberatory furnaces), όπου λειωμένος σίδηρος, μέταλλευμα και άχρηστα ρινίσματα καθαρίζονται με ροή ασβεστόλιθου για μεγάλη περίοδο, με την βοήθεια καυσίμων και με την έγχυση αερίων για την θέρμανση και καύση του άνθρακα.
2. Σκωρία από βασική κάμινο οξυγόνου (BOF, BOP ή LD), όπου τα άχρηστα ρινίσματα και ο λειωμένος σίδηρος αναμιγνύονται με συλλιπάσματα, προκειμένου να αφαιρεθούν τα μη ωφέλιμα στοιχεία (π.χ. ασβέστιο). Ο καθαρισμός του άνθρακα γίνεται από εγχέομενο οξυγόνο.
3. Φούρνος ηλεκτρικών τόξων (EAF), όπου το άχρηστο υλικό ή το μέταλλευμα ή και τα δύο μαζί, λειώνουν από το εναλλασσόμενο ή συνεχές ηλεκτρικό τόξο, μαζί με ασβεστίτη ή δολομίτη.

Οι διαφορές στις σκωρίες από αυτές τις τρεις διαδικασίες οφείλονται, κυρίως, στις πρώτες ύλες και την επιθυμητή τελική χημεία του χάλυβα και λιγότερο στην ίδια τη διαδικασία. Όταν υπάρχει λίγος χρόνος έκθεσης στους φούρνους και υπερβολική προσθήκη ασβεστίου, μπορεί να προκύψει ανενεργό ασβέστιο.

#### *1.2.2.2.1 Σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου*

Η σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace Slag- EAFS) είναι ένα παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας. Προκύπτει από την τήξη σε κλίβανο ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF) παλαιοσιδήρου).

#### *Παραγωγή σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου*

Ο κλίβανος ηλεκτρικού τόξου (EAF), είναι ένας κλίβανος παραγωγής χάλυβα, στον οποίο το scrap θερμαίνεται και τήκεται από τη θερμότητα που παράγεται μέσω του σχηματισμού ηλεκτρικών τόξων (ισχύος  $\geq 40$  MW) μεταξύ των ηλεκτροδίων γραφίτη και του λουτρού του μετάλλου. Οι κλίβανοι ηλεκτρικού τόξου κυμαίνονται από μικρές μονάδες με ικανότητα ενός περίπου τόνου (που χρησιμοποιείται στα χυτήρια για την παραγωγή προϊόντων scrap) μέχρι μονάδες 400t που χρησιμοποιούνται για τη δευτεροβάθμια χαλυβουργία. Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να παρατηρηθεί στους κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου είναι οι 1800°C. Η πρώτη ύλη, όπως αναφέρθηκε, είναι το scrap διαφόρων μορφών και ποιοτήτων, που μπορεί να αποτελεί ακόμα και το 100% της τροφοδοσίας, καθώς και σίδηρος ή/και ασβεστίτης. Από τη διαδικασία αυτή μπορούν να παραχθούν διάφοροι τύποι χάλυβα, από εμπορικούς συνηθισμένους χάλυβες, μέχρι χάλυβες υψηλής ποιότητας (ανοξειδωτοι χάλυβες).

#### *Δομή κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου*

Ο κλίβανος ηλεκτρικού τόξου, αποτελείται από κυλινδρικό κέλυφος, το οποίο καταλήγει σε κοίλο πυθμένα, ενώ από την οροφή του, η οποία είναι κινούμενη, διέρχονται ηλεκτρόδια γραφίτη. Τα ηλεκτρόδια γραφίτη είναι αναλώσιμα και συγκρατούνται με ένα μηχανισμό σύσφιγξης. Ο μηχανισμός δίνει τη δυνατότητα κατακόρυφης κίνησης σε κάθε ηλεκτρόδιο, ανεξάρτητα από τα άλλα. Οι υδρόψυκτοι σφιγκτήρες των ηλεκτροδίων χρησιμεύουν και ως αγωγοί για τη μετάδοση του ηλεκτρικού ρεύματος που παρέχεται από υδρόψυκτα καλώδια τροφοδοσίας. Ο



κλίβανος είναι τοποθετημένος σε ένα μηχανισμό ανάκλισης, ούτως ώστε ο ρευστός χάλυβας να εξέρχεται από ένα στόμιο που βρίσκεται στην πίσω πλευρά του κελύφους. Στην μπροστινή πλευρά του κελύφους του κλιβάνου υπάρχει μια έξοδος, από την οποία αφαιρείται η σκωρία. Το scrap και τα πρόσθετα κράματος τροφοδοτούνται από την οροφή του κλιβάνου.

#### *Χημικές και φυσικές διεργασίες κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου*

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή χάλυβα σε κλίβανο ηλεκτρικού τόξου είναι το scrap. Μετά την παραλαβή του, οδηγείται σε μονάδα τεμαχισμού (shredder), όπου διαχωρίζεται σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέρη. Τα μη σιδηρούχα μέρη οδηγούνται για περαιτέρω επεξεργασία και ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, όπως ο χαλκός και το αλουμίνιο. Για λόγους εξοικονόμησης ενέργειας σε ορισμένες βιομηχανίες το scrap, προτού εισαχθεί στον κλίβανο της μονάδας, προθερμαίνεται από τα απαέρια του κλιβάνου. Οι σιδηρούχες ύλες προωθούνται στον ηλεκτρικό κλίβανο, όπου τα ηλεκτρόδια δημιουργούν ηλεκτρικό τόξο ανεβάζοντας τη θερμοκρασία στους 1400-1800°C προκαλώντας την τήξη του παλαιοσιδήρου.

Η διαδικασία της τήξης αρχίζει σε χαμηλή τάση (μικρή τόξο) μεταξύ των ηλεκτροδίων και του παλαιοσιδήρου. Το τόξο κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου είναι ασταθές. Προκειμένου να βελτιωθεί η σταθερότητα του τόξου, μικρά κομμάτια scrap τοποθετούνται στο πάνω μέρος του ήδη υπάρχοντος μεταλλικού φορτίου. Τα ηλεκτρόδια βυθίζονται και τήκοντάς τον, εισχωρούν στο scrap δημιουργώντας οπές. Το λειωμένο μέταλλο ρέει προς το κάτω μέρος του κλιβάνου. Όταν τα ηλεκτρόδια φτάσουν το υγρό λουτρό, το τόξο γίνεται σταθερό και η τάση μπορεί να αυξηθεί (μακρύ τόξο). Τα ηλεκτρόδια ανυψώνονται σε συνδυασμό με το επίπεδο του τηγμένου παλαιοσιδήρου. Το μεγαλύτερο μέρος του παλαιοσιδήρου (85%) λειώνει κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Η θερμοκρασία του τόξου φτάνει τους 3500°C. Στον κλίβανο προστίθεται scrap μήκους μικρότερου του 1,5m, καθώς και κωκ, άνθρακας ή ανθρακίτης, με σκοπό να σπάσει ο δεσμός Fe-O και, παράλληλα, να επιτευχθεί οξειδωση των άνθρακα, του φωσφόρου, του πυριτίου και του μαγγανίου.

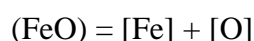
Επιπλέον, προστίθενται μικρές ποσότητες ασβεστίου και σιδηροκραμάτων, που βοηθούν στην ανάπτυξη υψηλότερων θερμοκρασιών. Σε αυτές τις θερμοκρασίες προκαλείται ο αφρισμός του σιδήρου, κατά τον οποίο, λόγω των πρόσθετων και του

μικρού ειδικού τους βάρους, τα ανεπιθύμητα προϊόντα ανεβαίνουν στα υψηλότερα στρώματα του κλίβανου και δημιουργείται η σκωρία, η οποία στη συνέχεια απομακρύνεται.

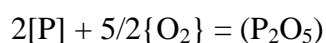
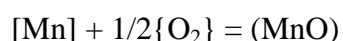
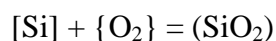
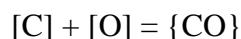
Αναλυτικότερα, κατά τη διεργασία αυτή διαβιβάζεται ρεύμα οξυγόνου με σκοπό την οξείδωση του άνθρακα, του φωσφόρου, του πυριτίου και του μαγγανίου και την αποβολή τους από το τήγμα. Η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη, με αποτέλεσμα την υποβοήθηση της διαδικασίας της τήξης και την αύξηση της τηκτικής ικανότητας. Κατ' αυτόν τον τρόπο, παράγεται χάλυβας και οξειδωμένη σκωρία που αποτελείται από άσβεστο (CaO) και ιόντα μεταλλεύματος (FeO).

Το οξείδιο του σιδήρου προκαλεί αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο στο λειωμένο χάλυβα σύμφωνα με την αντίδραση:

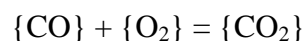
$[ ]$ : ενώσεις στο χάλυβα,  $( )$ : ενώσεις στη σκωρία,  $\{ \}$ : αέριες ενώσεις)



Το οξυγόνο διαλύεται στο ρευστό λουτρό του μετάλλου και οδηγεί στην οξείδωση των άνθρακα, φωσφόρου, πυριτίου και μαγγανίου, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Το μονοξείδιο του άνθρακα εν μέρει καίγεται στην ατμόσφαιρα:



Τα οξείδια που σχηματίζονται, απορροφώνται από την σκωρία. Οι φυσαλίδες των παραπάνω αερίων μέσα στο ρευστό λουτρό αναδυόμενες συμπαρασύρουν τα μεταλλικά εγκλείσματα και αφαιρούν το H<sub>2</sub> με αποτέλεσμα τον εξευγενισμό του χάλυβα. Τα αέρια προϊόντα CO και CO<sub>2</sub> εξέρχονται από τον κλίβανο από το σύστημα εξαερισμού.

Η οξειδωμένη σκωρία εμπλουτισμένη με φώσφορο και άλλα οξείδια που σχηματίζονται κατά την περίοδο αυτή απομακρύνεται από τον κλίβανο και ψύχεται.

Η ψύξη της σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου είναι ταχεία και πραγματοποιείται με καταγισμό νερού, μέχρι η σκωρία να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αποτέλεσμα της ταχείας ψύξης είναι οι κοκκοποιημένες σκωρίες να διατηρούν την αποδιοργανωμένη τους άμορφη δομή και να παραμένουν σε ένα χημικά σταθερό, άμορφο και υαλώδη στάδιο, έχοντας υπολανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες. Η απότομη ψύξη των σκωριών είναι επιβεβλημένη για να αποκτήσει η σκωρία την υαλοειδή δομή. Αντιθέτως, η αργή ψύξη της λειωμένης σκωρίας έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κρυσταλλικών ανόργανων μειγμάτων, τα οποία την καθιστούν υλικό, με λανθάνουσες υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες.

#### *Επεξεργασία της σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου*

Μετά την πρώτη φάση της ψύξης της σκωρίας είναι δυνατόν να ακολουθήσει περαιτέρω επεξεργασία. Σε αυτό το σημείο, η σκωρία παύει να είναι παραπροϊόν και υλικό των χαλυβουργείων και μπορεί να θεωρηθεί πρώτη ύλη.

Η παραγωγική διαδικασία αποτελείται από μια σειρά μηχανικών διεργασιών εν ξηρώ, όπως διαλογή της σκωρίας για την απομάκρυνση μεγάλων τεμαχίων, αποσιδήρωση, πρωτογενή θραύση, δευτερογενή θραύση και τελικά παραγωγή των τελικών προϊόντων από διαδοχικές κοσκινίσεις. Τα αδρανή που παράγονται ταξινομούνται σε διάφορα κλάσματα και αποθηκεύονται σε σωρούς στις πλατείες τελικών προϊόντων.

Στο πρώτο στάδιο της επεξεργασίας της, η σκωρία οδηγείται στο χώρο αποσιδήρωσης, όπου αρχικά αφαιρούνται τα μεγάλα τεμάχια και στη συνέχεια με μαγνητικά μέσα γίνεται διαχωρισμός του υπολοίπου περιεχομένου σιδήρου.

Το δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας της, περιλαμβάνει τις ακόλουθες μηχανικές διεργασίες:

- α) πρωτογενή και δευτερογενή θραύση,
- β) αποσιδήρωση,
- γ) κοκκομετρική διαβάθμιση,

οι οποίες την καθιστούν υλικό με λανθάνουσες υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες

Κατά την πρωτογενή θραύση του υλικού, επιτυγχάνεται η ομογενοποίησή του και επιπλέον απεγκλωβίζονται μεταλλικά μέρη, τα οποία είχαν διαφύγει της αρχικής αποσιδήρωσης. Τα σιδηρούχα μέρη, απομακρύνονται από την σκωρία με μαγνητικό διαχωρισμό και τροφοδοτούνται εκ νέου στον ηλεκτρικό κλίβανο. Ακολουθεί δευτερογενής θραύση και διαδοχικές ταξινομήσεις του υλικού σε κόσκινο συντονισμού, όπου διαβαθμίζονται ανάλογα με την κοκκομετρία τους, για να παραχθούν έτσι τα επιθυμητά τελικά προϊόντα.

#### *Ιδιότητες σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου*

##### *i. Φυσικές ιδιότητες*

Τα αδρανή σκωρίας είναι αρκετά γωνιώδη και έχουν τραχεία επιφανειακή υφή. Επίσης, διαθέτουν υψηλή πυκνότητα μονάδας όγκου και παρουσιάζουν περιορισμένη απορροφητικότητα.

Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές για το ειδικό βάρος, τη μονάδα βάρους και την απορροφητικότητα.

**Πίνακας 1.** Φυσικές ιδιότητες σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου [Κουμπούρη, 2011]

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>
Ειδικό βάρος (g/cm <sup>3</sup> )	3,2 – 3,6
Μονάδα βάρους (kg/m <sup>3</sup> )	1600 – 1920
Υδαταπορροφητικότητα (%)	3

##### *ii. Χημικές ιδιότητες*

Από χημικής άποψης, η σκωρία είναι ένα μίγμα με κύρια συστατικά οξείδια Ca, Si και Al, δηλαδή τα ίδια οξείδια που αποτελούν το τσιμέντο Πόρτλαντ, αλλά σε διαφορετικές αναλογίες. Όπως αναφέρθηκε, οι σκωρίες διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής και τη μέθοδο ψύξης τους.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται το εύρος της περιεκτικότητας των βασικών οξειδίων της σκωρίας. Στη χημική σύσταση της σκωρίας ενδέχεται να υπάρχουν σε

μικρή περιεκτικότητα και άλλα οξείδια, όπως  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$  και οξείδια βαρέων μετάλλων, όπως  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Πίνακας 2.** Τυπική χημική σύσταση σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (%κ.β)

[Κουμπούρη, 2011]

Στοιχείο	Σύσταση (% κ.β.)
CaO	40 – 52
SiO <sub>2</sub>	10 – 19
FeO	10 – 40
MgO	5 – 10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 – 3
S	0.5 – 1

*iii. Μηχανικές ιδιότητες*

Στατικά, δυναμικά φορτία και περιβαλλοντικές επιδράσεις, όπως η βροχή, η ζέστη και οι συστολοδιαστολές απαιτούν μακροχρόνια ανθεκτικότητα στις σύγχρονες κατασκευές. Γι' αυτό το λόγο, τα μηχανικά χαρακτηριστικά των αδρανών που χρησιμοποιούνται για τις κατασκευές αυτές είναι εξαιρετικής σημασίας. Η επεξεργασμένη σκωρία έχει ευνοϊκές μηχανικές ιδιότητες για χρήση ως αδρανές, όπως καλή αντοχή σε τριβή και κρούση, σταθερότητα, καλά ακουστικά χαρακτηριστικά, υψηλή αντοχή και ανθεκτικότητα.

*iv. Θερμικές ιδιότητες*

Τα αδρανή σκωρίας είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και έχουν υψηλότερη θερμοχωρητικότητα σε σύγκριση με τα συμβατικά φυσικά αδρανή. Η ιδιότητα τους αυτή τα καθιστά κατάλληλα για επισκευή ασφαλικών μιγμάτων θερμής ανάμιξης σε χαμηλή θερμοκρασία περιβάλλοντος.[Κουμπούρη, 2011], [Luckman et al, 2013]

### 1.2.2.3 Σκωρία κάδου (Ladle Furnace Slag)

Η σκωρία κάδου είναι ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας χάλυβα που προκύπτει κατά το δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας του ακατέργαστου υλικού και παρουσιάζει λανθάνουσες υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες, κυρίως λόγω της υψηλής του περιεκτικότητας σε CaO.

Έχει βρεθεί, ότι η αντικατάσταση του τσιμέντου από σκωρία κάδου σε ποσοστό 20% κ. β. έχει ως αποτέλεσμα την κατασκευή σκυροδέματος με ελκυστικές μηχανικές ιδιότητες. Η LFS έχει μια διαφορετική χημική σύνθεση, σε σχέση με τη σκωρία χάλυβα, με σημαντική χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξείδια σιδήρου και αυξημένη λεπτότητα.

Η τυπική σύσταση της LFS σκωρίας, χαρακτηρίζεται από οξείδια του ασβεστίου, οξείδια του διοξειδίου του πυριτίου, του μαγνησίου και του αργιλίου.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό συνδετικό υλικό, για χαμηλής αντοχής εφαρμογές. Προκειμένου να αυξηθεί η τελική αντοχή της, έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι επεξεργασίας της πρώτης ύλης, όπως η εκ νέου τήξη της και η χρήση ενεργοποιητών. [Muhmood et al., 2008· Papayianni και Anastasiou, 2011· Das et al., 2006]

### 1.2.2.4 Σκωρία σιδηρονικελίου

Κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου καταναλώνονται οι εξής πρώτες ύλες: μετάλλευμα λατερίτη και λιγνίτη, γαιάνθρακες και βοηθητικές ύλες, όπως είναι το μαζούτ, το οξυγόνο, το δολομιτικό ασβέστιο, η πάστα ηλεκτροδίων (H/Δ), τα πυρίμαχα και το προπάνιο.

Κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου παράγονται διάφοροι τύποι σκωρίας, όπως:

- Σκωρία ηλεκτρικής καμίνου (H/K) σε κοκκοποιημένη μορφή, η οποία αποθηκεύεται σε εξωτερικούς χώρους και διατίθεται σε ΧΥΤΑ, ή πωλείται σε τσιμεντοβιομηχανία.
- Σκωρία MIG (μετά το μαγνητικό διαχωρισμό), η οποία αποθηκεύεται σε εξωτερικούς χώρους.

- *Μαγνητικό συμπύκνωμα σκωρίας M/G*, το οποίο αποθηκεύεται σε εξωτερικούς χώρους και επανατροφοδοτείται στους ΜΙΓ (μεταλλάκτες).

Στην Ελλάδα λειτουργεί μια βιομηχανία σιδηρονικελίου (Λάρκο), που παράγει δύο είδη σκωρίας.

Το πρώτο είδος είναι η σκωρία από αναγωγική τήξη. Για τη διεργασία της αναγωγικής τήξης του μεταλλεύματος χρησιμοποιείται μεγάλη ισχύς (103,5 MW). Κατά την διεργασία αυτή, παράγονται σκωρία H/K (η οποία οδηγείται για στερεοποίηση-κοκκοποίηση), και απόβλητα νερού ψύξης μετασχηματιστών, το οποίο περιέχει φαινόλες και οδηγείται στον παχυντή. Κατά τη στερεοποίηση και κοκκοποίηση της ρευστής σκωρίας, καταναλώνεται νερό από την υπερχειλίση του παχυντή για τη διάσπαση των φαινολών λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, που επικρατούν κατά τη διεργασία (150 m<sup>3</sup>/h), καθώς και θαλασσίνο νερό σε μεγάλες ποσότητες (7,150 m<sup>3</sup>/h). Η στερεοποιημένη και κοκκώδης σκωρία πωλείται ως υλικό αμμοβολής ή ως πρόσθετο στην τσιμεντοβιομηχανία, ενώ το νερό από υπερχειλίση της δεξαμενής καθίζησης (εκροή) απορρίπτεται στον αποδέκτη (θάλασσα). Είναι ένα μη επικίνδυνο απόβλητο και η ετήσια παραγωγή του στην Ελλάδα είναι 1.500.000 t/έτος. Τα 2/3 της ποσότητας αυτής απορρίπτονται στον Ευβοϊκό και μόλις το 1/3 χρησιμοποιείται ως υλικό αμμοβολής και στην τσιμεντοβιομηχανία. Η χημική σύστασή του είναι: 32% SiO<sub>2</sub>, 32%Fe, 9%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% CaO, 3% MnO, 3% CnO.

Το δεύτερο είδος σκωρίας, είναι η σκωρία από καθαρισμό FeNi (25%Ni) και η παραγωγή της ανέρχεται στους 85.000t/έτος. Αυτός ο τύπος σκωρίας χρησιμοποιείται ως υλικό αμμοβολής αλλά και ως υλικό στην τσιμεντοβιομηχανία. [Καραστεργίου, 2009]

#### **1.2.2.5 Σκωρία μεταλλακτών**

Η Σκωρία Μεταλλακτών, που παράγεται κατά την τέταρτη φάση της παραγωγικής διαδικασίας του χάλυβα, αποτελείται κυρίως από οξειδία του σιδήρου (περί το 60%) και θραύεται σε μέγεθος μικρότερο των 5mm.

Η Σκωρία Μεταλλακτών χρησιμοποιείται στο σύνολό της για την παραγωγή ειδικού τύπου σκυροδέματος και για την κάλυψη υποθαλάσσιων αγωγών πετρελαίου σε πολλά μέρη του κόσμου. [Ahmaruzzaman, 2011]

### 1.2.2.6 Σιδηρούχος σκωρία

Η σιδηρούχος σκωρία ελάστρων προέρχεται από την διαδικασία έλασης του σιδήρου, που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία και ο οποίος, κατά την επαφή του με τον ατμοσφαιρικό αέρα, οξειδώνεται απότομα. Η περιεκτικότητα της σιδηρούχου σκωρίας σε οξείδιο του σιδήρου ανέρχεται σε 95%. Παράγεται σε κοκκομετρία από 0-10mm.



Σχήμα 2. Σιδηρούχος σκωρία

Η σιδηρούχος σκωρία χρησιμοποιείται ως:

1. πρόσθετο υλικό στην κατασκευή διακοσμητικών κεραμιδιών και τούβλων για παραγωγή υλικών με μαύρο χρώμα,
2. πρόσθετο υλικό στην παραγωγή τσιμέντου,
3. καταλύτης στην διαδικασία ανακύκλωσης μολύβδου από μπαταρίες,
4. σιδηρούχο λίπασμα και
5. στην κατασκευή βαριδίων και αντίβαρων.

### 1.2.3 Χρήσεις σκωρίας

Στον Πίνακα 3, παρουσιάζονται τα φυσικά χαρακτηριστικά και μερικές χρήσεις διαφόρων τύπων σκωρίας:



**Πίνακας 3.** Φυσικά χαρακτηριστικά και χρήσεις διαφόρων τύπων σκωρίας [Καραστεργίου, 2009]

. Τύπος σκωρίας	Φυσικά Χαρακτηριστικά	Χρήσεις
Αερόψυκτη (air cooled)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ψύξη λειωμένης σκωρίας, σε θερμοκρασία δωματίου με προσθήκη ύδατος μετά από στερεοποίηση</li> <li>• κονιορτοποίηση</li> <li>• διήθηση</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• θεμέλια</li> <li>• κατασκευή στεγών</li> <li>• μόνωση</li> <li>• άσφαλτος</li> <li>• γόμωση</li> <li>• γεωργία</li> <li>• σιδηρόδρομοι</li> <li>• υαλοτεχνία</li> <li>• περιβαλλοντικές εφαρμογές</li> <li>• σκυρόδεμα</li> </ul>
Αφρώδης	<ul style="list-style-type: none"> <li>• παραγωγή με ταχεία ροή λειωμένης σκωρίας σε κεκλιμένα κοιλώματα</li> <li>• διείσδυση ατμού, προκαλώντας πολλά μικρά κενά</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• φράγματα (concrete blocks)</li> <li>• μόνωση</li> <li>• τοιχοποιία</li> <li>• μπετόν μικρού βάρους</li> <li>• γόμωση μικρού βάρους</li> </ul>
Κοκκοποιημένη (granulated)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ταχεία ψύξη</li> <li>• υψηλή ταχύτητα ανάδευση με πίδακες νερού</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• παραγωγή συνδυασμένου τσιμέντου</li> <li>• αντικατάσταση της άμμου στο σκυρόδεμα</li> </ul>
Σφαιροποιημένη (Pelletized)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• παραλλαγή της προηγούμενης διαδικασίας</li> <li>• ψύξη κυρίως με αέρα και λιγότερο με νερό</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• βλ. χρήσεις κοκκοποιημένης σκωρίας</li> </ul>

### 1.2.3.1 Δομικές χρήσεις

#### 1.2.3.1.1 Ασφαλτούχο σκυρόδεμα

Όλοι οι τύποι σκωρίας συχνά χρησιμοποιούνται σε ασφαλτοστρώσεις λόγω της υψηλής σταθερότητάς τους και της μεγάλης τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ των ελαστικών και της ασφάλτου. Η αντοχή, η σκληρότητα και άλλα χαρακτηριστικά των δεσμών της σκωρίας που παράγεται από υψικαμίλους και φούρνους χάλυβα, την καθιστούν κατάλληλη για την παραγωγή ασφάλτου υψηλής ποιότητας.

Η άσφαλτος σκωρίας έχει μεγαλύτερη σταθερότητα από την συμβατική άσφαλτο, επιτρέποντας την κατασκευή λεπτών τμημάτων σε ορισμένες περιπτώσεις. Τα πεζοδρόμια σκωρίας αντιστέκονται στην δημιουργία αυλακώσεων. Επίσης, είναι ασφαλέστερα έναντι των συμβατικών λόγω της μικρότερης ολίσθησής τους. Μίγμα σκωρίας με τσιμέντο ασφάλτου αποτελεί ένα υλικό, το οποίο είναι ανθεκτικό στις πιέσεις που δέχεται, όπως επίσης και στις αποκολλήσεις. Τέλος, η άσφαλτος που κατασκευάζεται με την χρήση σκωρίας είναι, όπως αναφέρθηκε, πολύ σταθερή και έχει καλή μοριακή δομή, επιτρέποντας έτσι την αντίσταση σε δυναμικά και σε στατικά φορτία, χωρίς να παρατηρείται παραμόρφωση, ακόμα και στις ακραίες θερμοκρασίες. Τα μίγματα ασφάλτου-σκωρίας διατηρούν τη θερμότητα για μεγαλύτερο διάστημα από αυτό των συμβατικών ασφάλτων, επομένως υπάρχει περισσότερος χρόνος για την τοποθέτηση και τη συμπίεση. [Καραστεργίου, 2009]

#### 1.2.3.1.2 Βάσεις οδών

Η σκωρία έχει μελετηθεί ως υλικό που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή βάσεων οδών και θεμελίων. Έχει αποδειχθεί, ότι κανένα άλλο υλικό δεν παρουσίασε τόσα πλεονεκτήματα όσα η σκωρία. Σημαντικός παράγοντας για να βρει άμεση εφαρμογή η σκωρία στη συγκεκριμένη εφαρμογή είναι το κόστος παραγωγής. Η παραγωγή σκωρίας στην Αμερική από υψικαμίλους είναι περίπου  $2,0t/m^3$ . Η αντίστοιχη παραγωγή από τους φούρνους χάλυβα είναι περίπου  $2,6t/m^3$ . Η παραγωγή των μέχρι τώρα συμβατικών υλικών κυμαίνονταν μεταξύ  $2,1$  και  $2,3t/m^3$ . Οι βάσεις σκωρίας έχουν μεγάλη αντοχή σε καταπονήσεις και απαιτούν ελάχιστη συντήρηση. Επίσης, αναπτύσσουν μεγάλη πυκνότητα και απαιτούν ελάχιστη τοποθέτηση δοκών. Τέλος, είναι πολύ σταθερές σε μεταβολές της

υγρασίας και αποστραγγίζονται καλύτερα από τις αντίστοιχες συμβατικές βάσεις. Οι βάσεις σκωρίας εκτείνονται σε μικρότερο βάθος λόγω της υψηλής αναλογίας CBR (California Bearing Ratio) βάσει του σχεδίου AASHTO. Οι βάσεις σκωρίας είναι συχνά το υλικό επιλογής για πολλούς εργολάβους.

Η σκωρία φούρνων χάλυβα χρησιμοποιείται ευρέως ως βάση, ως υλικό για κατασκευή, καθώς επίσης και στην κατασκευή και σταθεροποίηση στενών μονοπατιών. Απαιτείται προσεκτική επιλογή και επεξεργασία λόγω της ακραίας μεταβλητότητας στη χημική σύστασή της από πηγή σε πηγή. [Μουρατίδης]

#### *1.2.3.1.3 Οικοδομικός τομέας*

Η σκωρία που παράγεται από υψικαμίλους μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον οικοδομικό τομέα για κατασκευή πυρίμαχων τούβλων και τσιμεντόλιθων, με εξαιρετική μόνωση στη θερμότητα και τον ήχο εξαιτίας της πορώδους δομής τους, πολύ καλύτερη από τα συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα. Το βάρος αυτών των δομικών μονάδων εξαρτάται από τον τύπο σκωρίας που χρησιμοποιείται και κυμαίνεται από 11-16kg για την διαστελλόμενη και 12-16kg για την κοκκοποιημένη σκωρία μέχρι 16-20kg για την αερόψυκτη σκωρία. Οι συγκεκριμένες τεκτονικές μονάδες σκωρίας έχουν χαμηλή απώλεια βάρους κατά την ξήρανση. Τα δομικά υλικά που κατασκευάζονται με χρήση σκωρίας από υψικαμίλους παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα.

#### *1.2.3.1.4 Σιδηρόδρομοι*

Το χονδρόκοκκο τμήμα της σκωρίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χαλίκι σιδηροδρομικών γραμμών για όλους τους τύπους σιδηροδρόμων, από τις μεγάλες κύριες γραμμές έως τα βιομηχανικά παρακλάδια. Το λεπτόκοκκο τμήμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάτω από τα χαλίκια για να αποτρέψει την προσρόφιση χώματος σε αυτά. Η σκωρία αποτελεί το καταλληλότερο υλικό για την συγκεκριμένη εφαρμογή λόγω του υψηλού κενού διαστήματος, της καθαρότητας και της υψηλής αντίστασης στην αποσάθρωση από διάβρωση.

Λόγω της τραχείας και βελονοειδούς μορφής της σκωρίας υπάρχει σταθερή σύνδεση της δομής της. Έτσι, αποτρέπεται η μετατόπιση με τη χρήση των σιδηρογραμμών, ακόμα και όταν έχουν κλίση στις στροφές. Επίσης, οι σιδηρόδρομοι που κατασκευάζονται με την χρήση

αυτού του υλικού παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στην φθορά και στο γδάρισμα, ελαχιστοποιώντας έτσι την υποβάθμισή τους με την πάροδο του χρόνου. Ακόμα, είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στις κλιματικές μεταβολές, στις ακραίες θερμοκρασίες και σε έκθεση σε χημικά.

#### *1.2.3.1.5 Στέγαστρα*

Η σκωρία από υψικαμίλους είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται ως συστατικό στην κατασκευή στεγών για να προστατεύσει και να συντηρήσει την απαραίτητη πίσσα της σκεπής στα διάφορα καιρικά φαινόμενα. Επίσης, παρουσιάζει εξαιρετική αντοχή σε ακραίες καιρικές μεταβολές και παρέχει μεγαλύτερη συνοχή σε συνδυασμό με τα υλικά πίσσας, σε σχέση με τα συμβατικά υλικά. Άλλα πλεονεκτήματα, όπως αναφέραμε παραπάνω, είναι η καλή μόνωση και η υψηλή αντίσταση στην φωτιά.

#### *1.2.3.1.6 Στερεοποιημένο υδραυλικό τσιμέντο*

Σε όλα τα κατασκευαστικά προγράμματα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κάθε φορά η ποιότητα και οι προδιαγραφές των χρησιμοποιούμενων υλικών. Η σκωρία από υψικαμίλους είναι αδρανής σε ένα υψηλό αλκαλικό περιβάλλον, όπως το σκυρόδεμα και το χόμα. Επίσης, δοκιμές που έχουν γίνει για την αντοχή της στη φωτιά δείχνουν ότι η συγκεκριμένη σκωρία παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα έναντι των συμβατικών υλικών. Χρησιμοποιείται, όταν απαιτείται μεγάλη αντοχή, υψηλή σταθερότητα, σκληρότητα, αντοχή στην φωτιά, καλή μόνωση και μικρό βάρος. Τα επιβλαβή σωματίδια σε αυτό τον τύπο σκωρίας είναι λιγότερα από 1%.

