

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



**National
Technical
University of
Athens**

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ
ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ – ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
της ΒΛΑΣΙΔΟΥ ΙΩΑΝΝΑΣ

Επιβλέπουσα : Καθηγήτρια Λοϊζίδου-Μαλαμή Μαρία

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όσους συνετέλεσαν στην εκπόνησή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., της Σχολής Χημικών Μηχανικών κα. Λοϊζίδου-Μαλαμή Μαρία, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί της, καθώς και για την καθοδήγησή της κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Επίσης ευχαριστώ θερμά την Δρ Κάτσου Ευαγγελία και τον Δρ Μαλαμή Συμεών για την άψογη συνεργασία καθώς και για τον χρόνο που μου αφιέρωσαν κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων και για τη συγγραφή και παρουσίαση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Θα ήθελα, ακόμα , να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π τόσο για το φιλικό κλίμα εντός του εργαστηρίου όσο και για την συνεργασία και την βοήθειά τους.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την συμφοιτήτρια και φίλη μου Κόλλια Σοφία για την εξαιρετική συνεργασία και την βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων αυτής της εργασίας.

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

Αφιερώνεται στους γονείς μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	I
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	II
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	IX
ABSTRACT.....	XI
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	XIII
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	1
1.1 Ανάκτηση υγρών αποβλήτων και επαναχρησιμοποίηση.....	1
1.2 Επαναχρησιμοποίηση στην Ελλάδα.....	2
1.3 Εναλλακτικές δυνατότητες αξιοποίησης των υγρών αποβλήτων.....	2
1.3.1 Αγροτική χρήση.....	3
1.3.2 Αστική χρήση.....	3
1.3.3 Βιομηχανική χρήση.....	4
1.3.4 Φόρτιση υπόγειων υδροφορέων που δεν χρησιμοποιούνται για ύδρευση.....	4
1.3.5 Αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής.....	4
1.3.6 Επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς ύδρευσης.....	5
1.4 Τεχνικές απαιτήσεις για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων.....	5
1.5 Φυσικά συστήματα επεξεργασίας και επαναχρησιμοποίησης λυμάτων.....	6
1.6 Μέτρα και προδιαγραφές για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : MEMBRANES.....	10
2.1 Ορισμός – Αρχή λειτουργίας των μεμβρανών.....	10
2.2 Κατηγορίες μεμβρανών.....	11

2.3 Υλικά κατασκευής μεμβρανών.....	13
2.4 Διεργασίες μεμβρανών.....	14
2.4.1 Αντίστροφη όσμωση.....	16
2.4.2 Νανοδιήθηση.....	16
2.4.3 Μικροδιήθηση.....	16
2.4.4 Υπερδιήθηση.....	16
2.4.5 Σύγκριση μεμβρανών υπερδιήθησης – μικροδιήθησης.....	17
2.5 Ορισμοί – Λειτουργικές παράμετροι κατά τη διεργασία της διήθησης.....	18
2.6 Ορισμός έμφραξης.....	19
2.7 Καθαρισμός μεμβρανών.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο :ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	23
3.1 Ορυκτά.....	23
3.2 Πυριτικά ορυκτά.....	24
3.3 Δομή πυριτικών ορυκτών.....	24
3.4 Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις μπετονίτη, ζεόλιθου, βερμικουλίτη.....	25
3.4.1 Μπετονίτης.....	25
3.4.2 Βερμικουλίτης.....	27
3.4.3 Ζεόλιθος.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	32
4.1 Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα.....	32
4.2 Τοξική δράση βαρέων μετάλλων.....	33
4.3 Ψευδάργυρος.....	34
4.3.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	36

4.3.2 Χρήσεις.....	36
4.3.3 Ανθρωπογενείς πηγές.....	36
4.3.4 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο περιβάλλον.....	36
4.3.5 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό.....	37
4.3.6 Επίδραση στους ανθρώπους.....	38
4.4 Νικέλιο.....	39
4.4.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	39
4.4.2 Χρήσεις.....	40
4.4.3 Ανθρωπογενείς πηγές.....	40
4.4.4 Συγκεντρώσεις νικελίου στο περιβάλλον.....	41
4.4.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις νικελίου στο νερό.....	42
4.4.6 Επίδραση στους ανθρώπους.....	43
4.5 Χαλκός.....	43
4.5.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	44
4.5.2 Χρήσεις.....	45
4.5.3 Συγκεντρώσεις χαλκού στο περιβάλλον.....	45
4.5.4 Συγκεντρώσεις χαλκού στο.....	45
4.5.5 Όρια ποιότητας.....	46
4.5.6 Επίδραση στους ανθρώπους.....	47
4.6 Μόλυβδος.....	48
4.6.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	49
4.6.2 Χρήσεις.....	49
4.6.3 Συγκεντρώσεις μολύβδου στο νερό.....	50

4.6.4 Επίδραση στους ανθρώπους.....	50
4.7 Συμπλοκοποίηση.....	52
4.7.1 Συμπλοκοποίηση βαρέων μετάλλων.....	52
4.7.1.1 Σύμπλοκα μολύβδου.....	53
4.7.1.2 Σύμπλοκα χαλκού.....	53
4.7.2 Συμπλοκοποίηση υπό την παρουσία προσροφητικών μέσων.....	53
4.7.2.1 Επίδραση pH.....	54
4.7.2.2 Επίδραση υποκαταστατών.....	55
4.7.3 Σύγκριση μοντμοριλλονίτη – βερμικουλίτη.....	56
4.8 Βιβλιογραφική ανασκόπηση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων.....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ.....	61
5.1 Συνοπτική περιγραφή.....	61
5.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	62
5.3 Μέθοδος ταυτοποίησης υγρών αποβλήτων.....	63
5.3.1 Μετρήσεις στο φωτόμετρο.....	63
5.3.2 Μέτρηση pH.....	64
5.3.3 Μέτρηση TOC – TC – IC.....	65
5.3.4 Μέτρηση TN.....	66
5.3.5 Μέτρηση TSS – VSS.....	67
5.4 Πειραματική διαδικασία.....	68
5.4.1 Επίδραση της συγκέντρωσης των CO_3^{2-} σε pH=6, στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα.....	70
5.4.2 Επίδραση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-} σε pH=6, στην απομάκρυνση Zn(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα.....	71

5.4.3 Επίδραση της συγκέντρωσης των PO_4^{-3} σε $\text{pH}=6$, στην απομάκρυνση Zn(II) , Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα.....	71
5.4.4 Επίδραση Cl^- στην απομάκρυνση Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα.....	72
5.4.5 Επίδραση των CO_3^{-2} , των SO_4^{-2} και του pH στην απομάκρυνση Zn(II) , Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα.....	73
5.4.6 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση Zn(II) , Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα.....	73
5.4.7 Επίδραση pH στην απομάκρυνση Zn(II) , Ni(II) , και πολυστοιχειακού από υγρά απόβλητα.....	74
5.4.8 Επίδραση της συγκέντρωσης των SO_4^{-2} , του pH και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση Ni(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα.....	74
5.4.9 Επίδραση της συγκέντρωσης των PO_4^{-3} , του pH και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση Zn(II) και Ni(II) από υγρά απόβλητα.....	76
5.4.10 Απομάκρυνση μετάλλων από ορυκτά σε διεργασία 2 σταδίων (two stage process)	78
5.5 Ισόθερμες και Κινητικές προσρόφησης.....	78
5.5.1 Πειραματική διαδικασία ισοθέρμων προσρόφησης.....	78
5.5.2 Πειραματική διαδικασία κινητικών προσρόφησης.....	80
5.5.3 Θεωρία Κινητικών ρόφησης και Ισόθερμων προσρόφησης.....	82
5.5.3.1 Κινητικές Ρόφησης.....	82
5.5.3.1.1 Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης.....	82
5.5.3.1.2 Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.....	82
5.5.3.1.3 Μοντέλο Elovich.....	83
5.5.3.2 Ισόθερμες Προσρόφησης.....	83

5.5.3.2.1 Ισόθερμη Langmuir.....	83
5.5.3.2.2 Ισόθερμη Freundlich.....	84
5.5.3.2.3 Μοντέλο Dubinin – Radushkevich.....	84
5.5.3.3 Σφάλμα Ανάλυσης.....	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο : ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	86
6.1 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων.....	86
6.2 Επίδραση συγκέντρωσης CO_3^{-2} , PO_4^{-3} στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού από υδατικά διαλύματα.....	87
6.3 Επίδραση συγκέντρωσης Cl^- , SO_4^{-2} στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού από υδατικά διαλύματα.....	89
6.4 Επίδραση των CO_3^{-2} , των SO_4^{-2} και του pH στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα.....	91
6.5 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από πολυστοιχειακό και μονοστοιχειακό διάλυμα σε υγρά απόβλητα.....	97
6.6 Επίδραση της συγκέντρωσης των SO_4^{-2} , του pH και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση Ni(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα.....	104
6.7 Επίδραση της συγκέντρωσης των PO_4^{-3} , του pH και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση του Cu(II) και Pb(II) από υγρά απόβλητα.....	107
6.8 Απομάκρυνση μετάλλων από ορυκτά σε διεργασία δύο σταδίων.....	109
6.9 Ισόθερμες Προσρόφησης.....	112
6.9.1 Ισόθερμες Προσρόφησης Zn.....	112
6.9.2 Ισόθερμες Προσρόφησης Ni.....	115
6.9.3 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε πολυστοιχειακό διάλυμα.....	118
6.10 Κινητικές Προσρόφησης.....	122
6.10.1 Κινητικές Προσρόφησης Zn.....	122

6.10.2 Κινητικές Προσρόφησης Ni.....	125
6.10.3 Κινητικές προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε πολυστοιχειακό διάλυμα.....	129
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	135
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	141

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά υγρά απόβλητα με εφαρμογή συστήματος προσρόφησης – υπερδιήθησης. Τα υπό εξέταση μέταλλα είναι κύριως ο ψευδαργυρος (Zn) και το νικέλιο (Ni). Η απομάκρυνση του ψευδαργύρου και του νικελίου διερευνήθηκε για την περίπτωση όπου καθένα από αυτά τα μέταλλα βρίσκονταν μόνο του στα υγρά απόβλητα ή στα υδατικά διαλύματα (μονοστοιχειακό διάλυμα), αλλά και για την περίπτωση της παρουσία άλλων ανταγωνιστικών μετάλλων (πολυστοιχειακό διάλυμα Ni, Zn, Cu, Pb). Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεργασία της προσρόφησης των μετάλλων είναι ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης και ο βερμικουλίτης. Η απομάκρυνση των μετάλλων καθώς και η επίδραση του κάθε προσροφητικού μέσου εξετάστηκε ξεχωριστά με τη διενέργεια πειραμάτων όπου αρχικά πραγματοποιείται προσθήκη ορυκτού στα υγρά απόβλητα και στη συνέχεια προσθήκη ορυκτού στο διήθημα πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων (διεργασία δύο σταδίων). Παρατηρήθηκε ότι η δράση των ορυκτών για την προσρόφηση των μετάλλων, ευνοείται στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του pH στην απομάκρυνση του Zn, του Ni καθώς και των μετάλλων του πολυστοιχειακού διαλύματος, τόσο από υγρά απόβλητα όσο και από υδατικά διαλύματα. Όσο αυξάνεται το pH τόσο μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων παρατηρείται. Σε αλκαλικό περιβάλλον ευνοείται η κατακρήμινση/συμπλοκοποίηση των μετάλλων με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μεγάλες απομακρύνσεις. Επιπλέον, μελετήθηκε και η επίδραση της συγκέντρωσης των ενώσεων CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^- στην απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Αποδείχθηκε ότι η προσθήκη των ενώσεων ευνοεί την απομάκρυνση των μετάλλων λόγω συμπλοκοποίησης.

Επίσης, μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης στις οποίες η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο προσροφητικό υλικό είναι ίση με την συγκέντρωση που εκροφάται. Εξετάστηκαν τρεις, δύο-παραμέτρων ισόθερμες προσρόφησης των μετάλλων σε ορυκτά (μέσο προσρόφησης) και σε υγρά απόβλητα : (α) του Langmuir, (β) η Freundlich και (γ) Dubinin – Radushkevich. Η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση του Zn και του Ni, τόσο σε μονοστοιχειακό όσο και σε πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων, εφόσον είχε την υψηλότερη τιμή R^2 και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 . Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα

ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών, δεδομένου ότι το πρότυπο αυτό προϋποθέτει ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής.

Επιπλέον, εξετάστηκαν οι κινητικές προσρόφησης του ψευδαργύρου, του νικελίου και του πολυστοιχειακού διαλύματος στα υγρά απόβλητα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συγκρίθηκαν με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης καθώς και τις εξισώσεις Elovich και παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση των μετάλλων, ακολουθεί κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης όπως αποδεικνύεται από την υψηλή τιμή του R^2 (>0.99) και από τη σύγκριση του q_e που προκύπτει πειραματικά με εκείνα που προβλέπουν τα μοντέλα.

Τέλος εξετάστηκε η επίδραση των SO_4^{-2} και των PO_4^{-3} , του pH, όπως επίσης και η συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα. Παρατηρείται ότι η δράση του ορυκτού παρεμποδίζεται παρουσία θειϊκών και φωσφορικών ιόντων σε μεγαλύτερη συγκέντρωση.

ABSTRACT

The subject of this study is the removal of heavy metals from industrial effluents by applying system of adsorption and ultrafiltration. . The metals which we used are mainly zinc (Zn) and nickel (Ni). The removal of zinc and nickel was studied for the case where each of these metals was alone in wastewater or in aqueous solutions (single-solution), but also for the presence of competing metals in wastewater (multi-solution Ni, Zn, Cu, Pb) . The minerals that we used for the process of adsorption of the metals, were zeolite, bentonite and vermiculite. The removal of metals and the effect of each adsorber, was examined separately by conducting experiments where we added the mineral to wastewater and then add the mineral to the filtrate primary effluent (two stage process). It was observed that the effect of minerals on adsorption of metals is favored in the second stage of the process.

During the experiments we studied the effect of pH on the removal of Zn, Ni and the metals of multi-solution, both from wastewater and aqueous solutions. As long as increasing pH, so much bigger removal of metals is observed. In alkaline environment is favored the precipitation/complexation of metals, so that big removals are observed. In addition, the effect of concentration of the compounds CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^- was studied in the removal of metals in aqueous solutions. It was proved that the addition of compounds encourages the removal of metals due to complexing.

Also studied the adsorption isotherms in which the concentration of metal adsorbed on the adsorbent is equal to the concentration of desorbed. Three, two-parameter adsorption isothermes of metal in minerals (adsorption) and wastewater : (a) Langmuir, (b) the Freundlich and (c) Dubinin - Radushkevich. The linear form of Langmuir model was the best model for the adsorption of Zn and Ni, both in single and multi system of wastewater, since it had the highest R^2 value and the lowest error χ^2 . The Langmuir model confirms self-stromal cover of metal ions on the minerals and the homogeneous distribution of active positions of minerals, since the model assumes that the surface is homogeneous.

Moreover, the adsorption kinetics of zinc, nickel and multi system, were examined in wastewater. The experimental results were compared with models of pseudo-first order, pseudo-second order as well as Elovich equations and it was observed that the adsorption of metals, follow pseudo-second kinetic order as evidenced by the

high value of R^2 ($>0,99$) and from the comparison q_e that results experimental with those providing the models.

Finally the effect of SO_4^{-2} and PO_4^{-3} , the pH, as well as the contribution of minerals, were examined to remove metals from wastewater. It is observed that mineral's action is hampered in the presence of sulfates and phosphates ions in higher concentration.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΣΤΟΧΟΙ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι βασικοί στόχοι της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι :

- Η μελέτη των ισοθέρμων και κινητικών προσρόφησης των μετάλλων (Ni, Zn) σε ορυκτά (βερμικουλίτης, μπετονίτης, ζεόλιθος), σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων.
- Η διερεύνηση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων (Ni, Zn, πολυστοιχειακού διαλύματος) από τα υγρά απόβλητα.
- Η διερεύνηση της διεργασίας δύο σταδίων στην απομάκρυνση μετάλλων πολυστοιχειακού διαλύματος (Cu, Pb, Zn, Ni) και σύγκριση της απόδοσης με εκείνης του ενός σταδίου.
- Η μελέτη της παρουσίας ανιόντων στην απομάκρυνση μετάλλων από μονοστοιχειακά και πολυστοιχειακά υδατικά διαλύματα – Επίδραση είδους ανιόντων (CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^-), συγκέντρωσης ουσίας, pH διαλύματος, είδος μετάλλου (Ni, Zn).
- Η διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης των SO_4^{-2} και PO_4^{-3} ιόντων, του pH καθώς και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα.

ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει τα εξής επτά κεφάλαια :

- Στο **πρώτο κεφάλαιο**, γίνεται μια αναφορά στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων και στις χρήσεις τους.
- Στο **δεύτερο κεφάλαιο**, γίνεται αναφορά στις μεμβράνες, τα υλικά κατασκευής τους, τις βασικές διεργασίες τους, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά τους και τέλος, γίνεται αναφορά στο φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών.

- Στο **τρίτο κεφάλαιο** , παρουσιάζονται τα προσροφητικά υλικά και ειδικότερα τα ορυκτά που θα χρησιμοποιηθούν για τις ανάγκες του πειραματικού μέρους της εργασίας.
- Στο **τέταρτο κεφάλαιο**, παρουσιάζονται τα βαρέα μέταλλα (χρήσεις, φυσικές και χημικές ιδιότητες, συγκεντρώσεις στο νερό και το περιβάλλον, επιπτώσεις στον άνθρωπο) και πραγματοποιείται μια ανασκόπηση σε ερευνητικές μελέτες που πραγματεύονται την απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα με την εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων και την προσθήκη ορυκτών.
- Στο **πέμπτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων και περιγράφονται αναλυτικά οι τρόποι προσδιορισμού των παραμέτρων που διερευνήθηκαν.
- Στο **έκτο κεφάλαιο** γίνεται παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων και στη συνέχεια ακολουθεί σύγκριση αυτών.
- Τέλος, στο **έβδομο κεφάλαιο**, παρουσιάζονται τα βασικότερα συμπεράσματα της εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

1.1 Ανάκτηση υγρών αποβλήτων και επαναχρησιμοποίηση

Τα τελευταία χρόνια τα υγρά αστικά απόβλητα αντιμετωπίζονται σαν πηγές νερού παρά σαν πρόβλημα ρύπανσης. Αυτό οφείλεται από τη μία πλευρά στην αυξημένη ανάγκη για νερό δεύτερης ποιότητας στα αστικά και βιομηχανικά κέντρα και από την άλλη πλευρά σαν απαίτηση για ανώτερο βαθμό καθαρισμού των λυμάτων πριν από την απόρριψη.

Τα υγρά αστικά απόβλητα έχουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα :

- Διατίθενται σε χώρο με άπειρες ανάγκες για νερό
- Δεν είναι επιβαρυνμένα με δύσκολα υλικά όσον αφορά την απομάκρυνση συγκριτικά με άλλες πηγές νερού όπως το θαλασσινό ή το πολύ σκληρό νερό

Τα υγρά αστικά απόβλητα παρουσιάζουν ωστόσο και μειονεκτήματα :

- Βασικό μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι βρίσκονται στο χαμηλότερο σημείο του αποχετευτικού κυκλώματος
- Περιέχουν παθογόνα και μεταφέρουν ψυχολογική αντίδραση του κοινού για γενική τους χρησιμοποίηση

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

Οποιαδήποτε σύγχρονη μελέτη συνολικής διαχείρισης των υδάτινων πόρων μιας περιοχής, δεν είναι πλέον δυνατό να μην περιλαμβάνει και την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων. Για την σωστή όμως αξιοποίηση των αποβλήτων και την αποφυγή αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον και στην υγεία των κατοίκων της περιοχής είναι επιβεβλημένη η τήρηση αυστηρών κριτηρίων ποιότητας.

1.2 Επαναχρησιμοποίηση στην Ελλάδα

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

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

Το 2000, σχεδόν 60% του πληθυσμού ήταν συνδεδεμένο σε 270 εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων, συνολικής δυναμικότητας 1.30 Mm³/d (345 mgd). Η ελάχιστη επεξεργασία των αποβλήτων είναι η δευτερογενής, συνήθως με ολοκληρωτική ή μερική απομάκρυνση αζώτου στο 80% των περιπτώσεων. Η τεταρτογενής επεξεργασία, με τη μορφή της διήθησης, εφαρμόζεται σε κάποιες εγκαταστάσεις, αλλά η διαδικασία της αναβάθμισης άλλων εγκαταστάσεων σε τεταρτογενή επεξεργασία είναι σε εξέλιξη. Λαμβάνοντας υπόψη την υφιστάμενη κατάσταση, η περιορισμένη επαναχρησιμοποίηση θεωρείται ήδη ως μια διαθέσιμη εναλλακτική σε συμμόρφωση βέβαια με αυστηρά πρότυπα (Andreadakis et al., 2003).

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

1.3 Εναλλακτικές δυνατότητες αξιοποίησης των υγρών απόβλητων

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

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

A. Επαναχρησιμοποίηση για μη πόσιμους σκοπούς:

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

B. Επαναχρησιμοποίηση για εμπλουτισμό του δικτύου ύδρευσης:

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

1.3.1 Αγροτική χρήση

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

1.3.2 Αστική χρήση

Τα συστήματα αστικής επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων παρέχουν ανακτημένο νερό για οποιαδήποτε χρήση εκτός της πόσης σε αστικές περιοχές. Αν και οι ποσότητες ανακτημένων υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται σήμερα για αστική χρήση παγκοσμίως είναι περιορισμένες και προβλέπεται ότι θα παραμείνουν σε χαμηλά επίπεδα και στο προσεχές μέλλον, οι τεχνολογικές επιτεύξεις στον τομέα αυτό έχουν μεγάλο επιστημονικό και κοινωνικό ενδιαφέρον. Μερικές από τις αστικές χρήσεις είναι το πότισμα δημόσιων πάρκων και κέντρων αναψυχής, αθλητικών γηπέδων, σχολικών αυλών, γηπέδων παιχνιδιού, νησίδων και κρασπέδων αυτοκινητοδρόμων και κήπων που περιβάλουν δημόσια κτίρια και εγκαταστάσεις, κήπων μονοκατοικιών και πολυκατοικιών, γενικό πλύσιμο και άλλες εργασίες συντήρησης, εμπορικές χρήσεις, όπως οι εγκαταστάσεις πλυσίματος οχημάτων, το πλύσιμο παραθύρων, το νερό ανάμιξης για ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και υγρά λιπάσματα, πυροπροστασία κλπ. Κατά τον σχεδιασμό των συστημάτων επαναχρησιμοποίησης ανακτημένων υγρών αποβλήτων για αστική χρήση, οι σημαντικότεροι παράγοντες που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι η αξιοπιστία εξυπηρέτησης και η προστασία της δημόσιας υγείας (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.3.3 Βιομηχανική χρήση

Είναι σύνηθες φαινόμενο να χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ανακυκλωμένο νερό , το οποίο συνήθως παράγεται ως παραπροϊόν κατά τις διάφορες διεργασίες. Τα αστικά λύματα είναι κατάλληλα για πολλές βιομηχανίες που χρησιμοποιούν νερό το οποίο δεν χρειάζεται να έχει την ποιότητα του πόσιμου. Οι κύριες βιομηχανικές χρήσεις των αστικών λυμάτων είναι (Ανδρεαδάκης, 2007):

- το νερό ψύξης το οποίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ζήτηση
- το νερό τροφοδοσίας λεβήτων και
- το βιομηχανικό νερό.

1.3.4 Φόρτιση υπόγειων υδροφορέων που δεν χρησιμοποιούνται για ύδρευση

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

Τα πλεονεκτήματα της αποθήκευσης των αποβλήτων σε υπόγειους υδροφορείς είναι το μικρότερο κόστος από το αντίστοιχο κόστος επιφανειακών ταμιευτήρων, ενώ αποφεύγονται ταυτόχρονα και κάποιες δυσάρεστες συνέπειες των επιφανειακών εγκαταστάσεων όπως η εξάτμιση, η ρύπανση, ο ευτροφισμός οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα του νερού με την δημιουργία δυσάρεστων οσμών και γεύσεων και την παραγωγή τοξικών ουσιών. Μειονεκτήματα που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σχετίζονται με το υψηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας των απαιτούμενων γεωτρήσεων και της προχωρημένης επεξεργασίας που συχνά μπορεί να είναι απαγορευτικό, την πιθανή αύξηση του κινδύνου ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα καθώς και τη μετέπειτα εξυγίανση η οποία είναι μια δύσκολη, δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.3.5 Αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής

Η χρήση ανακτημένων λυμάτων για την αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και τη δημιουργία χώρων αναψυχής περιλαμβάνει :

- Τη διατήρηση φυσικών υδροβιότοπων ή τη δημιουργία τεχνητών
- Τη δημιουργία χώρων αναψυχής
- Την αύξηση της παροχής επιφανειακών ρευμάτων

Σκοπός τους είναι η δημιουργία ενός περιβάλλοντος στο οποίο μπορεί να αναπτυχθεί ζωή.

1.3.6 Επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς ύδρευσης

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

Είναι ευρύτατα παραδεκτό ότι τα συνήθη ποιοτικά κριτήρια του πόσιμου νερού επαρκούν μόνο στην περίπτωση που η υδροληψία γίνεται από πηγές που δεν έχουν ακόμα υποστεί ρύπανση και όχι από ανακτημένα λύματα. Στην περίπτωση των λυμάτων οι απαιτήσεις είναι μεγαλύτερες και όχι καλά προσδιορισμένες. Οι έρευνες οι σχετικές με τις επιδράσεις στην υγεία κατά την επαναχρησιμοποίηση για πόση είναι εφαρμόσιμες μόνο για κάθε συγκεκριμένη περίπτωση, καθώς το μείγμα των ρύπων διαφέρει από πόλη σε πόλη. Ακόμα και για την ίδια πόλη είναι πιθανό τα επικίνδυνα συστατικά των λυμάτων να αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.4 Τεχνικές απαιτήσεις για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων

Η επεξεργασία των λυμάτων με στόχο την παραγωγή καλής ποιότητας νερού για τη φύση είναι γενικά μια σύνθετη και υψηλού βαθμού δυσκολίας διεργασία. Σε αυτό συντελούν τόσο η μικροβιολογική και η χημική σύσταση των λυμάτων οι οποίες δεν είναι καθορισμένες όσο και οι τεράστιοι προς επεξεργασία όγκοι νερού οι οποίοι απαιτούν την κατασκευή και λειτουργία ενός μεγάλου έργου. Η επεξεργασία που τελικά επιλέγεται αποτελείται συνήθως από πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια (βιολογική) επεξεργασία, με τελικό στάδιο, πριν την διάθεση, την εφαρμογή κάποιας διεργασίας απολύμανσης.

Τρεις κύριες μέθοδοι απολύμανσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά:

- Η χλωρίωση
- Ο οζονισμός και
- Η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία.

Η κάθε μέθοδος έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και απαιτείται τεchnοοικονομική μελέτη για τον προσδιορισμό της πλέον κατάλληλης, η οποία σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να συνίσταται σε κατάλληλο συνδυασμό δύο τεχνολογιών (Γκίκας, 2003).

1.5 Φυσικά συστήματα επεξεργασίας και επαναχρησιμοποίησης λυμάτων

Φυσικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων ονομάζονται αυτά που η επεξεργασία των λυμάτων επιτυγχάνεται στο περιβάλλον με συνδυασμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο τρίγωνο: απόβλητο-έδαφος-φυτό. Από τους αρχαίους χρόνους ο άνθρωπος είχε προσπαθήσει να αξιοποιήσει την ευεργετική επίδραση των λυμάτων σε γεωργικές εφαρμογές σε συνδυασμό με την απομάκρυνσή τους από τους οικισμούς. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα διαχείρισης των λυμάτων για άρδευση στις Μινωικές πόλεις (Angelakis and Spyridakis 1996). Στη σύγχρονη εποχή η συστηματική χρήση γήινων συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων χρονολογείται από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα, όταν αρχικά στις Η.Π.Α. και στη συνέχεια στην Ευρώπη αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε η «γεωργία λυμάτων» (sewage farming) ως πρωταρχική προσπάθεια ελέγχου της υδατικής ρύπανσης (Frankland 1870; Frank and Rhynus 1920).

Η τεχνολογία αυτή σήμερα είναι ιδιαίτερα αναπτυγμένη και ανάλογα με το υδραυλικό σύστημα που χρησιμοποιείται μπορεί να διακριθεί σε :

- τοπικής εφαρμογής
- βραδείας εφαρμογής (slow rate: SR)
- ταχείας διήθησης (rapid infiltration: RI)
- επιφανειακής ροής (overland flow: OF) και
- διαφόρων συνδυασμένων τύπων

1.6 Μέτρα και προδιαγραφές για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων

Κατά καιρούς έχουν επισημανθεί υγιεινολογικά προβλήματα από την επαναχρησιμοποίηση ακατέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων λυμάτων. Με βάση τις επιδημιολογικές έρευνες εξάγεται το συμπέρασμα ότι η επαναχρησιμοποίηση επαρκώς επεξεργασμένων (π.χ. με βιολογική επεξεργασία και απολύμανση) λυμάτων για άρδευση δεν εγκυμονεί κινδύνους για τη δημόσια υγεία, δεδομένου ότι με την επεξεργασία των λυμάτων επιτυγχάνεται σημαντική μείωση παθογόνων μικροοργανισμών (Ανδρεαδάκης, 2007).