### **1.2.3.2 Ειδικές χρήσεις**

#### *1.2.3.2.1 Γυαλί*

Για την παραγωγή γυαλιού χρησιμοποιείται ασβέστιο, πυρίτιο και πηγές αλουμίνας, ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη χημική σύσταση. Οι κατασκευαστές μπουκαλιών μπορούν να χρησιμοποιήσουν σκωρία υψικαμίλων ως μερική πηγή και των τριών. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το σημείο τήξης όλων των συστατικών είναι σχετικά χαμηλό.

#### *1.2.3.2.2 Μονωτικό υλικό*

Η σκωρία υψικαμίνων έχει πολλά από τα ορυκτά συστατικά που χρειάζονται στην κατασκευή μονωτικών υλικών και αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για την κατασκευή τέτοιων υλικών.

#### *1.2.3.2.3 Σταθεροποίηση γεωργικών εδαφών*

Με βάση την αρχή, ότι η παραγωγή ποιοτικών προϊόντων προϋποθέτει γόνιμο και υγιές έδαφος, η βιολογική γεωργία χρησιμοποιεί υλικά που υπάρχουν στη φύση για τη λίπανση και τη βελτίωση του εδάφους με στόχο την αύξηση και τη διατήρηση της γονιμότητας του εδάφους και την παροχή σ' αυτό των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών για την ανάπτυξη των φυτών. Στα πλαίσια αυτών των υλικών, εντάσσονται οργανικά και ανόργανα υλικά, όπως η κοπριά και η σκωρία. [Μαντζώρου, 2007]

#### *1.2.3.2.4 Περιβαλλοντικές αποκαταστάσεις*

Η χρήση της σκωρίας υψικαμίνων προς αυτή την κατεύθυνση και, ειδικά, η χρήση της ως μέσου προσρόφησης για βαρέα μέταλλα έχει μελετηθεί ευρέως από διαφορετικούς ερευνητές. Συγκεκριμένα, οι Liu et al. (2009) μελέτησαν την προσρόφηση Pb σε σκωρία υψικαμίνου, οι Kim et al. (2008) μελέτησαν την προσρόφηση Cu σε σκωρία χάλυβα, ενώ οι Ortiz και Pires (2001) μελέτησαν την προσρόφηση Ni σε σκωρία χάλυβα. Τέλος, οι Yongjie et al. (2009) μελέτησαν και την προσρόφηση Cd σε σκωρία υψικαμίνου.

## **2 Βαρέα μέταλλα**

### **2.1 Φύση βαρέων μετάλλων**

Ο όρος *βαρέα μέταλλα* χρησιμοποιείται συχνά για τα μέταλλα ή τα μεταλλοειδή, τα οποία έχουν συνδυαστεί με την μόλυνση και την τοξικότητα τόσο σε ζώα όσο και σε φυτά. Παρ' όλο που πρόκειται για ένα αρκετά ασαφή ορισμό, τα περισσότερα βαρέα μέταλλα έχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 4-6g/cm<sup>3</sup>, ατομικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του νατρίου και ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 20 ή 21. Κάποια κοινά βαρέα μέταλλα είναι τα ακόλουθα Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Hg, Cd, Cr, Se, και As και ορισμένα που συμπεριλαμβάνονται κάποιες φορές σε αυτήν την κατηγορία είναι τα V, Ti, Sn, Tl, Sr, Ag, Mn, Mg, Li, Fe, Be, Ba και Sb.

Τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται σε ουδέτερα pH σε διάφορα εδαφικά δείγματα, καθώς επίσης και σε φυσικά ύδατα, αλλά και σε υγρά απόβλητα. Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα είναι παρόντα σε περισσότερες από μία βαθμίδες οξείδωσης.

### **2.2 Προέλευση βαρέων μετάλλων**

Ίχνη βαρέων μετάλλων από φυσικές πηγές είναι πανταχού παρόντα στο έδαφος, το υδάτινο περιβάλλον και την ατμόσφαιρα. Τα όρια του φυσικού υποβάθρου των βαρέων μετάλλων στη φύση ποικίλλουν από τοποθεσία σε τοποθεσία λόγω διακυμάνσεων στη σύνθεση του υπεδάφους και στη συσσώρευση βαρέων μετάλλων σε συγκεκριμένα σημεία (π. χ. τα λεπτόκοκκα ιζήματα, τα οποία είναι εμπλουτισμένα με οργανικές ουσίες και θειούχες ενώσεις).

Από την έναρξη της εκβιομηχάνισης πριν από δύο αιώνες, τα βαρέα μέταλλα που απελευθερώνονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν επάλληλα νέες μορφές κατανομής σε σχέση με τα φυσικά.

Η μεταλλευτική βιομηχανία, ανιχνεύει και εξάγει τα βαρέα μέταλλα, όπως Ni, Pb, Cu, και Zn από το φλοιό της γής. Κατά την εξόρυξή τους, τη μεταφορά, την επεξεργασία τους και τη χρήση τους, τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται στο περιβάλλον, συνήθως σε υγρά

απόβλητα και μέσω των καμινάδων. Ο τρόπος που τα προϊόντα που παρασκευάζονται από αυτά τα μέταλλα χρησιμοποιούνται σε μετέπειτα στάδιο, μπορεί επίσης να απελευθερώσει τοξικά μέταλλα στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, ο μόλυβδος που προστέθηκε στη βενζίνη για να αυξήσει την απόδοση των κινητήρων ήταν ένα ασταθές, τοξικό μέταλλο, το οποίο διασπείρονταν με τα καυσαέρια. Τα βαρέα μέταλλα, επίσης αποτελούν ένα συστατικό πολλών γεωργικών φυτοφαρμάκων, τα οποία, αφού ψεκαστούν στα φυτά, καταλήγουν στο περιβάλλον, μέσω υπόγειων υδάτων, λιμνών και ποταμιών.

Βαρέα μέταλλα γενικότερα χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία και ανομοιογενή κατηγορία προϊόντων, όπως οι μπαταρίες, οι οικιακές συσκευές, τα χρώματα, τα εξαρτήματα μηχανοκίνητων οχημάτων και τα οδοντιατρικά αμαλγάματα. Μετά τη χρήση των προϊόντων αυτών, συχνά απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, με αποτέλεσμα να ακολουθεί φθορά και διάβρωσή τους και επακόλουθη απελευθέρωση των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Βαρέα μέταλλα υπάρχουν, επίσης, και σε φυσικά οργανικά προϊόντα, όπως η κοπριά από τους χοίρους και τα πουλερικά, η οποία περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις Cu και As (που προέρχονται από τις τροφές που δίνονται στα ζώα), και οι λάσπες, οι οποίες προκύπτουν από τον καθαρισμό των αστικών λυμάτων, οι οποίες επίσης μπορεί να έχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

### **2.3 Τοξικολογία**

Ορισμένα βαρέα μέταλλα αποτελούν σημαντικό συστατικό για τα ζώα κάτω από ορισμένες συγκεντρώσεις, ενώ αν η συγκέντρωσή τους υπερβεί ορισμένα επίπεδα, μπορούν να διαταράξουν τις φυσιολογικές λειτουργίες των οργανισμών Cu, Mn, Se, Zn και Cr. Αντιθέτως, κάποια άλλα είναι πολύ τοξικά, ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως Cd, Hg, Pb, Sn.

Τα βαρέα μέταλλα τείνουν να βιοσυσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα και η τοξικότητά τους στους οργανισμούς ποικίλει από χρόνια σε οξεία και σε θανατηφόρα. Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρυπαντές, τα βαρέα μέταλλα δεν υφίστανται βιοαποικοδόμηση.

### **2.4 Χαλκός**

Η ονομασία Χαλκός (Cuprum) και το σύμβολο Cu προέρχονται από το λατινικό aes Cuprium. Ο χαλκός ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα στην

κατηγορία IB του περιοδικού πίνακα. Είναι ευρέως διαδεδομένος στο περιβάλλον, σε διάφορες μορφές. Ο ατομικός αριθμός του χαλκού είναι 29 και το μοριακό του βάρος είναι 63,546g/mole. Ο χαλκός στην δισθενή του μορφή,  $\text{Cu}^{2+}$ , δημιουργεί σύμπλοκα με τα χλωριόντα, θειικά ιόντα και νιτρικά ιόντα προς σχηματισμό αλάτων, ιδιαίτερα διαλυτών στο νερό.

Τα κυριότερα από τα ορυκτά του είναι τα ακόλουθα:

1. κουπρίτης ή κυπρίτης –  $\text{Cu}_2\text{O}$
2. χαλκοσίτης ή χαλκοσίνης ή χαλκολαμίτης –  $\text{Cu}_2\text{S}$
3. χαλκοκυρίτης –  $\text{CuFeS}_2$
4. ατακαμίτης –  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
5. χαλκοθίτης -  $\text{CuSO}_4$  ή θειικός χαλκός ή γαλαζόπετρα. Όπως φανερώνει η εμπειρική

ονομασία του, είναι γαλάζιου χρώματος και αυτό το οφείλει στα πέντε μόρια νερού με τα οποία συνδέεται το μεταλλικό ιόν. Όταν το νερό απομακρυνθεί, ο άνυδρος θειικός χαλκός γίνεται λευκός.

#### 2.4.1 Όρια πρόσληψης χαλκού

Ο χαλκός αποτελεί βασικό συστατικό για τον άνθρωπο, καθώς ο διεθνής οργανισμός υγείας (World Health Organization, WHO), προτείνει καθημερινή πρόσληψη 30μg χαλκού/kg ανθρώπινου βάρους. Σαν κατώτερο όριο λήψης σύμφωνα με τον WHO, τίθενται τα 20μg/kg σωματικού βάρους την ημέρα.

Ο χαλκός, στο πόσιμο νερό, μπορεί να αποδειχθεί μια αξιόλογη πηγή στη δίαιτα των ανθρώπων. Η σημαντικότερη πηγή χαλκού στο πόσιμο νερό προέρχεται από τη διάβρωση των χαλκοσωλήνων, οι οποίες μπορούν να μεταδώσουν μια γεύση στο νερό. Η γεύση του χαλκού έχει περιγραφεί ως πικρή, όξινη, αλμυρή και γενικά μεταλλική. Η ύπαρξη του χαλκού στο πόσιμο νερό μπορεί μερικές φορές να υπερβαίνει τις προδιαγραφές ανθρώπινης υγιεινής, συντελώντας σε αυξανόμενη πιθανότητα γευστικών αλλαγών, αλλά και διαταραχών στην υγεία.

Οι προδιαγραφές του πόσιμου νερού έχουν αναπτυχθεί για να αποφευχθούν οι αρνητικές συνέπειες στην υγεία, οι οποίες συντελούνται από την απορρόφηση υπερβολικά υψηλού ποσοστού χαλκού. Ο WHO προτείνει ένα όριο των 2mg Cu/L, ώστε να



αποφευχθούν οι αρνητικές συνέπειες μιας έκθεσης στο χαλκό. Οι οδηγίες του, επίσης δηλώνουν ότι μια μακροπρόθεσμη πρόσληψη χαλκού μεταξύ 1,5 – 3,0 mg/L δεν προκαλούν εχθρικές συνέπειες στην υγεία, αλλά επίπεδα πάνω από 5mg/L στο νερό μπορούν να μεταδώσουν μια ανεπιθύμητη πικρή γεύση. Η USEPA (US Environmental Protection Agency) ανέπτυξε ένα ανώτατο όριο συγκέντρωσης χαλκού στο πόσιμο νερό ίσο με 1,3mg/L, όσον αφορά στην υγεία, και ένα όριο ίσο με 1,0mg/L, όσον αφορά στην καλαισθησία και στην εμφάνιση. Όσον αφορά στα όρια ποιότητας του υδάτινου οικοσυστήματος (aquatic criteria), λόγω της ιδιαίτερης ευαισθησίας που παρουσιάζουν κάποια υδρόβια φυτικά και ζωικά είδη, το όριο συγκέντρωσης του χαλκού είναι πολύ μικρότερο. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την EPA, σε γλυκά νερά το όριο άμεσης τοξικότητας είναι τα 13ppb και της χρόνιας τοξικότητας τα 9ppb, ενώ σε θαλασσινά νερά τα όρια αυτά είναι 4,8 και 3,1ppb, αντιστοίχως. Για τον λόγο αυτό, απαιτείται ειδική άδεια σε περίπτωση απόρριψης χαλκού στην περιοχή της Μεσογείου.

Στην ελληνική νομοθεσία, τα όρια ποιότητας του πόσιμου νερού προσδιορίζονται από προεδρικό διάταγμα, το οποίο εκδόθηκε προς συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σύμφωνα με το διάταγμα αυτό, η ανώτατη συγκέντρωση χαλκού που επιτρέπεται στο πόσιμο νερό είναι τα 2mg/L.

#### **2.4.2 Χαλκός και περιβάλλον**

Ο χαλκός είναι ένα στοιχείο που βρίσκεται στο φυσικό περιβάλλον και διαδίδεται σε αυτό μέσω των φυσικών φαινομένων. Είναι παρόν στο έδαφος, στον αέρα και στο νερό λόγω φυσικών απορροών π.χ. από ηφαιστειακές εκρήξεις, από την μεταδιδόμενη μέσω ανέμου σκόνη, από δασικές πυρκαγιές, από την αποσυντιθέμενη βλάστηση, τη φυσική διάβρωση του χώματος κ.τ.λ.

Οι άνθρωποι χρησιμοποιούν ευρέως το χαλκό. Παραδείγματος χάριν, βρίσκει εφαρμογή στις βιομηχανίες και στη γεωργία. Η παραγωγή του χαλκού έχει αυξηθεί κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών και λόγω αυτού, οι ποσότητες του χαλκού στο περιβάλλον έχουν αυξηθεί αντίστοιχα.

Ο χαλκός μπορεί να βρεθεί σε πολλά είδη τροφίμων, στο πόσιμο νερό και στον αέρα. Εξαιτίας αυτού, σημαντικές ποσότητες χαλκού απορροφώνται καθημερινά από τον άνθρωπο με την κατανάλωση τροφίμων, την πόση και την αναπνοή.

Ο χαλκός απελευθερώνεται στο περιβάλλον τόσο από ανθρώπινες πηγές όσο και από φυσικές. Στις φυσικές πηγές του χαλκού, συμπεριλαμβάνονται η αποσάθρωση των θειούχων και ανθρακούχων ορυκτών σε οξειδωτικές καταστάσεις και οι φυσικές αποθήκες χαλκού. Παρόλα αυτά, πολύ μικρό ποσοστό του χαλκού που ανιχνεύεται στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές λόγω του ότι τα χαλκούχα ορυκτά τείνουν να είναι ιδιαίτερα αδιάλυτα. Οι ανθρωπογενείς εισροές χαλκού στα υδάτινα συστήματα αντιπροσωπεύουν το 33-60% της συνολικής εισροής χαλκού στο περιβάλλον. Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν την διάβρωση των σωληνώσεων από ορείχαλκο και χαλκό, την απόρριψη ιλύος από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, τη χρήση χαλκούχων ουσιών σε φάρμακα για την καταπολέμηση της άλγης σε υδάτινα συστήματα (αλγιοκτόνα), τη ρύπανση του υπογείου νερού μέσω απορροής από γεωργική χρήση του χαλκού ως συστατικού σε μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα, καθώς και ως συστατικού των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων από βιομηχανικές πηγές. Άλλες ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τα ορυχεία, μεταλλεία, βιομηχανίες μηχανικής κατεργασίας χαλκούχων καλωδίων κ.τ.λ.

Μετά την απόρριψή του στο περιβάλλον, μέσω κάποιων από τις πηγές που αναφέρθηκαν παραπάνω, ο χαλκός βρίσκεται είτε σε αέρια μορφή, είτε στο νερό, είτε στο έδαφος. Ακόμα και ο χαλκός που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, όμως, μέσω της ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης καταλήγει επίσης στο έδαφος. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, όταν ο χαλκός καταλήγει στο έδαφος, έχει δείχθει ότι συγκρατείται ισχυρά από τα σωματίδια του εδάφους, ειδικά από το οργανικό υλικό και τα ορυκτά. Συνεπώς, στις περισσότερες περιπτώσεις, και ανάλογα με την σύσταση του εδάφους στο οποίο βρίσκεται, δεν μετακινείται ιδιαίτερα και σε ελάχιστες περιπτώσεις καταλήγει στο υπόγειο νερό. Όμως, ο χαλκός δεν αποσυντίθεται στο περιβάλλον, συνεπώς συσσωρεύεται στο χώμα ή προσλαμβάνεται από τα φυτά και τα ζώα. Σε εδάφη πλούσια σε χαλκό, μόνο ένας περιορισμένος αριθμός φυτών μπορεί να επιβιώσει. Επίσης τα ζώα μέσω της τροφής, προσροφούν συγκεντρώσεις ιδιαίτερα επιζήμιες για την υγεία τους.

Ο χαλκός απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα προσκολλημένος πάνω στα σωματίδια (PM) ή σε αυτούσια σωματιδιακή μορφή. Απομακρύνεται μέσω της βαρυτικής καθίζησης και μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Ο ρυθμός απομάκρυνσης και η απόσταση από την πηγή που μπορεί να διανύσει, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της πηγής, το μέγεθος των σωματιδίων και την ταχύτητα του ανέμου. Γενικά, υπάρχει μεγάλη χρονική και χωρική διακύμανση στην εναπόθεση του χαλκού. Μέση συγκέντρωση υποβάθρου του χαλκού στον

αέρα έχει ένα εύρος 5-50ng/m<sup>3</sup>. Ο χαλκός απελευθερώνεται στο νερό μέσω πολλών διαδικασιών και η μεταφορά του επηρεάζεται από πληθώρα διεργασιών. Οι πιο συνηθισμένες είναι η φυσική αποσάθρωση του εδάφους, οι εκφορτίσεις από τις βιομηχανίες και τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και η έκπλυση εδαφών φορτισμένων με χαλκό. Μία άλλη πηγή χαλκού στο νερό είναι χαλκούχες ενώσεις που εφαρμόζονται στο νερό για την καταστροφή της άλγης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω (algicides).

Πολλές διαφορετικές διαδικασίες καθορίζουν την τύχη του χαλκού στο υδατικό περιβάλλον. Αυτές περιλαμβάνουν την δημιουργία συμπλόκων, την προσρόφηση (σε οξειδία των μετάλλων: στα αργιλικά και στη διαλυτή οργανική ύλη), την βιοσυσσώρευση, την απομάκρυνση μέσω καθίζησης ή κατακρήμνισης κ.ά. Γενικά, στη βιβλιογραφία σημειώνεται η έντονη συμπλοκοποίηση του χαλκού στο διαλυτό οργανικό υλικό (DOM), καθώς και στις χουμικές ουσίες που περιέχονται στο νερό. Η συμπλοκοποίηση αυτή έχει παρατηρηθεί ότι ενισχύεται ακόμη περισσότερο σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Η μεγαλύτερη φόρτιση χαλκού υπάρχει στο έδαφος. Οι κύριες πηγές της φόρτισης αυτής είναι οι μεταλλουργικές δραστηριότητες, η γεωργία, τα στερεά απόβλητα και η απόρριψη ιλύος από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Στο εδαφικό περιβάλλον μία πληθώρα παραμέτρων επηρεάζουν την τύχη του χαλκού στο έδαφος. Αυτοί περιλαμβάνουν την φύση και τη σύσταση του ίδιου του εδάφους, την οξύτητα, την συγκέντρωση οξειδίων, την ικανότητα οξειδοαναγωγής, την ύπαρξη φορτισμένων επιφανειών και τη συγκέντρωση του οργανικού υλικού. Ο χρόνος παραμονής του χαλκού στο χώμα εξαρτάται επίσης και από τις κλιματικές συνθήκες και την χλωρίδα της περιοχής.

Μέσες συγκεντρώσεις χαλκού σε μη ρυπασμένο έδαφος είναι τα 30mg/kg, ενώ κυμαίνονται σε ένα εύρος 2-250mg/kg. Σύμφωνα με μία ανασκόπηση στην παγκόσμια βιβλιογραφία, παρατηρήθηκε ότι για μη ρυπασμένα επιφανειακά εδάφη σημειώθηκαν μέσες συγκεντρώσεις χαλκού από 6-80 mg Cu/kg ξηρού εδάφους. Πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις σχετίζονται με μεταλλουργικές δραστηριότητες και εφαρμογή μυκητοκτόνων. Επίσης, μία άλλη έρευνα έδειξε ότι η συγκέντρωση του χαλκού μετά από συσσώρευση σε γεωργικά εδάφη κυμαινόταν σε ένα εύρος 110-1500mg/kg, ενώ η συγκέντρωση σε μη ρυπασμένα εδάφη ήταν 20-30mg/kg.

Βιοσυσσώρευση του χαλκού υφίσταται στο περιβάλλον μόνο για τις βιοδιαθέσιμες μορφές του χαλκού, που συνήθως είναι το ελεύθερο δισθενές ιόν του χαλκού. Οι ρυθμοί βιοσυσσώρευσης ποικίλουν ανάλογα με τον οργανισμό. Η συσσώρευση μπορεί να οδηγήσει

σε υψηλά ποσοστά χαλκού στο σώμα μερικών ζώων και μερικών φυτών. Παρόλα αυτά, πολλοί οργανισμοί έχουν την ικανότητα ρύθμισης της συγκέντρωσης του χαλκού στο σώμα τους.

### **2.4.3 Χαλκός και υγεία**

Σύμφωνα με την EPA, υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης του χαλκού στο πόσιμο νερό, μπορεί να προκαλέσει στην μεν περίπτωση σύντομης έκθεσης γαστρεντερική καταπόνηση, στη δε περίπτωση μακροχρόνιας έκθεσης, ζημιά στο συκώτι και στα νεφρά. Ιδιαίτερο πρόβλημα παρουσιάζεται στην κατηγορία ανθρώπων που αντιμετωπίζουν την ασθένεια Wilson.

Για στοματική λήψη, το όριο που χρησιμοποιείται συνήθως είναι τα 2- 3mg/day για ενήλικες, όριο που προέκυψε από γαστρεντερική επίδραση από φορτισμένο με χαλκό πόσιμο νερό. Σύμφωνα με έρευνες, κατανάλωση μεγαλύτερη από 15mg χαλκού βρέθηκε να είναι τοξική στους ανθρώπους. Σε κάποιες κλινικές υποθέσεις ασθενών, παρατηρήθηκε ότι 5,3mg/day ήταν η μικρότερη στοματική δόση, στην οποία παρατηρήθηκε γαστρεντερική ενόχληση. Κατανάλωση τάξης μεγέθους γραμμαρίων οδήγησε στο θάνατο, ενώ λιγότερο σημαντικές επιπτώσεις είχε κατανάλωση 40-50mg χαλκού από το στόμα. Ο κίνδυνος από μακροχρόνια έκθεση σε χαλκό μέχρι και 5mg/day είναι μικρός.

Δύο κατηγορίες ανθρώπων αντιμετωπίζουν αυξημένο κίνδυνο από τοξικές επιδράσεις λόγω χρόνιας λήψης δόσεων χαλκού: άτομα με έλλειψη G-6P, και άτομα με την ασθένεια Wilson, μία ασθένεια που σχετίζεται με λάθος στην διαδικασία του μεταβολισμού του χαλκού και προκαλεί συσσώρευσή του στον εγκέφαλο, στο συκώτι και στα νεφρά.

Δεν υπάρχουν μελέτες που να αποδεικνύουν ότι ο χαλκός προκαλεί καρκινογενέσεις ή τερατογενέσεις.

## **2.5 Μέθοδοι εξυγίανσης**

Κάποιες διαδικασίες εξυγίανσης των μολυσμένων από βαρέα μέταλλα λυμάτων είναι οι ακόλουθες:

- χημική καθίζηση

- διήθηση μέσω μεμβρανών
- ιοντοεναλλαγή
- αντίστροφη όσμωση [Καρακάση, 2002]
- προσρόφηση (όπου βρίσκει εφαρμογή και η σκωρία).

Συγκεκριμένα, προσρόφηση είναι μια διαδικασία, κατά την οποία το βαρύ μέταλλο – μολυντής, απομακρύνεται από το υδατικό διάλυμα με προσρόφηση επί της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Ο ενεργός C είναι το συμβατικά ενδεδειγμένο προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων ρυπαντών, ωστόσο το υψηλό του κόστος και η δυσκολία της διαδικασίας αναγέννησής του έχει στρέψει το ερευνητικό ενδιαφέρον στη χρήση των αποβλήτων των βιομηχανιών και γεωργικών εργασιών ως φθηνών προσροφητικών μέσων, καθώς λόγω του χαμηλού τους κόστους, μετά την εξάντληση της προσροφητικής τους ικανότητας μπορούν εύκολα να διατεθούν χωρίς ακριβή αναγέννηση. Στα πλαίσια αυτού του ενδιαφέροντος εντάσσεται και η μελέτη της σκωρίας από υψικαμίλους για τη χρήση της ως τέτοιου υλικού. Κοινά ανόργανα απόβλητα, είναι η ιπτάμενη τέφρα και η ερυθρά ιλύς, που περιλαμβάνει απόβλητα από την επεξεργασία του βωξίτη. Επιπλέον, αυτά τα υλικά εξετάζονται και ως παράγοντες ακινητοποίησης.

### **2.5.1 Μηχανισμός ρόφησης**

Τα σωματίδια του εκάστοτε προσροφητικού υλικού, μέσω των επιφανειών τους, δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα. Οι διεργασίες της κατακράτησης των ιόντων των μετάλλων επί των επιφανειών των σωματιδίων είναι ένας συνδυασμός πολλών διαφορετικών μηχανισμών. Για το λόγο αυτό, ο όρος ρόφηση περιγράφει τη μετάβαση ενός μεταλλικού ιόντος από μια υδατική σε μία στερεή επιφάνεια και αποτελείται από έναν αριθμό διεργασιών συμπεριλαμβανομένων της προσρόφησης, της επιφανειακής καθίζησης, της συμπλοκοποίησης και της σταθεροποίησης.

### **2.5.2 Προσρόφηση**

Η προσρόφηση περιλαμβάνει την ανταλλαγή των ιόντων των βαρέων μετάλλων, κατιόντων ή ανιόντων με την επιφάνεια, με την οποία έρχονται σε επαφή, προκειμένου να

σχηματίσουν ημιπολικούς δεσμούς με τα ιόντα του πλέγματος του προσροφητικού υλικού, της σκωρίας στην προκειμένη περίπτωση, στις διαφορετικές επιφάνειες του υλικού αυτού. Οι πιο σημαντικές επιφάνειες προσρόφησης είναι εκείνες, όπου υπάρχουν άμορφα και κρυσταλλικά οξείδια και αργιλοπυριτικά Fe, Al, και Mn.

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις, που έχουν γίνει, έχουν δείξει ότι τα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας αποτελούνται κυρίως από οξείδια Fe, της ερυθράς ιλύος από οξείδια Fe και Al, ενώ της σκωρίας υψικαμίνων από ασβέστιο και αργιλοπυριτικά και κάποια οξείδια Fe και Al και της σκωρίας χάλυβα από ασβέστιο και οξείδια Fe.

Αντιδράσεις προσρόφησης μπορούν να πραγματοποιηθούν τόσο σε εξωτερικά όσο κι εσωτερικά συσσωματώματα σφαιρών. Συμβαίνουν στα εξωτερικά, εάν τουλάχιστον ένα μόριο διαλύτη (νερό) παρεμβάλλεται μεταξύ της επιφάνειας των λειτουργικών ομάδων και των δεσμευμένων ιόντων. Περιλαμβάνουν ηλεκτροστατική πρόσφυση.

Οι μηχανισμοί, μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή, είναι οι εξής:

- *Φυσική προσρόφηση:* Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- *Χημική προσρόφηση:* Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας.
- *Ηλεκτροστατική προσρόφηση:* Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιοντοεναλλακτών, όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία. [Αναστασιάδη, 2011]

Η σημαντικότερη παράμετρος για μεγάλη προσροφητική ικανότητα ενός πορώδους υλικού είναι η εσωτερική επιφάνεια του πόρου. Η αυξημένη συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας του ροφητικού υλικού συνεπάγεται μεγάλη εσωτερική επιφάνεια.

Η ρόφηση βαρέων μετάλλων σε στερεά απόβλητα και ο σχηματισμός εσωτερικών συσσωματωμάτων είναι πιο σταθερή και συμβαίνει, όταν δεν παρεμβάλλεται μόριο υδατικής φάσης και το ιόν που προσροφάται σχηματίζει έναν άμεσο δεσμό με την επιφάνεια των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του μεταβλητού φορτίου. Σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας μπορούν να σχηματιστούν είτε με αναλογία 1:1 ή 1:2.

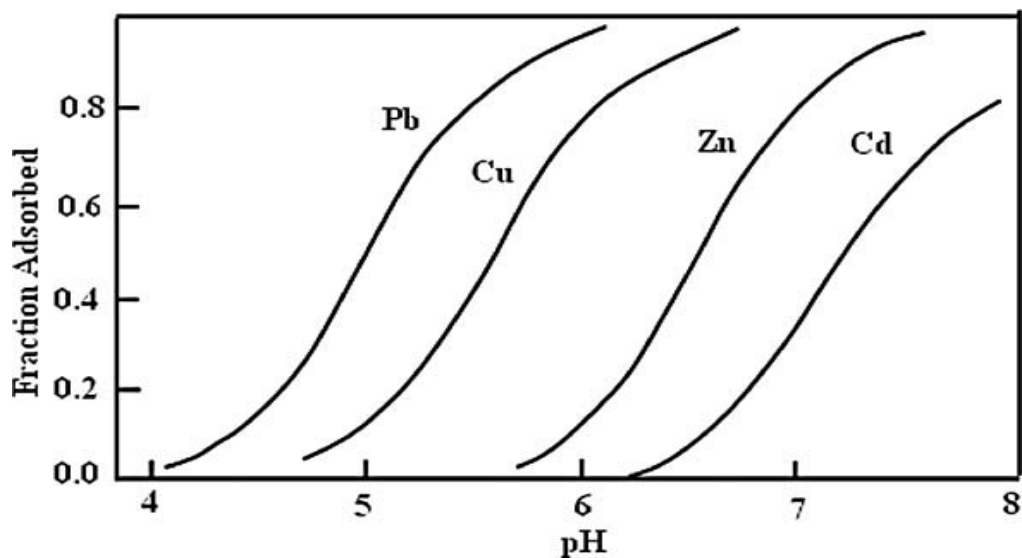
Η κατανομή των ιόντων στην φορτισμένη επιφάνεια, ονομάζεται *ηλεκτρικό διπλό στρώμα*. Η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να οπτικοποιηθεί σε τρία επίπεδα: στη *φορτισμένη επιφάνεια* του προσροφητικού μέσου, στο *ειδικό φορτισμένο επίπεδο* και στο *εξωτερικό επίπεδο εξισορρόπησης των ιόντων*, τα οποία δεν έχει διαπιστωθεί ότι προσροφώνται στα στρώματα νερού δίπλα στην επιφάνεια.

Η ηλεκτροουδετερότητα στη φορτισμένη επιφάνεια διατηρείται από αντίθετα ιόντα, τα οποία δεν προσροφώνται στα στρώματα νερού δίπλα στην επιφάνεια, με φορτίο ίσο σε μέγεθος και αντίθετο. Το pH έχει μεγάλη επίδραση στις αναλογίες των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα και στις αντιδράσεις προσρόφησης.

Οι σχετικές συνάφειες των μεταλλικών κατιόντων για τις θέσεις προσρόφησης εξαρτώνται από ένα ευρύ φάσμα μεταλλικών ιδιοτήτων μαζί με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά του ορυκτού και των συναφών υδατικών φάσεων. Συνδυαστικά, αυτοί οι παράγοντες καθορίζουν τη σταθερότητα και το βαθμό ομοιοπολικότητας του δεσμού μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη. Σημαντικές ιδιότητες του μετάλλου, συμπεριλαμβανομένων της πολωσιμότητας, του δυναμικού ιονισμού, της ηλεκτραρνητικότητας, της συγγένειας ηλεκτρονίων, της ενθαλπίας, της εντροπίας ενυδάτωσης, των σταθερών υδρόλυσης και της ιοντικής ακτίνας (ή της ακτίνας του ενυδατωμένου ιόντος).