Διάφοροι διεθνείς Οργανισμοί έχουν ασχοληθεί με κριτήρια επαναχρησιμοποίησης αστικών υγρών αποβλήτων, όπως ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization, WHO) και ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (Food and Agriculture Organization, FAO). Οι οδηγίες επαναχρησιμοποίησης αστικών υγρών αποβλήτων για άρδευση του WHO βασίζονται στο μικρότερο δυνατό βαθμό απομάκρυνσης, απ' αυτόν που απαιτείται για να επιτευχθεί η προτεινόμενη ποιότητα εκροής για απεριόριστη άρδευση. Αυτός βέβαια μπορεί να είναι αποδεκτός, εάν εφαρμόζονται συμπληρωματικά μέτρα προστασίας της δημόσιας υγείας ή η ποιότητα

των εκροών μετά την επεξεργασία, βελτιωθεί περαιτέρω με αραιώση με φυσικά νερά, παρατεταμένη αποθήκευση ή μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις (WHO, 1989).

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

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

Στον Πίνακα 1.1 εμφανίζονται τα προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια ποιότητας για χρησιμοποίηση λυμάτων στην γεωργία, σύμφωνα με τον WHO.

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

Πίνακας 1.1: Προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια (Πηγή: WHO, 1989)

Ο FAO στην προσπάθειά του να διαμορφώσει κριτήρια ποιότητας για το νερό άρδευσης, που να αντιμετωπίζουν προβλήματα δημόσιας υγείας, πρότεινε τη χρήση της οδηγίας σε ότι αφορά όρια των κοπρανωδών κολοβακτηριδίων (FC), που προτείνονται από τον WHO. Εκτός από την αντιμετώπιση των κινδύνων δημόσιας υγείας, που οφείλονται στη χρήση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για άρδευση, ο FAO έχει προτείνει και οδηγίες για τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν την ποιότητα του αρδευτικού νερού καθώς και μια σειρά αγρονομικών μέτρων προκειμένου να εξασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή απόδοση των αρδευόμενων καλλιεργειών (FAO, 1994).

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

Στον Πίνακα 1.2 φαίνονται τα προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο ανακτημένο νερό από λύματα για άρδευση στη γεωργία, σύμφωνα με την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA, 2004).

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

Σελήνιο	0.02	0.02
Βανάδιο	0.10	1.00
Ψευδάργυρος	2.00	10.00

Πίνακας 1.2: Προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο ανακτημένο νερό άρδευσης (Πηγή: US EPA)

Γενικά η διαχείριση των αστικών υγρών αποβλήτων στην Ελλάδα, όπως και στα υπόλοιπα κράτη-μέλη της ΕΕ διέπεται από την οδηγία 91/271/ΕΟΚ. Με την αριθ. 5673/400/14.3.97 Κοινή Υπουργική Απόφαση, η επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων στην Ελλάδα εναρμονίζεται πλήρως μ' αυτή της ΕΕ. Σύμφωνα με αυτήν, έχουν τεθεί χρονικά όρια προσαρμογής και τήρησης των όρων επεξεργασίας.

Ο Ν. 1739/87 αποτελούσε το βασικότερο νομοθέτημα που έχει εκδοθεί στον τομέα διαχείρισης των υδατικών πόρων. Τελευταία, ο Ν.3199/03 επιχειρεί εναρμόνιση της ελληνικής νομοθεσίας υδατικών πόρων με την οδηγία 60/2000/ΕΕ. Όμως, ο Νόμος αυτός δεν αναφέρεται σε αντικείμενα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων. Έτσι, το νομοθετικό πλαίσιο για την ορθή διαχείριση των υδατικών πόρων και την προστασία των οικοσυστημάτων, που εξαρτάται από αυτούς στην ΕΕ διέπεται από αυτή την οδηγία. Παρόλο που στην οδηγία αυτή δεν δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων πιστεύεται ότι η ευαισθητοποίηση των Ευρωπαίων πολιτών σε θέματα προστασίας του περιβάλλοντος θα συμβάλει θετικά στην προώθηση ανάπτυξη και θέσπιση κριτηρίων για χρήση περιθωριακών νερών. Όμως, οι νομοθετικές διαδικασίες στην ΕΕ είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες. Έτσι, λαμβανομένου υπόψη ότι οι ελλειμματικές περιοχές σε διαθέσιμους υδατικούς πόρους εντοπίζονται κυρίως στον Ευρωπαϊκό Νότο και όχι στο σύνολο των χωρών μελών της ΕΕ, πιθανόν να υπάρξει σχετική ολιγωρία και καθυστέρηση νομοθετικής ρύθμισης (Αγγελάκης & Παρανυχιανάκης, 2005).

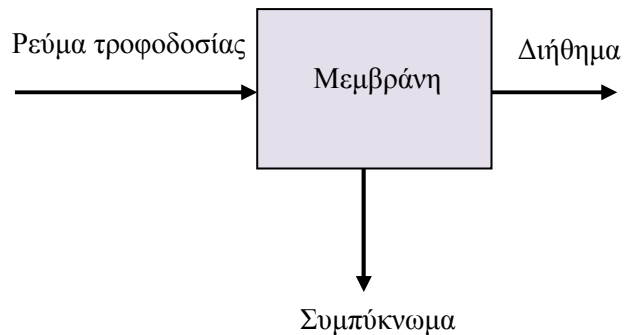
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

2.1. Ορισμός-Αρχή λειτουργίας των μεμβρανών

Η μεμβράνη αποτελεί τη βάση για μια διεργασία διαχωρισμού. Είναι ένα υλικό που επιτρέπει επιλεκτικά την διέλευση ενός ή περισσοτέρων συστατικών του διερχόμενου ρεύματος, ενώ παράλληλα δυσχεραίνει την διέλευση των υπολοίπων συστατικών του ρεύματος. Η διήθηση με χρήση μεμβράνης είναι μια τεχνική διήθησης κατά την οποία η μεμβράνη δρα ως εκλεκτικό εμπόδιο μεταξύ δύο φάσεων (*Mulder, 1997*). Το ρεύμα που διαπερνάει τη μεμβράνη ονομάζεται διήθημα, ενώ το ρεύμα που κατακρατείται ονομάζεται συμπύκνωμα (Σχήμα 2.1). Ο διαχωρισμός του διηθήματος από το συμπύκνωμα επιτυγχάνεται λόγω της διαφοράς πίεσης που αναπτύσσεται μεταξύ του ρεύματος τροφοδοσίας, στην είσοδο της μεμβράνης, και του διηθήματος στην έξοδο η οποία δίνει την ώθηση ώστε να υπάρξει ροή διαμέσου της μεμβράνης.

Στην περίπτωση καθαρισμού υγρών αποβλήτων, η μεμβράνη θα διαχωρίσει τα στερεά συστατικά που περιέχονται στο υπό επεξεργασία υγρό απόβλητο και το επιθυμητό διήθημα θα είναι το νερό. Στις περισσότερες διεργασίες, η μεμβράνη συγκρατεί τα στερεά τα οποία είναι διαλυμένα ή βρίσκονται αιωρούμενα στο υγρό απόβλητο και «αφήνει» το απαλλαγμένο από στερεά σωματίδια διαυγές νερό να περάσει διαμέσου της.



Σχήμα 2. 1: Διαγραμματική παρουσίαση αρχής λειτουργίας μεμβράνης

2.2 Κατηγορίες μεμβρανών

Η κατηγοριοποίηση των μεμβρανών μπορεί να γίνει βάσει τριών παραμέτρων:

- Του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης ή των μορίων που απομακρύνονται καθώς το διαφορετικό μέγεθος των πόρων των μεμβρανών είναι αυτό που σε μεγάλο βαθμό καθορίζει ποιες ουσίες διαπερνούν τη μεμβράνη και ποιες συγκρατούνται και, επομένως, προσδιορίζει το είδος της διεργασίας που λαμβάνει χώρα.
- Του υλικού κατασκευής των μεμβρανών όπου είναι αυτό που καθορίζει τις ιδιότητες της μεμβράνης και τον τρόπο με τον οποίο αντιδρά όταν έρχεται σε επαφή με το τροφοδοτούμενο ρεύμα.
- Της διάταξης των ινών των μεμβρανών όπου έχουν κατασκευασθεί διάφορες διατάξεις για τις μονάδες των μεμβρανών που εμφανίζουν ποικίλα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

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

	Μικροδιήθηση	Υπερδιήθηση	Νανοδιήθηση	Αντίστροφη Όσμωση
Μεγέθη απομακρυνόμενων σωματιδίων (μm)	0,08 – 10,0	0,005 – 0,2	0,001-0,01	0,0001-0,001
Υλικό κατασκευής μεμβράνης	Πολυπροπυλέ-νιο, ακρυλονι-τρίλιο, νάυλον, τεφλόν	Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμί-δια	Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμί-δια	Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμί-δια
Διάταξη	Σπειροειδής, κοίλων ινών, πλάκα και πλαίσιο, σωληνοει-δής	Σπειροειδής, κοίλων ινών, πλάκα και πλαίσιο	Σπειροειδής, κοίλων ινών	Σπειροειδής, κοίλων ινών, σύνθετο λεπτού υμενίου
Ροή (l/m ² -d)	405-1600	405-815	200-815	320-490
Πίεση (kPa)	7-100	70-700	500-1000	850-7000
Κατανάλωση ενέργειας (kWh/m ³)	0,4	3,0	5,3	10,2 – 18,2
Ανάκτηση διηθήματος (%)	94-98	70-80	80-85	70-85

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

2.3 Υλικά Κατασκευής Μεμβρανών

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

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

Τα κεραμικά υλικά έχουν περιορισμένες εφαρμογές στα συστήματα MBR, γιατί παρουσιάζουν αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια καθώς χρησιμοποιούνται μόνο σε εξωτερικές διατάξεις, με αποτέλεσμα να απαιτείται ανακυκλοφορία της βιομάζας και υψηλή ταχύτητα σταυρωτής ροής ώστε να περιορισθεί η έμφραξη της μεμβράνης. Τα πλεονεκτήματά τους σε σύγκριση με τις μεμβράνες από πολυμερή είναι ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στις πιέσεις και καλύτερη χημική σταθερότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Όμως αυτά τα χαρακτηριστικά είναι χρήσιμα κυρίως στη βιοτεχνολογία και σε φαρμακευτικές εφαρμογές (Xu et al, 2003).

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

	Κεραμικά	Μέταλλα
<ul style="list-style-type: none">▪ Παράγωγα κυτταρίνης συμπεριλαμβανομένων των νιτρικών▪ Αναγεννημένη Κυτταρίνη▪ Αρωματικά πολυαμίδια▪ Πολυβενζιμιδαζόλιο και αζολόνιο▪ Πολυακρυλονιτρίλιο και	<ul style="list-style-type: none">▪ Ζιρκόνια▪ Οξείδιο του αργιλίου	<ul style="list-style-type: none">▪ Τιτάνιο▪ Παλλάδιο και κράματα παλλαδίου

παράγωγα <ul style="list-style-type: none"> ▪ Πολυσουλφώνη ▪ Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο ▪ Πολυμεθυλομεθακρυλικό ▪ Φθοριούχο πολυβινυλιδένιο ▪ Οξειδίο του πολυδιμεθυλοφαινυλενίου 		
---	--	--

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

2.4 Διεργασίες μεμβρανών

Οι διεργασίες μεμβρανών χρησιμοποιούνται ευρέως σε πληθώρα εφαρμογών, και κάθε μια χαρακτηρίζεται από τη κινητήρια δύναμη της και συγκεκριμένα χαρακτηριστικά διαχωρισμού.

Οι διεργασίες μεμβρανών ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

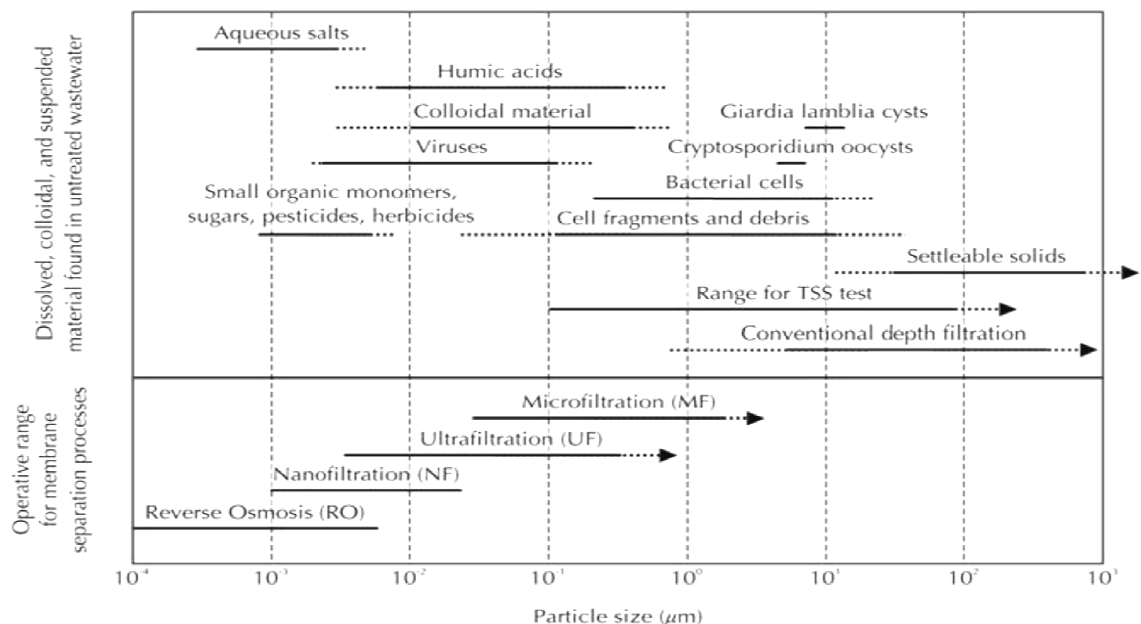
- Διεργασίες με κινητήρια δύναμη τη διαφορά πίεσης
 - αντίστροφη όσμωση (*reverse osmosis*)
 - υπερ-, μικρο- και νανο-διήθηση (*ultra-, micro-, nano-filtration*)
- Διεργασίες με κινητήρια δύναμη τη διαφορά συγκέντρωσης
 - διάλυση (*dialysis*)
 - διεξάτμιση (*pervaporation*)
 - διαχωρισμός αερίων (*gas separation*)
- Διεργασίες με κινητήρια δύναμη το ηλεκτρικό φορτίο
 - ηλεκτροδιάλυση (*electrodialysis*)
- Διεργασίες με κινητήρια δύναμη τη διαφορά θερμοκρασίας
 - απόσταξη με μεμβράνες (*membrane distillation*)

Οι διεργασίες μεμβρανών με κινητήρια δύναμη τη διαφορά πίεσης, υποδιαιρούνται στη μικρο-, υπερ- και νανο- διήθηση και την αντίστροφη όσμωση. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζονται συνοπτικά τα κύρια χαρακτηριστικά αυτών των διεργασιών.

Διεργασία	Πίεση (bar)	Μέγεθος πόρων (nm)	Απομακρυνόμενες ουσίες
Μικροδιήθηση	0,1-2	100-1000	Αιωρούμενα σωματίδια, βακτήρια
Υπερδιήθηση	0,1-2	10-100	Πρωτεΐνες, παθογόνοι οργανισμοί, μακρομόρια
Νανοδιήθηση	4-20	1-10	Μικρομόρια, δισθενή ιόντα (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-})
Αντίστροφη Όσμωση	10-30	0,1-1	Μονοσθενή ιόντα (Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^-)

Πίνακας 2. 3: Διεργασίες μεμβρανών και εφαρμογή για την κατεργασία υγρών αποβλήτων (Mulder, 1997)

Το Σχήμα 2.2 παρουσιάζει μια σύγκριση του μεγέθους των συστατικών που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα και του λειτουργικού εύρους μεγέθους για τις διεργασίες μεμβρανών.



Σχήμα 2. 2: Σύγκριση του μεγέθους των συστατικών που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα και του λειτουργικού εύρους μεγέθους για τις διεργασίες μεμβρανών (Metcalf & Eddy, 2003)

2.4.1 Αντίστροφη όσμωση

Η διαδικασία κατά την οποία εφαρμόζεται μία πίεση μεγαλύτερη και αντίστροφη σε κατεύθυνσή από την οσμωτική πίεση που αναπτύσσεται μεταξύ δύο υδατικών διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης τα οποία διαχωρίζονται από μια ημιπερατή μεμβράνη ονομάζεται αντίστροφη όσμωση. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με τους μηχανισμούς της προσρόφησης των μικρών σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ οι ιοντικές ενώσεις μεταφέρονται διεμέσου της μεμβράνης με διάχυση μέσα από τους πόρους της μεμβράνης. Ουσιαστικά αποτελεί μία διέργασία που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση ανόργανων αλάτων από το υγρό με την χρησιμοποίηση ειδικών μεμβρανών που επιτρέπουν την διέλευση του διαλύτη (νερού), ενώ δεν επιτρέπουν την δίοδο στις διαλυμένες ουσίες. Με αυτήν τη διεργασία μπορούν να απομακρυνθούν πολύ μικρά σωματίδια της τάξης του 0,0001-0,001 μm .

2.4.2 Νανοδιήθηση

Στην νανοδιήθηση το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών δεν ξεπερνά τα 2nm και αφαιρεί ουσίες με μέγεθος από 0,001-0,01 μm . Στις μεμβράνες νανοδιήθησης λόγω του μικρού μεγέθους των πόρων και την υψηλής συγκέντρωσης του ανάμεικτου υγρού έχουμε γρήγορη έμφραξη των μεμβρανών. Η ροή διαμέσου της μεμβράνης επιτυγχάνεται με την εφαρμογή υδραυλικής πίεσης. Οι μηχανισμοί κατακράτησης του συμπυκνώματος δεν περιορίζονται μόνο στον διαχωρισμό λόγω μεγέθους. Τα μη φορτισμένα σωματίδια αφαιρούνται με μηχανικό διαχωρισμό, ενώ τα ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια αφαιρούνται τόσο λόγω μηχανικού διαχωρισμού αλλά και λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

2.4.3 Μικροδιήθηση

Η μικροδιήθηση χρησιμοποιείται για την κατακράτηση ουσιών των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 0,08 μm έως 10 μm . Οι μεμβράνες μικροδιήθησης έχουν τους μεγαλύτερους σε μέγεθος πόρους (<50nm) και ονομάζονται μακρο-πόροι. Το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης κυμαίνεται συνήθως από 0,1 μm έως 2 μm και χαρακτηρίζεται από μικρές πιέσεις. Αφαιρεί σχεδόν όλα τα αιωρούμενα σωματίδια, όλες τις κύστες και τα υπολείματα από κατεστραμμένα κύτταρα. Επίσης μπορεί να αφαιρέσει τα μεγαλύτερα μεγέθη των ιών, των κολλοειδών και των χουμικών οξέων.

2.4.4 Υπερδιήθηση

Οι πόροι των μεμβρανών υπερδιήθησης αποτελούν τους αμέσως μεγαλύτερους πόρους μεμβρανών από αυτούς της μικροδιήθησης, καθώς τα μεγέθη τους κυμαίνονται από 2-50nm και ονομάζονται μεσο-πόροι. Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται για την αφαίρεση ουσιών με μεγέθη 0,005 μm -0,2 μm και αφαιρεί με επιτυχία

αιωρούμενα στερεά, ιούς και κολλοειδή. Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται για τον διαχωρισμό διαλυτών μακρομοριακών ενώσεων, καθώς το σύστημα έχει την δυνατότητα αφαίρεσης διαλυτών οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους.

2.4.5 Σύγκριση μεμβρανών υπερδιήθησης-μικροδιήθησης

Οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης λειτουργούν κάτω υπό παρόμοιες συνθήκες, αλλά διαφέρουν ως προς το μέγεθος των πόρων τους (*Durham et al., 2001, Kunikane et al., 1995, Wakeman and Williams, 2002, Wiesner and Aptel, 1996*). Μια μεμβράνη υπερδιήθησης, λόγω του μικρότερου μεγέθους των πόρων της, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μικρότερων μορίων σε σχέση με μια μεμβράνη μικροδιήθησης. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης χρησιμοποιήθηκαν για την πλήρη απόρριψη παθογόνων οργανισμών ενώ οι μεμβράνες μικροδιήθησης δεν είναι ικανές να τους αφαιρούν εντελώς (*Madaeni et al., 1995 Madaeni, 1999*).

Οι μεμβράνες υπερδιήθησης χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων λόγω της υψηλής ικανότητάς τους για αφαίρεση ρυπαντικών ουσιών και για την πλήρη απομάκρυνση των παθογόνων οργανισμών που περιέχονται σε αυτά, έναντι των μεμβρανών μικροδιήθησης.

2.5 Ορισμοί-Λειτουργικές παράμετροι κατά τη διεργασία της διήθησης

- Διήθημα (*Permeate*): Το κλάσμα του ρεύματος τροφοδοσίας που περνά μέσα από το σύστημα μεμβρανών
- Κατακράτημα ή συμπύκνωμα (*Retentate ή Concentrate*): Το κλάσμα που δεν διαπερνά τις μεμβράνες
- Ροή διηθήματος (*Permeate flux*): Η ποσότητα υλικού που διέρχεται διαμέσου των μεμβρανών ανηγμένη ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών και ανά μονάδα χρόνου (*Mulder, 1997*)

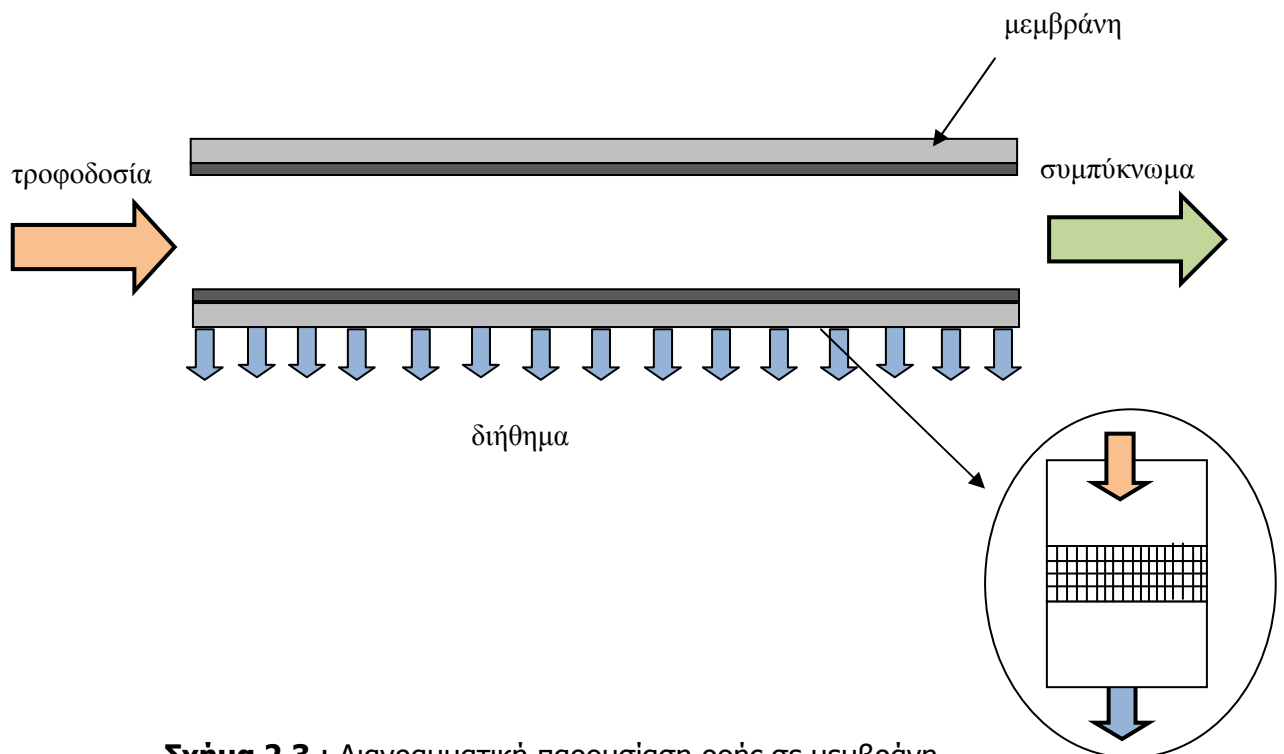
$$J = \frac{1}{A_m} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (2.1)$$

Όπου,

J ($\text{m}^3 / \text{m}^2 \text{ s}$): ροή διηθήματος ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών
 A_m (m^2): επιφάνεια μεμβρανών

dV/dt : η ποσότητα του διηθήματος που περνά διαμέσου των μεμβρανών στη μονάδα του χρόνου

V : όγκος διηθήματος



Σχήμα 2.3 : Διαγραμματική παρουσίαση ροής σε μεμβράνη

2.6 Ορισμός έμφραξης

Η έμφραξη αποτελεί τον γενικό όρο για την περιγραφή της διεργασίας κατά την οποία ποικίλες μορφές σωματιδίων που βρίσκονται σε αιώρηση ή διαλυμένα στην υπό επεξεργασία βιομάζα, προκαλούν αντίσταση στη ροή διαμέσου της μεμβράνης όταν αυτά εναποτίθενται στην επιφάνεια της ή στους πόρους αυτής (Koros, 1996). Ειδικότερα, έμφραξη είναι η συσσώρευση και απόθεση σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης, λόγω της απόρριψής τους από τη μεμβράνη. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι οργανικά στερεά (αιωρούμενα στερεά, κolloειδή, μακρομόρια), ανόργανα συστατικά (άλατα) και ιζήματα τα οποία περιέχονται στο τροφοδοτούμενο υγρό. Η σταδιακή απόθεσή τους αυξάνει βαθμιαία την αντίσταση του συστήματος στη ροή του διηθήματος με αποτέλεσμα να απαιτείται εφαρμογή μεγαλύτερης πίεσης για να παραμείνει σταθερή η παροχή διηθήματος, ή αναγκαστικά μειώνεται η παροχή του διηθήματος για δεδομένη πτώση πίεσης. Επομένως η έμφραξη μπορεί να ορισθεί ως η μόνιμη συσσώρευση οργανικών και/ή ανόργανων ουσιών η οποία δημιουργεί μια συνεχή μείωση της ροής του διηθήματος για δεδομένη πτώση πίεσης.

Η έμφραξη αποτελεί το βασικότερο λειτουργικό πρόβλημα στα συστήματα MBR όπου χρησιμοποιούνται πορώδεις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης. Για την περιγραφή της μεταβολής της ροής διαμέσου των μεμβρανών λόγω της σταδιακής έμφραξης έχουν προταθεί μοντέλα που προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό την συμπεριφορά του συστήματος στις συνθήκες έμφραξης. Ωστόσο, το φαινόμενο της έμφραξης, είναι αρκετά πολύπλοκο δεδομένου ότι εξαρτάται από ποικίλες συνθήκες και παράγοντες, όπως η διάταξη του συστήματος, το υλικό των μεμβρανών και η γεωμετρία τους, οι λειτουργικές συνθήκες που επικρατούν συμπεριλαμβανομένου της υδροδυναμικής του συστήματος, τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά της βιομάζας.

Η έμφραξη αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος των μεμβρανών, καθώς αυξάνει την αντίσταση στη ροή του διηθήματος μέσα από τους πόρους των μεμβρανών. Η αντίσταση στη ροή διήθησης αυξάνεται τόσο από τα σωματίδια που επικάθονται στους πόρους της μεμβράνης, όσο και από το σχηματισμό του «cake layer» στην επιφάνεια της μεμβράνης, με συνέπεια είτε να μειώνεται η ροή διήθησης J για δεδομένη διαφορά πίεσης Δp είτε να αυξάνεται η διαφορά πίεσης για δεδομένη ροή διήθησης. Η έμφραξη μειώνει τη ροή του διηθήματος και επομένως την απόδοση του συστήματος, αυξάνοντας τόσο το πάγιο όσο και το λειτουργικό κόστος του (Visvanathan et al., 2000).

Η βασική θεωρία που έχει αναπτυχθεί για την εξήγηση του φαινομένου της έμφραξης είναι η θεωρία της κρίσιμης ροής (*critical flux concept*). Η κρίσιμη ροή ορίζεται ως η τιμή της ροής την οποία εάν το σύστημα υπερβεί, αρχίζει να παρατηρείται συσσώρευση σωματιδίων στις μεμβράνες. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, εάν η ροή δεν υπερβεί την κρίσιμη τότε δεν παρατηρείται το φαινόμενο της έμφραξης. Εάν όμως η ροή αυξηθεί πέραν της κρίσιμης τιμής, τότε η πίεση αυξάνεται δραματικά και ανεξάρτητα από τη ροή.