Οι συγγένειες των επιφανειών των οξειδίων του Fe και του Al για διαφορετικά βαρέα μέταλλα αυξάνονται γενικά με τη μείωση των τιμών του pK<sub>a</sub>. Η αντοχή του δεσμού αυξάνεται με την αύξηση της ιοντικής ακτίνας. Η σταθερότητα των συμπλόκων επιφάνειας εξαρτάται, από τη φύση του κατιόντος της ορυκτής δομής. Για παράδειγμα, για συστήματα, όπου συνυπάρχουν οξείδια του Fe και του Mn, η δέσμευση του Zn και του Cu από τα οξείδια του Mn είναι καλύτερη.

Η ειδική προσρόφηση είναι ισχυρά εξαρτώμενη από τις τιμές του pH.



Σχήμα 3. Εξάρτηση ειδικής προσρόφησης από pH. [Zhou και Haynes, 2010]

Γενικά, η σειρά ελαττούμενης προσρόφησης των βαρέων μετάλλων σε οξείδια Al και Fe είναι η ακόλουθη:  $Cu > Pb > Zn > Co \geq Ni > Cd$ , ωστόσο για τα οξείδια του σιδήρου έχει βρεθεί και  $Pb > Cu$ . Για τα οξείδια Mn έχει προκύψει η ακόλουθη σειρά  $Co > Cu > Zn > Ni$ . Όλα αυτά τα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου και το Cr(3i), έχει βρεθεί πειραματικά, ότι προσροφώνται ως εσωτερικά συσσωματώματα. Γενικώς, η παρουσία ενός ισχυρά προσροφούμενου μετάλλου μειώνει την προσρόφηση ενός λιγότερο προσροφούμενου μετάλλου. Για παράδειγμα, η παρουσία του Cu μειώνει την προσρόφηση του Zn, ενώ το αντίθετο δεν μπορεί να συμβεί. [Xuea et al., 2008· Zhou και Hyanes, 2010]

### 2.5.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων

#### 2.5.2.1.1 Αρχική συγκέντρωση και χρόνος επαφής

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα αρχικά διαλύματα, που τα περιέχουν, έχουν ισχυρή επίδραση στην ικανότητα προσρόφησης τους στα διάφορα υλικά βιομηχανικών αποβλήτων.

Γενικώς, η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στα διάφορα υλικά αυξάνεται με την αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων αυτών στα αρχικά διαλύματα. Η αρχική συγκέντρωση παρέχει μια σημαντική κινητήρια δύναμη, η οποία βοηθά να ξεπεραστούν όλα τα εμπόδια αντίστασης μεταφοράς μάζας των βαρέων μετάλλων, μεταξύ της υδατικής και της στερεής



φάσης. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και η επίτευξη της ισορροπίας, μεταβάλλεται επίσης, με το χρόνο επαφής. Η φύση του προσροφητικού μέσου και οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησής του, επηρεάζουν άμεσα το χρόνο, που απαιτείται για να επιτευχθεί η ισορροπία στο σύστημα.

#### 2.5.2.1.2 pH

Το pH του διαλύματος επιδρά έντονα στην προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στα διάφορα βιομηχανικά απόβλητα.

Σε μία ορισμένη περιοχή pH, η προσρόφηση των ιόντων μετάλλων αυξάνει με την αύξηση του pH μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή, και μετά μειώνεται με περαιτέρω αύξησή του. Αυτό το φαινόμενο εξηγείται εύκολα από το μηχανισμό προσρόφησης.

Ως εκ τούτου, υπάρχει μια ευνοϊκή περιοχή pH για την προσρόφηση κάθε μετάλλου σε κάθε βιομηχανικό απόβλητο.

Η επίδραση του pH μπορεί επίσης να εξηγηθεί σε συνάρτηση με το  $pH_{zpc}$  (zero point of charge). Το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού μέσου είναι θετικό, όταν το pH του μέσου είναι κάτω του  $pH_{zpc}$ , ενώ είναι αρνητικό σε pH άνω του  $pH_{zpc}$ . Από την άλλη πλευρά, σε pH κάτω του  $pH_{zpc}$ , τα κύρια είδη μετάλλων ( $M^{2+}$  και  $M(OH)^+$ ) είναι θετικά φορτισμένα και, ως εκ τούτου, η συγκράτηση των μετάλλων σε pH κάτω του  $pH_{zpc}$  βασίζεται στην διαδικασία εναλλαγής  $H^+ - M^{2+}$  (ή  $M(OH)^+$ ). Με μια αύξηση του pH άνω του  $pH_{zpc}$ , αν και η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου είναι αρνητικά φορτισμένη, η προσρόφηση αυξάνει ακόμα όσο τα μεταλλικά είδη είναι ακόμα θετικά φορτισμένα ή ουδέτερα. Όταν το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού μέσου και του μετάλλου γίνουν αρνητικά, η προσρόφηση μειώνεται σημαντικά. Σύμφωνα με το μηχανισμό και τα προαναφερθέντα για την επίδραση του pH, η προσρόφηση θα οδηγήσει σε μείωση του pH, καθώς ισοδύναμα  $H^+$  θα ελευθερωθούν. Έτσι συμβαίνει κατά την προσρόφηση των περισσοτέρων μετάλλων, αλλά πάντοτε υπάρχουν και εξαιρέσεις. Μερικά μέταλλα που είναι αρνητικά φορτισμένα στο διάλυμα, όπως το εξασθενές χρώμιο, μπορεί να απελευθερώσουν υδροξύλια ( $OH^-$ ) αντί πρωτονίων ( $H^+$ ), όταν προσροφούνται σε απόβλητα, οπότε προκαλούν αύξηση του pH.

#### 2.5.2.1.3 Μέγεθος σωματιδίων

Το μέγεθος των σωματιδίων των αποβλήτων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό προσρόφησης.

Συγκεκριμένα, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, οδηγεί σε αύξηση του εμβαδού της επιφάνειας και σε αύξηση της δυνατότητας προσρόφησης στην εξωτερική επιφάνεια του αποβλήτου. Εκτός από την προσρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια του αποβλήτου, υπάρχει και η πιθανότητα διάχυσης εντός του σωματιδίου από την εξωτερική επιφάνεια, μέσα στους πόρους του υλικού. Η αντίσταση διάχυσης στη μεταφορά μάζας είναι μεγαλύτερη στα μεγάλα σωματίδια και οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως στο μήκος της διαδρομής διάχυσης, στο χρόνο επαφής και στην αντίσταση στη μεταφορά μάζας. Το μεγαλύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας του σωματιδίου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση, επομένως η συνολική προσρόφηση μειώνεται.

Η ικανότητα προσρόφησης των διαφόρων μετάλλων από τα απόβλητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις επιφανειακές δραστηριότητες. Δηλαδή, από την ειδική επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για την αλληλεπίδραση της επιφάνειας και της διαλυμένης ουσίας.

Αναμένεται, η ικανότητα προσρόφησης να αυξάνεται αυξανόμενης της επιφάνειας, δηλαδή το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων αυξάνει τη προσροφητική ικανότητα.

#### 2.5.2.1.4 *Ιοντική ισχύς*

Η ιοντική ισχύς είναι μια ιδιότητα του διαλύματος που επηρεάζει τη συγγένεια μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και της υδατικής φάσης. Είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία της υδατικής φάσης. Γενικά, η προσρόφηση μειώνεται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος του υδατικού διαλύματος. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί τόσο σε μεταβολές στη δραστηριότητα του μετάλλου, όσο και στις ιδιότητες του ηλεκτρικού διπόλου. Σύμφωνα με τη θεωρία της χημείας επιφανειών, όταν δύο φάσεις έρχονται σε επαφή, είναι βέβαιο ότι θα περιβληθούν από ένα στρώμα ηλεκτρικού διπόλου, το οποίο θα οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

Η προσρόφηση μειώνεται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος. Κάποια ανόργανα ιόντα μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με μερικά μεταλλικά ιόντα και να επηρεάσουν τη διαδικασία προσρόφησης. [Ahmaruzzaman, 2011]

### 2.5.2.2 **Ισόθερμες εξίσώσεις προσρόφησης**

#### 2.5.2.2.1 *Ισόθερμη Langmuir*

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την ισχύ της εξίσωσης είναι οι εξής:

- Η προσρόφηση, επειδή εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο, έχει ως αποτέλεσμα την μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και την μέγιστη προσρόφηση.
- Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- Όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφημένου υλικού στην έκταση της επιφάνειας.

Όμως οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες, όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς.

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την πιο κάτω σχέση:

$$q_e = \frac{Q_o * b * C_e}{1 + b * C_e}$$

όπου:

$q_{eq}$ : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg/g),

$C_e$ : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg/g),

$b$ : σταθερά Langmuir

Ωστόσο, προκειμένου να προβλέψουμε, αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη αυτή, υπολογίζεται και ο αδιάστατος συντελεστής  $R$ :

$$R = \frac{1}{1 + b * C_o}$$

όπου:

$C_o$ : η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/L) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε και

$b$ : ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir (L/mg)

Ο αδιάστατος συντελεστής  $R_L$  έχει την εξής φυσική σημασία:

- $R_L > 1$ : η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir,
- $R_L = 1$ : η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική,
- $R_L < 1$ , η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir,
- $R_L = 0$ , η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντάς τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης.

Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μιας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η ισόθερμη Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμιση.

#### 2.5.2.2.2 *Ισόθερμη Freundlich*

Μία βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε από τον Freundlich (1926) και στη συνέχεια εξηγήθηκε θεωρητικά από τον Adamson (1976). Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμη σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων, οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια, η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισοθέρμων Langmuir, το καθένα με την δική του θερμότητα προσρόφησης.

Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_{eq} = KF * C_{eq}^{\frac{1}{n}}$$

όπου:

$q_{eq}$ : το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε mg/g,

$K_F$ : η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε  $(m^3/kg)^{1/n}$ ,  
 $C_{eq}$ : η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας σε mg/L,  
 $n_F$ : η σταθερά προσρόφησης.

Η εξίσωση αυτή είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια.

Με βάση την τιμή του  $1/n$ , διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως:

- Εάν  $1/n = 0$ , η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
- Εάν  $1/n = 1$ , η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος  $A$  είναι ίση με τη σταθερά  $K$  του νόμου του Henry.
- Εάν  $1/n < 1$ , η ισόθερμος είναι ευνοϊκή.
- Εάν  $1/n > 1$ , η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable).

Πολλές φορές, η παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή  $K$  και του  $n$  μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

$$\log q_{eq} = \log KF + \frac{1}{nF} * \log C_{eq}$$

Η σχέση αυτή λέγεται λογαριθμική εξίσωση Freundlich και η γραφική παράσταση του  $\log q_{eq}$  έναντι του  $\log C_{eq}$  δίνει ευθεία γραμμή.

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Freundlich είναι το γεγονός ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο όρος  $K$  υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας.

Μολονότι πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους  $K_F$  και  $1/n_F$ , προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης, τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης. [Αναστασιάδη, 2011]

### 2.5.3 Επιφανειακή καθίζηση

Καθώς η συγκέντρωση ενός ιόντος σε ένα διάλυμα αυξάνεται, η καθίζηση μιας νέας στερεής φάσης αρχίζει, όταν η διαλυτότητά της έχει ξεπερασθεί. Ο βαθμός υπερκορεσμού είναι απαραίτητος, γιατί ο σχηματισμός κρυσταλλικών πυρήνων μπορεί να ξεκινήσει μετά την υπέρβαση ενός ενεργειακού φράγματος. Τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων είναι πιο πιθανόν, να καθιζάνουν ως οξειδία, υδροξειδία, ανθρακικά σουλφίδια ή φωσφορικά. Ωστόσο, μόνο σε μία ακραία περίπτωση μόλυνσης υδάτων ή διαλυμάτων εδάφους από βαρέα μέταλλα μπορεί να συμβεί άμεση καθίζηση των καθαρών ορυκτών φάσεων.

Σε διαλύματα εδάφους, φυσικά ύδατα ή και σε ύδατα απορριμμάτων, όπου έχει προστεθεί ένα προσροφητικό μέσο, το ορυκτό ή/και οι οργανικές επιφάνειες μπορούν να καταλύουν τη βαθμίδα δημιουργίας πυρήνων κρυστάλλωσης. Αυτό μειώνει την έκταση του υπερκορεσμού που είναι απαραίτητος, προκειμένου να αρχίσει η καθίζηση. Η επιφάνεια της καθίζησης είναι κυρίως συνάρτηση του pH και των σχετικών ποσοτήτων μετάλλων και ανιόντων που είναι παρόντα.

Συχνά, υπάρχει μια συνέχεια μεταξύ ειδικής προσρόφησης και καθίζησης, με ιζήματα που σχηματίζονται πέρα από ένα όριο ρόφησης του μετάλλου, αυξάνοντας την κάλυψη της επιφάνειας. Σε χαμηλές καλύψεις της επιφάνειας, η ειδική προσρόφηση των μετάλλων, λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητή. Όσο η κάλυψη της επιφάνειας αυξάνεται, ο πολυμερισμός των μεταλλικών υδροξυ – ειδών σε συστάδες προωθείται στις θέσεις προσρόφησης. Όσο οι φορτίσεις της επιφάνειας αυξάνονται, τα σύμπλοκα μεγαλώνουν και συσσωματώνονται προς το σημείο, όπου μια χωριστή καταβυθισμένη επιφάνεια είναι αναγνωρισμένη στην προσροφητική επιφάνεια. Καθώς το pH αυξάνεται, η ειδική προσρόφηση ευνοείται, αλλά καθώς οι θέσεις προσρόφησης κορέννυνται, τα μεταλλικά ιόντα μετατρέπονται σε οξειδία μετάλλου.

Σε περίπτωση που χρησιμοποιηθούν ανόργανα προσροφητικά με μεταβλητό επιφανειακό φορτίο, για να προσροφήσουν κατιόντα μετάλλων από μολυσμένα υδατικά διαλύματα, η ρόφηση μπορεί να είναι αποτέλεσμα συνδυασμού ειδικής προσρόφησης και επιφανειακής καθίζησης. Η καθίζηση θα ευνοηθεί ιδιαίτερα εκεί, όπου οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιόντων στο υδατικό διάλυμα είναι ιδιαίτερα υψηλές. Το υψηλό pH της σκωρίας ευνοεί ακόμα περισσότερο την καταβύθιση των υδροξειδίων των μετάλλων.

Ο ασβεστίτης είναι ένα πολύ σημαντικό συστατικό πολλών ιπτάμενων τεφρών, καθώς και σκωριών χάλυβα και υψικαμίνων και είναι πιθανό να ευθύνεται για την ικανότητα αυτών των υλικών να ροφούν τα βαρέα μέταλλα. Η αρχική αντίδραση των μετάλλων με την επιφάνεια του  $\text{CaCO}_3$  πιστεύεται ότι είναι μια αντίδραση χημειορρόφησης, κατά την οποία ανταλλάσσεται Ca με ιόντα μετάλλων.

Η ρόφηση δισθενών κατιόντων από τον ασβεστίτη ακολουθεί την εξής σειρά επιλεκτικότητας:  $\text{Cd} > \text{Zn} \geq \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} \geq \text{Ba} = \text{Sr}$ . Επειδή ο ασβεστίτης έχει επαρκώς υψηλή διαλυτότητα, για να είναι σε δυναμική κατάσταση διάλυσης/ ανακαθίζησης ευνοείται η συνιζηματοποίηση με τα κατάλληλα μέταλλα. Τα μέταλλα με ιοντική ακτίνα όμοια αυτής του Ca μπορούν εύκολα να μπουν στη δομή του ασβεστίτη ( $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ) και να συγκαταβυθισθούν. Αντιθέτως, αυτό δεν συμβαίνει με μικρότερα μόρια, όπως ο  $\text{Cu}^{+2}$  και ο  $\text{Zn}^{+2}$ . Δεδομένου, ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην υδατική φάση είναι αυξημένες, και οι περισσότερες από τις περιοχές της επιφάνειας καταλαμβάνονται με χημειορρόφηση, διακριτά ιζήματα ανθρακικού άλατος σχηματίζονται ως επιφανειακές επικαλύψεις επί των μορίων του ασβεστίτη. [Haynes, 2010]

Το μεταβλητό επιφανειακό φορτίο για το αργιλοπυριτικό ασβέστιο στις σκωρίες υψικαμίνων και για τα οξείδια του σιδήρου στις σκωρίες χαλυβουργίας, είναι οι κύριες περιοχές, όπου γίνεται η ειδική προσρόφηση των ιόντων των βαρέων μετάλλων. Συγκαταβύθιση είναι επίσης πιθανό να συμβεί σε αυτές τις επιφάνειες σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στο διάλυμα. Η παρουσία του CaO και στα δύο αυτά υλικά έχει ως αποτέλεσμα τη ρύθμιση και διατήρηση του pH τους πάνω από 7. Έτσι, πραγματοποιείται προσρόφηση /συγκαταβύθιση επάνω στις επιφάνειες CaO και καθίζηση πάνω στο  $\text{CaCO}_3$ .

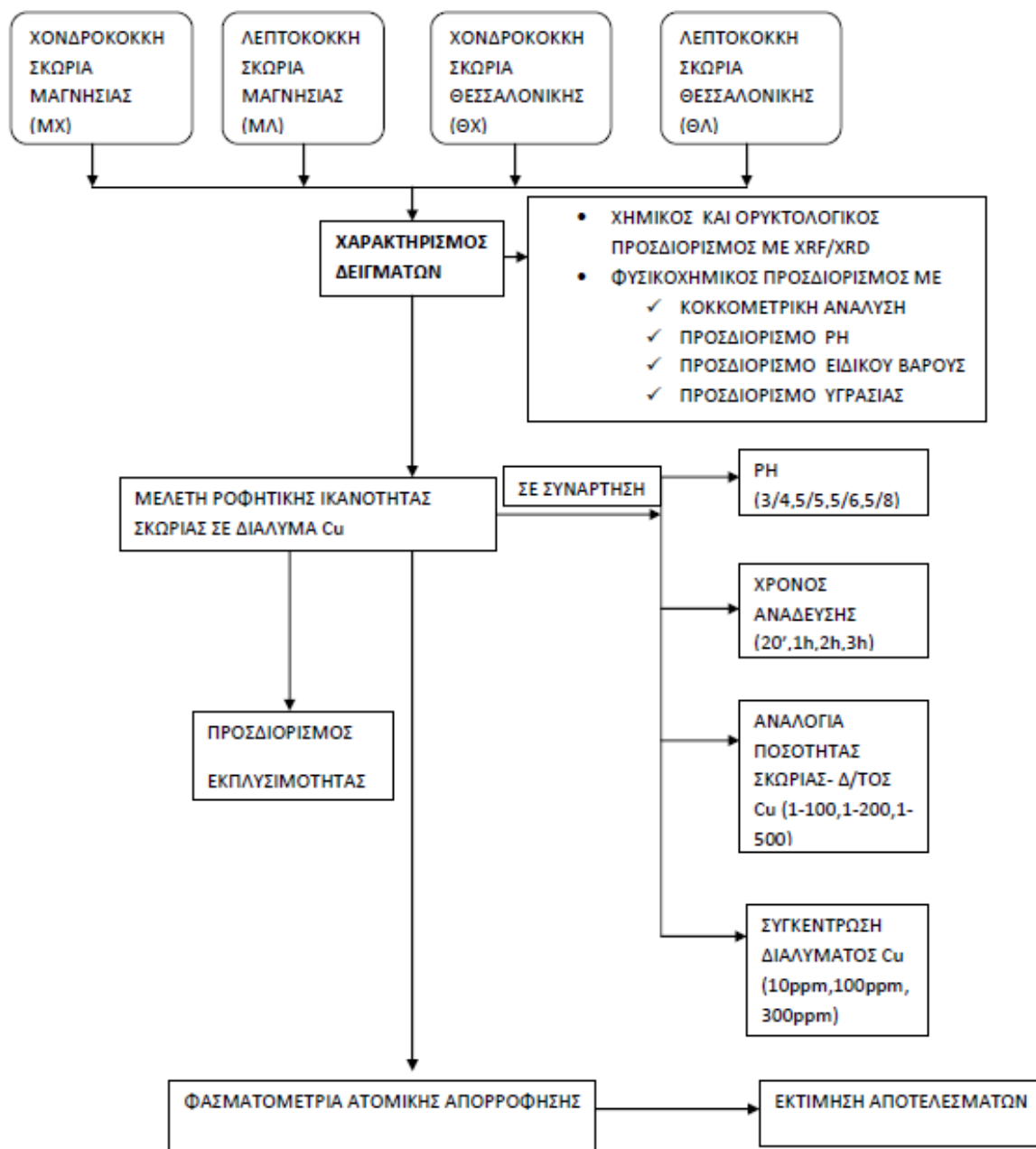
### 3 Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, είχε ως στόχο τη μελέτη ως προς τα χημικά, φυσικοχημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά και την προσροφητική ικανότητα σε χαλκό, τεσσάρων δειγμάτων σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου, τα οποία προέρχονταν από δύο διαφορετικά εργοστάσια παραγωγής χάλυβα, εκ των οποίων, το ένα εδρεύει στη Μαγνησία και το άλλο στη Θεσσαλονίκη. Έτσι παραλήφθηκαν δύο δείγματα σκωρίας, ένα χονδρόκοκκο κι ένα λεπτόκοκκο, από το εργοστάσιο της Μαγνησίας, και άλλα δύο αντίστοιχα, από το εργοστάσιο της Θεσσαλονίκης. Γι' αυτό το λόγο και χάριν ευκολίας, τα δείγματα αναφέρονται με την ακόλουθη κωδικοποίηση. ΜΛ, για το λεπτόκοκκο της Μαγνησίας, ΜΧ, για το χονδρόκοκκο της Μαγνησίας, ΘΛ, για το λεπτόκοκκο της Θεσσαλονίκης και ΘΧ για το χονδρόκοκκο, αντίστοιχα. Τα δείγματα της σκωρίας, διέφεραν ως προς την κοκκομετρία και τη προσθήκη συνλιπασμάτων.

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, είχε σκοπό τη μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των τεσσάρων δειγμάτων σκωρίας, με χρήση Ενόργανης Ανάλυσης. Για τον ποιοτικό και ορυκτολογικό προσδιορισμό έγινε χρήση των μεθόδων της Ανάλυσης ακτίνων Χ με φθορισμό και περίθλαση (Siemens D-500) (XRF, XRD). Από τα φυσικά χαρακτηριστικά των υλικών προσδιορίστηκαν η κοκκομετρία σε συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης, με περίθλαση Laser Malvern Mastersizer Micro Ver. 219, το pH κατά ISO 6588, το ειδικό βάρος σύμφωνα με τη μέθοδο της ληγύθου κατά ASTM C 62-06, καθώς επίσης και η υγρασία κατά ASTM C 311-11b.

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.





Σχήμα 4. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

Η επιλογή των τριών συγκεκριμένων συγκεντρώσεων των διαλυμάτων Cu βασίστηκε στο ότι αυτές οι συγκεντρώσεις μπορούν πολύ εύκολα να εμφανιστούν σε απόβλητα, τα οποία προέρχονται αφενός από ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, αφετέρου από χρήση φυτοφαρμάκων.

### **3.1 Δειγματοληψία**

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με τεταρτομερισμό των δειγμάτων, προκειμένου να παραληφθούν και να μελετηθούν κατά το δυνατό ομοιογενέστερα δείγματα. Η διαδικασία της τεταρτομερείας, περιελάμβανε την εναπόθεση του δείγματος σε σχήμα τετραγώνου στο έδαφος και χάρισμα αυτού σε τέσσερα ίσα μικρότερα τετράγωνα (μορφή σταυρού). Στη συνέχεια ακολούθησε παραλαβή των δύο διαγωνίων τμημάτων, τα οποία αποτελούν ένα δείγμα. Συνολικά παρελήφθησαν οκτώ δείγματα, ανά δύο όμοια μεταξύ τους (δείγμα και αντίδειγμα).

Προκειμένου να γίνουν οι ως άνω προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση των τεσσάρων δειγμάτων με τη χρήση του τριβέα, αλλά και χειροκίνητα με τη χρήση του αχάτη, προκειμένου να παραληφθούν δείγματα πολύ λεπτής κοκκομετρίας.

### **3.2 Χαρακτηρισμός υλικού**

#### **3.2.1 Χημική ανάλυση**

Στους ακόλουθους πίνακες παρουσιάζεται η χημική σύσταση των δειγμάτων σκωρίας που μελετήθηκαν, καθώς επίσης και η περιεκτικότητά της σε ελευθέρως άσβεστο. Παρατηρείται πως το δείγμα σκωρίας με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ελευθέρως άσβεστο είναι το χονδρόκοκκο δείγμα της Μαγνησίας.

**Πίνακας 4.** Χημική σύσταση δειγμάτων σκωρίας σε ξηρό δείγμα

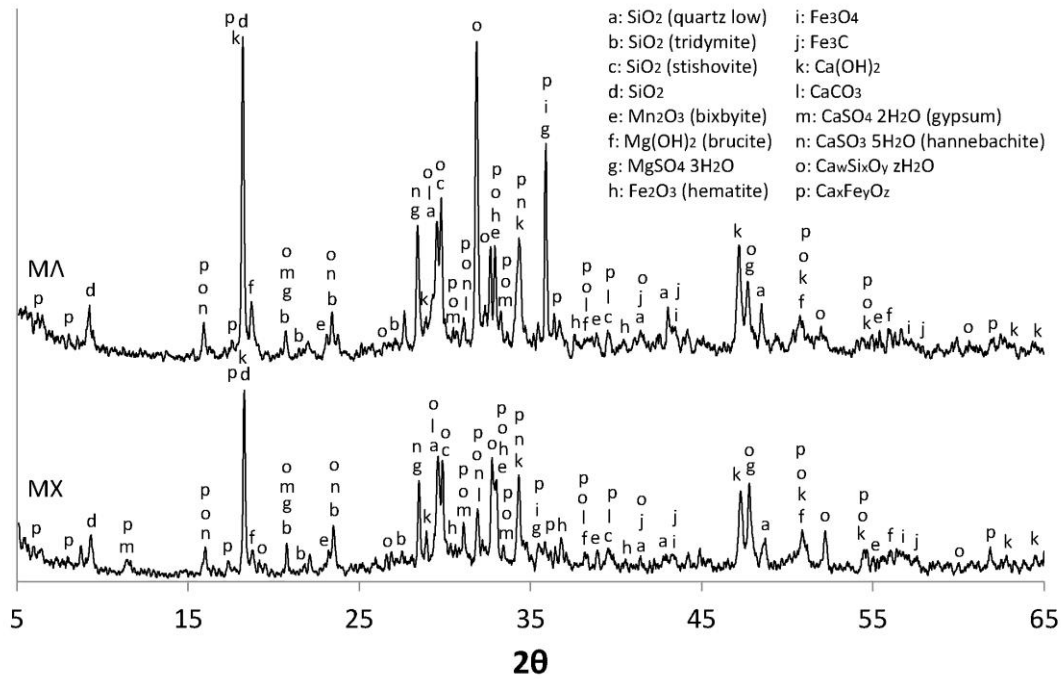
<b>Στοιχείο</b>	<b>ΜΛ</b>	<b>ΜΧ</b>	<b>ΘΛ</b>	<b>ΘΧ</b>
CaO	54,14	50,48	18,51	20,56
SiO <sub>2</sub>	17,15	16,31	30,94	38,08
MgO	4,20	4,06	0,81	0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,24	3,27	10,22	5,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,10	3,28	9,65	11,60
SO <sub>3</sub>	2,54	1,52	0,29	0,43
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,08	0,02	0,01
Cl	0,06	0,07	0,02	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,03	0,37	0,37
TiO <sub>2</sub>	0,24	0,24	0,28	0,26
K <sub>2</sub> O	0,01	0,02	0,02	0,01
LOI	12,01	19,23	25,87	19,77

**Πίνακας 5.** Περιεκτικότητα δειγμάτων σκωρίας σε CaO<sub>f</sub>

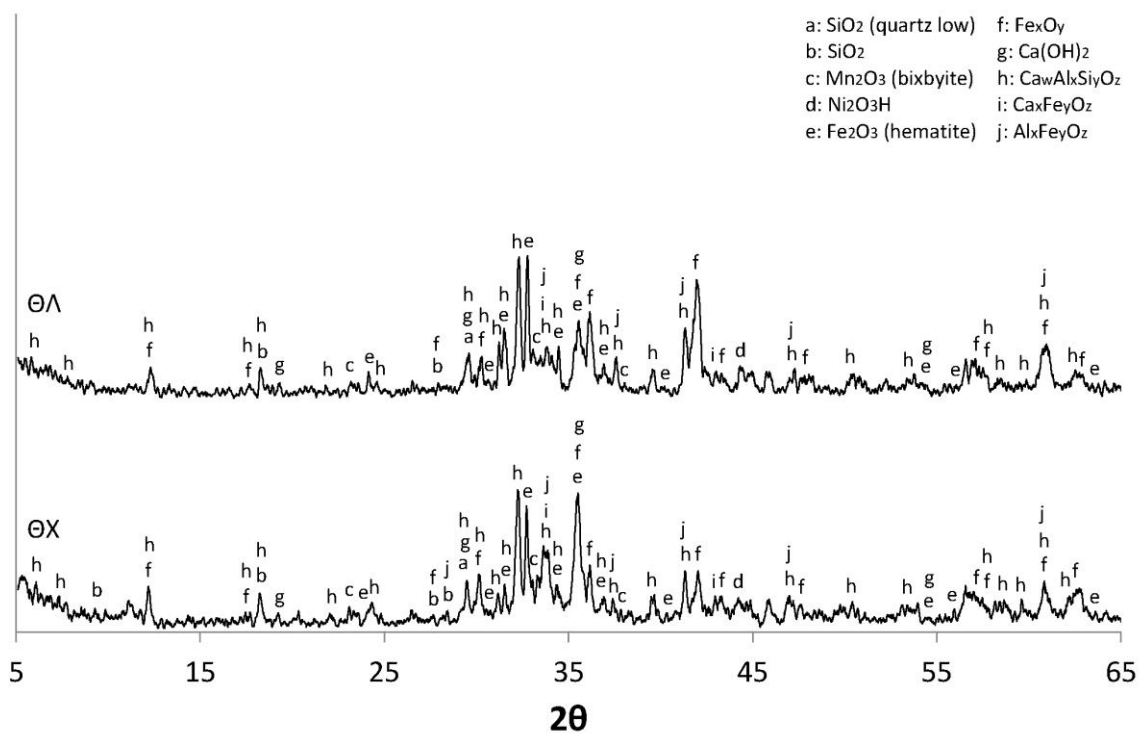
<b>Δείγμα σκωρίας</b>	<b>CaO<sub>f</sub> (%w/w)</b>
ΜΧ	4,13
ΜΛ	3,82
ΘΧ	0,07
ΘΛ	0,07

### 3.2.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Μετά την ανάλυση του δείγματος με χρήση XRD, παρελήφθησαν τα ακόλουθα διαγράμματα και αποτελέσματα, τα οποία παρατίθενται οπτικοποιημένα στον ακόλουθο πίνακα και αφορούν στα τέσσερα δείγματα σκωρίας πριν την προσρόφηση του Cu.