Επομένως σε ένα σύστημα μεμβρανών η ροή πρέπει να διατηρείται κάτω από την κρίσιμη τιμή, προκειμένου να αποφευχθεί η γρήγορη έμφραξη των μεμβρανών. Βέβαια, στην πράξη, παρατηρείται πάντα κάποια συσσώρευση σωματιδίων ακόμα και σε τιμές ροής διήθησης χαμηλότερες από την κρίσιμη τιμή. Όμως αυτή η έμφραξη γίνεται αργά και σταδιακά, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες να είναι λειτουργικές για μεγάλο χρονικό διάστημα, με την προϋπόθεση ότι πραγματοποιείται αποδοτικός καθαρισμός ανά τακτά χρονικά διαστήματα (*Gander et al., 2000, Stephenson et al., 2000*).

2.7 Καθαρισμός μεμβρανών

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

- Υδραυλικός
- Μηχανικός
- Ηλεκτρικός
- Χημικός

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

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

Η περιοδική αποσυμπίεση (*relaxation*) του συστήματος των μεμβρανών συντελείται με την παύση της διαδικασίας της διήθησης για ένα μικρό χρονικό διάστημα. Δηλαδή εφαρμόζεται διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης στο σύστημα. Συνήθως αυτή η μέθοδος μειώνει μόνο τη συγκέντρωση πόλωσης, με την επαναιώρηση στο

τροφοδοτούμενο υγρό των σωματιδίων που είχαν επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης, αλλά δεν συμβάλλει στη μείωση της έμφραξης στο εσωτερικό της μεμβράνης.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 Ορυκτά

Ορυκτό ονομάζεται κάθε χημικό στοιχείο ή ανόργανη ένωση φυσικής προέλευσης, που βρίσκεται στο έδαφος ή στο υπέδαφος, ή υπο τη μορφή διαλύματος στο νερό αποτελώντας συστατικό των πετρωμάτων, από τα οποία αποτελείται ο στερεός φλοιός της γης . Ένα ορυκτό σχηματίζεται συνήθως με ανόργανες διαδικασίες. Αυτό όμως δεν είναι γενικός κανόνας, αφού υπάρχουν ενώσεις που προκύπτουν από μη ανόργανες διαδικασίες και καλύπτουν όλες τις απαιτήσεις ενός ορυκτού (κλασικό παράδειγμα είναι το CaCO_3 που παρασκευάζεται από όστρακα).

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

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

Οι κατηγορίες που ταξινομούνται τα ορυκτά είναι οι εξής:

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

Τα σπουδαιότερα από όλα τα ορυκτά είναι τα πυριτικά, αφού η πλειονότητα των μεταλλευμάτων του φλοιού της γης είναι πυριτικά ορυκτά. Τα ορυκτά αποτελούν τα σπουδαιότερα ορυκτά και χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

3.2 Πυριτικά Ορυκτά

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

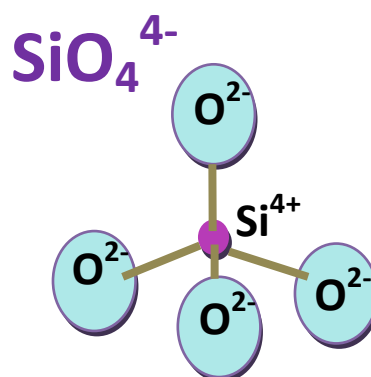
Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων βασίζεται στην ύπαρξη εναλλάξιμων κατιόντων στη δομή των ορυκτών, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα (κατιόντα βαρέων μετάλλων) με ιοντοεναλλαγή. Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργή επιφάνεια και πορώδες με επακόλουθο την εύκολη προσρόφηση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

Σύμφωνα με σχετική βιβλιογραφία, υπάρχουν πάρα πολλές παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν τη δέσμευση των μετάλλων από διάφορα ορυκτά, όπως είναι η θερμοκρασία, η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων και κατιόντων, η οξύτητα και η υγρασία του διαλύματος, ο χρόνος επεξεργασίας, η κοκκομετρία του ορυκτού κ.α. Έτσι η κατανόηση της συμπεριφοράς τέτοιων συστημάτων παρουσιάζει αυξημένη δυσκολία, με αποτέλεσμα να υφίστανται μεγάλες προοπτικές για έρευνα, τόσο πάνω στον υπολογισμό διαφόρων παραμέτρων ισορροπίας και κινητικής, όσο και στο σχεδιασμό συστημάτων επεξεργασίας.

Τα πυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για τη δέσμευση ιόντων μετάλλου όπως νικελίου, χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου είναι ο μπετονίτης (bentonite), ο βερμικουλίτης (vermiculite) και ο ζεόλιθος (zeolite).

3.3 Δομή πυριτικών ορυκτών

Η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, αποτελούμενο από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομα οξυγόνου (*W.L.Bragg*). Η μονάδα αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1 και χημικά παριστάνεται ως $(\text{SiO}_4)^{4-}$.



Σχήμα 3. 1: Το τετράεδρο του πυριτίου.

Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, δηλαδή, έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Στο δομικό τετράεδρο, το κατιόν του πυριτίου περιβάλλεται από τέσσερα ιόντα οξυγόνου και καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μία ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή. Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων οξυγόνου εξασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα, όπως ιόντα K^+ , Ca^{2+} ή Al^{3+} , καθώς και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου.

3.4 Δομή – Ιδιότητες - Χρήσεις μπετονίτη, ζεόλιθου, βερμικουλίτη

Η έρευνες που έχουν γίνει όσον αφορά το ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη και τον μπετονίτη και την χρήση τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές βρίσκεται υπό διαρκή εξέλιξη, καθώς οι τεχνολογικές εφαρμογές τους δεν έχουν αναπτυχθεί ευρέως μέχρι στιγμής, ενώ επιπλέον, οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες παρέχουν τη δυνατότητα για περαιτέρω διερεύνηση και άλλων εφαρμογών. Ωστόσο, η ευρεία χρήση τους για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών (βαρέα μέταλλα, τοξικές οργανικές ενώσεις, κλπ) κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, απαιτεί πλήρη μελέτη της δομής των ορυκτών με παράλληλο προσδιορισμό και αξιολόγηση των ιδιοτήτων αυτών.

3.4.1 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την εξαλλοίωση-μετατροπή ηφαιστειακής πέτρας. Αποτελείται από ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών με κύριο συστατικό το ορυκτό του μοντμοριλλονίτη ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$), σε αναλογία άνω των 80%. Πήρε την ονομασία του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορρύεται. Όταν η αναλογία του μοντμοριλλονίτη είναι κάτω του 80% (συνήθως 60-80%), τότε ομιλούμε περί μπεντονικής άργιλου.

Τους μπεντονίτες τους διακρίνουμε κυρίως σε δύο κατηγορίες:

- A. Τους ασβεστούχους-μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι-μπεντονίτες) ή "μη διογκούμενους μπεντονίτες" ή "μεταμπεντονίτες", δηλαδή αυτούς οι οποίοι προσροφούν μεν λίγο περισσότερο νερό σε σχέση προς άλλες πλαστικές άργιλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως. Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά για την απορρόφηση κηλίδων ελαίων και ακαθαρσιών (π.χ. καθαρισμός βιομηχανικών δαπέδων, εδαφών κ.ά.), ως άμμος υγιεινής κατοικιδίων ζώων (απορροφούν τα απορρίμματα σχηματίζοντας σβώλους που μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν, επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίηση της υπόλοιπης άμμου) στην ελεγχόμενη αποδέσμευση ζιζανιοκτόνων κ.α.

- B. Τους νατριούχους-μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες, δηλαδή αυτούς οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του εικοσαπλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια νερού οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα

Ο μοντμοριλλονίτης, και τα ορυκτά της ομάδας του, χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται, δηλαδή, από δύο φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al^{3+} , Mg^{2+} ή Fe^{2+} , σε οκταεδρική διάταξη (Περράκη, 2004).

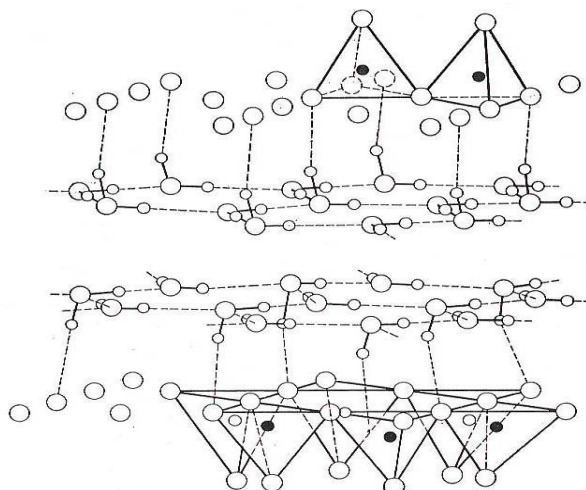
Στα βαθύτερα στρώματα ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος, στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοιχτόχρωμα χρώματα. Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις, ενώ οι μη διογκούμενοι μοιάζουν με δέρμα κροκόδειλου.

Ο μπεντονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100 μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του, αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αέριων. Ο μπεντονίτης μπορεί να αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπεντονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης (Περράκη, 2004) .

Λόγω των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων ο μπετονίτης έχει πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται για την παρασκευή αποχρωστικών και διαυγαστικών γαιών μετά από κατεργασία με οξέα (acid activation) καθώς και για καταλύτες στην πυρόλυση πετρελαίου, όπου επειδή απαιτείται μικρή περιεκτικότητα σε σίδηρο και βαρέα μέταλλα, προηγείται όξινη επεξεργασία και πύρωση σε περίπου 500 °C. Οι μπετονίτες έχουν έντονες απορροφητικές ιδιότητες για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων για τη διαύγασή τους. Οι μπετονίτες μπορούν να απομακρύνουν με προσρόφηση πολλούς ρυπαντές από τα υγρά απόβλητα. Έρευνες έχουν δείξει ότι μπορούν να απομακρύνουν φαινόλες από τα υγρά απόβλητα καθώς μειώνουν την κινητικότητα των φαινολικών ενώσεων σε σημαντικό βαθμό. Τέλος προσροφούν αποτελεσματικά και απομακρύνουν από υδατικά διαλύματα σπάνιες γαίες και βαρέα μέταλλα.

3.4.2 Βερμικουλίτης

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



Σχήμα 3.2 Δομή του βερμικουλίτη όπου φαίνονται τα ενδιάμεσα στρώματα νερού, από τους Hendricks και Jefferson

Ο βερμικουλίτης είναι φτιαγμένος από ένα φυσικό ορυκτό, την μίκα (μαρμαρυγίας). Έχει την ιδιότητα να συγκρατεί αρκετές φορές το ίδιο του το βάρος σε νερό και δίνει στο υπόστρωμα μια ευάερη δομή. Διατίθεται σε διάφορα μεγέθη, ενώ το μεσαίο και το μεσαίο προς ψιλό είναι τα πιο κατάλληλα για χρήση σε καλλιέργεια. Ο βερμικουλίτης ανήκει στους κρυσταλλικούς αργίλους, με φυλλοειδή δομή, η οποία αποτελείται από δύο στρώματα τετραέδρων πυριτίου και ένα κεντρικό διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό στρώμα (τύπος τριών στρωμάτων) με τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του βερμικουλίτη να συμβαίνει ισοδιάστατα.

Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α

Η δομή του χαρακτηρίζεται από ανεπάρκεια φορτίου και είναι ανισόρροπη λόγω των αντικαταστάσεων Si^{4+} από Al^{3+} . Η ανεπάρκεια φορτίου εξαλείφεται από κατιόντα τα οποία βρίσκονται κυρίως μεταξύ των στρωμάτων μίκας και είναι ιδιαίτερα εναλλάξιμα.

Ο βερμικουλίτης έχει ειδικό βάρος 0.9-1.4 g/cm^3 , πορώδες 96% και pH 7-7.2. Χαρακτηρίζεται από μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, γεγονός που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία. Θραύεται εύκολα σε λεπτά εύκαμπτα ανελαστικά λέπια. Με γρήγορη θέρμανση στους 870°C το περιεχόμενο νερό

μετατρέπεται σε ατμό και χωρίζει σε λεπιοειδή πλακίδια το βερμικουλίτη που έχει ως αποτέλεσμα της διαστολή του από 8 έως 12 φορές το αρχικό του μέγεθος και μείωση στην πυκνότητα από 640-960 kg/m³ σε 56-192 kg/m³.

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

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

Ο μη επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του νερού π.χ. για την προσρόφηση τοξικών μετάλλων από αυτό, όπως Pb, Zn, Cd. Ο θερμικά επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε ορισμένους τομείς της βιομηχανίας, στις οικοδομικές εργασίες, στη γεωργία και στο περιβάλλον. Παρασκευάζεται με έντονη θέρμανση στους 800 °C, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μια πολλαπλή διαστολή του όγκου του υλικού. Οι χρήσεις του θερμικά επεξεργασμένου βερμικουλίτη εξαρτώνται απ' το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια από το βαθμό μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό.

3.4.3 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλότητες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή. Ο όρος ζεόλιθος αποδίδεται στην ιδιότητα των συγκεκριμένων ορυκτών να αποβάλλουν το νερό που περιέχουν όταν θερμαίνονται, δίνοντας την εντύπωση ότι βράζουν.

Η δημιουργία φυσικών ζεολιθων απαιτεί κατάλληλες γεωλογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα συγκεκριμένα ορυκτά απαντώνται κυρίως σε κοιλώματα βασαλτικών πετρωμάτων, σε πετρώματα που έχουν υποστεί μέσες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης και σε περιοχές με αποθέσεις ηφαιστειακής λάβας και στάχτης. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι προϊόντα αντίδρασης ορυκτών υδατικών διαλυμάτων με στερεά αργιλοπυριτικά άλατα.

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

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

Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέστατων οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους. Η πυκνότητά τους κυμαίνεται από 2-2,3 gr/cm³, ενώ ποικιλίες ζεόλιθων πλούσιες σε Ba έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,5-2,8 gr/cm³. Η μικρή σχετικά πυκνότητά τους οφείλεται στην παρουσία του νερού, που πληρεί τους διαύλους του πλέγματος.

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

- Ζεόλιθοι οι οποίοι υφίστανται μεγάλες δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης και στους οποίους η απώλεια βάρους είναι ασυνεχής κατά την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Ζεόλιθοι οι οποίοι δεν υφίστανται αισθητές δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσής τους και στους οποίους αυξανόμενη της θερμοκρασίας, η απώλεια βάρους είναι συνεχής και σταδιακή.

Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στον καθαρισμό των αστικών, βιομηχανικών ακόμη και των ραδιενεργών και τοξικών υγρών αποβλήτων. Έχει παρατηρηθεί πως τα συγκεκριμένα πετρώματα μπορούν να απομακρύνουν μέταλλα και ραδιονουκλίδια σε ποσοστό 20% - 90% από το νερό. Επίσης, βρέθηκε πως οι ζεόλιθοι απομακρύνουν το 30%- 53% των οργανικών ουσιών που εμπεριέχονται στο νερό με αποτέλεσμα την μείωση της οξύτητάς του. Παράλληλα, οι επιστήμονες Τσιτσισβίλι, Μίνγκ και Μάμπτον απέδειξαν ότι οι Ελληνικοί φυσικοί ζεόλιθοι συμβάλουν μέχρι και 50% στην εξοικονόμηση του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες. Τέλος ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της αμμωνίας και των αμμωνιακών ιόντων από αστικά και γεωργικά υδατικά απόβλητα καθώς και για τον έλεγχο των οσμών -κυρίως αμμωνίας και υδροθείου- σε χώρους συντήρησης και αποθήκευσης τροφίμων, σε κτηνοτροφικές μονάδες και ιχθυοκαλλιέργειες.

Οι βασικές ιδιότητες των ζεόλιθων παρουσιάζονται στη συνέχεια:

A. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαχθούν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητά τους αυτή ονομάζεται ιοντοανταλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 g προσροφητικού μέσου (meq/100g). Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμιά αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοανταλλαγή, η οποία εν

τούτοις, συνοδεύεται, από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από :

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

Στους ζεόλιθους, ο βασικός μηχανισμός στην ιοντική ανταλλαγή είναι η μοριακή διάχυση. Η αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αφορά όγκους και δεν είναι απαραίτητα επιφανειακή αντίδραση. Επιπλέον, είναι στοιχειομετρική και κάθε φάση παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερη κατά τη διαδικασία ανταλλαγής. Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεόλιθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφηση αερίων, το οποίο αποτελεί και ένα πλεονέκτημα των ζεόλιθων έναντι των ρητινών, εκτός από το πολύ χαμηλότερο κόστος τους.

B. Ικανότητα προσρόφησης

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

περιεχόμενου H_2O , όταν οι ζεόλιθοι είναι πλήρως ενυδατωμένοι. Σε μερικούς ζεόλιθους ο όγκος αυτών των διαύλων, ο οποίος περιέχει H_2O , μπορεί να φτάσει και 50% του συνολικού τους όγκου.

Γ. Ικανότητα αναγέννησης

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

Δ. Ικανότητα κατάλυσης

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

4.1 Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα

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

Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται, και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 (EPA, 2006).

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

Πίνακας 4.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (Πηγή: EPA)

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

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

4.2. Τοξική δράση βαρέων μετάλλων

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

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

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

Τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα τους. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς. Στους περισσότερους από αυτούς παρατηρείται συμμετοχή της μεθυλοκοβαλαμίνης (CH₃ – B₁₂). Αν χορηγηθούν σε ένα οργανισμό συγχρόνως αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε προστίθεται συνήθως η δράση τους. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu +Zn, Cu+Cd), έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων (Schnoor, 2003).

4.3 Ψευδάργυρος

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

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

Έχει εκτιμηθεί ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος, περιέχουν ψευδάργυρο. Επιπρόσθετα, υπάρχουν πάνω από 12 τύποι κυττάρων στο ανθρώπινο σώμα που περιέχουν ιόντα ψευδαργύρου, ο ρόλος των οποίων, στη φαρμακευτική και την υγεία, μελετάται συστηματικά τα τελευταία χρόνια. Τα εγκεφαλικά κύτταρα των θηλαστικών περιέχουν ψευδάργυρο, καθώς επίσης οι σιελογόνοι αδένες, ο προστάτης και το έντερο.

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

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

4.3.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

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

Τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.2.

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

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά Ψευδάργυρου

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

4.3.2 Χρήσεις

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

4.3.3 Ανθρωπογενείς πηγές

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

4.3.4 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος συναντάται ευρέως σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα. Οι συγκεντρώσεις σε εδαφικά ιζήματα και γλυκά νερά επηρεάζονται σημαντικά από τοπικές και ανθρωπογενείς επιρροές και επομένως ποικίλουν σημαντικά. Στα φυσικά επιφανειακά ύδατα, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι συνήθως κάτω από 10 µg/l και στα υπόγεια νερά περίπου 10–40 µg/l. Στο νερό της βρύσης, η συγκέντρωση

του ψευδαργύρου μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη λόγω της έκπλυσής του από τις σωληνώσεις και τα εξαρτήματα. Οι συγκεντρώσεις του σε εδάφη είναι συνήθως 10-300 mg/kg ξηρό βάρος (dry weight, DW) και έως 300 ng/m³ στον αέρα. Τα αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης είναι δυνατό να οφείλονται στην φυσική ύπαρξη εμπλουτισμένων με ψευδάργυρο ορυκτών, σε ανθρωπογενείς πηγές ή σε αβιοτικές και βιοτικές διαδικασίες. Σε δείγματα που έχουν μολυνθεί ανθρωπογενώς, παρατηρούνται επίπεδα ψευδαργύρου έως και 4 mg/litre στο νερό, 35 g/kg στο έδαφος, 15 µg/litre στις εκβολές ποταμών και 8µg/m³ στον αέρα.

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

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

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

4.3.5 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό

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

4.3.6 Επίδραση στους ανθρώπους

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

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η τοξικότητα ψευδάργυρου από μια κανονική διατροφή είναι ιδιαίτερα απίθανη. Τα μεμονωμένα ξεσπάσματα οξείας τοξικότητας ψευδάργυρου έχουν εμφανιστεί ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης τροφίμων ή ποτών που μολύνονται με τον ψευδάργυρο που απελευθερώνεται από τα γαλβανισμένα εμπορευματοκιβώτια.

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

Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση του σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια.

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

Η επιτροπή του Συμβουλίου Τροφίμων και Διατροφής του Ινστιτούτου Ιατρικής Εθνικής Ακαδημίας των ΗΠΑ (FNB/IOM) θέσπισε τα Αποδεκτά Ανώτατα Επίπεδα Πρόσληψης (Tolerable Upper Intake Level, UL) τα οποία αποτελούν το υψηλότερο επίπεδο ημερήσιας πρόσληψης σε θρεπτικά συστατικά που δεν είναι πιθανό να προκαλέσει δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία. Τα ανώτατα αυτά επίπεδα βασίστηκαν επίσης σε σχετικές μελέτες όπου υπολογιζόταν η επίδραση των συμπληρωματικών δόσεων στα επίπεδα του χαλκού, αλλά όρισε τα ανώτατα ανεκτά όρια με βάση το

Χαμηλότατο Παρατηρούμενο Επίπεδο Δυσμενούς Επίδρασης (Lowest Observed Adverse Effect Level, LOAEL).

Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς. Ένα πρόσφατο παράδειγμα 6 μικρομορίων τα οποία σκοτώνουν 93% όλων των daphnia στο νερό βρίσκεται στο Muysen et al.

4.4 Νικέλιο

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

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

4.4.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

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

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

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

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

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

4.4.2 Χρήσεις

Το νικέλιο χρησιμοποιείται σε πολλά βιομηχανικά και καταναλωτικά αγαθά, όπως το ανοξείδωτο ατσάλι, μαγνήτες, στην κατασκευή κερμάτων, επαναχρησιμοποιούμενων μπαταριών, χορδές ηλεκτρικών κιθάρων και σε ειδικά κράματα, όπως περιγράφηκαν και παραπάνω. Ειδικότερα το αμερικάνικο κέρμα των 5 λεπτών περιέχει 75% χαλκό και 25% νικέλιο. Εκτός της χρήσης του ως καταλύτης σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα (νικελιοχάλυβας) για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας του. Από αυτό το κράμα παρασκευάζονται σωλήνες πυροβόλων όπλων και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών, κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από την διάβρωση. Άλλες χρήσεις είναι στην κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, κοσμημάτων, σε μελάνια τυπογραφείου, αλλά και για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο) ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο. Παράλληλα, χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα τουρμπίνων αεροπλάνων και πλοίων. Ορισμένα άλατα του νικελίου, όπως το χλωριώδες και το βρωμιώδες, μέχρι και τα τέλη του 19ου αιώνα, χρησιμοποιούνταν για την ίαση πονοκεφάλων και επιληψίας, αλλά μελέτες έδειξαν χρόνια τοξικότητα, και για αυτό εγκαταλήφθηκαν (NAS 1975; Nriagu 1980b)

4.4.3 Ανθρωπογενείς πηγές

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

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

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

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

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

4.4.4 Συγκεντρώσεις νικελίου στο περιβάλλον

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

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

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

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

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

Το νικέλιο εισάγεται στην υδρόσφαιρα με την απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα, με επιφανειακή αποστράγγιση, με βιομηχανική εκροή και δημοτικά απόβλητα και ακόμη, με φυσική διάβρωση και αποσάθρωση εδαφών και

πετρωμάτων. Στα ποτάμια, το νικέλιο μεταφέρεται κυρίως στη μορφή ενός κατακρημνισμένου λεπτού στρώματος επικάλυψης σε σωματίδια και σε συνάφεια με την οργανική ύλη. Στις λίμνες, μεταφέρεται στην ιοντική μορφή, επίσης κυρίως σε συνάφεια με την οργανική ύλη. Το νικέλιο, επίσης, μπορεί να προσροφηθεί στη λάσπη και μέσω αναρρόφησης να μεταφερθεί στην πανίδα και τη χλωρίδα.

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

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

4.4.5 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις νικελίου στο νερό

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

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

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

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

4.4.6 Επίδραση στους ανθρώπους

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

Οι πιο σοβαρές επιβλαβείς επιπτώσεις από την έκθεση στο νικέλιο, όπως η χρόνια βρογχίτιδα, μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων και καρκίνος του πνεύμονα έχουν συμβεί σε ανθρώπους που έχουν αναπνεύσει σκόνη που περιείχε συγκεκριμένες ενώσεις του νικελίου ενώ εργαζόντουσαν σε σχετικές βιομηχανίες. Σε εργάτες έχει σημειωθεί και καρκίνος της ρινικής κοιλότητας. Έκθεση σε υψηλά επίπεδα ενώσεων του νικελίου που διαλύονται εύκολα στο νερό μπορεί επίσης να επιφέρει καρκίνο όταν ενώσεις του νικελίου που είναι δύσκολο να διαλυθούν είναι παρούσες.

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

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

4.5 Χαλκός

Είναι ευρέως διαδεδομένος στο περιβάλλον, σε διάφορες μορφές. Ο ατομικός αριθμός του χαλκού είναι 29 και το μοριακό του βάρος είναι 63,546 g/mole. Ο χαλκός στην δισθενή του μορφή, Cu^{+2} , δημιουργεί σύμπλοκα με το χλωριόντα, θειικά ιόντα και νιτρικά ιόντα προς σχηματισμό αλάτων, ιδιαίτερα διαλυτών στο νερό. Άλλα αλάτια του χαλκού όπως τα ανθρακικά, υδροξείδια και οξείδια δεν είναι άμεσα διαλυτά στο νερό (McNeely et al, 1979).

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

4.5.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

➤ Φυσικές ιδιότητες

1. Από τα πιο γνωστά και εντυπωσιακά χαρακτηριστικά του χαλκού είναι το όμορφο κοκκινωπό του χρώμα.
2. Είναι σχετικά μαλακό μέταλλο (βαθμός σκληρότητάς 2,5 – 3 στην κλίμακα Mohs)
3. Είναι ιδιαίτερα ελατό και όλκιμο
4. Θεωρείται το μέταλλο με την μεγαλύτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα μετά τον άργυρο.

➤ Χημικές ιδιότητες

1. Ο χαλκός είναι το 29^ο χημικό στοιχείο στον Περιοδικό Πίνακα και βρίσκεται στην 11η (IB) ομάδα με άλλα δύο μέταλλα τον Ag και τον Au (άργυρος και χρυσός).
2. Τα στοιχεία της ομάδας αυτής αν και έχουν συμπληρωμένα τα (n-1)d ατομικά τροχιακά τους συμπεριλαμβάνονται στα μεταβατικά στοιχεία.
3. Ως μέταλλο δεν μετατρέπεται εύκολα σε ηλεκτροθετικό ιόν επειδή στην ηλεκτροχημική σειρά βρίσκεται κάτω από τον υδράργυρο, γι' αυτό δεν αντιδρά με το νερό και δεν ελευθερώνει υδρογόνο κατά την αντίδραση με τα οξέα. Ως αποτέλεσμα τα οξειδία του χαλκού είναι αδιάλυτα στο νερό και έχουν ασθενή βασικό χαρακτήρα. Παρόλο αυτά ο χαλκός σε σχέση με τα άλλα στοιχεία της ομάδας του είναι πιο δραστήσιος λόγω του μικρότερου Ατομικού Αριθμού.

Για παράδειγμα, αντιδρά με το οξυγόνο ενώ ο άργυρος και ο χρυσός παραμένουν αδρανή. Μια αρνητική επίδραση του οξυγόνου είναι ότι ο χαλκός δεν παραμένει αναλλοίωτος με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα αν εκτεθεί σε υγρό ατμοσφαιρικό αέρα σχηματίζει ένα οξείδιο, το οποίο κατόπιν προσλαμβάνει διοξείδιο του άνθρακα και μετατρέπεται σε ένα πράσινο άλας, την πατίνα των χάλκινων αντικειμένων (verdigris).

4. Σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Cu σε υδατικά διαλύματα είναι η Cu (II) λόγω της μεγαλύτερης θερμότητας εφυδάτωσης από την αντίστοιχη του Cu (I).

5. Η προσβολή του χαλκού από διάφορα οξέα γίνεται με ποικίλους τρόπους. Διαλυτοποιείται ταχύτατα με το HNO₃ (ακόμη και όταν είναι αραιό), με το πυκνό θερμό H₂SO₄, ενώ όσον αφορά το υδροχλωρικό οξύ (HCl), πρακτικά ο χαλκός δεν διαλύεται. Τέλος τα οργανικά οξέα επιδρούν στον χαλκό σχηματίζοντας δηλητηριώδεις ενώσεις.

6. Μεταξύ των κυριότερων κραμάτων του συμπεριλαμβάνονται οι ορείχαλκοι, μπρούντζοι, νεάργυροι κτλ.