Σχήμα 5. Διάγραμμα XRD για δείγματα σκωρίας ML και MX



Σχήμα 6. Διάγραμμα XRD για δείγματα σκωρίας ΘΛ και ΘΧ

Πίνακας 6. Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	ΜΛ	ΜΧ	ΘΛ	ΘΧ
SiO <sub>2</sub> (quartz)	+	+	+	+
SiO <sub>2</sub> (tridymite)	+	+	-	-
SiO <sub>2</sub> (stishovite)	+	+	-	-
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bixbyite)	+	+	+	+
MnO (manganosite)	+	+	-	-
Mg(OH) <sub>2</sub> (brucite)	+	+	-	-
MgSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	+	+	-	-
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	-	-	+	+
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematite)	+	+	+	+
Fe <sub>x</sub> O <sub>z</sub>	+	+	+	+

$Fe_xO_yH_z$	-	-	+	+
$Fe_3C$ (cementite)	+	+	-	-
$Ca(OH)_2$	+	+	+	+
$CaCO_3$	+	+	-	-
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gypsum)	+	+	-	-
$CaSO_3 \cdot 5H_2O$ (hannebachite)	+	+	-	-
$Ca_wAl_xSi_yO_z$	-	-	+	+
$Ca_wSi_xO_y \cdot zH_2O$	+	+	-	-
$Ca_xFe_yO_z$	+	+	+	+
$Al_xFe_yO_z$	+	+	+	+

### 3.2.3 Κοκκομετρική ανάλυση

Πραγματοποιήθηκε κοσκίνιση των τεσσάρων δειγμάτων, με χρήση κατάλληλων κοσκίνων μέχρι τα 0,1 mm και από εκεί και πέρα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Malvern, προκειμένου να μελετηθεί η κοκκομετρία των λεπτόκοκκων δειγμάτων.

Συγκεκριμένα, για το δείγμα ΘΛ, παρελήφθησαν τα ακόλουθα κοκκομετρικά αποτελέσματα.

Πίνακας 7. Κοκκομετρική κατανομή για ΘΛ

Μέγεθος κόκκων (mm)	% Υπόλειμμα
+2,5	0,13
-2,5+1,0	32,68
-1,0+0,5	29,79
-0,5+0,315	10,83
-0,315+0,1	13,84
-0,1	12,73

Για το δείγμα ΘΧ, παρελήφθησαν τα ακόλουθα αποτελέσματα.

**Πίνακας 8.** Κοκκομετρική κατανομή για ΘΧ

<b>Μέγεθος κόκκων (mm)</b>	<b>% Υπόλειμμα</b>
+4,75	20,57
-4,75+2,5	32,38
-2,5+1,0	30,11
-1,0+0,315	14,24
-0,315	2,7

Για το δείγμα ΜΛ, παρελήφθησαν τα ακόλουθα αποτελέσματα.

**Πίνακας 9.** Κοκκομετρική κατανομή για ΜΛ

<b>Μέγεθος κόκκων (mm)</b>	<b>% Υπόλειμμα</b>
+0,315	0,09
-0,315+0,1	6,7
-0,1	93,21

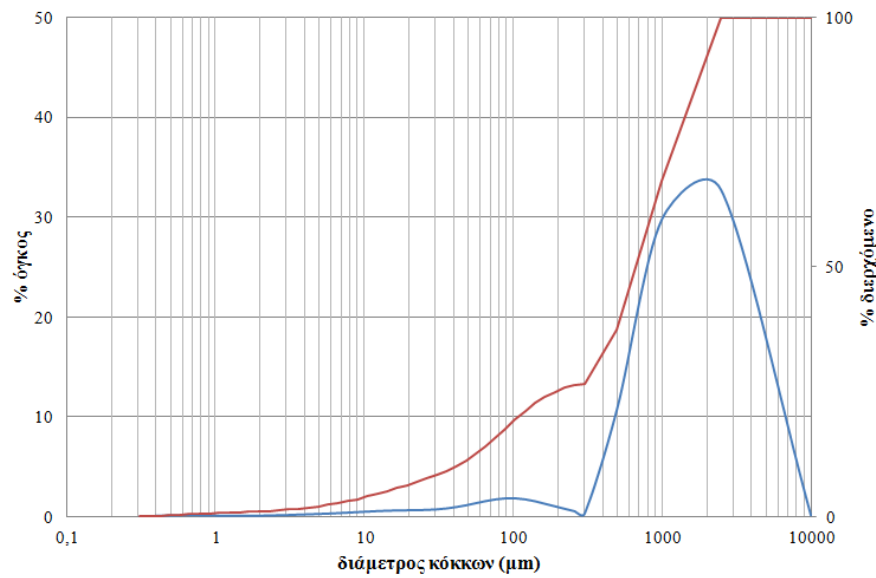
Για το δείγμα ΜΧ, παρελήφθησαν τα ακόλουθα κοκκομετρικά αποτελέσματα.

**Πίνακας 10.** Κοκκομετρική κατανομή για ΜΧ

<b>Μέγεθος κόκκων (mm)</b>	<b>% Υπόλειμμα</b>
+2,5	47,6
-2,5+1,0	16,7
-1,0+0,5	24,8
-0,5+0,315	8,2

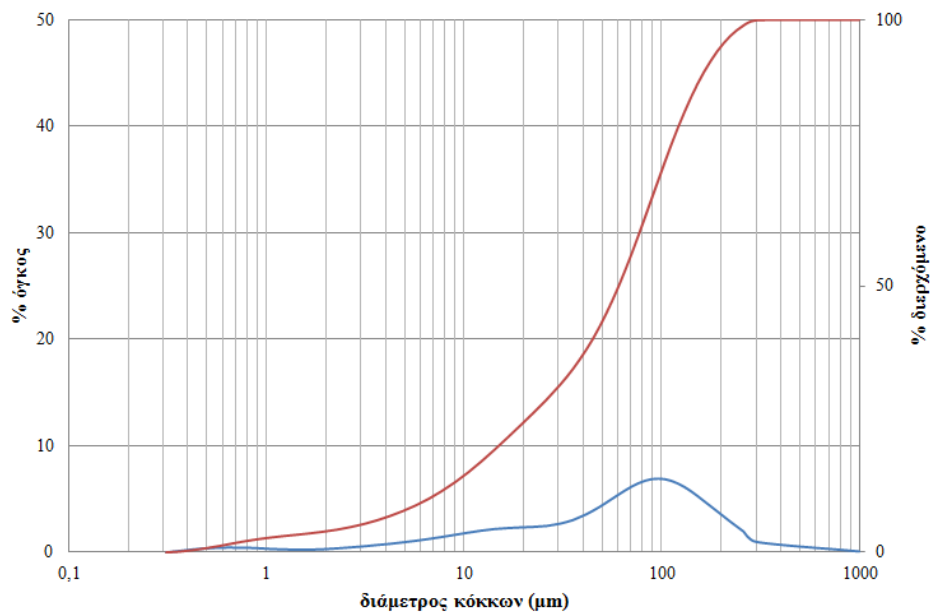
-0,315+0,1	1,9
-0,1	0,6

Ενώ με τη μέθοδο Malvern, παρελήφθησαν τα ακόλουθα αποτελέσματα για τα δύο λεπτόκοκκα δείγματα, τα οποία παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων.



**Σχήμα 7.** Κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο Malvern για το δείγμα ΘΛ





**Σχήμα 8.** Κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο Malvern για το δείγμα ΜΑ

### 3.2.4 Μέτρηση pH

Για κάθε ένα από τα τέσσερα δείγματα, παραλήφθηκε 1g υλικού, το οποίο, αφού αναμείχθηκε με 20mL απιονισμένου νερού, αναδεύτηκε για 20min στις 400 στροφές και μετρήθηκε το pH του με χρήση πεχαμέτρου.

Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τα pH των τεσσάρων δειγμάτων σκωρίας.

**Πίνακας 11.** pH δειγμάτων σκωρίας

Δείγμα	pH
ΘΛ	10,4
ΘΧ	10,5
ΜΑ	11,3
ΜΧ	11,2

### 3.2.5 Προσδιορισμός ειδικού βάρους

Η διαδικασία, που ακολουθήθηκε, περιελάμβανε τη χρήση white spirit, το οποίο προστίθετο συνεχώς με προχοΐδα σε ογκομετρική φιάλη των 10mL μέχρι τη χαραγή, στην οποία είχε τοποθετηθεί προηγουμένως 1g δείγματος, ανακινώντας σιγά-σιγά, έτσι ώστε να διαβραχεί ομοιόμορφα όλη η ποσότητα του δείγματος. Όλη η διαδικασία βασίζονταν στον προσδιορισμό της ποσότητας white spirit που εκτοπίζει η συγκεκριμένη ποσότητα(1g) δείγματος, κάθε φορά.

**Πίνακας 12.** Ειδικό βάρος δειγμάτων σκωρίας

Δείγμα	Ειδικό βάρος (g/cm <sup>3</sup> )
ΜΛ	2,164
ΜΧ	2,416
ΘΛ	2,887
ΘΧ	2,634

### 3.2.6 Προσδιορισμός υγρασίας

Πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός την υγρασίας των τεσσάρων δειγμάτων σκωρίας, με την εναπόθεση συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος σε προζυγισμένο χωνευτήριο, το οποίο είχε προηγουμένως ξηρανθεί στο πυριατήριο, και στη συνέχεια ξήρανση του χωνευτηρίου μαζί με το δείγμα σε πυριατήριο για 24 ώρες.

**Πίνακας 13.** Υγρασία δειγμάτων σκωρίας

Δείγμα	Υγρασία(%)
ΜΛ	23,73
ΜΧ	23,84
ΘΛ	25,05
ΘΧ	26,56

### 3.2.7 Εκπλυσιμότητα

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή εκπλυσιμότητας των τεσσάρων δειγμάτων σκωρίας κατά EN 12457-2 (10L H<sub>2</sub>O/kg ξηρού στερεού), ούτως ώστε να προσδιορισθεί, αν και κατά πόσον η σκωρία εκπλύνει Cu που ενδεχομένως περιέχει στη δομή της.

Όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα, ο εκλούομενος Cu είναι κάτω από τα όρια ανίχνευσης του οργάνου.

**Πίνακας 14.** Εκπλυσιμότητα σκωρίας

Δείγμα	Cu (mg/L)	Cu (mg/kg)
ΜΧ	< 0,03	< 0,3
ΜΛ	< 0,03	< 0,3
ΘΧ	< 0,03	< 0,3
ΘΛ	< 0,03	< 0,3

### 3.3 Προσρόφηση Cu σε δείγματα σκωρίας

Το δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας, περιελάμβανε τη μελέτη της ροφητικής ικανότητας της σκωρίας από διαλύματα χαλκού σε συνάρτηση με pH, αναλογία g σκωρίας/mL Cu<sup>2+</sup>, συγκεντρώσεων Cu<sup>2+</sup> και χρόνου ανάδευσης.

Συγκεκριμένα, διάλυμα χαλκού δεδομένης συγκέντρωσης και pH (το οποίο ρυθμίζονταν με χρήση αραιών διαλυμάτων HNO<sub>3</sub> και NaOH), στο οποίο τοποθετούνταν ποσότητα σκωρίας και μετρούνταν το pH, αναδεύονταν για διαφορετικούς χρόνους στα 400 rpm και στη συνέχεια ακολουθούσε διήθηση υπό κενό. Το έκλουσμα που παραλαμβάνονταν, στο οποίο είχε μετρηθεί το pH κι είχε οξυνισθεί σε pH μικρότερο του 2 με χρήση πυκνού διαλύματος HNO<sub>3</sub>, οδηγούνταν προς μέτρηση χαλκού, με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας με ατομική απορρόφηση. Να σημειωθεί ότι η μεταβολή βάρους της σκωρίας προ και μετά της προσρόφησης δεν ξεπερνούσε το 10%.

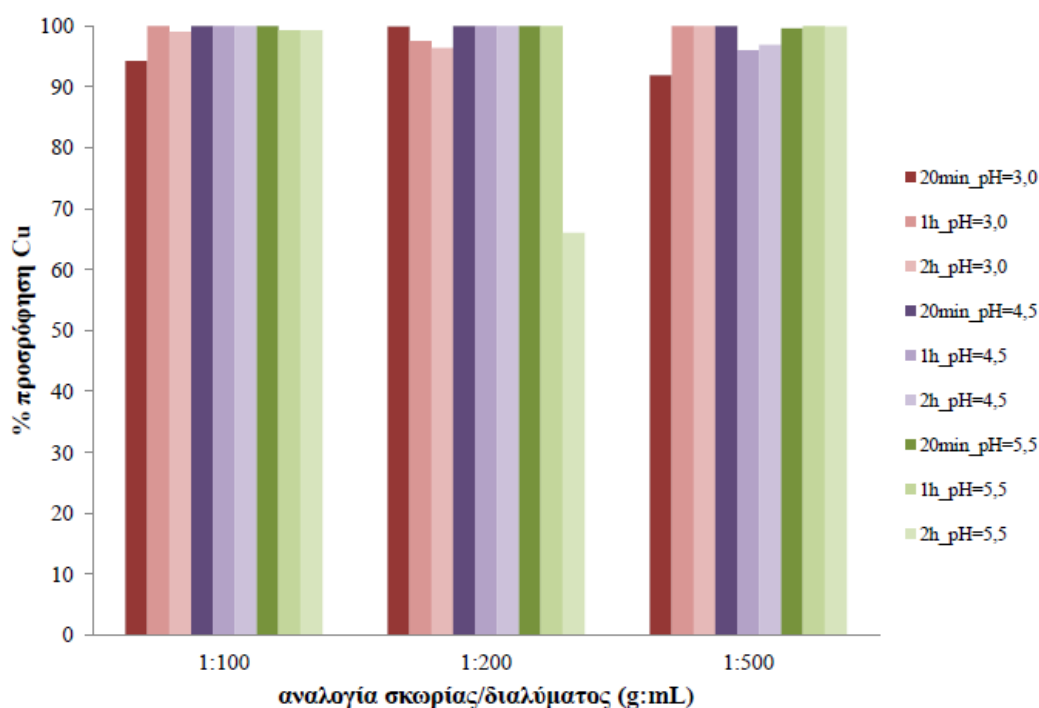
## 4 Πειραματικά αποτελέσματα

### 4.1 Πειραματικά αποτελέσματα για την σκωρία της Μαγνησίας

Προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός ρόφησης του χονδρόκοκκου και του λεπτόκοκκου δείγματος σκωρίας της Μαγνησίας, κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα διαγράμματα.

Αφού πραγματοποιήθηκε ανάμειξη και ανάδευση των διαλυμάτων Cu και σκωρίας για διαφορετικά pH, διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων Cu, παρελήφθησαν τα ακόλουθα αποτελέσματα, τα οποία είναι οπτικοποιημένα, σε μορφή ραβδογραμμάτων.

#### 4.1.1 Προσρόφηση Cu συναρτήσει αναλογίας διαλύματος/σκωρίας



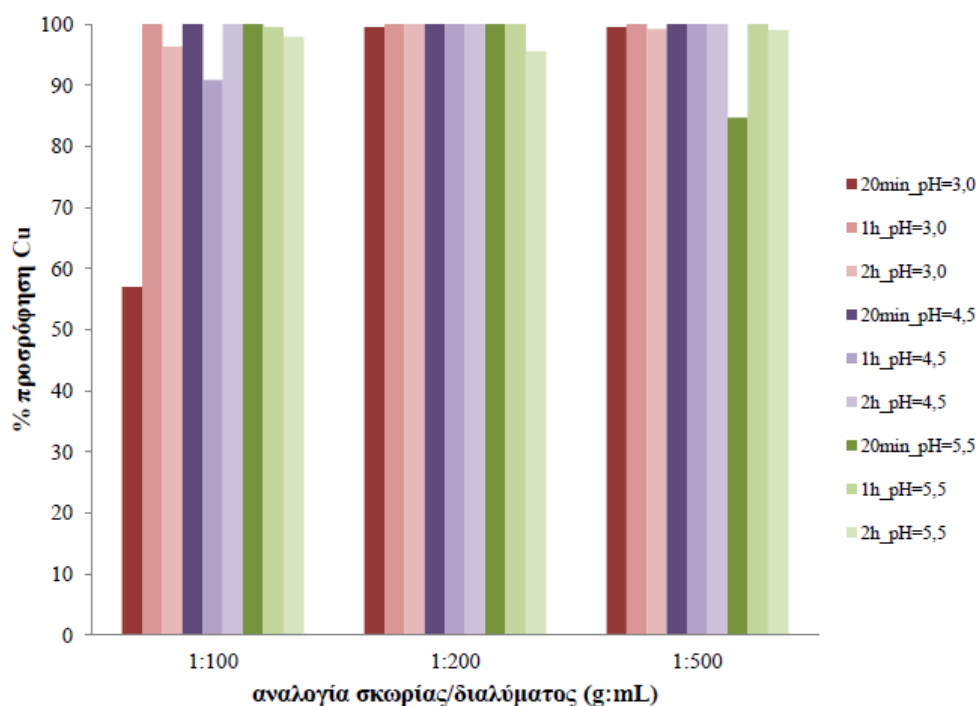
Σχήμα 9. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας MX/διαλύματος Cu 10ppm

Για το δείγμα MX, παρατηρείται προσρόφηση μεγαλύτερη από 92% σχεδόν για όλες τις διαφορετικές συνθήκες. Το pH 4,5 κρίνεται ως βέλτιστο, αφού παρουσιάζει και στις τρεις διαφορετικές αναλογίες την κατά μέσο όρο μεγαλύτερη προσρόφηση, καθώς και η αναλογία 1:100 ιδανικότερη, αφού έχει την κατά μέσο όρο επί τοις εκατό μεγαλύτερη προσρόφηση από όλες τις αναλογίες, ενώ τα 20min είναι ο συνηθέστερος απαιτούμενος χρόνος ανάδευσης, προκειμένου το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία.

Αξίζει βέβαια να αναφερθεί, πως όλα τα παραπάνω αποτελούν σχετικές παρατηρήσεις, αφού, όπως φαίνεται, το δείγμα σκωρίας ΜΛ επιτυγχάνει προσρόφηση Cu 10ppm, μεγαλύτερη από 95% σχεδόν για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις.

Όσον αφορά στο μηχανισμό προσρόφησης που ακολουθείται σε κάθε μια περίπτωση, αξίζει να αναφερθούν τα παρακάτω.

Σχεδόν σε κάθε περίπτωση, φαίνεται να επιτυγχάνεται η ισορροπία από τα πρώτα 20min ανάδευσης του συστήματος. Η μόνη ουσιαστική εξαίρεση είναι η περίπτωση ανάδευσης για 2h, σε αναλογία σκωρίας/διαλύματος 1:200 και pH 5,5, όπου παρατηρείται μια αισθητή μείωση της επί τοις εκατό προσρόφησης, η οποία πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία συμπλόκων.

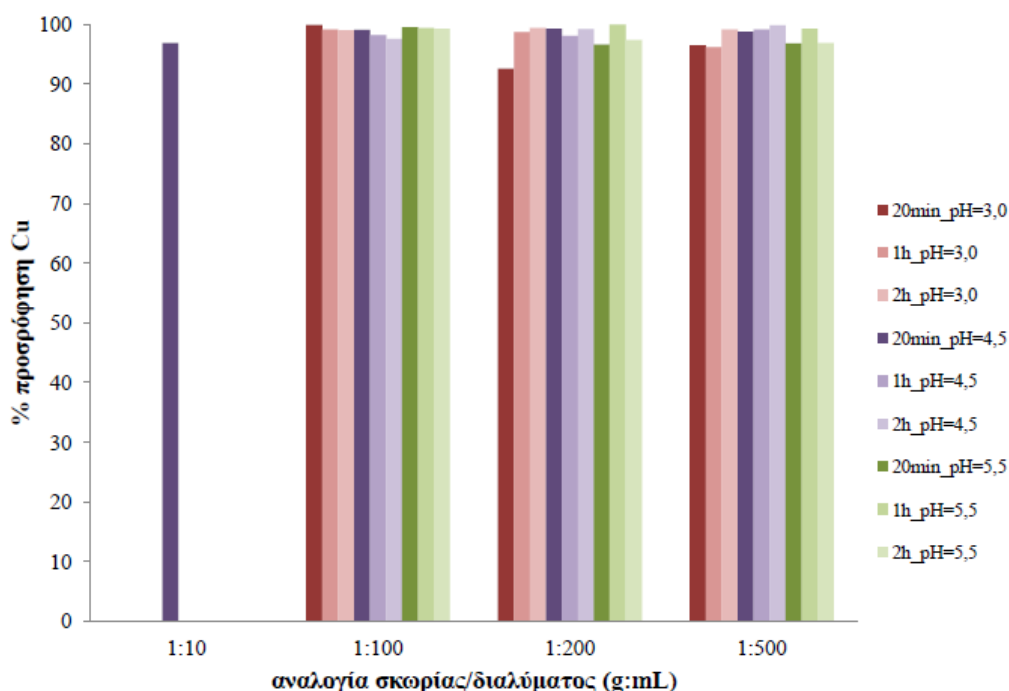


**Σχήμα 10.** Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας ΜΛ/διαλύματος Cu 10ppm

Για το δείγμα ΜΛ, επιλέγονται η αναλογία 1:200, ο χρόνος ανάδευσης 20min και τα pH 3 και 4,5 ως βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης της σκωρίας ΜΛ στο διάλυμα Cu 10 ppm.

Παρ' όλα αυτά, παρατηρείται για ακόμη μια φορά, πως και το λεπτόκοκκο δείγμα της σκωρίας της Μαγνησίας παρουσιάζει πολύ υψηλά ποσοστά προσρόφησης, για όλες τις διαφορετικές συνθήκες, για διάλυμα Cu 10ppm. Η ισορροπία και το μέγιστο προσρόφησης επιτυγχάνεται από τα πρώτα 20min ανάδευσης, εκτός από την περίπτωση της αναλογίας 1:100 σε pH 3 και της 1:500 σε pH 5,5, κατά τις οποίες σε διάλυμα Cu 10 ppm επιτυγχάνεται ισορροπία μετά από ανάδευση για 1h.

Εκρόφηση του προσροφημένου προϊόντος, δεν παρατηρείται σε καμία από τις παραπάνω περιπτώσεις για περαιτέρω ανάδευση του συστήματος πέραν του σημείου ισορροπίας.

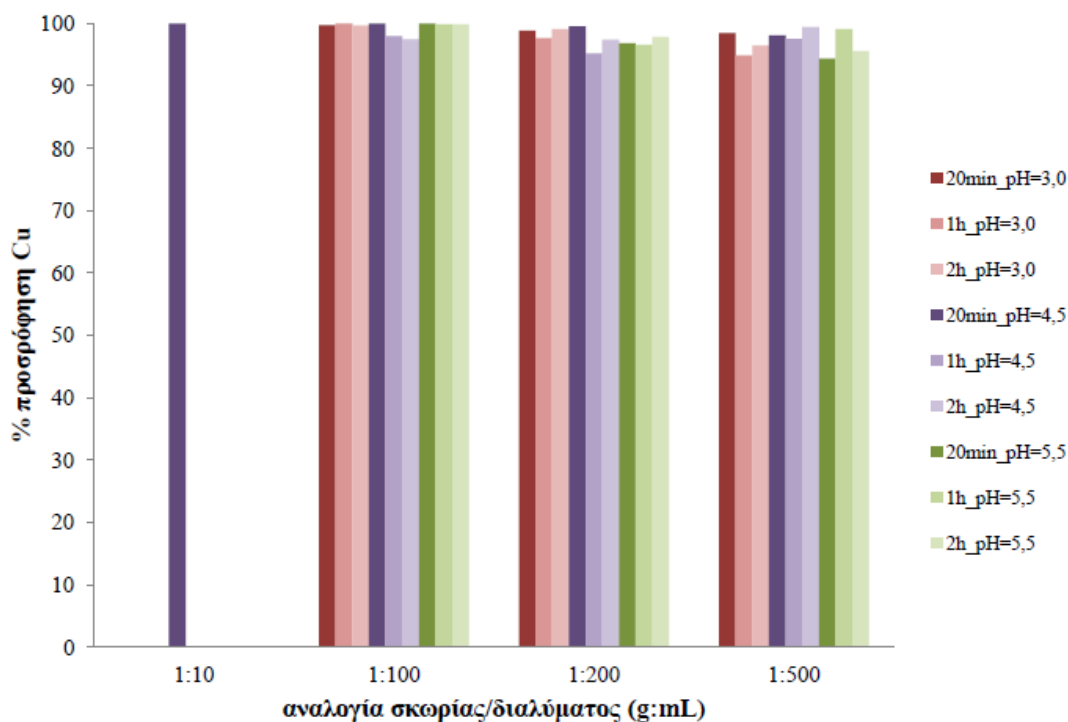


Σχήμα 11. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας MX/διαλύματος Cu 100ppm

Στην προκειμένη περίπτωση, απεικονίζεται η επί τοις εκατό προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας MX/ διαλύματος Cu 100ppm. Παρατηρείται, πως και για υψηλότερη συγκέντρωση διαλύματος, δηλαδή διάλυμα Cu 100ppm, η προσρόφηση του

στη σκωρία ΜΧ είναι μεγαλύτερη του 98% από τα πρώτα 20min ανάδευσης σε όλες τις αναλογίες. Δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφοροποιήσεις, όσο αφορά στις τρεις διαφορετικές αναλογίες που μελετώνται· οι μικρές διακυμάνσεις, που παρουσιάζονται, θα λέγαμε ότι εμπίπτουν στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

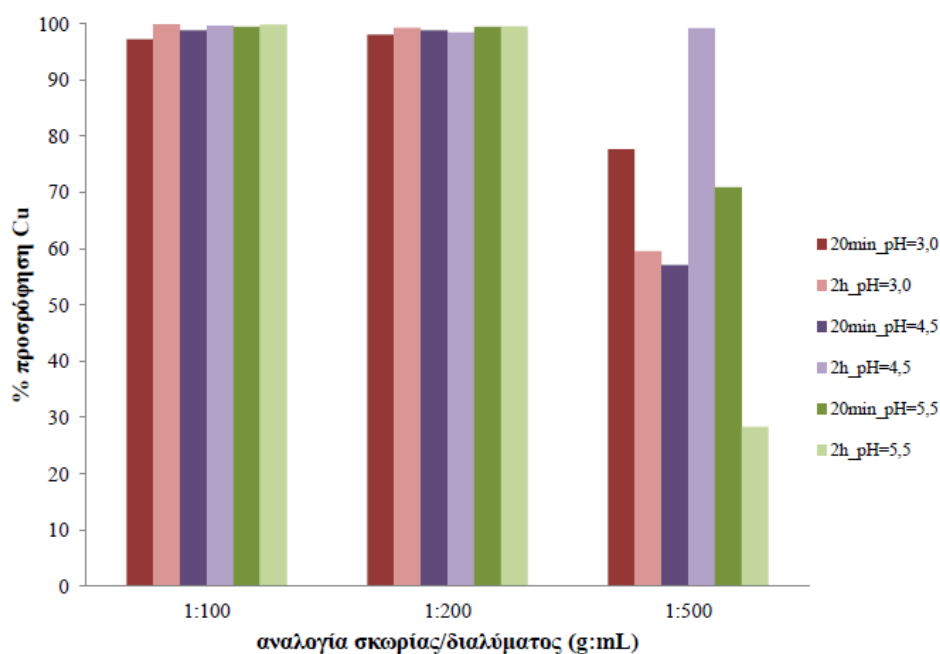
Θα μπορούσε να σημειωθεί, πως σε pH μικρότερο του 5,5 λαμβάνει χώρα μονοστρωματική ρόφηση.



**Σχήμα 12.** Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας ΜΛ/διαλύματος Cu 100ppm

Όμοια με το χονδρόκοκκο δείγμα της σκωρίας της Μαγνησίας, και το λεπτόκοκκο δείγμα της παρουσιάζει 98-100% προσρόφηση για όλες τις αναλογίες, σε όλα τα pH και σε όλους τους εξεταζόμενους χρόνους ανάδευσης. Η ισορροπία του συστήματος και το μέγιστο προσρόφησης επιτυγχάνεται σχεδόν για όλες τις περιπτώσεις από τα πρώτα 20min ανάδευσης.

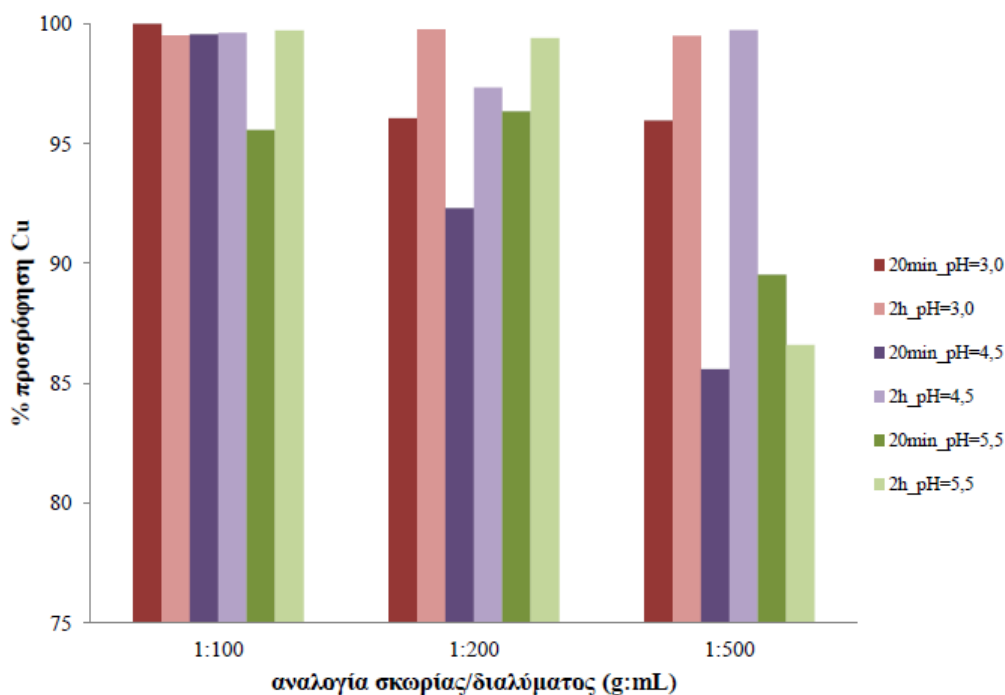
Μόνη εξαίρεση αποτελεί η αναλογία 1:500 σε pH 5,5, όπου η ισορροπία επιτυγχάνεται κατά την ανάδευση του συστήματος για 1h.



**Σχήμα 13.** Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας MX/διαλύματος Cu 300ppm

Το δείγμα MX, ευρισκόμενο σε διάλυμα Cu 300ppm, παρουσιάζει μέγιστο προσρόφησης της τάξης του 100% για τις αναλογίες 1:100 κι 1:200 σε όλες τις συνθήκες, από τα πρώτα 20min ανάδευσης, καθώς επίσης και σε αναλογία 1:500 και pH 4,5 μετά από ανάδευση για 2h. Η αναλογία 1:500 σε pH 3 και 5,5 φαίνεται να φτάνει σε χαμηλότερα ποσοστά προσρόφησης σε σχέση με τις άλλες αναλογίες, χωρίς ωστόσο να είναι και αυτά αμελητέα, αφού κυμαίνονται από 60 έως 80%, με εξαίρεση την περίπτωση της αναλογίας 1:500 σε pH 5,5 κατά την ανάδευση για 2h, όπου παρατηρείται μια εμφανής μείωση της προσρόφησης, η οποία ενδεχομένως να οφείλεται στη δημιουργία συμπλόκων.