4.5.2 Χρήσεις

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

- Χρήσεις που αφορούν στον ηλεκτρισμό
- Ηλεκτρονική και Επικοινωνίες
- Κατασκευές
- Μεταφορές
- Βιομηχανικά μηχανήματα και Εξοπλισμός
- Καταναλωτικά και γενικά προϊόντα

4.5.3 Συγκεντρώσεις χαλκού στο περιβάλλον

Ο χαλκός (Cu) είναι ένα στοιχείο που βρίσκεται στο φυσικό περιβάλλον και διαδίδεται σε αυτό μέσω των φυσικών φαινομένων. 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.

Ο χαλκός μπορεί να βρεθεί σε πολλά είδη τροφίμων, στο πόσιμο νερό και στον αέρα. Εξαιτίας αυτού απορροφάμε σημαντικές ποσότητες χαλκού κάθε μέρα με την κατανάλωση τροφίμων, την πόση και την αναπνοή. Η απορρόφηση του χαλκού είναι απαραίτητη, επειδή ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την ανθρώπινη υγεία.

4.5.4 Συγκεντρώσεις χαλκού στο νερό

Οι περισσότερες ενώσεις του χαλκού θα δεσμευθούν είτε στα ιζήματα στο νερό είτε σε μόρια του εδάφους. Οι διαλυτές ενώσεις του χαλκού αποτελούν τη μεγαλύτερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Συνήθως οι υδατοδιαλυτές ενώσεις χαλκού εμφανίζονται στο περιβάλλον κατά την αποδέσμευσή τους κατά τη διάρκεια γεωργικών εφαρμογών. Οι συγκεντρώσεις χαλκού στον αέρα είναι συνήθως αρκετά χαμηλές και έτσι η έκθεση στο χαλκό μέσω της αναπνοής είναι αμελητέα.

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 λιμάτων και η έκπλυση εδαφών φορτισμένων με χαλκό. Μία άλλη πηγή χαλκού στο νερό είναι χαλκούχες ενώσεις που εφαρμόζονται στο νερό για την καταστροφή των αλγών (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 κα (CCREM, 1987). Γενικά στην 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 (Kogut et al., 2001). Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι μεγαλύτερη σημασία από όλες τις απόψεις έχει ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διαφόρων μορφών του χαλκού παρά της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού. Στο υδάτινο περιβάλλον η συγκέντρωση του χαλκού και η βιοδιαθεσιμότητά του εξαρτάται από παράγοντες όπως η σκληρότητα και η αλκαλικότητα του νερού, η ιοντική ισχύς, η οξύτητα και η ικανότητα οξειδοαναγωγής, η συμπλοκοποίηση με υποκαταστάτες, τα αιωρούμενα σωματίδια και ο ολικός διαλυτός άνθρακας (DOC), και η αλληλεπίδραση μεταξύ του ιζήματος και του νερού. Τα επίπεδα της συγκέντρωσης του χαλκού στο νερό της θάλασσας σε μη ρυπασμένες περιοχές είναι περίπου 0,15μg/L, ενώ στο γλυκό νερό υπάρχει ένα εύρος συγκεντρώσεων 1-20μg/L. Ο χαλκός που βρίσκεται στο νερό, είτε αυτό είναι θαλασσινό είτε όχι, σε μεγάλο ποσοστό του καταλήγει στη φάση του ιζήματος.

4.5.5 Ορια ποιότητας

➤ Διεθνής νομοθεσία

Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο στοιχείο για τον μεταβολισμό του ανθρώπου και είναι γνωστό ότι η έλλειψή του μπορεί να αποτελέσει αιτία για ποικιλία κλινικών διαταραχών. Για τον άνθρωπο, σαν κατώτερο όριο λήψης σύμφωνα με τον WHO (1996), τίθενται τα 20μg/kg σωματικού βάρους την ημέρα. Για βρέφη το όριο αυτό γίνεται 20μg/kg σ. β. την ημέρα. Παρόλο που η πρόσληψη μεγάλων δόσεων χαλκού έχει αποδειχθεί ότι έχει αρνητικό αντίκτυπο στην υγεία, τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στα οποία αυτό συμβαίνει, είναι πολύ μεγαλύτερα από το όριο για αισθητικούς λόγους (Health Canada, 2004). Στον Καναδά, το ανώτατο όριο συγκέντρωσης χαλκού στο πόσιμο νερό είναι για αισθητικούς λόγους και είναι το 1 ppm, έτσι ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε αρνητική επίπτωση στην γεύση του νερού, να ελαχιστοποιηθούν φαινόμενα χρωματισμού των ρούχων και να μην κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη μηχανισμών στο υδραυλικό σύστημα των σπιτιών για μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού. Σύμφωνα με τις οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO, 1993) για την ποιότητα του πόσιμου νερού, ο χαλκός δεν πρέπει να εντοπίζεται στο πόσιμο νερό σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 2ppm, αναφέρει δε ότι συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1 ppm μπορεί να προκαλέσουν παράπονα στους καταναλωτές. Αναφέρεται επίσης ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές, μπορεί να προκληθεί εκτός από κίνδυνος για την υγεία, και χρωματισμός των ρούχων που πλένονται με το νερό αυτό (Οικονομόπουλος, 2001). Όσο αφορά το νερό που χρησιμοποιείται για άρδευση, συγκεντρώσεις μικρότερες των 0,2ppm δεν υποδεικνύουν καμία ανάγκη για περιορισμό χρήσης, ενώ αντίθετως για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 5ppm απαιτείται άμεση διακοπή της άρδευσης. Όσο αφορά το νερό που χρησιμοποιείται για πόση από τα οικόσιτα ζώα, το όριο είναι 0,5ppm (WHO, 1988). Σύμφωνα με τον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης πάνω

από 3ppm μπορεί να προκαλέσουν στυπτικές γεύσεις, χρώσεις και διαβρώσεις (European Community, 1976). Σύμφωνα με τα όρια ποιότητας νερών της Environmental Protection Agency των ΗΠΑ, τα 1,3 ppm είναι το μέγιστο επίπεδο συγκέντρωσης που επιτρέπεται να παρατηρηθεί στο πόσιμο νερό και στο οποίο δεν αναμένεται αντίκτυπο στην υγεία των καταναλωτών, καθώς παρέχει ένα αρκετά μεγάλο επίπεδο ασφαλείας. Καθορίζει επίσης σαν διαδικασία ελέγχου την λήψη δειγμάτων νερού βρύσης σε δίκτυα με σωλήνες χαλκού. Μέτρα λαμβάνονται σε περίπτωση που περισσότερο από 10% των δειγμάτων, παρουσιάζουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από το όριο, δηλαδή μεγαλύτερη των 1,3 ppm (U.S.EPA 1986). Όσο αφορά τα 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 3,1 ppb αντιστοίχως. Για τον λόγο αυτό ειδική άδεια απαιτείται σε περίπτωση απόρριψης χαλκού στην περιοχή της Μεσογείου (UNEP, 1982).

➤ Ελληνική νομοθεσία

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 Ευρωπαϊκή Ένωσης της. Σύμφωνα με το διάταγμα αυτό, η ανώτατη συγκέντρωση χαλκού που επιτρέπεται στο πόσιμο νερό είναι τα 2mg/l.

4.5.6 Επίδραση στους ανθρώπους

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

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

Η πιο συνήθης επιζήμια επίπτωση του χαλκού στην υγεία του ανθρώπου είναι τα γαστροεντερικά προβλήματα. Ναυτία, εμετοί και κοιλιακοί πόνοι είναι τα συμπτώματα που συνήθως αναφέρονται. Ο χαλκός επίσης ερεθίζει και την αναπνευστική οδό. Βήχας, φταρνίσματα, καταρροή, πνευμονική ίνωση κ.α. αναφέρθηκαν ως συμπτώματα εργατών που εκτέθηκαν σε σκόνη χαλκού. Το συκώτι είναι ένας ευαίσθητος στόχος της τοξικότητας του χαλκού.

Η πρόκληση καρκινογένεσης από τον χαλκό δεν έχει μελετηθεί επαρκώς. Έχει παρατηρηθεί αύξηση της επικινδυνότητας της πρόκλησης καρκίνου στους εργατές, στα χυτήρια χαλκού, που όμως έχει αποδωθεί στην εκτεταμένη έκθεση στο αρσενικό. Αύξημένη επικινδυνότητα για καρκίνο του στομάχου και των πνευμόνων έχει επίσης

παρατηρηθεί σε μεταλλωρύχους του χαλκού αλλά και πάλι η σχέση του καρκίνου με τον χαλκό είναι ασαφής λόγω των άλλων παραγόντων(ATSDR,2004).

4.6 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο με σύμβολο Pb και ατομικό αριθμό 82 που ανήκει στην IVa ομάδα του περιοδικού συστήματος. Ο μόλυβδος απαντάται στον στερεό φλοιό της Γης σε αναλογία της τάξης του $2 \cdot 10^{-4} \%$. Η δημιουργία του μόλυβδου αποδίδεται τόσο στην πραγματοποίηση πυρηνικών αντιδράσεων ραδιενεργού ενσωμάτωσης νετρονίων όσο και στη ραδιενεργό διάσπαση βαρύτερων ασταθών ατόμων. Παρόλο που η διάδοση του μόλυβδου στο στερεό φλοιό της Γης δεν είναι πολύ μεγάλη, υφίστανται σημαντικά αποθέματά του, εμπορικά εκμεταλλεύσιμα σε διάφορες περιοχές του πλανήτη μας. Ο μόλυβδος πολύ σπάνια απαντάται ως αυτοφυής. Το κυριότερο από τα ορυκτά του είναι ο γαληνίτης. Δευτερεύουσας σημασίας ορυκτά του είναι ο κροκοίτης, ο αγγλεσίτης, ο κερουσίτης κ.α. Ο μόλυβδος εξάγεται κυρίως από τον γαληνίτη ο οποίος σε καθαρή κατάσταση έχει ειδικό βάρος 7,6 και περιέχει Pb σε αναλογία 86,6 %.(Γ.Α.Μέγας, 1964). Είναι πολύ τοξικό μέταλλο. Τα φυσικά νερά συνήθως περιέχουν μέχρι 5 μg/l μόλυβδο. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οφείλονται σε απόβλητα ορυχείων, βιομηχανιών, στη διάβρωση μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Μεγάλες ποσότητες μόλυβδου υπάρχουν στην ατμόσφαιρα από τον τετρααιθυλιούχο μόλυβδο που προστίθεται στη βενζίνη σαν αντικροτικό. Στις περισσότερες χώρες έχει εγκαταλειφθεί και χρησιμοποιείται αμόλυβδη βενζίνη. Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή μπαταριών, κραμάτων, χρωστικών, αντισκωρικών, σε σμάλτα κεραμικών, συσσωρευτών (μπαταριών), ηλεκτροδίων. συγκόλλησης, κραμάτων για σφαίρες και σκάγια, πλαστικά (ως σταθεροποιητής), ηλεκτρικών καλωδίων, χρωμάτων, βερνικιών κ.λπ.

Το επίπεδο του μόλυβδου στο έδαφος συνήθως δεν ξεπερνά τα 50 ppm, ωστόσο η συχνή χρήση του μολύβδου από τον άνθρωπο έχει προκαλέσει την αυξημένη παρουσία του στο περιβάλλον. Διεθνώς έχουν καταγραφεί και συγκεντρώσεις μόλυβδου άνω των 11.000 ppm. Κατά τη διαδικασία καύσης ο παραγόμενος μόλυβδος έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Αντιμόνιο: λιγότερο από 0,40%

Κασσίτερο: λιγότερο από 2,00%

Βισμούθιο: λιγότερο από 0,04%

Αρσενικό: λιγότερο από 1,00%

Σίδηρο: λιγότερο από 3,00%

Κάδμιο: λιγότερο από 0,40%

Η πυκνότητά του είναι $11,34 \text{ g/cm}^3$, το σημείο βρασμού του είναι 1.740°C και το σημείο τήξης του $327,5^\circ\text{C}$. Τέλος παρουσιάζει μεγάλη αντοχή έναντι των οξέων και λόγω της υψηλής του πυκνότητας, χρησιμοποιείται στη θωράκιση κατά των ακτινών Χ. Ο μόλυβδος βρίσκεται σε μη ρυπασμένα εδάφη σε συγκεντρώσεις $<20 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ εδάφους, αλλά έχουν αναφερθεί πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ο μόλυβδος στο περιβάλλον έχει ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο παραμονής συγκρινόμενος με άλλους ρυπαντές. Έχει εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος, επειδή έχει χαμηλή διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με μικροβιακή δραστηριότητα. Οι μορφές με τις οποίες ο μόλυβδος βρίσκεται στο περιβάλλον είναι: PbS , PbO , PbSO_4 και PbO , PbSO_4 (Μήτσιος, 2004).

4.6.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Ο μόλυβδος είναι κυανόλευκο μέταλλο, η πρόσφατη τομή του οποίου παρουσιάζει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι τόσο μαλακός που μπορεί να χαραχθεί με το νύχι ή να κοπεί με το μαχαίρι. Είναι ελατός εν ψυχρώ, αλλά παρουσιάζει περιορισμένη συνεκτικότητα. Είναι το βαρύτερο από τα εν χρήσει μέταλλα, απαντώντας υπό μια μόνο κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας. Χαρακτηρίζεται από μικρή σχετικά ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο μόλυβδος παρουσιάζει εν γένει ικανοποιητική αντοχή στα χημικά αντιδραστήρια. Κατά την παραμονή του στον ατμοσφαιρικό αέρα μαυρίζει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμού στην επιφάνεια του ενός στρώματος από βασικό ανθρακικό μόλυβδο, το οποίο, όμως, προστατεύει το μέταλλο από την περαιτέρω προσβολή. Ο μόλυβδος δεν προσβάλλεται από το χημικώς καθαρό νερό. Αν όμως το νερό περιέχει εν διαλύσει διοξείδιο του άνθρακα, ο μόλυβδος διαλυτοποιείται, σχηματίζοντας ένα άλας λίγο διαλυτό στο νερό και τοξικό. Η διαλυτοποίηση είναι δυνατό να αποφευχθεί, αν υπάρχουν στο νερό θειικά ανιόντα. Η ιδιότητα αυτή επιτρέπει τη χρήση του μόλυβδου για την κατασκευή σωληνώσεων μεταφοράς υδάτων. (Γ.Α.Μέγας, 1964)

4.6.2 Χρήσεις

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

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

Η χρησιμοποίηση του μολύβδου σήμερα στην παρασκευή χρωμάτων έχει σημαντικά μειωθεί μετά την εμφάνιση των χρωμάτων που έχουν ως βάση το Latex. Το ερυθρό

του μολύβδου όμως παραμένει αντικατάστατο, ειδικά ως προστατευτικό της επιφάνειας των μετάλλων από την σκουριά. Η χρήση του μολύβδου ως πρόσθετο της βενζίνης εγκαταλείπεται προοδευτικά επειδή προκαλεί μόλυνση του περιβάλλοντος.