Σχήμα 14. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας ΜΛ/διαλύματος Cu 300ppm

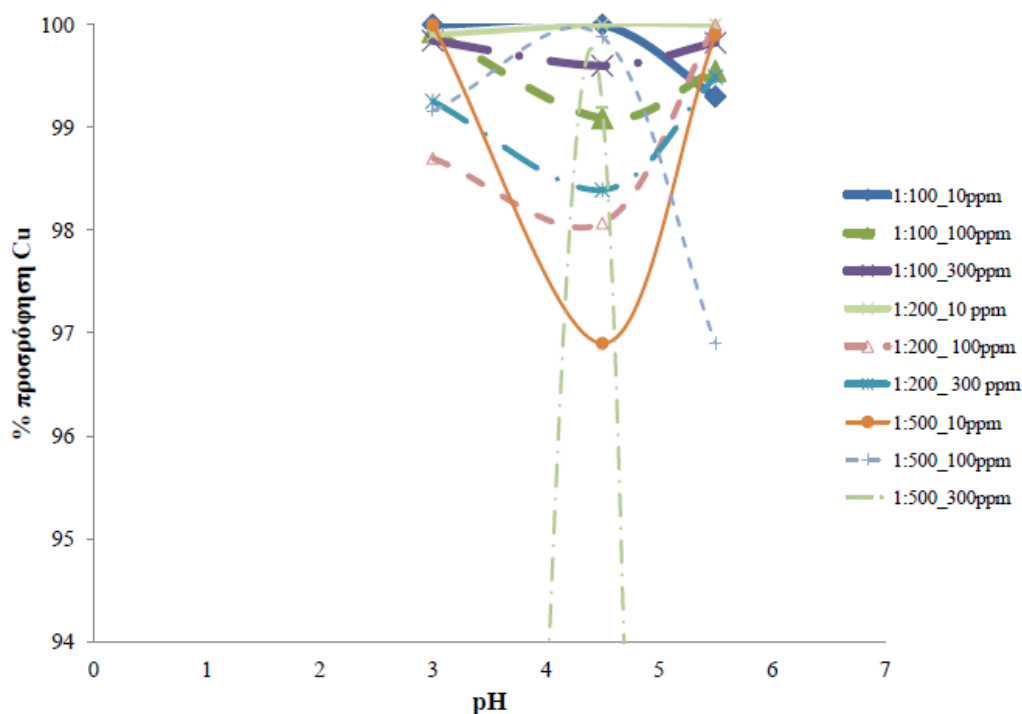
Τέλος, για το δείγμα ΜΛ σε διάλυμα Cu 300ppm, η αναλογία σκωρίας/διαλύματος Cu 1:100, σε pH 4,5 και χρόνο ανάδευσης 20min, κρίνεται ως η πιο αποδοτική, αφού φαίνεται να επιτρέπει 100% προσρόφηση. Ομοίως, υψηλές προσροφήσεις παρατηρούνται και για τις ίδιες με προηγουμένως συνθήκες σε pH 3, αλλά και pH 5,5 κατά την ανάδευση για 2h. Για την αναλογία 1:200, η βέλτιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται σε pH 3 και 5,5 κατά την ανάδευση για 2h, ενώ για τη αναλογία 1:500, σε pH 3 και 4,5 κατά την ανάδευση για 2h.

Γενικά, στα 300ppm, από τα παραπάνω διαγράμματα, θα μπορούσε να σημειωθεί ότι όσο αραιώνεται το σύστημα (αναλογία 1:500), παρατηρείται μια αύξηση της εκρόφησης, ενώ όσο πυκνώνει, η παρατηρούμενη μεγάλη επί τοις εκατό προσρόφηση μπορεί και να οφείλεται σε επιφανειακή καταβύθιση του Cu.

#### 4.1.2 Προσρόφηση Cu συναρτήσει του pH

Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα, τα οποία αναπαριστούν την επί τοις εκατό προσρόφηση Cu από κάθε δείγμα σκωρίας, σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος Cu, για

όλες τις συγκεντρώσεις διαλυμάτων Cu και για όλες τις αναλογίες σκωρίας/διαλύματος Cu για τους χρόνους μέγιστης προσρόφησης.



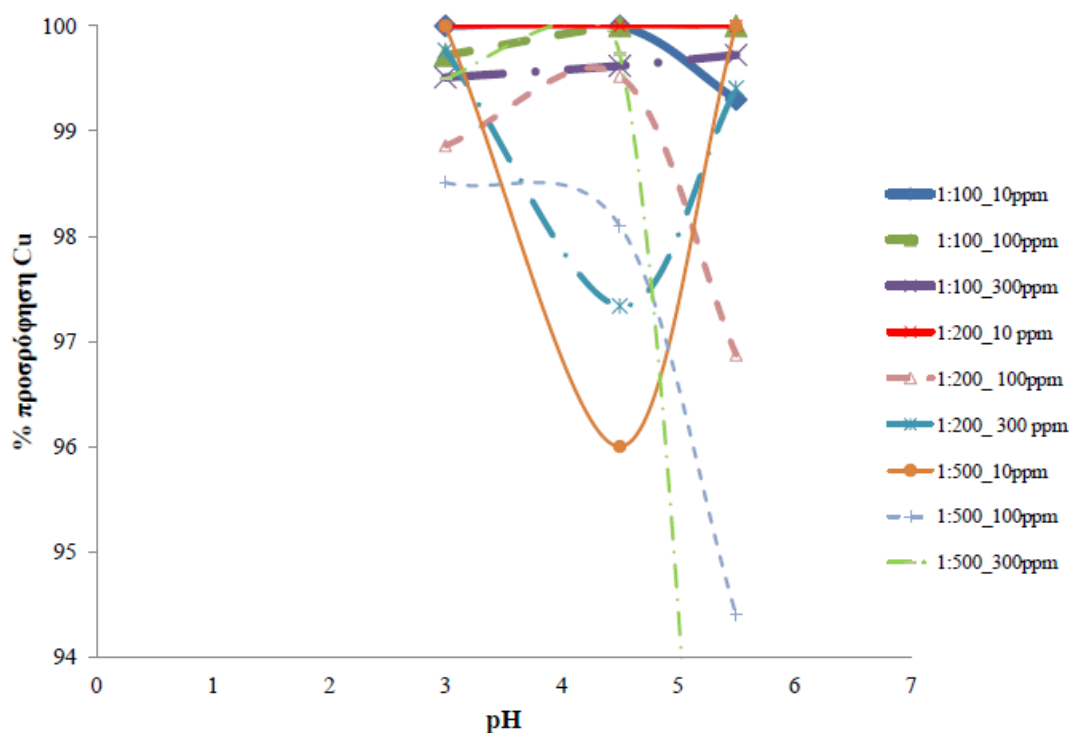
Σχήμα 15. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το pH για το δείγμα MX

Ξεκινώντας από το δείγμα σκωρίας MX, και το διάλυμα Cu 10 ppm, παρατηρείται για την αναλογία 1:100 μέγιστο προσρόφησης σε pH 3 και 4,5, ενώ παρατηρείται μια πολύ μικρή πτώση της τάξεως του 1% σε pH 5,5. Ουσιαστικά δηλαδή, σε όλα τα pH παρουσιάζει μέγιστο προσρόφησης. Όμοια, για την αναλογία 1:200 παρατηρείται 100% χημική ή μηχανική προσρόφηση. Όσο για την αναλογία 1:500, παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης σε pH 3 και 5,5, ενώ μικρότερο ποσοστό προσρόφησης παρατηρείται σε pH 4,5, το οποίο και πάλι παραμένει υψηλό και συγκεκριμένα 97%.

Για τη συγκέντρωση των 100 ppm, για όλες τις αναλογίες σκωρίας/ διαλύματος Cu, παρατηρούνται πολύ υψηλά ποσοστά προσρόφησης, συγκεκριμένα μεγαλύτερα του 97%. Για τις αναλογίες 1:100 και 1:200, και τα pH 3 και 5,5, παρατηρούνται προσροφήσεις της τάξεως του 100%, ενώ σε pH 4,5 επιτυγχάνονται λίγο χαμηλότερες προσροφήσεις, οι οποίες και πάλι

όμως παραμένουν υψηλές. Για την αναλογία 1:500, παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης σε pH 4,5, αμέσως μετά σε pH 5,5 και τέλος σε pH 3.

Για τα 300ppm, και τις αναλογίες 1:100 και 1:200 παρατηρούνται μέγιστες προσροφήσεις σε pH 3 και 5,5, ενώ για την αναλογία 1:500 το μέγιστο προσρόφησης φαίνεται να συμβαίνει στο pH 4,5.



Σχήμα 16. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το pH για το δείγμα ΜΛ

Για το δείγμα σκωρίας ΜΛ, και το διάλυμα Cu 10 ppm, παρατηρείται για την αναλογία 1:100 μέγιστο προσρόφησης σε pH 4,5, ενώ παρατηρείται μια πολύ μικρή πτώση της τάξεως του 1% σε pH 5,5. Ουσιαστικά δηλαδή, σε όλα τα pH παρουσιάζει μέγιστο προσρόφησης. Όμοια, για την αναλογία 1:200 παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης σε όλα τα pH. Όσο για την αναλογία 1:500, παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης σε pH 3 και 5,5, ενώ μικρότερο ποσοστό προσρόφησης, φαίνεται να έχει σε pH 4,5, το οποίο και πάλι παραμένει υψηλό και συγκεκριμένα 96%.

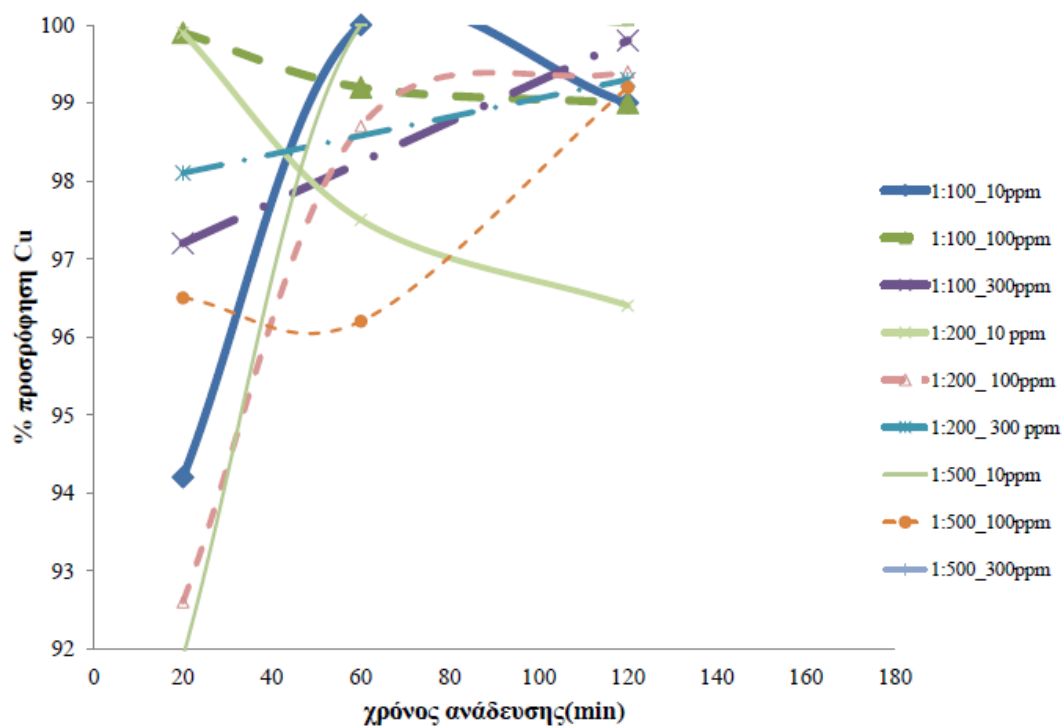
Για τη συγκέντρωση των 100 ppm, σε όλες τις αναλογίες σκωρίας/ διαλύματος Cu, παρατηρούνται πολύ υψηλά ποσοστά προσρόφησης, συγκεκριμένα μεγαλύτερα του 94%. Για τις αναλογίες 1:100, 1:200 και 1:500, και τα pH 3 και 4,5, φαίνονται προσροφήσεις της τάξεως του 98-100%, ενώ σε pH 5,5 παρατηρούνται λίγο χαμηλότερες προσροφήσεις, οι οποίες και πάλι παραμένουν υψηλές, μέχρι και 94%.

Για τα 300ppm, και τις αναλογίες 1:100 και 1:200, παρατηρούνται μέγιστες προσροφήσεις σε pH 3 και 5,5, ενώ για την αναλογία 1:500 το μέγιστο προσρόφησης παρατηρείται σε pH 3 και 4,5.

Τα μεγαλύτερα ποσοστά προσρόφησης που παρατηρούνται στο χονδρόκοκκο δείγμα της σκωρίας της Μαγνησίας και ιδιαίτερα σε pH 5,5, σε σχέση με το λεπτόκοκκο δείγμα, οφείλεται σε επιφανειακή καθίζηση επάνω στον κόκκο της χονδρόκοκκης σκωρίας.

#### **4.1.3 Προσρόφηση Cu συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης**

Προκειμένου να παρατηρηθεί η εξάρτηση της ποσοστιαίας επί τοις εκατό προσρόφησης των δειγμάτων σκωρίας από το χρόνο ανάδευσης, επιλέχθηκαν οι αναλογίες σκωρίας/διαλύματος Cu (g/mL) 1:100, 1:200 και 1:500 και για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Cu – 10, 100, 300ppm – παρατίθενται παρακάτω τα διαγράμματα για τα δύο δείγματα σκωρίας MX και ΜΛ, σε κάθε μια από τις τρεις διαφορετικές τιμές pH 3, 4,5 και 5,5.



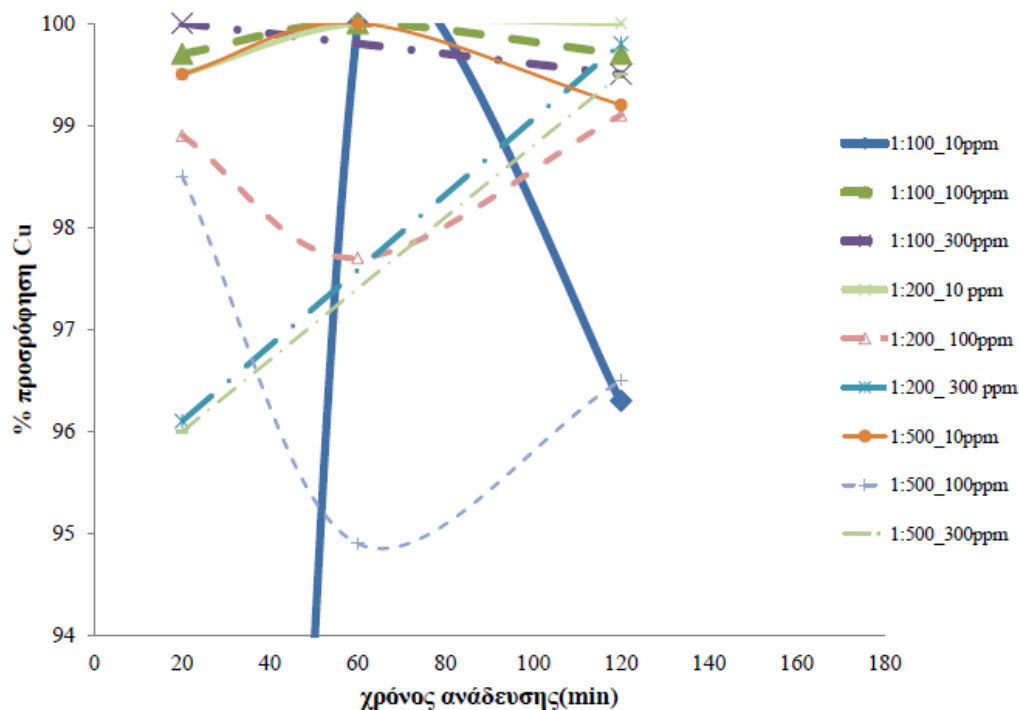
Σχήμα 17. Προσρόφιση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα MX σε pH 3

Καταρχάς, με μια πρώτη εκτίμηση του γραφήματος, παρατηρείται πως για όλες τις μελετώμενες συνθήκες, το δείγμα σκωρίας MX σε pH 3 παρουσιάζει πολύ υψηλές προσροφήσεις Cu, και συγκεκριμένα μεγαλύτερες από 92%. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το MX, σε αναλογία 1:500 σε διάλυμα Cu 300ppm, όπου και παρουσίασε, κατά την ανάδευση για 20min και 2h, προσρόφιση ίση με 50 και 70% αντίστοιχα.

Πιο συγκεκριμένα, για τις αναλογίες 1:200 σε διάλυμα Cu 100 ppm, 1:100 σε και 1:200 σε διάλυμα Cu 300 ppm, 1:500 σε διάλυμα Cu 10 ppm, παρατηρείται μια αύξηση της προσροφητικής ικανότητας της σκωρίας σε συνάρτηση με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης του συστήματος. Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η αναλογία 1:100 σε διάλυμα Cu 10ppm. Με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης από 1h σε 2h, παρουσιάζεται μια πολύ μικρή μείωση της % προσρόφισης, μικρότερη του 1%, η οποία εντάσσεται στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος.

Οι αναλογίες 1:100 σε 100 ppm και 1:200 σε 10 ppm παρουσιάζουν μέγιστη προσροφητική ικανότητα κατά την ανάδευση για 20min, η οποία ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου, γεγονός το οποίο αφενός μπορεί να εξηγηθεί με μία εκρόφιση που μπορεί να

λαμβάνει χώρα, αφετέρου μπορεί να ενταχθεί στα πλαίσια πειραματικού σφάλματος της μέτρησης, λόγω της πολύ μικρής μείωσης που παρατηρείται.



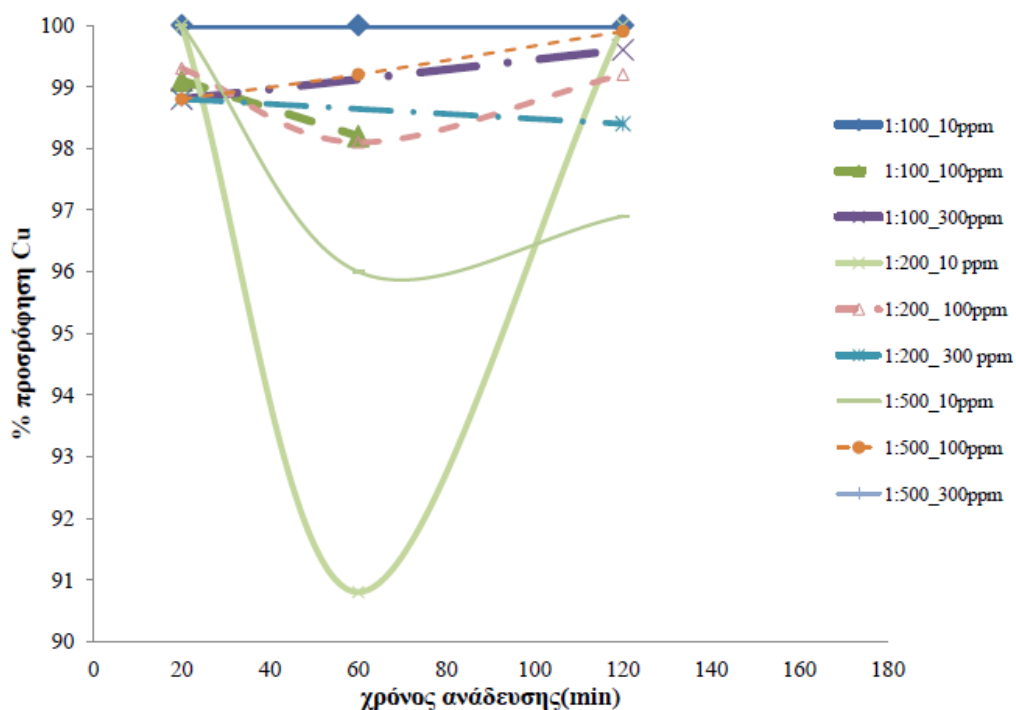
**Σχήμα 18.** Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα ΜΛ σε pH 3

Για το δείγμα σκωρίας ΜΛ σε pH 3, παρατηρούνται πολύ υψηλά ποσοστά προσρόφησης, συγκεκριμένα μεγαλύτερα από 94% σε όλες σχεδόν τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Παρατηρείται επίσης, πως η ισορροπία επιτυγχάνεται στις περισσότερες συνθήκες, από τα πρώτα 20min ανάδευσης. Συγκεκριμένα, για τις αναλογίες 1:100 σε 300ppm, 1:100 σε 100ppm, 1:200 και 1:500 σε 10ppm, επιτυγχάνεται το μέγιστο προσρόφησης και ισορροπία του συστήματος, από τα πρώτα κιάλας 20min ανάδευσης.

Για τις αναλογίες 1:200 και 1:500 σε 300ppm, παρατηρείται αύξηση της % προσρόφησης με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης και επίτευξη ισορροπίας του συστήματος, μετά από ανάδευση για 2h.

Για τις αναλογίες 1:200 και 1:500 σε 100ppm παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης από τα πρώτα 20min ανάδευσης και μία εκρόφηση της προσροφημένης ουσίας μετά από ανάδευση για 1h και καταβύθιση κατά ανάδευση για 2h.

Τέλος, η αναλογία 1:100 σε 10ppm, παρουσιάζει μέγιστο προσρόφησης μετά από ανάδευση του συστήματος για 1h, ενώ ακολουθεί εκρόφηση κατά την περαιτέρω ανάδυσή του.

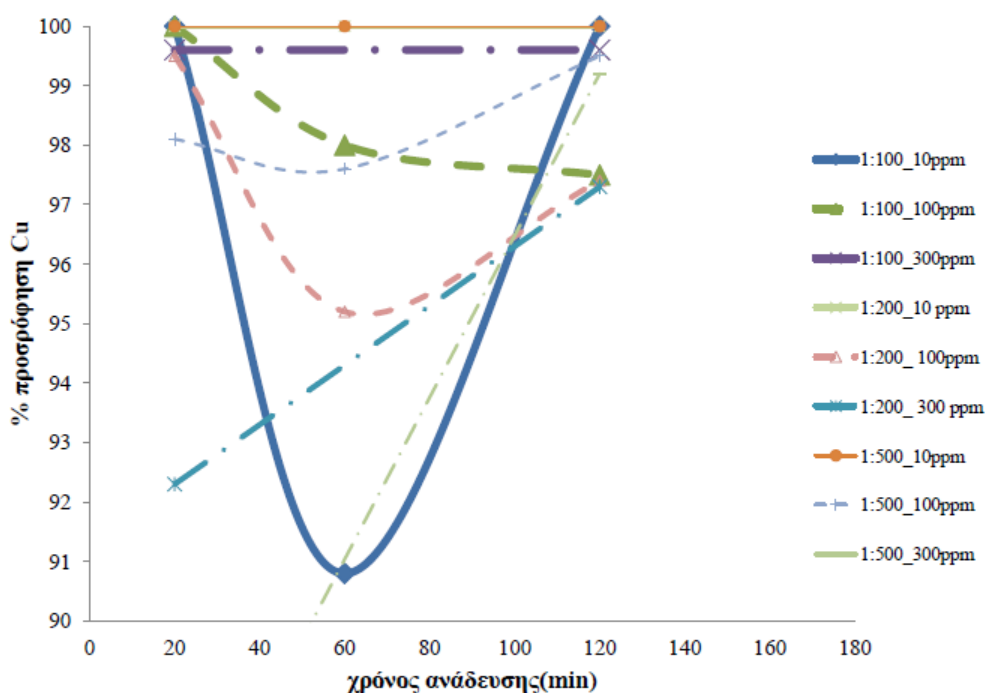


Σχήμα 19. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα MX σε pH 4,5

Για το δείγμα σκωρίας MX σε pH 4,5, παρατηρούνται πολύ υψηλά ποσοστά προσρόφησης, συγκεκριμένα μεγαλύτερα από 98% για τις περισσότερες εξεταζόμενες περιπτώσεις. Παρατηρείται, επίσης, πως η ισορροπία επιτυγχάνεται στις περισσότερες συνθήκες, από τα πρώτα 20min ανάδευσης. Συγκεκριμένα, για τις αναλογίες 1:100, 1:200 και 1:500 σε 10ppm, παρατηρείται επίτευξη της μέγιστης προσρόφησης και ισορροπίας του συστήματος, από τα πρώτα κιόλας 20min ανάδευσης. Στις δύο μάλιστα τελευταίες περιπτώσεις, το μέγιστο προσρόφησης, που έχει επιτευχθεί, ακολουθείται από εκρόφηση και καταβύθιση μετά από ανάδευση για 1h και 2h, αντίστοιχα.

Για τις αναλογίες 1:100 σε 300ppm και 1:200 σε 100ppm, παρατηρείται αύξηση της % προσρόφησης με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης και επίτευξη ισορροπίας του συστήματος μετά από ανάδευση για 2h.

Για τις αναλογίες 1:200 σε 300ppm και 1:100 σε 100ppm παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης από τα πρώτα 20min ανάδευσης και εκρόφηση της προσροφημένης ουσίας μετά από ανάδευσης για 1h και καταβύθιση μετά από ανάδευση για 2h.



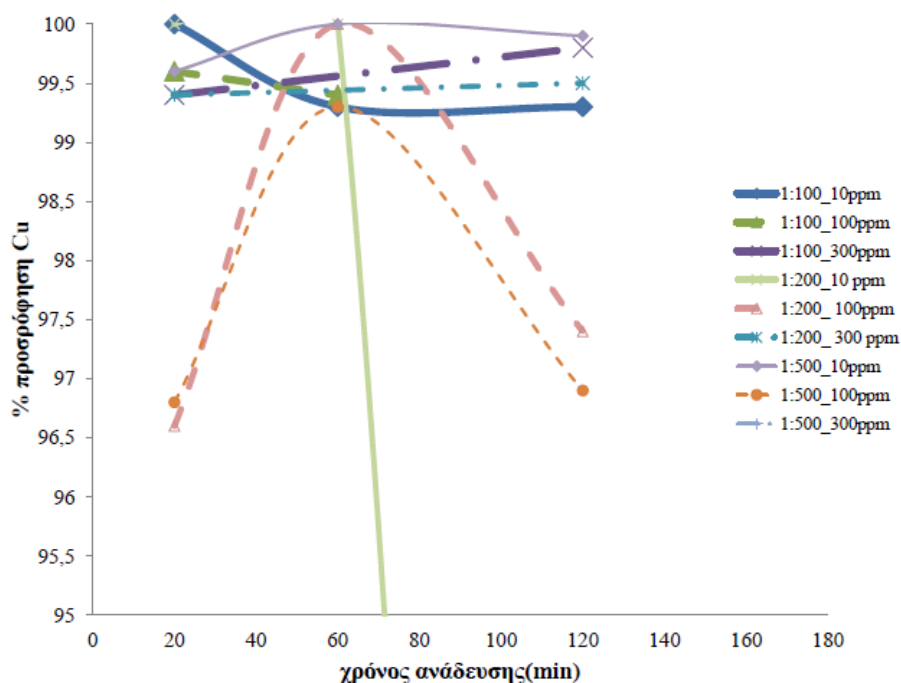
Σχήμα 20. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα ΜΛ σε pH 4,5

Καταρχάς, με μια πρώτη εκτίμηση του γραφήματος, παρατηρείται πως, σε όλες τις μελετώμενες συνθήκες, το δείγμα σκωρίας ΜΛ σε pH 4,5 παρουσιάζει πολύ υψηλές προσροφήσεις Cu, και συγκεκριμένα μεγαλύτερες από 90%.

Για τις αναλογίες 1:100 σε 300ppm και 1:500 σε 10ppm, παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης από τα 20min ανάδευσης και διατήρηση της ισορροπίας για περαιτέρω ανάδευση τόσο για 1h, όσο και για 2h.



Για τις αναλογίες 1:200 και 1:500 σε 300ppm, παρατηρείται αύξηση της προσροφητικής ικανότητας της σκωρίας με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης. Ενώ για τις αναλογίες 1:100 σε 10 ppm, 1:100, 1:200 και 1:500 σε 100ppm, επιτυγχάνεται ισορροπία του συστήματος και μέγιστη προσροφητική ικανότητα στα 20min ανάδευσης και εκρόφιση μετά από ανάδευση για 1h και καταβύθιση ουσίας για περαιτέρω ανάδευση για 2h, στις τρεις πρώτες περιπτώσεις.

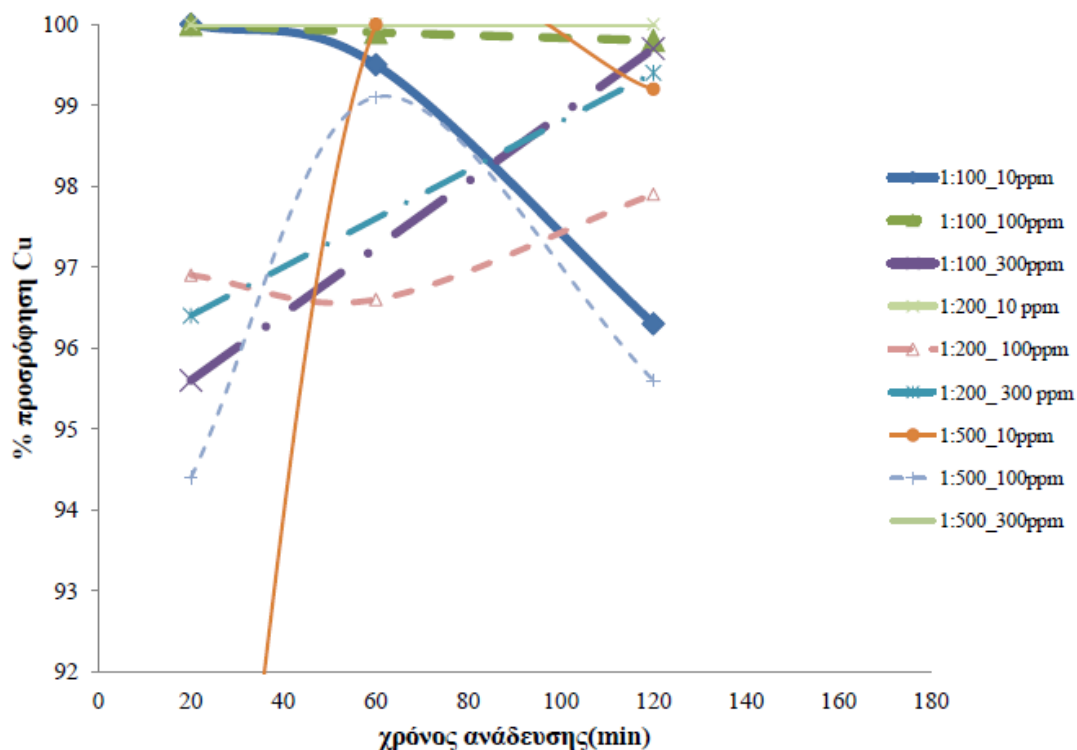


**Σχήμα 21.** Προσρόφιση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα MX σε pH 5,5

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, για τις αναλογίες 1:200 σε 300ppm, 1:100 και 1:500 σε 100ppm, και 1:100 σε 300ppm, η ισορροπία του συστήματος και το μέγιστο προσρόφισης επέρχεται ήδη από τα 20min ανάδευσης και διατηρείται για όλους τους χρόνους μελέτης του συστήματος.

Για τις αναλογίες 1:200 και 1:500 σε 100ppm, παρατηρείται μέγιστη προσροφητική ικανότητα μετά από ανάδευσης για 1h, ενώ ακολουθεί εκρόφιση μέρους της προσροφημένης ουσίας για περαιτέρω ανάδευση του συστήματος για 2h.

Τέλος, για την περίπτωση της αναλογίας 1:200 στα 10ppm, παρατηρείται προσρόφηση 100% κατά την ανάδευση για 20min και 1h, ενώ ακολουθεί μείωση της προσροφητικής ικανότητας για περαιτέρω ανάδευση του συστήματος, η οποία φτάνει το 60% για 2h.



**Σχήμα 22.** Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα ΜΛ σε pH 5,5

Για το χονδρόκοκκο δείγμα σκωρίας της Μαγνησίας, παρατηρούνται υψηλά ποσοστά προσρόφησης. Συγκεκριμένα, για τις αναλογίες 1:200 σε 10ppm, 1:500 σε 300ppm, και 1:100 σε 100ppm παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης, το οποίο διατηρείται για όλους τους χρόνους ανάδευσης.

Για τις αναλογίες 1:100 σε 100ppm και 1:100 σε 300ppm, παρατηρείται αύξηση της προσροφητικής ικανότητας με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης και επίτευξη της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας, κατά την ανάδευση του συστήματος για 2h.

Για τις αναλογίες 1:500 σε 10ppm και 1:500 σε 100 ppm παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης μετά από ανάδευση για 1h, την οποία ακολουθεί εκρόφηση για περαιτέρω ανάδευση για 2h.

Τέλος, για την αναλογία 1:200 στα 100ppm, φαίνεται να επιτυγχάνεται μέγιστο προσρόφησης στα 20min, να ακολουθεί εκρόφηση κατά την ανάδευση για 1h και, τέλος, καταβύθιση κατά την ανάδευση για 2h.

#### 4.1.4 Δοκιμή εκπλυσιμότητας μετά την προσρόφηση

Για τα δείγματα σκωρίας της Μαγνησίας πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του ποσοστού της % εκπλυσιμότητάς τους, σε διάλυμα Cu 100ppm. Τα αποτελέσματα, φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

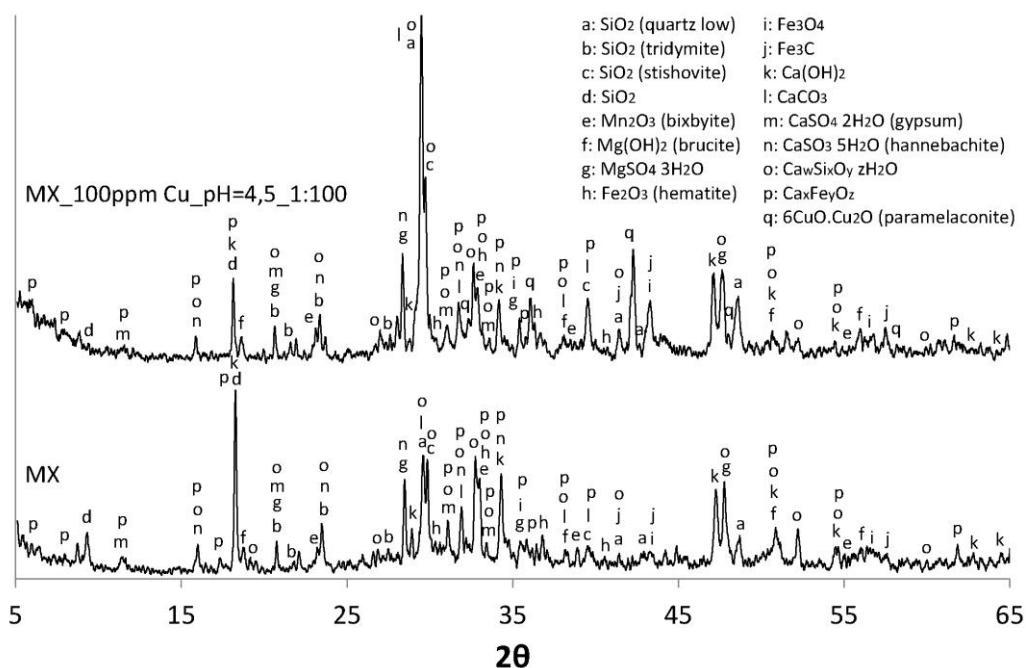
Πίνακας 15. Εκπλυσιμότητα δειγμάτων σκωρίας Μαγνησίας

Δείγμα σκωρίας	% εκπλυσιμότητα
ΜΧ	0,2
ΜΛ	0,1

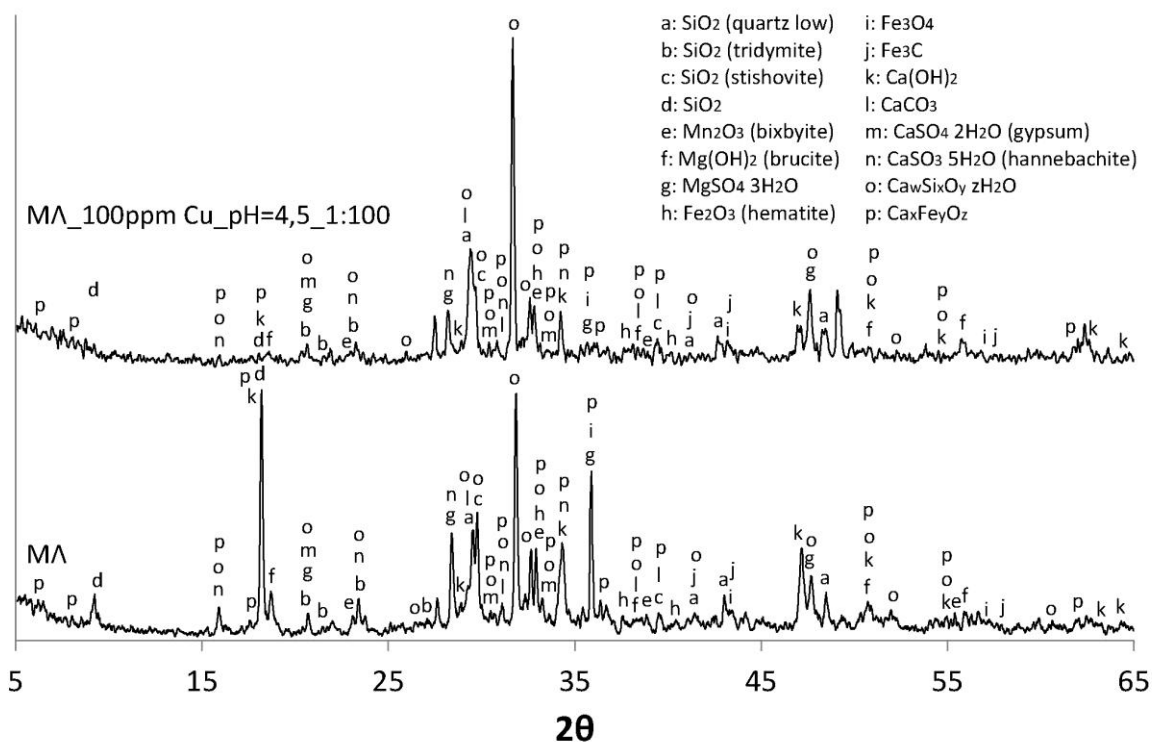
#### 4.1.5 Δομή μετά την προσρόφηση

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα διαγράμματα XRD, για τη σκωρία Μαγνησίας πριν και μετά την προσρόφηση Cu, σε διάλυμα συγκέντρωσης 100ppm, σε pH 4,5 και σε αναλογία σκωρίας/διαλύματος Cu (g/mL) 1:100.

Στο μεν χονδρόκοκκο δείγμα σκωρίας της Μαγνησίας παρατηρείται μείωση των φάσεων Ca-Al-Si-Fe, αύξηση του CaCO<sub>3</sub> και σχηματισμός φάσεως paramelaconite (6CuO·Cu<sub>2</sub>O). Στο δε λεπτόκοκκο δείγμα σκωρίας της Μαγνησίας παρατηρείται μείωση των φάσεων Ca-Fe-O, μικρή αύξηση του CaCO<sub>3</sub> και αύξηση των φάσεων Ca-Si-O.



Σχήμα 23. Διάγραμμα XRD για MX πριν και μετά την προσρόφηση (100ppm Cu - pH=4,5- 1g:100mL)



Σχήμα 24. Διάγραμμα XRD για MΛ πριν και μετά την προσρόφηση (100ppm Cu - pH=4,5 – 1g:100mL)

#### 4.1.6 Ισόθερμα μοντέλα προσρόφησης

Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης είναι η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα ισόθερμα μοντέλα προσρόφησης Langmuir και Freundlich και ο υπολογισμός των σχετικών σταθερών τους.

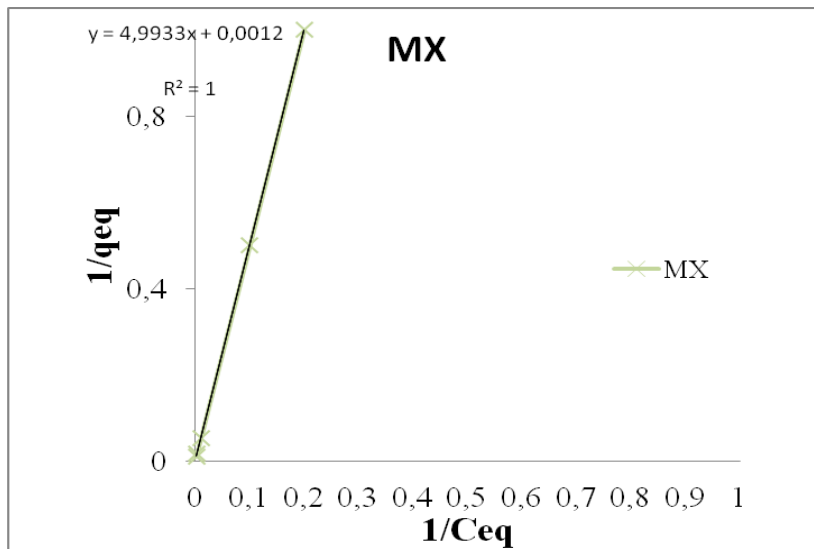
Οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μακροσκοπικά το φαινόμενο προσρόφησης, αλλά δεν μπορούν να εξηγήσουν με ακρίβεια το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα.

Με βάση τις εξισώσεις που έχουν αναφερθεί προηγουμένως, υπολογίστηκαν οι παρακάτω τιμές για να σχεδιασθούν οι δύο ισόθερμες για τα δείγματα της Μαγνησίας.

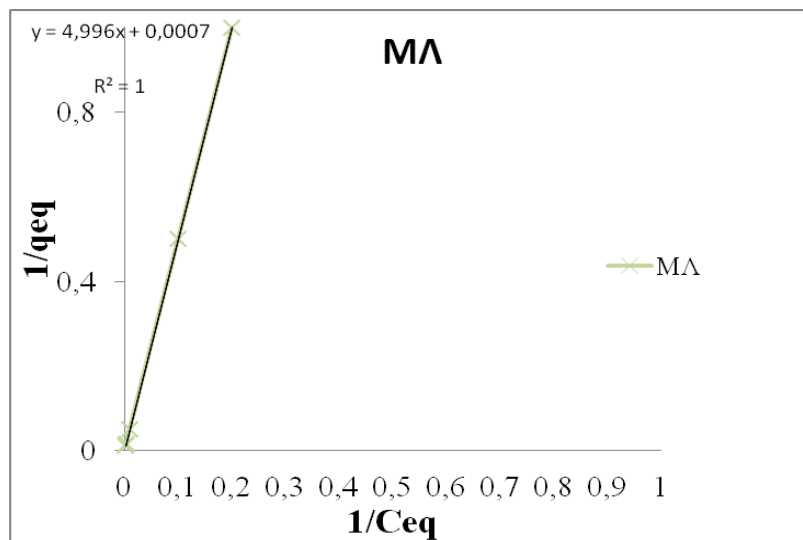
**Πίνακας 16.** Υπολογισμοί ισόθερων μοντέλων προσρόφησης για τα δείγματα MX και ΜΛ

Ισόθερμη Langmuir				Ισόθερμη Freundlich			
MX		ΜΛ		MX		ΜΛ	
$1/C_{eq}$	$1/q_{eq}$	$1/C_{eq}$	$1/q_{eq}$	$\log C_{eq}$	$\log q_{eq}$	$\log C_{eq}$	$\log q_{eq}$
0,2	1	0,2	1	0,69	0	0,69	0
0,1	0,5	0,1	0,5	1	0,3	1	0,3
0,01	0,053	0,01	0,051	2	1,27	2	1,29
0,0033	0,017	0,0033	0,017	2,47	1,75	2,47	1,76
0,002	0,01	0,002	0,01	2,69	1,99	2,69	1,99

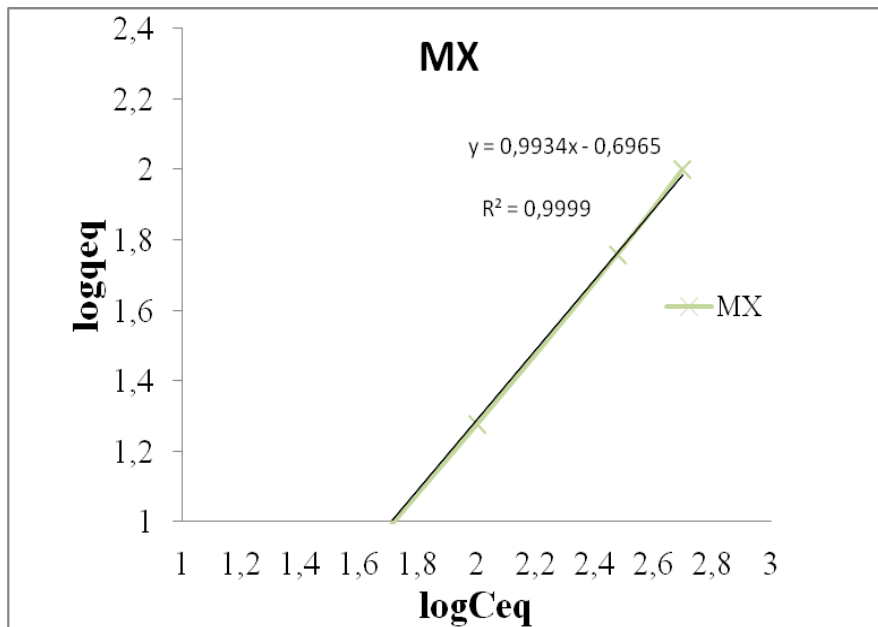
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης Cu στα δείγματα MX και ΜΛ, αντίστοιχα.



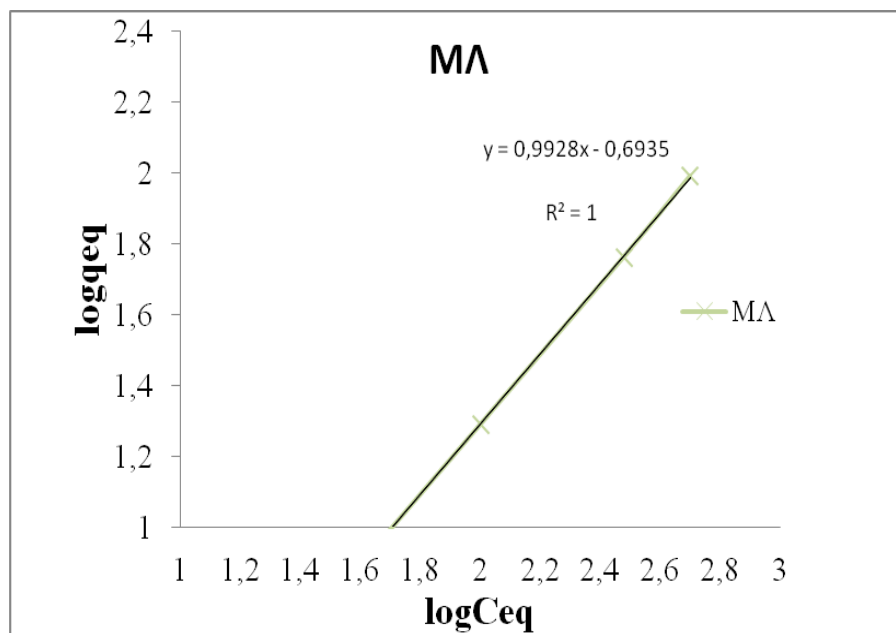
**Σχήμα 25.** Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir για MX



**Σχήμα 26.** Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir για MΛ



**Σχήμα 27.** Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για MX



**Σχήμα 28.** Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για MΛ

Από τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίζονται οι υπόλοιποι όροι των ισόθερμων προσρόφησης.

**Πίνακας 17.** Παράμετροι ισόθερμων προσρόφησης για ΜΧ και ΜΛ

Ισόθερμες Προσρόφησης	Παράμετροι Ισοθέρμων	Μεταλλικά ιόντα Cu	
		ΜΧ	ΜΛ
Ισόθερμη Langmuir	$q_{\max}(\text{mg/g})$	833,33	1428,57
	<b>b</b>	0,006	0,0035
	$R^2$	1	1
	$R_L$	0,2502	0,363821
Ισόθερμη Freundlich	$1/n$	0,9934	0,9928
	$K_f (\text{mg/g})(1/\text{mg})^{1/n}$	0,2011	0,2025
	$R^2$	0,999	1

Με βάση τους παραπάνω υπολογισμούς των συντελεστών για τους δύο τύπους ισόθερμων και τα κριτήρια συμβατότητας με κάθε μοντέλο που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.5.2.1, είναι εμφανές πως και τα δύο μοντέλα έδωσαν ικανοποιητικούς συντελεστές προσαρμογής.

Συγκεκριμένα, ο συντελεστής  $R_L$  βρέθηκε μικρότερος από 1 και για τα δύο δείγματα κι έτσι συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir, καθώς επίσης και ο συντελεστής  $1/n$  βρέθηκε μικρότερος του 1, πράγμα που φανερώνει πως και η ισόθερμη Freundlich είναι ευνοϊκή.

Πρόκειται, λοιπόν, για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας. Από το μοντέλο Langmuir, θεωρείται πως όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν την ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση της προσροφημένης ουσίας στην έκταση της επιφάνειας.

Η σταθερά  $K_F$  είναι η σταθερά Freundlich στην ισορροπία και το  $n$  μια σταθερά που σχετίζεται με την ένταση της προσρόφησης (2-10, καλή προσρόφηση). Οι τιμές των σταθερών προσδιορίζουν την κλίση και την καμπυλότητα της ισόθερμης.



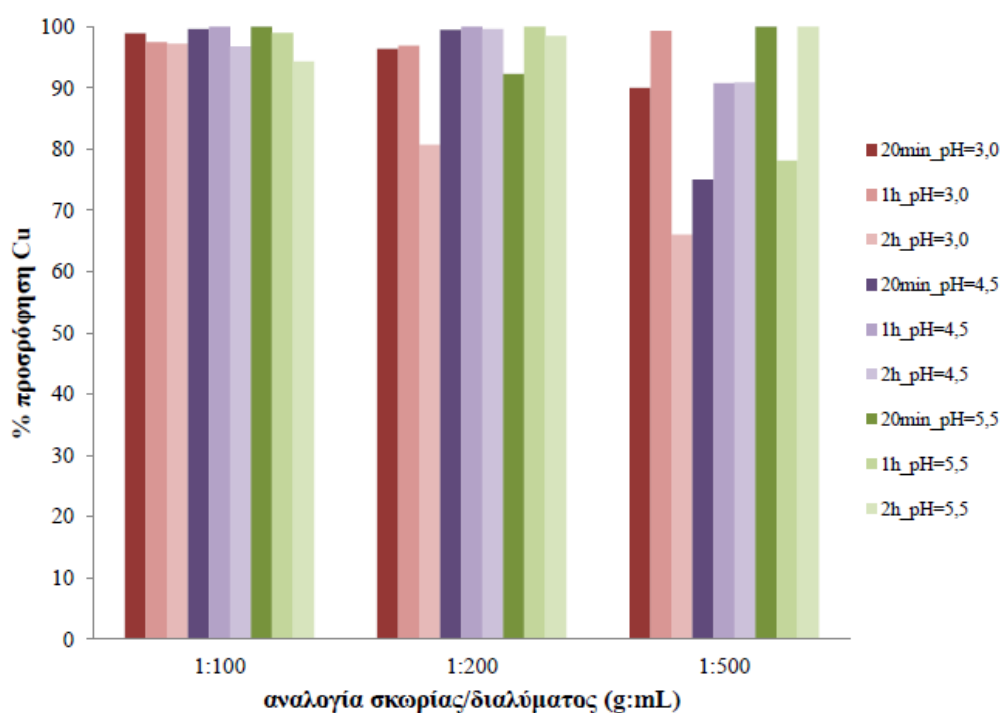
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η τιμή του  $n$  είναι μεγαλύτερη για το λεπτόκοκκο δείγμα σκωρίας. Αυτό υποδηλώνει ότι στο λεπτόκοκκο δείγμα ευνοείται η προσρόφηση του Cu.

Η συμβατότητα και της ισόθερμης Freundlich υποδηλώνει ότι σημαντική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μικρές συγκεντρώσεις, αλλά η αύξηση του ποσού που προσροφάται με την αύξηση της συγκέντρωσης γίνεται λιγότερο σημαντική σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

## 4.2 Πειραματικά αποτελέσματα για τη σκωρία Θεσσαλονίκης

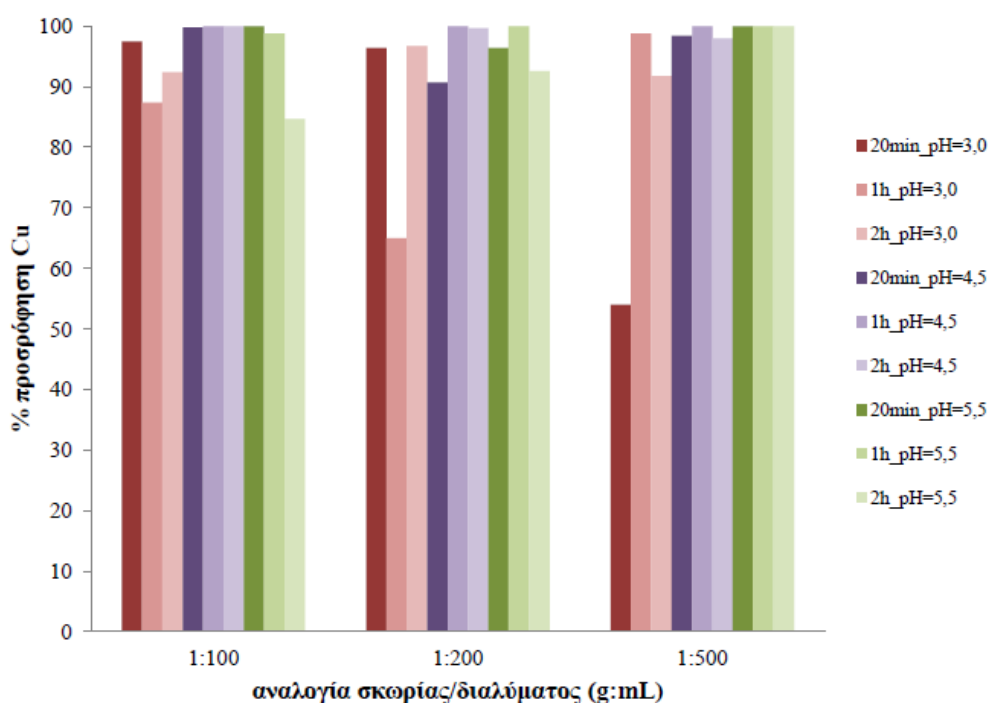
### 4.2.1 Προσρόφηση Cu συναρτήσει της αναλογίας διαλύματος/σκωρίας

Όμοια με παραπάνω, παρατίθενται τα διαγράμματα, τα οποία απεικονίζουν την επί τοις εκατό προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με τις τρεις διαφορετικές αναλογίες σκωρίας/διαλύματος Cu (g/mL) 1:100, 1:200 και 1:500.



Σχήμα 29. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας ΘΧ/διαλύματος Cu 10ppm

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, το δείγμα σκωρίας ΘΧ, ευρισκόμενο σε διάλυμα Cu 10ppm, παρουσιάζει πολύ υψηλά ποσοστά επί τοις εκατό προσρόφησης. Για την αναλογία 1:100, εμφανίζει προσρόφηση 98-100%, σε όλες τις διαφορετικές εξεταζόμενες συνθήκες. Όμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για την αναλογία 1:200, με εξαίρεση την περίπτωση, όπου το pH ήταν 3 και ο χρόνος ανάδευσης 2h, και την περίπτωση, όπου το pH ήταν 5,5 και ο χρόνος ανάδευσης 20min. Σε αυτές τις δύο περιπτώσεις, παρατηρείται μικρότερη προσροφητική ικανότητα, της τάξεως του 80 με 90%. Τέλος, στην περίπτωση της αναλογίας 1:500, παρατηρούνται μέγιστες προσροφήσεις σε pH 3 και ανάδευση για 1h, σε pH 5,5 και ανάδευση για 20min και pH 5,5 και ανάδευση για 2h. Για τις περιπτώσεις, όπου το pH είναι 3 και ο χρόνος ανάδευσης 20min, αλλά και σε pH 4,5 και ανάδευση για 1h ή 2h, παρατηρείται προσρόφηση γύρω στο 90%. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις παρατηρείται προσρόφηση 60-80%.



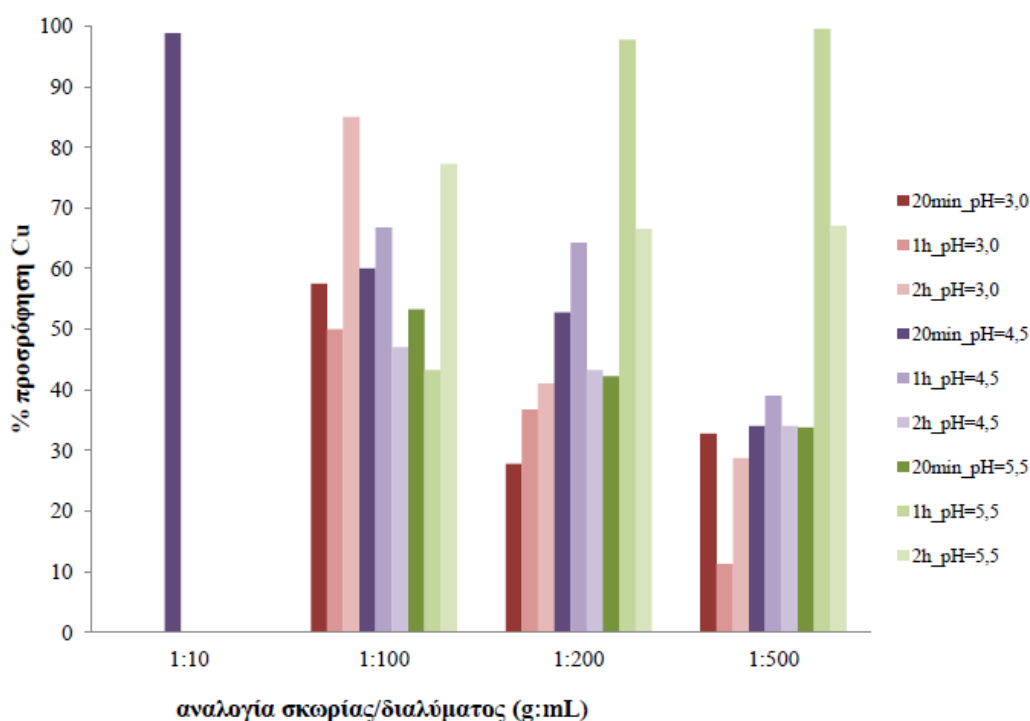
Σχήμα 30. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας ΘΛ/διαλύματος Cu 10ppm

Για το δείγμα σκωρίας ΘΛ, το οποίο βρίσκεται σε διάλυμα Cu 10ppm, παρατηρούνται υψηλά ποσοστά προσρόφησης.

Συγκεκριμένα, για την αναλογία 1:100 σε pH 3, παρατηρείται επίτευξη ισορροπίας από τα πρώτα 20min ανάδευσης, την οποία ακολουθεί μια ελαφρά εκρόφιση μέρους του προσροφημένου Cu, κατά την περαιτέρω ανάδευση του συστήματος. Σε pH 4,5, παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης 100%, για όλους τους χρόνους ανάδευσης. Τέλος, σε pH 5,5 παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης κατά την ανάδευση για 20min και 1h, ενώ φαίνεται να λαμβάνει χώρα εκρόφιση Cu κατά την περαιτέρω ανάδευση του συστήματος για 2h.

Για την αναλογία 1:200 σε pH 3, παρατηρείται προσρόφιση, εκρόφιση και καταβύθιση του Cu, για τους τρεις διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης. Σε pH 4,5 και 5,5 επιτυγχάνεται ισορροπία μετά από ανάδευση για 1h.

Τέλος, για την αναλογία 1:500 και σε pH 3 και 4,5, επιτυγχάνεται ισορροπία και μέγιστο προσρόφησης μετά από ανάδευση για 1h, ενώ σε pH 5,5 η ισορροπία επιτυγχάνεται από τα πρώτα 20min ανάδευσης και η μέγιστη προσρόφιση διατηρείται για όλους τους εξεταζόμενους χρόνους ανάδευσης.



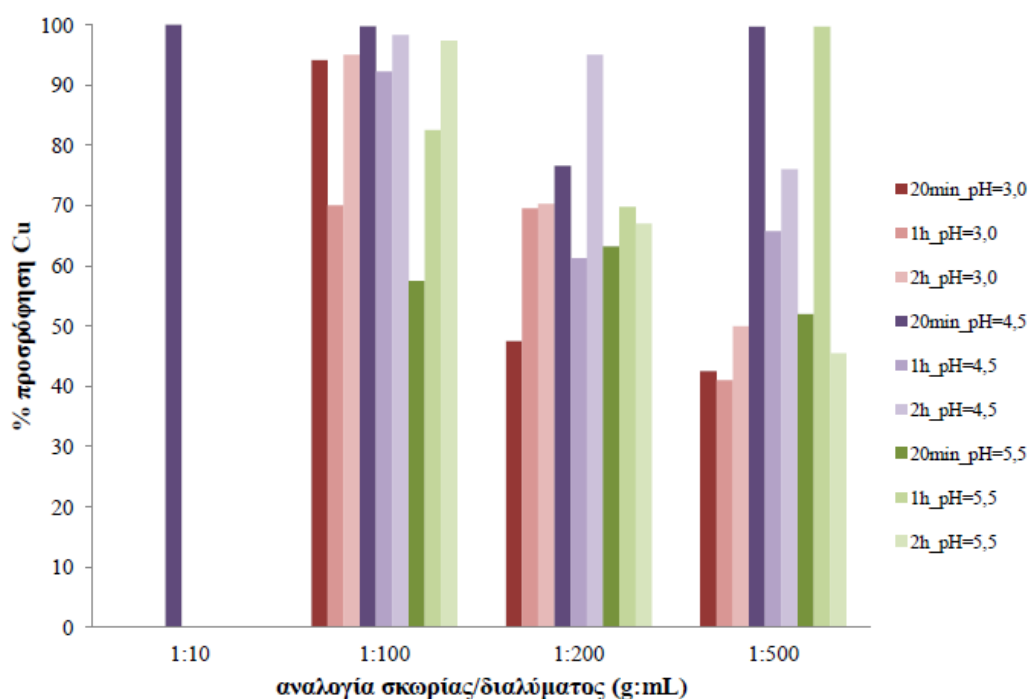
Σχήμα 31. Προσρόφιση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας ΘΧ/διαλύματος Cu 100ppm

Για την περίπτωση του δείγματος σκωρίας ΘΧ σε διάλυμα Cu 100ppm, παρατηρούνται χαμηλότερα ποσοστά προσρόφησης σε σχέση με όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις. Οι μόνες συνθήκες, για τις οποίες φαίνεται μέγιστη προσρόφηση, είναι η αναλογία 1:10 στις εξεταζόμενες συνθήκες και οι αναλογίες 1:200 και 1:500 σε pH 5,5 μετά από ανάδευση για 1h.

Για την αναλογία 1:200 και pH 3 και 5,5, η ισορροπία και το μέγιστο προσρόφησης, το οποίο κυμαίνεται περί το 80%, επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση για 2h, ενώ σε pH 4,5 στην ίδια αναλογία, η ισορροπία επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση για 1h, ενώ ακολουθεί μια ελαφρά εκρόφηση κατά την περαιτέρω ανάδευση.

Για την αναλογία 1:200 και pH 3 παρατηρείται πολύ χαμηλό, 40%, μέγιστο προσρόφησης, το οποίο επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση για 2h, ενώ σε pH 4,5 το μέγιστο επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση για 2h.

Τέλος, για την αναλογία 1:500, η προσρόφηση, που παρουσιάζεται, φαίνεται να είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Συγκεκριμένα, σε pH 3 και 4,5 κυμαίνεται γύρω στο 30-40%. Η υψηλότερη προσρόφηση που παρουσιάζεται σε pH 5,5 οφείλεται στη καταβύθιση, λόγω της υψηλής τιμής του pH.



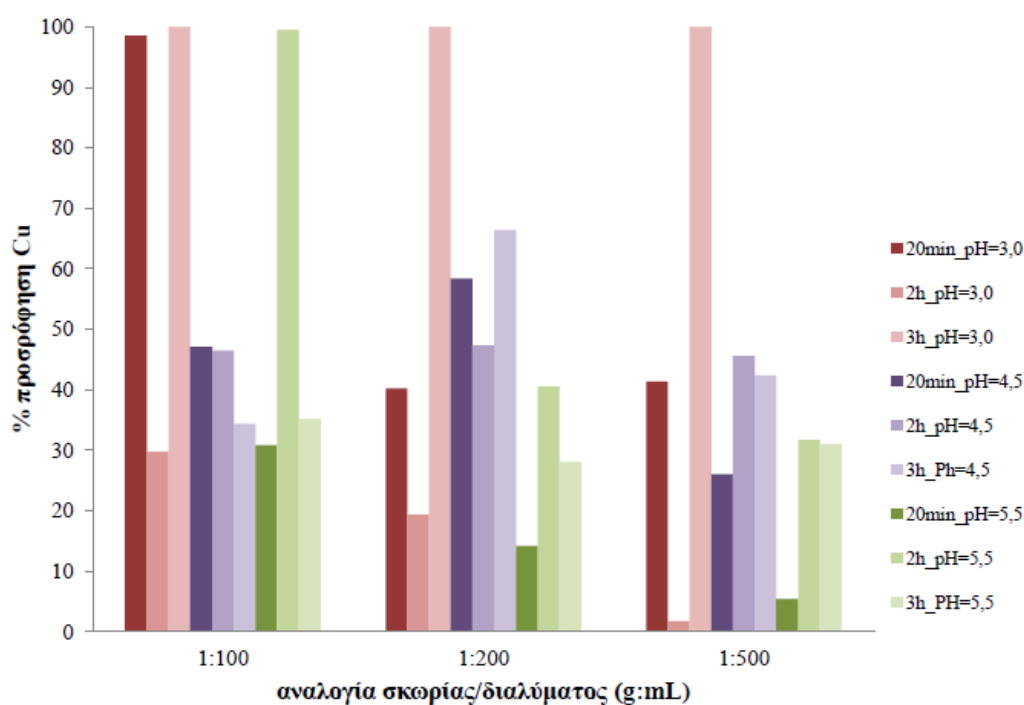
Σχήμα 32. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας ΘΛ/διαλύματος Cu 100ppm

Για το λεπτόκοκκο δείγμα της σκωρίας στις ίδιες συνθήκες, παρουσιάζονται υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης σε σχέση με το αντίστοιχο λεπτόκοκκο δείγμα.

Συγκεκριμένα, για την αναλογία 1:10, όπως είναι αναμενόμενο, παρουσιάζεται πολύ υψηλή προσρόφηση. Για την αναλογία 1:100 και το pH 3, στα πρώτα 20min ανάδευσης φαίνεται να φτάνει το μέγιστο προσρόφησης, ενώ ακολουθεί εκρόφηση κατά την περαιτέρω ανάδευση για 1h και, τέλος, μετά από ανάδευση για 2h λαμβάνει χώρα καταβύθιση. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζεται και σε pH 4,5, ενώ σε pH 5,5 η ισορροπία επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση για 2h.

Χαμηλότερες προσροφήσεις παρατηρούνται για την αναλογία 1:200, με εξαίρεση την περίπτωση του pH 4,5, το οποίο παρουσιάζει υψηλό ποσοστό προσρόφησης κατά την ανάδευση για 2h, μάλλον λόγω καταβύθισης. Σε pH 3 και 5,5 το μέγιστο προσρόφησης επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση για 1h.

Για την αναλογία 1:500 και σε pH 3, παρατηρούνται πολύ χαμηλά ποσοστά προσρόφησης. Σε pH 4,5, το μέγιστο προσρόφησης επιτυγχάνεται στα πρώτα 20min ανάδευσης, ενώ σε pH 5,5 μετά από ανάδευση 2h.

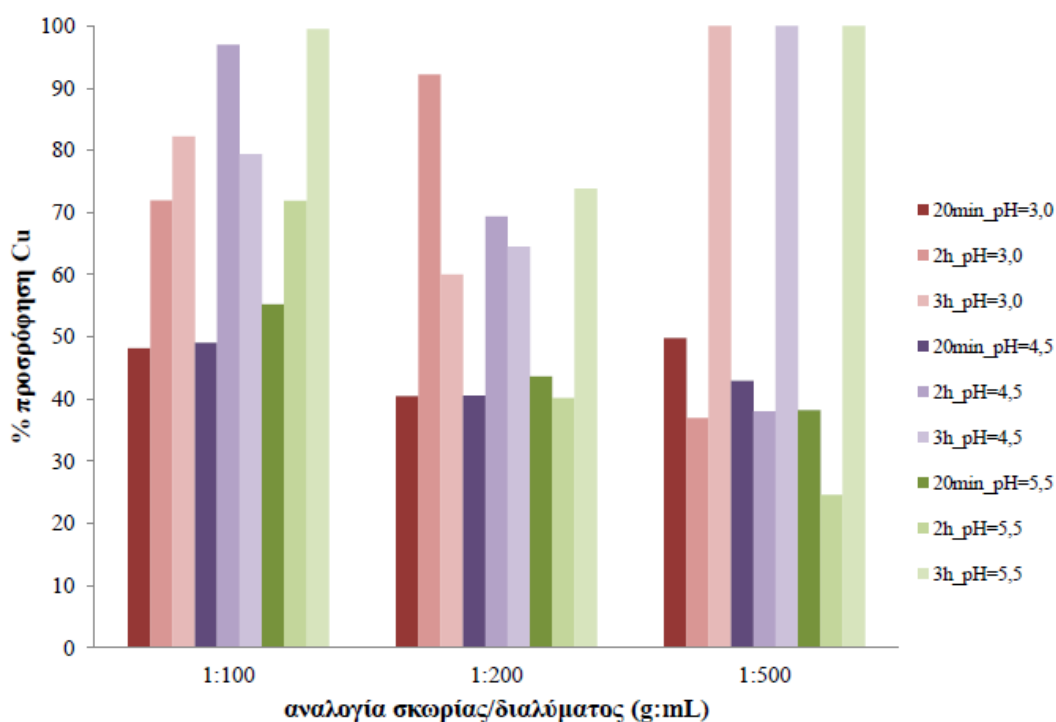


**Σχήμα 33.** Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας ΘΧ/διαλύματος Cu 300ppm

Για την περίπτωση της σκωρίας ΘΧ σε διάλυμα Cu συγκέντρωσης 300ppm, παρατηρούνται ποσοστά προσρόφησης χαμηλότερα σε σχέση με τα διαλύματα των 10 και 100ppm. Συγκεκριμένα, για τις περισσότερες εξεταζόμενες περιπτώσεις, σημειώνεται προσρόφηση μικρότερη του 50%. Για την αναλογία 1:100 σε pH 4,5, η ισορροπία επιτυγχάνεται ήδη από τα πρώτα 20min ανάδευσης και φτάνει το 50%, ενώ μετά από ανάδευση για 2h μειώνεται στο 30%. Για την αναλογία 1:200 σε pH 5,5, το μέγιστο προσρόφησης φτάνει το 40% μετά από ανάδευση για 1h. Τέλος, για την αναλογία 1:500 και pH 4,5 και 5,5, η ισορροπία και το μέγιστο προσρόφησης λαμβάνει χώρα μετά από ανάδευση για 1h και είναι 50% για το πρώτο σύστημα και 40% για το δεύτερο, αντίστοιχα.

Για την αναλογία 1:100 σε pH 3, παρατηρείται 100% προσρόφηση μετά από ανάδευση για 20min, ενώ μετά από ανάδευση για 1h πραγματοποιείται εκρόφηση και μετά από ανάδευση για 2h λαμβάνει χώρα καταβύθιση.

Καταβύθιση πραγματοποιείται, επίσης, στην αναλογία 1:100 σε pH 5,5 μετά από ανάδευση για 1h, καθώς επίσης και για τις αναλογίες 1:200 και 1:500 μετά από ανάδευση για 2h σε pH 3.



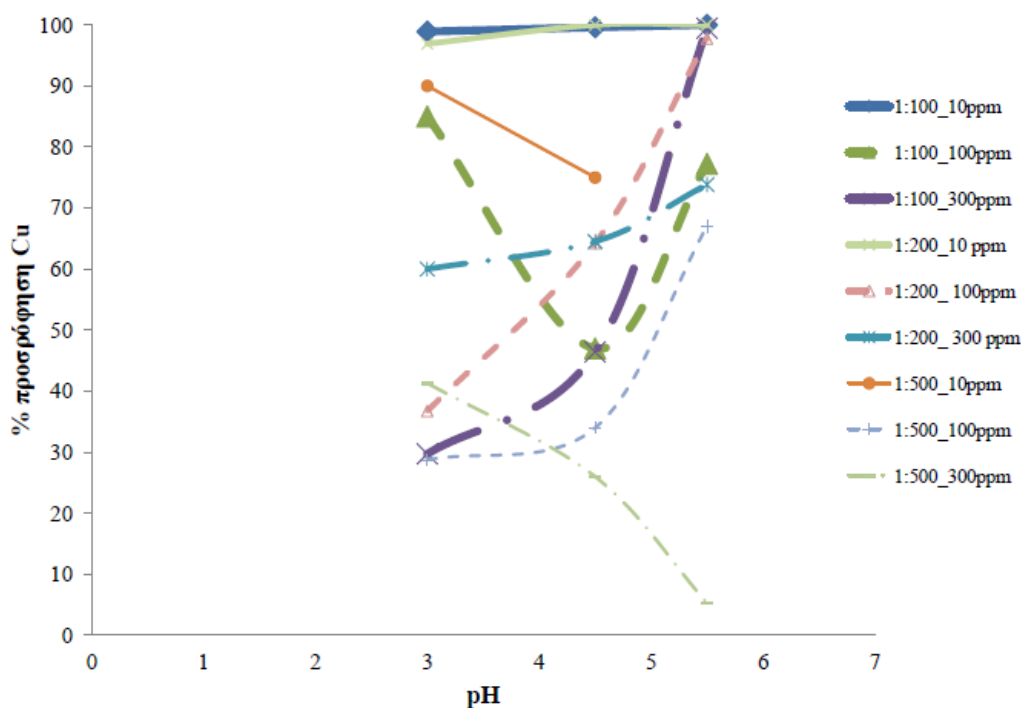
**Σχήμα 34.** Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με την αναλογία σκωρίας ΘΛ/διαλύματος Cu 300ppm

Όμοια με το χονδρόκοκκο δείγμα της Θεσσαλονίκης, έτσι και στο λεπτόκοκκο, σε πολλές από τις εξεταζόμενες συνθήκες, συμβαίνουν πολλές καταβυθίσεις. Συγκεκριμένα, για την αναλογία 1:100 σε pH 4,5 στη 1h, για την αναλογία 1:200 σε pH 3 και 4,5 μετά από ανάδευση για 1h, σε pH 5,5 μετά από ανάδευση για 2h. Τέλος, για την αναλογία 1:500, καταβύθιση συνέβη και στα τρία pH, καθώς και στους τρεις εξεταζόμενους χρόνους ανάδευσης.

Παρατηρείται αυξημένη εμφάνιση καταβυθίσεων, λόγω μεγαλύτερης συγκέντρωσης διαλύματος Cu και συγκριτικά μικρής ποσότητας χρησιμοποιούμενης σκωρίας.

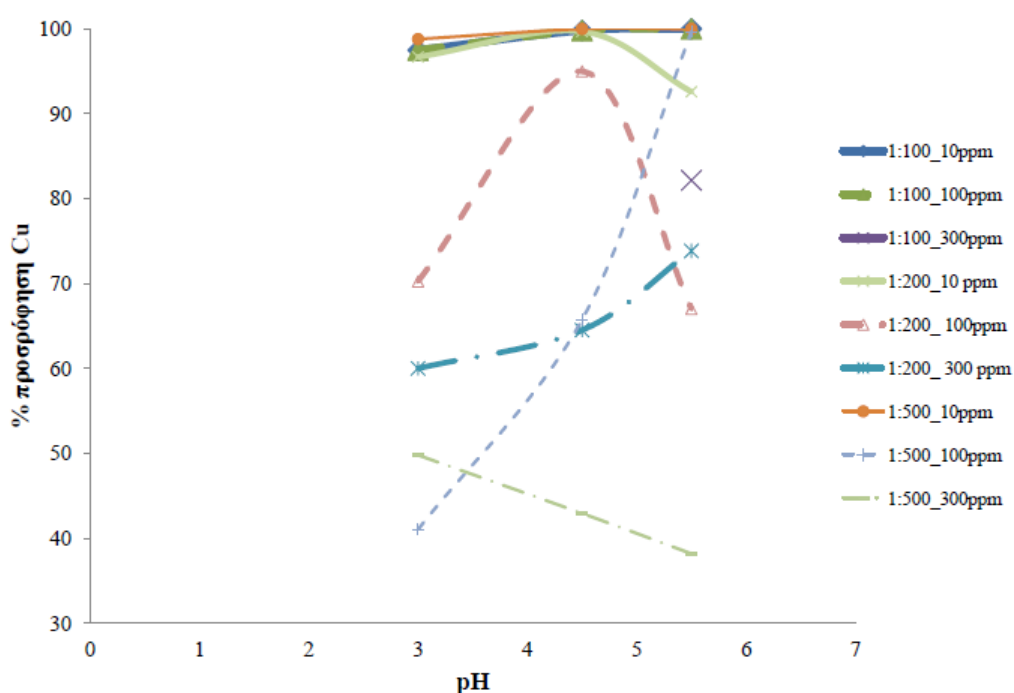
#### 4.2.2 Προσρόφηση Cu συναρτήσει του pH

Προκειμένου να παρατηρηθεί η εξάρτηση της ποσοστιαίας επί τοις εκατό προσρόφησης των δειγμάτων σκωρίας της Θεσσαλονίκης σε συνάρτηση με το pH, επιλέχθηκαν οι τρεις αναλογίες σκωρίας/διαλύματος Cu (g/mL) 1:100, 1:200 και 1:500 και για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Cu (10, 100, 300ppm), για το χρόνο μέγιστης προσρόφησης, και παρακάτω παρατίθενται δύο διαγράμματα, ένα για κάθε δείγμα σκωρίας.



Σχήμα 35. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το pH για το δείγμα ΘΧ

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, όπου αναπαρίσταται η επί τοις εκατό προσρόφηση Cu στο χονδρόκοκκο δείγμα σκωρίας της Θεσσαλονίκης σε συνάρτηση με το pH, παρατηρείται πως στις περισσότερες περιπτώσεις διαφαίνεται αύξηση της επί τοις εκατό προσρόφησης σε συνάρτηση με την αύξηση του pH. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην καταβύθιση λόγω της μεγάλης τιμής του pH. Αυτή η συμπεριφορά συναντάται στις ακόλουθες περιπτώσεις: στις αναλογίες 1:100 και 1:200 σε διάλυμα Cu 300ppm, καθώς επίσης και στις αναλογίες 1:200 και 1:500 σε διάλυμα Cu 100ppm.



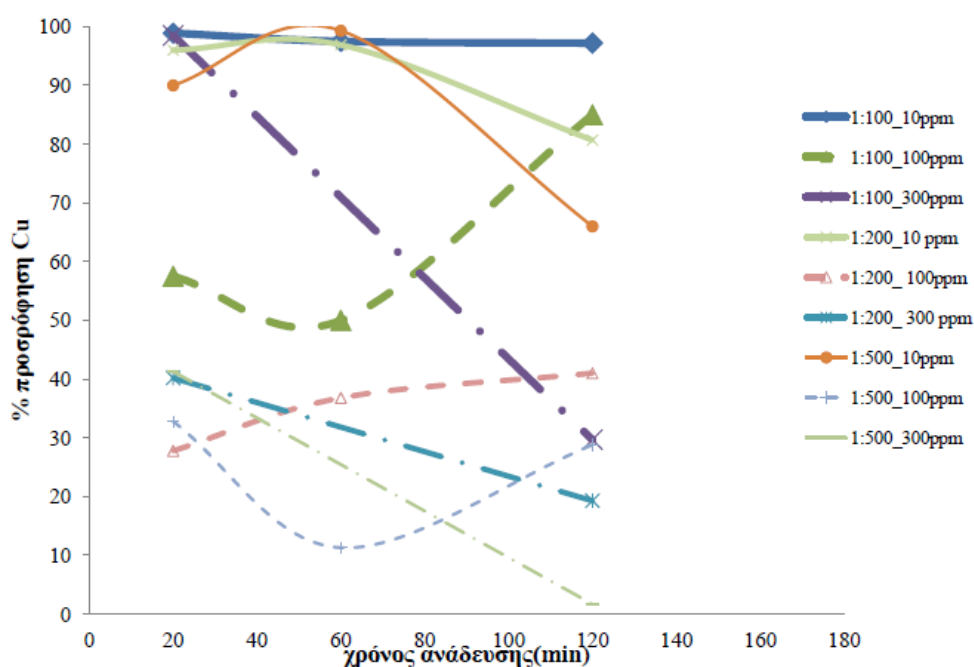
Σχήμα 36. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το pH για το δείγμα ΘΛ

Για το λεπτόκοκκο δείγμα της σκωρίας της Θεσσαλονίκης, παρατηρείται μονοστρωματική προσρόφηση του Cu στη σκωρία σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις, εκτός από τις περιπτώσεις, όπου η αναλογία είναι 1:200 και 1:500 σε διάλυμα Cu 300ppm, όπου πραγματοποιείται καταβύθιση με την αύξηση του pH.



### 4.2.3 Προσρόφηση Cu συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης

Όμοια με τα δείγματα σκωρίας της Μαγνησίας, έτσι και για τα δείγματα της Θεσσαλονίκης παρατίθενται παρακάτω τα διαγράμματα, τα οποία απεικονίζουν την επί τοις εκατό προσρόφηση Cu στη σκωρία, σε συνάρτηση με τους διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης, για κάθε ένα από τα pH που εξετάστηκαν.



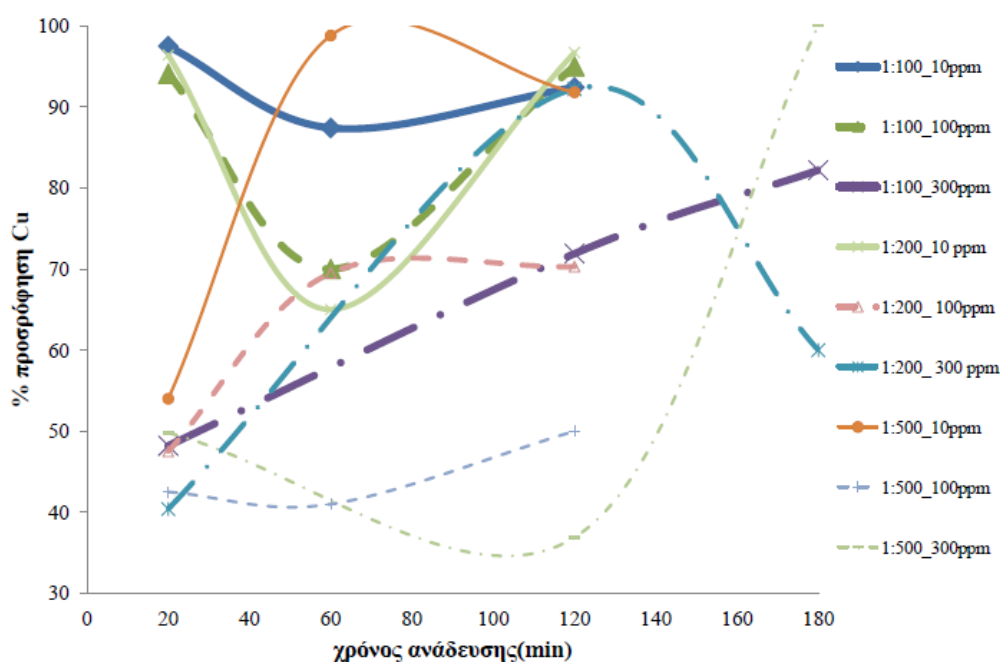
Σχήμα 37. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα ΘΧ σε pH 3

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα, διαφαίνονται διαφορετικές συμπεριφορές της σκωρίας, σε συνάρτηση με τις μεταβαλλόμενες συνθήκες, στις οποίες εξετάζεται η ποσοστιαία επί τοις εκατό προσρόφηση Cu σε αυτή.

Συγκεκριμένα, για τη συγκέντρωση διαλύματος 10ppm, η ισορροπία επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση μεταξύ 20min και 1h. Για περαιτέρω ανάδευση στην αναλογία 1:100 και 1:200, παρατηρείται εκρόφηση μέρους του προσροφημένου Cu.

Για τη συγκέντρωση 300ppm, παρατηρείται μέγιστη μονοστρωματική προσρόφηση στα πρώτα 20min ανάδευσης, την οποία ακολουθεί εκρόφηση για περαιτέρω ανάδευση για 2h και 3h.

Τέλος, για την περίπτωση των 200ppm, και τις αναλογίες 1:100 και 1:500, παρατηρείται προσρόφηση μετά από ανάδευση για 20min, εκρόφηση για 1h και καταβύθιση για 2h. Για την αναλογία 1:200, παρατηρείται ισορροπία μετά από ανάδευση για 2h.



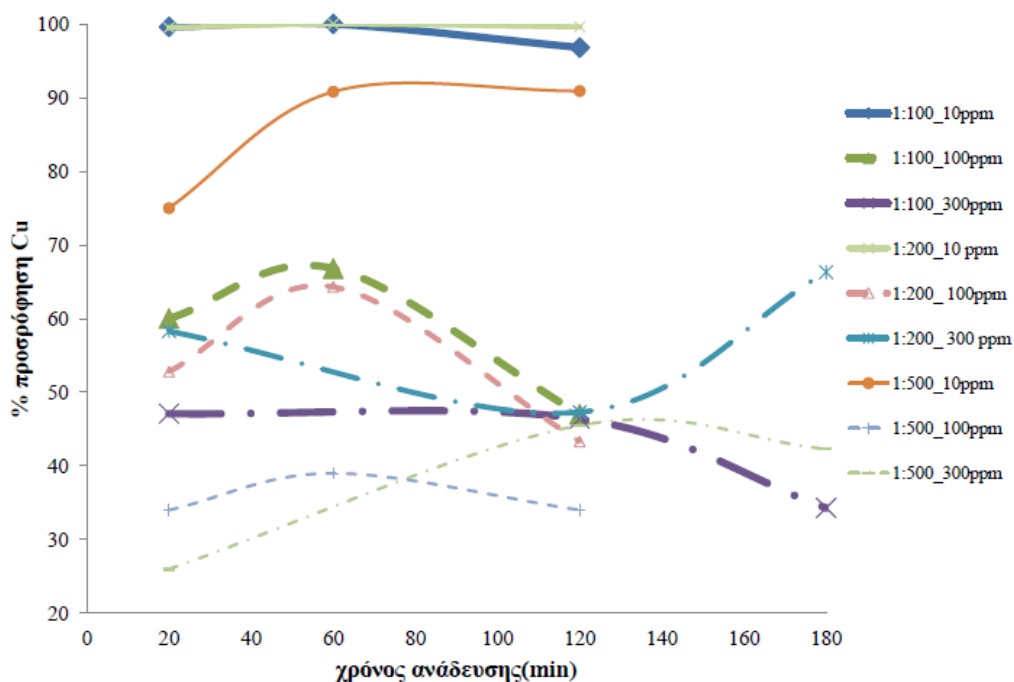
Σχήμα 38. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα ΘΛ σε pH 3

Για το δείγμα σκωρίας ΘΛ σε διάλυμα Cu 10 και 100ppm, σε αναλογία 1:100, παρατηρείται προσρόφηση μετά από ανάδευση για 20min, εκρόφηση για 1h και καταβύθιση για 2h. Για τη συγκέντρωση των 300ppm σε αυτή την αναλογία, παρατηρείται ισορροπία μετά από ανάδευση για 3h.

Για την αναλογία 1:200, παρατηρούνται διαφορετικές συμπεριφορές του συστήματος ανάλογα με τη συγκέντρωση του διαλύματος Cu. Συγκεκριμένα, για τα 10ppm παρατηρείται προσρόφηση, εκρόφηση και καταβύθιση για τους τρεις χρόνους, ενώ για τα 100ppm η ισορροπία επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση για 1h και για τα 300ppm μετά από ανάδευση για 2h, ενώ και στις δύο περιπτώσεις ακολουθεί εκρόφηση.

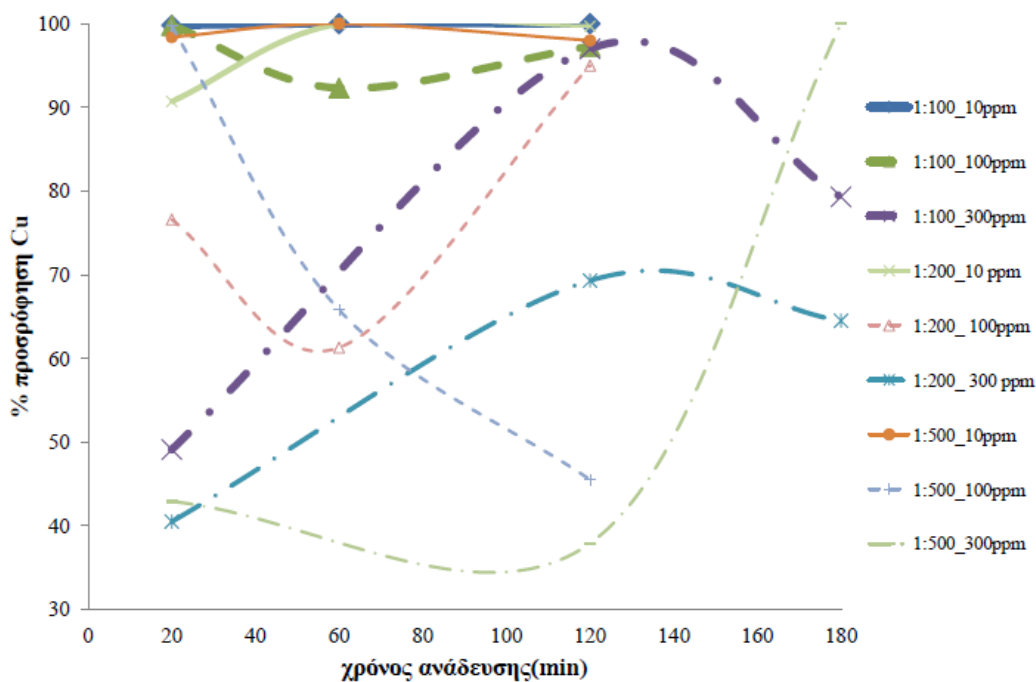
Τέλος, για την αναλογία 1:500 και τις συγκεντρώσεις 100 και 300ppm, παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης μετά από ανάδευση για 20min, εκρόφηση για 1h και 2h αντίστοιχα και, τέλος, καταβύθιση για περαιτέρω ανάδευση του συστήματος. Για την περίπτωση των

10ppm, το μέγιστο ποσοστό επί τοις εκατό προσρόφησης επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση για 1h και ακολουθεί εκρόφιση.



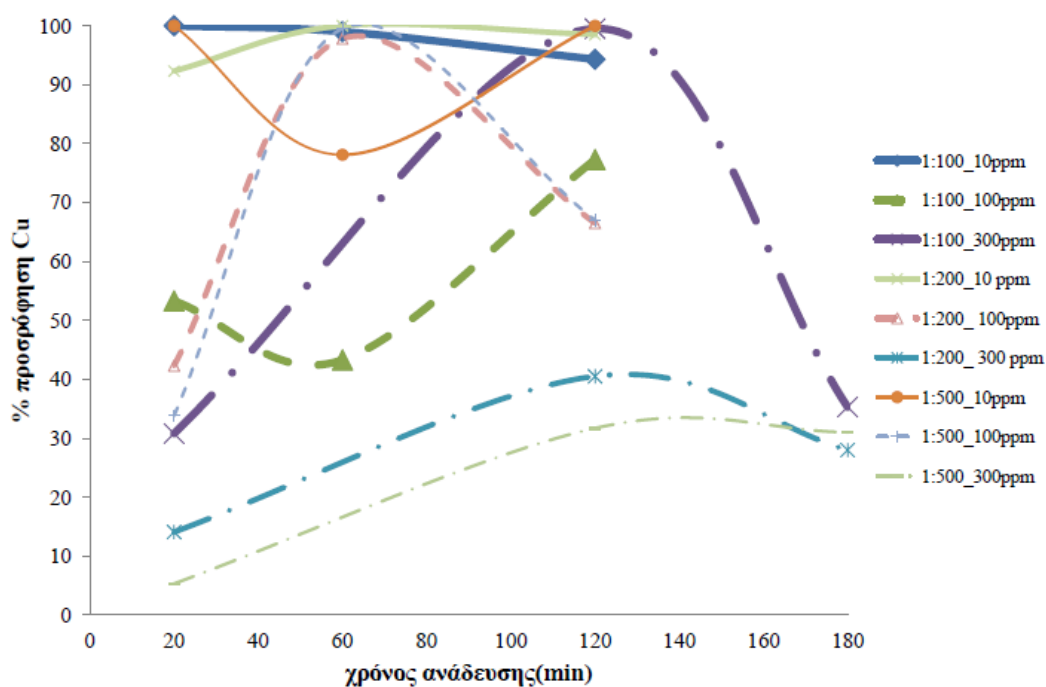
Σχήμα 39. Προσρόφιση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα ΘΧ σε pH 4,5

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, παρατηρείται πως για τις περισσότερες εξεταζόμενες συνθήκες, η ισορροπία και το μέγιστο προσρόφησης επέρχονται μετά από ανάδευση για 1h, την οποία ακολουθεί εκρόφιση για τις περιπτώσεις των 10 κι 100ppm. Για τις περιπτώσεις των 300 ppm, παρατηρείται για την αναλογία 1:100, προσρόφιση, εκρόφιση μετά από ανάδευση για 2h και καταβύθιση για 3h, ενώ για τις αναλογίες 1:200 και 1:500, παρατηρείται ισορροπία μετά από ανάδευση για 2h και εκρόφιση μετά από ανάδευση για 3h.



Σχήμα 40. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα ΘΛ σε pH 4,5

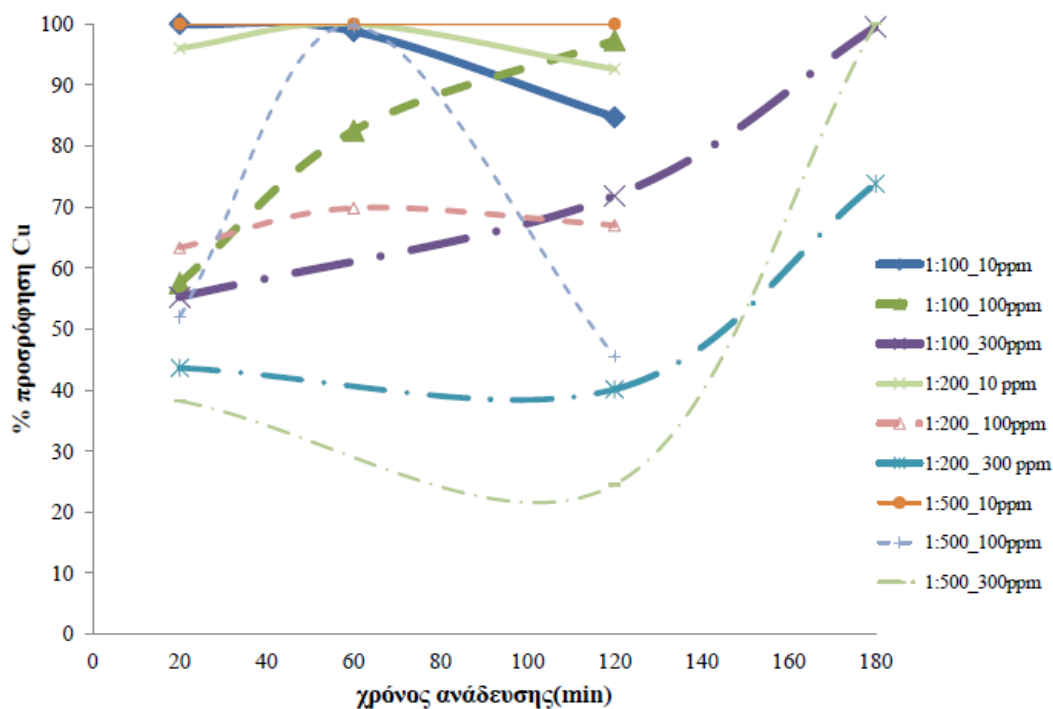
Σε αντίθεση με το χονδρόκοκκο δείγμα σκωρίας της Θεσσαλονίκης, παρατηρείται πως το λεπτόκοκκο δείγμα στις περισσότερες περιπτώσεις φτάνει την ισορροπία μετά από ανάδευση του συστήματος για 2h. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι ο πόρος στη δεδομένη περίπτωση είναι μικρότερος, οπότε δε δύναται να προσροφά τόσο γρήγορα όσο ο μεγαλύτερος κόκκος σκωρίας του χονδρόκοκκου δείγματος. Χαρακτηριστικές τέτοιες περιπτώσεις είναι η αναλογία 1:100 σε 300ppm, αλλά και 1:200 σε 300ppm. Το αυξημένο ποσοστό προσρόφησης σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να οφείλεται σε καταβύθιση, όπως στην περίπτωση των αναλογιών 1:100 και 1:200 σε 100ppm.



Σχήμα 41. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα ΘΧ σε pH 5,5

Για το δείγμα σκωρίας ΘΧ σε pH 5,5, και σε διάλυμα Cu 300ppm, παρατηρείται μέγιστο προσρόφησης μετά από ανάδευση για 2h, την οποία ακολουθεί εκρόφηση μετά από ανάδευση για 3h. Ανάλογη συμπεριφορά με μέγιστη προσρόφηση μετά από ανάδευση για 1h παρατηρείται στις περιπτώσεις συγκέντρωσης 100ppm και αναλογιών 1:200 και 1:500, καθώς επίσης και στην περίπτωση των 10ppm και της αναλογίας 1:200.

Μέγιστο προσρόφησης μετά από ανάδευση για 20min, εκρόφηση μετά από ανάδευση για 1h και καταβύθιση μετά από ανάδευση για 2h λαμβάνει χώρα στις περιπτώσεις της αναλογίας 1:500 σε διάλυμα Cu 10ppm, καθώς επίσης και στην αναλογία 1:100 σε διάλυμα Cu 100ppm.



Σχήμα 42. Προσρόφηση Cu σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης για το δείγμα ΘΛ σε pH 5,5

Για το δείγμα ΘΛ σε pH 5,5, στη συγκέντρωση των 300ppm, παρατηρείται καταβύθιση του Cu μετά από ανάδευση για 3h. Για τα 10ppm Cu παρατηρείται μονοστρωματική προσρόφηση από τα πρώτα 20min ανάδευσης, την οποία ακολουθεί εκρόφηση. Όμοια συμπεριφορά λαμβάνει χώρα και στην περίπτωση διαλύματος 100ppm για αναλογίες 1:200 και 1:500, ενώ η περίπτωση των 100ppm σε αναλογία 1:100, παρουσιάζεται μέγιστο προσρόφησης μετά από ανάδευση για 2h.

#### 4.2.4 Δοκιμή εκπλυσιμότητας μετά την προσρόφηση

Όμοια με τα δείγματα σκωρίας της Μαγνησίας, και για τα δείγματα σκωρίας της Θεσσαλονίκης πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του ποσοστού της % εκπλυσιμότητάς τους, σε διάλυμα Cu 100ppm. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

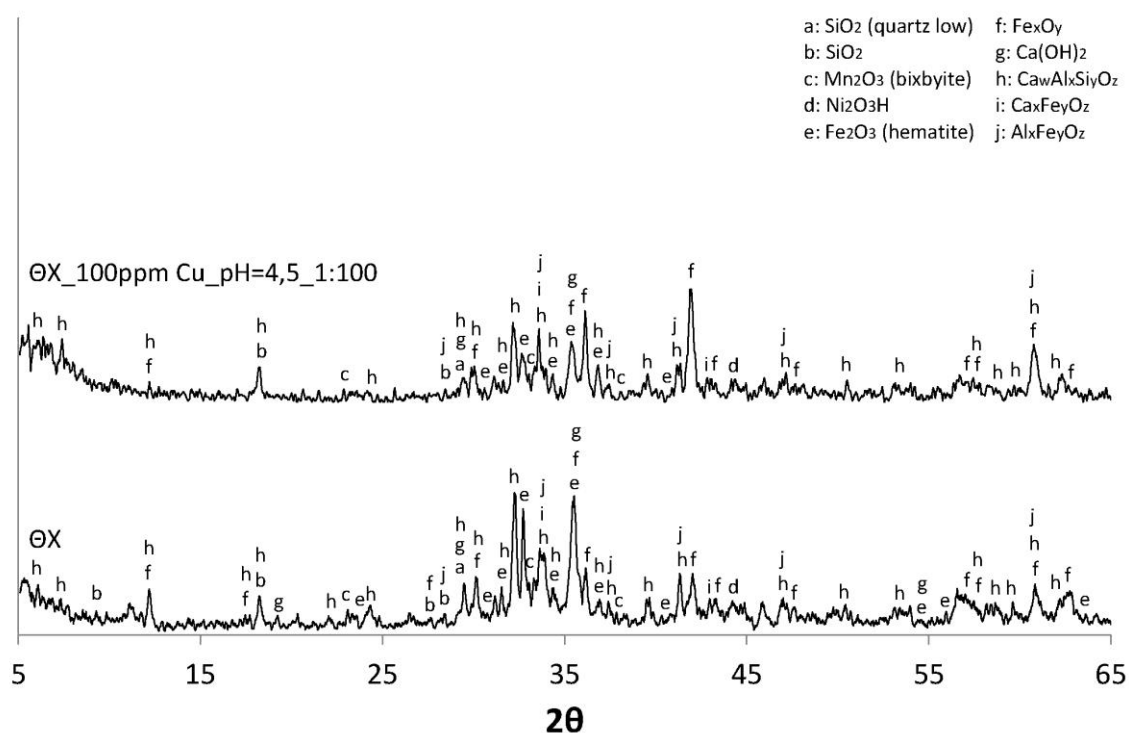
**Πίνακας 18.** Εκπλυσιμότητα δειγμάτων σκωρίας Θεσσαλονίκης

Δείγμα σκωρίας	% εκπλυσιμότητα
ΘΧ	1,2
ΘΛ	0,5

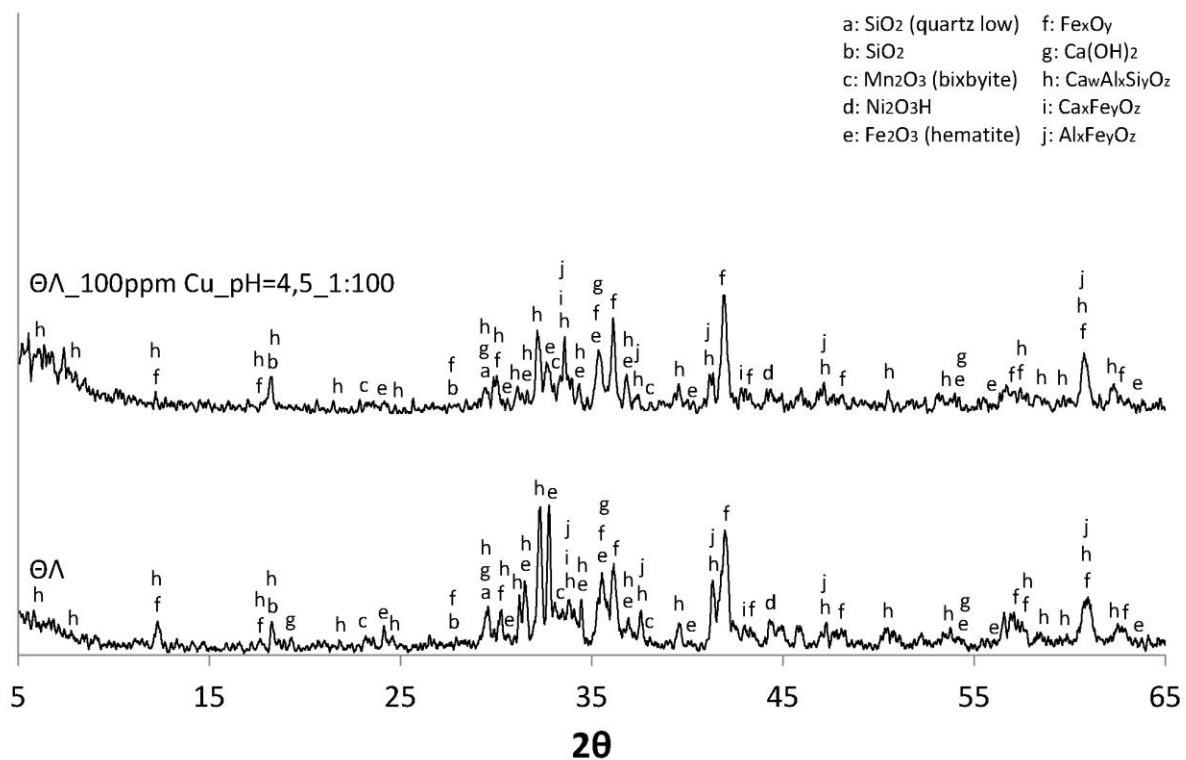
#### 4.2.5 Δομή μετά την προσρόφηση

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα διαγράμματα XRD, για τη σκωρία Θεσσαλονίκης πριν και μετά την προσρόφηση Cu, σε διάλυμα συγκέντρωσης 100ppm, σε pH 4,5 και σε αναλογία σκωρίας/διαλύματος Cu (g/mL) 1:100.

Στο μεν χονδρόκοκκο δείγμα σκωρίας της Θεσσαλονίκης παρατηρείται μείωση των φάσεων Ca-Al-Si, του Ca(OH)<sub>2</sub> και του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αλλά και αύξηση άλλων φάσεων Fe (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Στο δε λεπτόκοκκο δείγμα σκωρίας της Θεσσαλονίκης παρατηρείται μείωση των φάσεων Ca-Al-Si και του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Σχήμα 43.** Διάγραμμα XRD για ΘΧ πριν και μετά την προσρόφηση (100ppm Cu - pH=4,5 – 1g:100mL)



**Σχήμα 44.** Διάγραμμα XRD για ΘΛ πριν και μετά την προσρόφηση (100ppm Cu - pH=4,5 – 1g:100mL)

Μετά την προσρόφηση Cu, στα δείγματα της Θεσσαλονίκης δεν παρατηρούνται αλλαγές φάσεων, σημειώνονται μόνο μικρές αυξομειώσεις στην ένταση των κορυφών.

#### 4.2.6 Ισόθερμα μοντέλα προσρόφησης

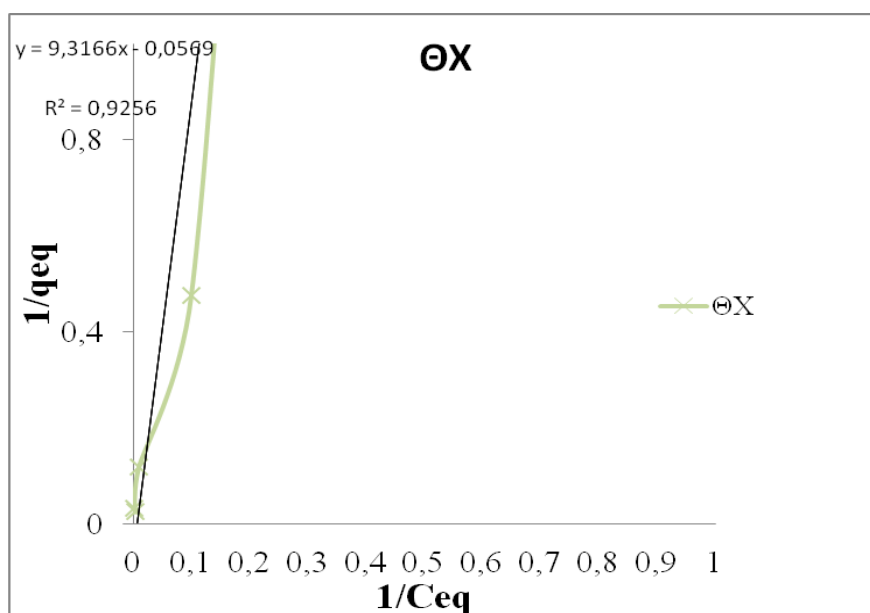
Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης είναι η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων για τα δείγματα σκωρίας της Θεσσαλονίκης με τα ισόθερμα μοντέλα προσρόφησης Langmuir και Freundlich και ο υπολογισμός των σχετικών σταθερών τους. Με βάση τις εξισώσεις που έχουν αναφερθεί προηγουμένως, υπολογίστηκαν οι παρακάτω τιμές για να σχεδιαστούν οι δύο ισόθερμες για τα δείγματα της Θεσσαλονίκης.



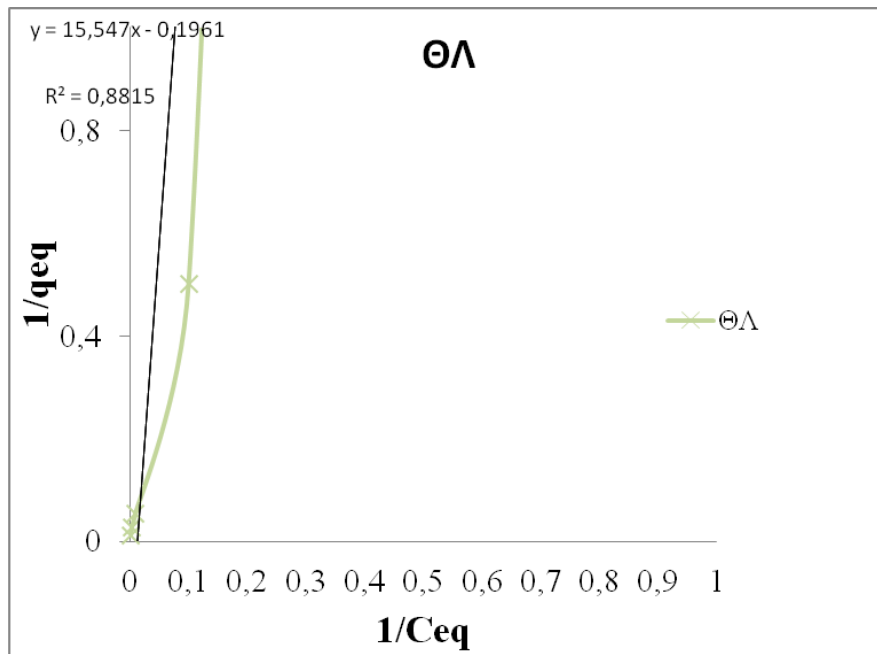
**Πίνακας 19.** Υπολογισμοί ισόθερων μοντέλων προσρόφησης για ΘΧ και ΘΛ

Ισόθερμη Langmuir				Ισόθερμη Freundlich			
ΘΧ		ΘΛ		ΘΧ		ΘΛ	
1/C <sub>eq</sub>	1/q <sub>eq</sub>	1/C <sub>eq</sub>	1/q <sub>eq</sub>	logC <sub>eq</sub>	logq <sub>eq</sub>	logC <sub>eq</sub>	Logq <sub>eq</sub>
0,2	2	0,2	3,333	0,69	-0,0301	0,69	-0,5228
0,1	0,476	0,1	0,5	1	0,322	1	0,301
0,01	0,117	0,01	0,052	2	0,9294	2	1,2787
0,003	0,026	0,003	0,025	2,47	1,5854	2,47	1,5877
0,002	0,033	0,002	0,010	2,69	1,477	2,69	1,9934

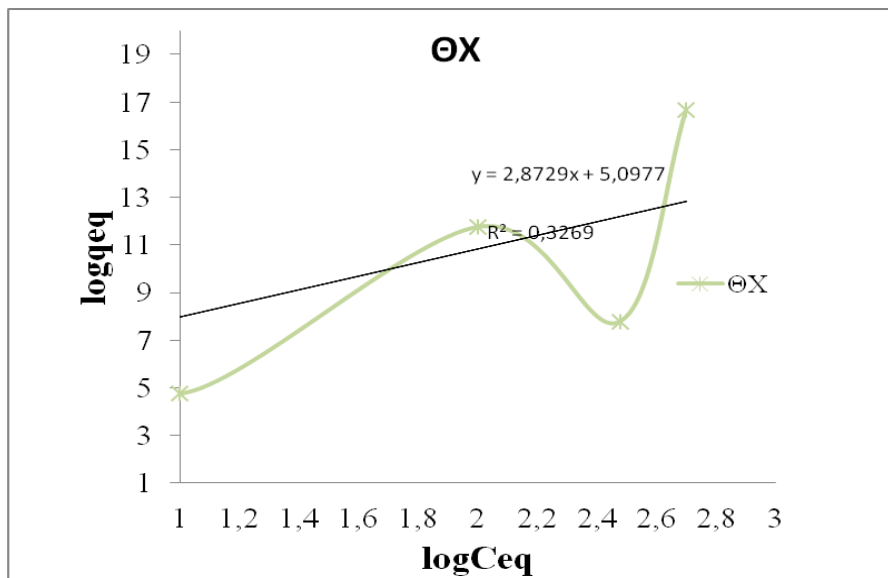
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης Cu από τα δείγματα ΘΧ και ΘΛ, αντίστοιχα.



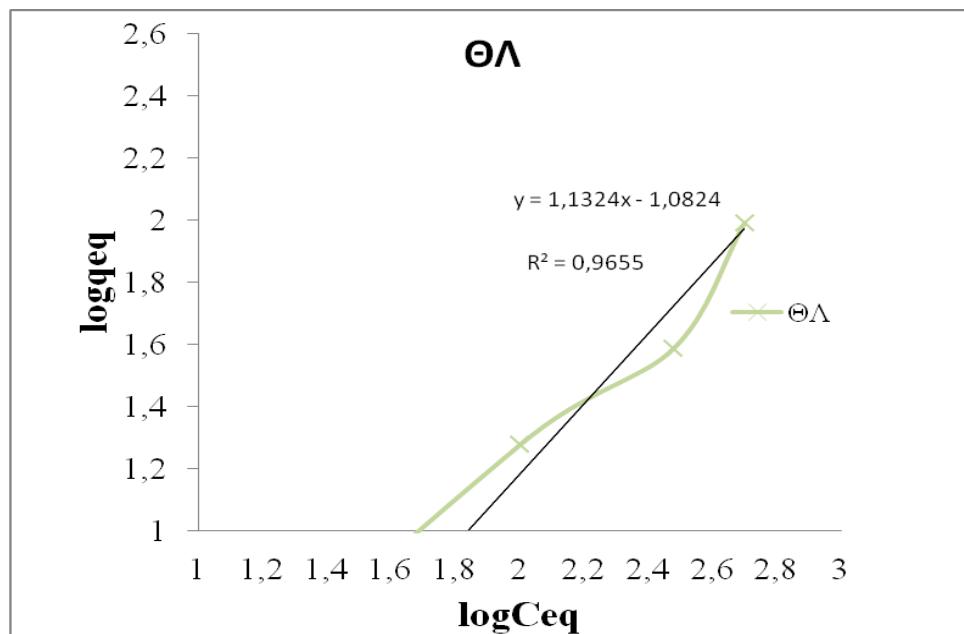
**Σχήμα 45.** Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir για ΘΧ



**Σχήμα 46.** Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir για ΘΛ



**Σχήμα 47.** Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για ΘΧ



Σχήμα 48. Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για ΘΛ

Από τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίζονται οι υπόλοιποι όροι των ισόθερμων προσρόφησης.

Πίνακας 20. Παράμετροι ισόθερμων προσρόφησης για ΘΧ και ΘΛ

Ισόθερμες Προσρόφησης	Παράμετροι Ισόθερμων	Μεταλλικά ιόντα Cu	
		ΘΧ	ΘΛ
Ισόθερμη Langmuir	$q_{max}(mg/g)$	-1,757	-5,099
	<b>b</b>	-5,301	-3,048
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9256	0,8815
	<b>R<sub>L</sub></b>	-0,00037	-0,00065
Ισόθερμη Freundlich	<b>1/n</b>	2,8729	1,1324
	<b>K<sub>f</sub> (mg/g)(1/mg)<sup>1/n</sup></b>	0,348	0,883
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,3269	0,9655

Με βάση τους παραπάνω υπολογισμούς των συντελεστών για τους δύο τύπους ισόθερμων και τα κριτήρια συμβατότητας με κάθε μοντέλο που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.5.2.1, είναι εμφανές πως μόνο το μοντέλο Langmuir είναι συμβατό με την προσρόφηση και στα δύο δείγματα σκωρίας της Θεσσαλονίκης.

Συγκεκριμένα, ο συντελεστής  $R_L$  βρέθηκε μικρότερος από 1 και για τα δύο δείγματα κι έτσι συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir, ενώ ο συντελεστής  $1/n$  βρέθηκε μεγαλύτερος του 1 πράγμα που φανερώνει πως η ισόθερμη Freundlich δεν είναι ευνοϊκή.

Πρόκειται, λοιπόν, για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας. Από το μοντέλο Langmuir, θεωρείται πως όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν την ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση της προσροφημένης ουσίας στην έκταση της επιφάνειας.

### **4.3 Προσροφητική ικανότητα σκωρίας Μαγνησίας και Θεσσαλονίκης**

Παρατίθενται τρεις διαφορετικοί πίνακες, για τα τρία pH που εξετάστηκαν, για τις τρεις αναλογίες σκωρίας/διαλύματος Cu (g/mL), τις τρεις συγκεντρώσεις διαλυμάτων Cu και τους χρόνους μέγιστης προσρόφησης Cu στα τέσσερα δείγματα σκωρίας. Προκειμένου να φανούν οι χρόνοι, από τους οποίους προήλθαν οι μέγιστες προσροφήσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι χρωματισμοί, **20 ΛΕΠΤΑ**, **1 ΩΡΑ**, **2 ΩΡΕΣ**, **3 ΩΡΕΣ**.

Πίνακας 21. Προσροφητική ικανότητα σκωρίας σε pH 3

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ Cu  (ppm)	ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΟΥ/ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ Cu  (g/mL)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ  (mg Cu/g ΥΛΙΚΟΥ)			
		ΜΛ	ΜΧ	ΘΛ	ΘΧ
10	1:100	1	1	1	1
	1:200	2	2	1,9	1,9
	1:500	4,7	4,9	4,5	4,9
100	1:100	10	10	9,5	8,5
	1:200	19,8	19,8	14	8
	1:500	49	48,6	23,6	15,8
300	1:100	30	29	21,3	29,1
	1:200	59,7	58,4	54,8	23,3
	1:500	143,2	97,9	67,9	55,9

Πίνακας 22. Προσροφητική ικανότητα σκωρίας σε pH 4,5

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ Cu  (ppm)	ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΟΥ/ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ Cu  (g/mL)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ  (mg Cu/g ΥΛΙΚΟΥ)			
		ΜΛ	ΜΧ	ΘΛ	ΘΧ
10	1:100	1	1	1	1
	1:200	2	2	2	2,1
	1:500	5	5	4,8	4
100	1:100	9,9	9,8	9,9	6,2
	1:200	19,8	19,7	19	12,4
	1:500	48,9	48,4	46	15,8
300	1:100	29,2	29,4	29	13,9
	1:200	57,8	57,3	41,1	38,5
	1:500	146	144,7	62,9	60,2

**Πίνακας 23.** Προσροφητική ικανότητα σε pH 5,5

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ Cu  (ppm)	ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΟΥ/ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ Cu  (g/mL)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ  (mg Cu/g ΥΛΙΚΟΥ)			
		ΜΛ	ΜΧ	ΘΛ	ΘΧ
10	1:100	1	1	1	1
	1:200	2	2	2	2
	1:500	4,9	4,9	4,9	4,9
100	1:100	10	9,9	9,5	7,7
	1:200	19,3	20	13,6	19,3
	1:500	47,9	45,1	46,6	45,9
300	1:100	29,5	29,8	29,5	29,7
	1:200	58,6	59,4	43,9	24,2
	1:500	125,3	100,8	54,1	45,8

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους παραπάνω πίνακες, παρατίθενται οι μέσοι όροι της προσροφητικής ικανότητας (mg Cu/g υλικού) του καθενός από τα τέσσερα δείγματα σκωρίας.

Συγκεκριμένα, για το ΜΛ η προσροφητική ικανότητα ανέρχεται στα 35mg Cu/g υλικού, για το ΜΧ στα 32mg Cu/g υλικού, για το ΘΛ στα 23 mg Cu/g υλικού και, τέλος, για το ΘΧ στα 18mg Cu/g υλικού. Οπότε συμπεραίνεται, πως λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραμέτρους, συναρτήσει των οποίων μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των τεσσάρων δειγμάτων σκωρίας, το δείγμα ΜΛ κρίνεται ως το δείγμα με τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.

## 5 Συμπεράσματα

### 5.1 Συμπεράσματα για τη σκωρία Μαγνησίας

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα στοιχεία, τα οποία προέκυψαν από την παραπάνω μελέτη, εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα για το χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο δείγμα σκωρίας της Μαγνησίας, τα οποία παρατίθενται παρακάτω.

Καταρχάς, η προσρόφηση Cu στα δείγματα σκωρίας MX και ΜΛ ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir και Freundlich. Πρόκειται, λοιπόν, για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας. Από το μοντέλο Langmuir, θεωρείται πως όλες οι θέσεις προσρόφησης, έχουν την ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση της προσροφημένης ουσίας στην έκταση της επιφάνειας.

Η συμβατότητα και της ισόθερμης Freundlich υποδηλώνει ότι σημαντική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μικρές συγκεντρώσεις, αλλά η αύξηση του ποσού που προσροφάται με την αύξηση της συγκέντρωσης γίνεται λιγότερο σημαντική σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Επίσης, από την τιμή του  $1/n$ , συμπεραίνεται ότι στο λεπτόκοκκο δείγμα ευνοείται καλύτερα η προσρόφηση του Cu.

Και για τα δύο δείγματα της σκωρίας της Μαγνησίας, MX και ΜΛ, παρατηρήθηκαν πολύ υψηλά ποσοστά προσρόφησης, τις περισσότερες φορές μεγαλύτερα από 95%, ήδη από τα πρώτα 20min ανάδευσης.

Επίσης, παρατηρήθηκε πως σε pH 3 και 4,5, η προσρόφηση ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με την προσρόφηση που λάμβανε χώρα σε pH 5,5. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκων στο τελευταίο pH και στη μείωση της επί τοις εκατό προσρόφησης.

Όσον αφορά στην επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων των διαλυμάτων Cu στην επί τοις εκατό προσρόφηση, παρατηρήθηκε πως σε διαλύματα Cu 10ppm, συνέβαινε 100% χημική ή μηχανική προσρόφηση, ενώ για τα 100ppm σε pH μικρότερο του 5,5 συνέβαινε μονοστρωματική ρόφηση και σε pH μεγαλύτερο του 5,5 εκρόφηση.

Με την αραιώση του συστήματος διαλύματος Cu-σκωρίας, δηλαδή την προσθήκη σκωρίας σε αναλογία 1:500, αυξανόταν η εκρόφηση του προσροφημένου στη σκωρία Cu,

ενώ με την πύκνωσή του, δηλαδή την προσθήκη σκωρίας σε αναλογία 1:100, αυξάνονταν η καταβύθιση.

Η ποσοστιαία επί τοις εκατό προσρόφηση Cu, αυξανόταν στο χονδρόκοκκο δείγμα της Μαγνησίας λόγω του φαινομένου της επιφανειακής καθίζησης, εξαιτίας του μεγέθους του κόκκου.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί, πως οι ευνοϊκότερες συνθήκες προσρόφησης για τη σκωρία της Μαγνησίας είναι σε pH 4,5 και ανάδευση για 20min.

## 5.2 Συμπεράσματα για τη σκωρία Θεσσαλονίκης

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα στοιχεία, τα οποία προέκυψαν από την παραπάνω μελέτη και για τα δείγματα σκωρίας της Θεσσαλονίκης, εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα για το χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο δείγμα αυτής, τα οποία παρατίθενται παρακάτω.

Καταρχάς, η προσρόφηση Cu στα δείγματα σκωρίας ΘΧ και ΘΛ ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir. Πρόκειται, λοιπόν, για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας των κόκκων της σκωρίας. Από το μοντέλο Langmuir, θεωρείται πως όλες οι θέσεις προσρόφησης, έχουν την ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση της προσροφημένης ουσίας στην έκταση της επιφάνειας.

Επίσης, παρατηρήθηκε πως για διάλυμα Cu 100ppm, το δείγμα σκωρίας ΘΛ προσροφά περισσότερο από το ΘΧ, ενώ για διάλυμα Cu 300 ppm, παρατηρείται μειωμένη προσρόφηση σε σχέση με τα διαλύματα 10 και 100ppm.

Το δείγμα σκωρίας ΘΛ, σε διάλυμα Cu 10 και 100ppm, πραγματοποιεί μονοστρωματική προσρόφηση, τη στιγμή που σε 300ppm λαμβάνει χώρα καταβύθιση του Cu και ιδιαίτερα σε pH 5,5.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η συνηθέστερη συμπεριφορά του δείγματος ΘΛ είναι η επίτευξη ισορροπίας του συστήματος, στο οποίο βρίσκεται, μετά από ανάδευση για 2h, τη στιγμή που για το ΘΧ η ισορροπία επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση για 1h, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του πόρου, ο οποίος ροφά γρηγορότερα.



### **5.3 Γενικά συμπεράσματα**

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω στοιχεία της μελέτης που διεξήχθη, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως τα δείγματα σκωρίας της Μαγνησίας, και ειδικότερα το λεπτόκοκκο δείγμα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα δείγματα σκωρίας της Θεσσαλονίκης, καθώς επίσης και ότι το βέλτιστο pH για την εφαρμογή των δειγμάτων σκωρίας στην προσρόφηση Cu είναι το 4,5.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αειφόρος, [http://www.aeiforos.gr/sidirouxa\\_skoria.htm](http://www.aeiforos.gr/sidirouxa_skoria.htm),2014

Αναστασιάδη Κ., 2011, Αθήνα,

[http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/4776/3/anastasiadouk\\_.pdf](http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/4776/3/anastasiadouk_.pdf)

Καρακάση Ό., Επεξεργασία όξινων ανόργανων βιομηχανικών αποβλήτων ορυχείου με χρήση σκωρίας υψικαμίνου, 2002, Αθήνα, 4.1, 58-59.

Καραστεργίου, 2009, <http://invenio.lib.auth.gr/record/113896/files/karastergiou.pdf?version>

Κουμπούρη, 2011

<http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/5212/1/%ce%91%ce%9e%ce%99%ce%9f%ce%a0%ce%9f%ce%99%ce%97%ce%a3%ce%97%20%ce%a3%ce%9a%ce%a9%ce%a1%ce%99%ce%a9%ce%9d%20EAF%20%ce%a9%ce%a3%20%ce%91%21%20%ce%a5%ce%9b%ce%97%20%ce%a3%ce%95%20%20%ce%a6%ce%99%ce%9b%ce%99%ce%9a%ce%91%20%ce%a0%ce%a1%ce%9f%ce%a3%20%ce%a4%ce%9f%20%ce%a0%ce%95%ce%a1%ce%99%ce%92%ce%91%ce%9b%ce%9b%ce%9f%ce%9d%20%ce%a4%ce%a3%ce%99%ce%9c%ce%95%ce%9d%ce%a4%ce%91%20%ce%9c%ce%a0%ce%95%ce%9b%ce%99%ce%a4%ce%99%ce%9a%ce%9f%ce%a5%20%ce%a4%ce%a5%ce%a0%ce%9f%ce%a5.pdf>

Μαντζώρου,2007,

<http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/steg/fp/2007/MantzorouAntonia/attached-document-1297162101-861373-28370/mantzorou2007.pdf>

Μουρατίδης, [http://library.tee.gr/digital/m2070/m2070\\_mouratidis.pdf](http://library.tee.gr/digital/m2070/m2070_mouratidis.pdf)

Φωτονιατάς, 2010, <http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/5970/1/Diplomatikh.pdf>

Ahmaruzzaman M., 2011, Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166, 36–59.

Das B., Prakash S., Reddy P.S.R., Misra V.N., 2006, An overview of utilization of slag and sludge. *Resources, Conservation and Recycling*, 50, 40–57.

Kim D.-H., Shin M.-C., Choi H.-D., Seob C.-I., Baeka K., 2008, Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation. *Desalination*, 223, 283–289.

Muhmood L., Vitta S., Venkateswaran D., 2009, Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags from steel industries. *Cement and Concrete Research*, 39, 102–109.

Ortiz N., Pires M.A.F., Bressiani J.C., 2001, Use of steel converter slag as nickel absorber to wastewater treatment. *Waste Management*, 21, 631-635

Liu S.-Y., Gao J., Yang Y.-J., Yang Y.-C., Ye Z.-X., 2009, Adsorption intrinsic kinetics and isotherms of lead ions on steel slag. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 558–562.

Papayianni I. and Anastasiou E., 2011, Effect of granulometry on cementitious properties of ladle furnace slag. *Cement & Concrete Composites*, 34, 400–407.

Zhou Y.-F. and Haynes R. J., 2010, Sorption of Heavy Metals by Inorganic and Organic Components of Solid Wastes: Significance to Use of Wastes as Low-Cost Adsorbents and Immobilizing Agents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40:11, 909-977, DOI:[10.1080/10643380802586857](https://doi.org/10.1080/10643380802586857).

Xuea Y., Houa H., Zhua S., 2008, Competitive adsorption of copper(II), cadmium(II), lead(II) and zinc(II) onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 391–401.

<http://www.larco.gr/el.slag.php>, 2014