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

4.6.3 Συγκεντρώσεις μολύβδου στο νερό

Ο μόλυβδος στο πόσιμο νερό βρίσκεται σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή που βρίσκεται η πηγή, η ρύπανση της οποίας μπορεί να προέρχεται από το έδαφος, τα βιομηχανικά απόβλητα ή και την ατμόσφαιρα. Επίσης λόγω του ότι ο μόλυβδος ευρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό στερεά μορφή ως σκόνη ή σωματίδια, όταν βρέξει η βροχή μεταφέρει στη γη αυτά τα σωματίδια του μολύβδου τα οποία με τη σειρά τους μολύνουν το έδαφος και το νερό. Ρύπανση του νερού μπορεί να γίνει και με τη διάβρωση του εδάφους στους ποταμούς. Ο μόλυβδος αφού ρυπάνει το έδαφος και την ατμόσφαιρα καταλήγει στη θάλασσα. Υπολογίζεται ότι 3,105 τόνοι μολύβδου καταλήγουν στη θάλασσα από την ατμόσφαιρα και άλλοι 1.105 τόνοι από τα ποτάμια. Αυτό μπορεί να έχει κακή επίδραση στα ψάρια και στο φυτοπλαγκτόν και οπωσδήποτε και στην υγεία μας. Τα βιομηχανικά απόβλητα επίσης μπορούν να μολύνουν το νερό (άρθρο, 2004).

4.6.4 Επίδραση στους ανθρώπους

Η είσοδος του μολύβδου και των ενώσεών του στον άνθρωπο, πραγματοποιείται:

α) Με την εισπνοή: ο μόλυβδος βρίσκεται στον αέρα που αναπνέουμε με τη μορφή της σκόνης, του καπνού και των ατμών.

Οι σκόνες αποτελούνται από στερεά σωματίδια, το μέγεθος των οποίων έχει άμεση σχέση με το σημείο εναπόθεσης της σκόνης μέσα στο αναπνευστικό σύστημα. Τα μεγάλα σωματίδια κατακρατούμενα από τον βλεννογόνο του ρινοφάρυγγα, αποβάλλονται εν μέρει με την καταρροή ή καταπινόμενα εισέρχονται στο στομάχι.

Τα μικρότερα σωματίδια εναποτίθενται στους μικρούς βρόγχους και στις κυψελίδες, απ' όπου σε μια δεύτερη φάση εισέρχονται στο αίμα. Οι καπνοί συμπεριφέρονται σαν μικρά σωματίδια και εναποτίθενται στους μικρούς βρόγχους και τις κυψελίδες. Οι ατμοί συμπεριφέρονται όπως το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και εισέρχονται απ' ευθείας στο αίμα με την εισπνοή τους.

β) Με την κατάποση: ο μόλυβδος μπορεί να φτάσει στο στομάχι είτε δια μέσου της κατάποσης των μεγάλων στερεών σωματιδίων και υγρών τροφών που έχουν ρυπανθεί από μόλυβδο. Ο μόλυβδος φθάνει επίσης στο στόμα και από τα βρώμικα χέρια, τις μολυσμένες τροφές και τσιγάρα.

γ) Με την δερματική επαφή: είναι μικρή η ποσότητα του μολύβδου που εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό δια μέσου της δερματικής απορρόφησης, αλλά σε καμιά περίπτωση δεν πρέπει να την αγνοήσουμε.

Ο μόλυβδος και οι ενώσεις του είναι τοξικές ουσίες για τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς ευθύνονται για μια σειρά από συμπτώματα και επαγγελματικές ασθένειες που μπορούν σε ορισμένες περιπτώσεις να οδηγήσουν και στο θάνατο. Η χρόνια δηλητηρίαση από τον μόλυβδο ονομάζεται μολυβδίαση και είναι ιστορικά η πρώτη επαγγελματική ασθένεια που καταγράφηκε και αναγνωρίστηκε. Η ασθένεια αυτή εμφανίζει σταδιακά μια σειρά από ενοχλήματα και συμπτώματα που αφορούν τα εξής συστήματα:

α. Γαστρεντερικό σύστημα

- Παρουσία εναπόθεσης στακτό-κυανού χρώματος, εντός των ούλων (παρυφή μολύβδου)
- Ναυτία, ανορεξία, απώλεια βάρους, δυσπεψία
- Δυνατοί κοιλιακοί πόνοι (κωλικοί του μολύβδου)
- Δυσκοιλιότητα

β. Καρδιο-αγγειακό σύστημα

- Υψηλή αρτηριακή πίεση (υπέρταση)

γ. Αιματοποιητικό σύστημα

- Αναιμία ήπιας μορφής
- Αναστολή σύνθεσης της αίμης

δ. Ουροποιητικό σύστημα

- Σκλήρυνση των νεφρών
- Νεφρική ανεπάρκεια
- Νεφρικό αδένωμα

ε. Νευρικό σύστημα

- Πονοκέφαλοι, ζάλη, διαταραχές του ύπνου και της μνήμης
- Παράλυση των δαχτύλων της χειρός (μέσου και παράμεσου)

στ. Σύστημα αναπαραγωγής

- Αποβολές
- Πρόωρες γεννήσεις

- Γεννήσεις νεκρών εμβρύων

4.7 Συμπλοκοποίηση

Σύμπλοκα ιόντα ονομάζονται τα πολύπλοκα χημικά είδη που απαντώνται ανεξάρτητα στα υδατικά διαλύματα και τα οποία προέρχονται από τη συνένωση τουλάχιστον ενός μεταλλοκατιόντος ή ατόμου μετάλλου με τουλάχιστον ένα άλλο ιόν ή και ουδέτερο μόριο. Τα σύμπλοκα διακρίνονται σε :

- ✚ Μονοπυρηνικά ή απλά → είναι του τύπου $[ML_n]^{-ny+x}$ όπου το L είναι ένας οποιοσδήποτε υποκαταστάτης με φορτίο γ και M είναι το κεντρικό μεταλλικό ιόν ή άτομο με φορτίο x. Στα σύμπλοκα αυτά οι μοναδικοί δεσμοί που αναπτύσσονται είναι αυτοί του τύπου M-L, δηλαδή ανάμεσα στους υποκαταστάτες και το κεντρικό ιόν ή άτομο
- ✚ Πολυδοντικοί ή χηλικοί → περιέχουν δύο ή και περισσότερα κεντρικά ιόντα ή άτομα και διακρίνονται σε: σύμπλοκα που μοιράζονται έναν ή περισσότερους κοινούς υποκαταστάτες και σε σύμπλοκα όπου αναπτύσσονται άμεσοι δεσμοί ανάμεσα στα κεντρικά ιόντα ή άτομα των μετάλλων

Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης αποτελούν αντιδράσεις οξέος-βάσης κατά Lewis αφού το κεντρικό ιόν συμπεριφέρεται ως δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων και ο υποκαταστάτης ως δότης ζεύγους ηλεκτρονίων. Προφανώς οι δεσμοί που αναπτύσσονται ανάμεσα στο κεντρικό ιόν και τους υποκαταστάτες είναι τυπικοί ημιπολικό δεσμοί.

4.7.1 Συμπλοκοποίηση βαρέων μετάλλων

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στα υγρά και στερεά απόβλητα αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η μεταφορά, η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως pH, σκληρότητα, φαινόμενα συνδυασμένης δράσης και παρουσία διάφορων φυσικών οργανικών συστατικών. Σε ένα υδατικό σύστημα η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σχετίζεται κυρίως με τη συγκέντρωση των ελεύθερων διαλυμένων ιόντων τους, καθώς τα ελεύθερα ιόντα θεωρούνται η πιο βιοδιαθέσιμη μορφή των διαλυμένων μετάλλων. Το pH αποτελεί μία σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τη διαλυτότητα και την ιοντική μορφή των μετάλλων, καθώς και τη μεταφορά τους από τη στερεή στην υδατική φάση. Επίσης, η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων μπορεί να μεταβληθεί παρουσία φυσικών οργανικών ουσιών, πρωτεϊνών, υδατανθράκων και άλλων υποκαταστατών (ligands) που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα. Οι ουσίες αυτές έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν βαρέα μέταλλα, σχηματίζοντας σύμπλοκα τα οποία με την εφαρμογή διήθησης κατακρατώνται και δεν περνάνε στο διήθημα, μεταβάλλοντας έτσι την βιοδιαθεσιμότητα και κατά συνέπεια την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων.

4.7.1.1 Σύμπλοκα μολύβδου

Τα ιόντα Pb^{2+} , με ατομικό αριθμό 82, σχηματίζουν μερικώς ομοιοπολικούς δεσμούς καθώς και σύμπλοκα ειδικά με ιόντα όπως τα αλογόνα και τα υδροξυλιόντα, ενώ δεν δίνουν σταθερό σύμπλοκο με την αμμωνία. Παραδείγματα συμπλόκων είναι τα εξής: $[PbCl]^{+}$, $[PbCl_3]^{-}$ και $[PbCl_4]^{2-}$. Άλλα σταθερά σύμπλοκα του μολύβδου είναι αυτά που σχηματίζει με τα ιόντα υδροξυλίου $[Pb(OH)_n]^{2-n}$, όπου $n=1$ έως 3, ειδικά σε αλκαλικό περιβάλλον. Τα διαλύματα του Pb^{2+} είναι άχρωμα, ενώ το υδροξείδιό του είναι λευκό ζελατινώδες.

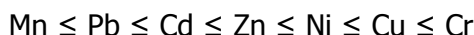
4.7.1.2 Σύμπλοκα χαλκού

Τα ιόντα Cu^{2+} , με ατομικό αριθμό 29, υδρολύονται μερικώς στα διαλύματά τους, αλλά όχι επαρκώς ώστε να σχηματίσουν βασικά άλατα, ενώ ανήκει στα λεγόμενα μέταλλα μετάπτωσης. Ο Cu^{2+} όπως και ο Fe^{3+} , έχει γενικά την τάση σχηματισμού συμπλόκων. Την αυτή συμπεριφορά έχουν γενικά όλα τα μέταλλα μετάπτωσης, δηλαδή μέταλλα με ατομικό αριθμό από 21 έως 29 (transition metals). Τα σύμπλοκα του Cu^{2+} με τα χλωριόντα είναι ευδιάκριτα υπό την παρουσία πυκνού υδροχλωρικού οξέος, αφού έχουν πρασινωπό χρώμα. Άλλο σταθερό σύμπλοκο του Cu^{2+} είναι το $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, το οποίο έχει βαθυκύανο χρώμα. Επίσης παρουσία ιόντων CN^{-} καθιζάνει καταρχήν κίτρινο ίζημα $Cu(CN)_2$, το οποίο αποσυντίθεται αμέσως προς αέριο υδροκυάνιο και λευκό $CuCN$, το οποίο διαλύεται σε περίσσεια αντιδραστηρίου σχηματίζοντας το άχρωμο σύμπλοκο $[Cu(CN)_3]^{2-}$ το οποίο δίσταται ελάχιστα με αποτέλεσμα να υπάρχουν ελάχιστα ελεύθερα ιόντα χαλκού. Γενικά, σταθερά αμμωνιοσύμπλοκα, από τα τέσσερα εξεταζόμενα μέταλλα σχηματίζει μόνο ο χαλκός και το χρώμιο. Άλλα σταθερά σύμπλοκα του χαλκού είναι τα $[Cu(H_2O)_3Cl]^{+}$, $[CuCl_3(H_2O)]^{-}$ και $[Cu(OH)]^{+}$. Τα διαλύματα του Cu^{2+} έχουν γαλάζιο προς ελαφρό μπλε χρώμα, το οποίο οφείλεται στο ενυδατωμένο σύμπλοκο ιόν $Cu(H_2O)_4^{2+}$. Επίσης το υδροξείδιο του Cu^{2+} είναι μπλέ και ζελατινώδες.

4.7.2 Συμπλοκοποίηση υπό την παρουσία προσροφητικών μέσων

Τα ορυκτά, κυρίως ο μοντμοριλονίτης και ο μπετονίτης, χρησιμοποιούνται ευρέως ως φραγμοί σε χώρους υγειονομικής ταφής προκειμένου να αποφευχθεί η μόλυνση του υπεδάφους και των υπόγειων υδάτων από βαρέα μέταλλα. Για αυτό το λόγο είναι σημαντική η μελέτη της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων από αυτά τα ορυκτά. Η ρόφηση των επτά μετάλλων (Cd, Zn, Pb, Ni, Cu, Cr, Mn) στο Na-μοντμοριλονίτη, μελετήθηκε υπο την επίδραση του pH και την παρουσία των υποκαταστατών οι οποίοι σχηματίζουν σύμπλοκα διαφόρων σταθεροτήτων με τα παραπάνω μέταλλα. Η μέθοδος συνεχόμενων στηλών (continuous column method) έχει χρησιμοποιηθεί καθώς προσωμειώνει καλύτερα τις φυσικές συνθήκες. Η συνολική χωριτικότητα του Na-μοντμοριλονίτη έναντι αυτών των μετάλλων είναι καθορισμένη. Οι διακυμάνσεις του pH επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό τις συγκεντρώσεις του χρωμίου, του μολύβδου και του καδμίου στα λύματα. Επιπλέον τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο

σχηματισμός συμπλόκων επηρεάζει τη ρόφηση των μετάλλων επάνω στο ορυκτό με αυξανόμενη σειρά επιρροής :



Η αξιολόγηση της συνολικής χωρητικότητας του Na-μοντμοριλονίτη δείχνει ότι αυτό το ορυκτό είναι καλό προσροφητικό μέσο προς όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα.

Για τη μελέτη της επίδρασης του pH και των υποκαταστατών συλλέχθηκαν 25 ml εκλούσματος. Οι συγκεντρώσεις των επτά παραπάνω μετάλλων στην εισροή και την εκροή προσδιορίζονται με τη χρήση ατομικού φασματοφωτομέτρου εκπομπής. Το ποσό του κάθε μετάλλου που βρίσκεται προσροφημένο στο ορυκτό, υπολογίζεται από τη διαφορά της περιεκτικότητας σε μέταλλα στην εισροή με την περιεκτικότητα αυτών στη εκροή διορθωμένη με το τυφλό και εκφρασμένη σε ποσοστό. Το εύρος του pH που μελετήθηκε ήταν από 2,5 έως 8,0 (Abollino, 2003).

4.7.2.1 Επίδραση pH

Όπως ήταν αναμενόμενο, η προσρόφηση των μετάλλων μειώνεται με τη μείωση του pH διότι οι αργιλικές και οι πυριτικές ομάδες είναι περισσότερο πρωτονιομένες και ως εκ τούτου, λιγότερο διαθέσιμες για να διατηρήσουν τα μέταλλα. Αυτή η επίδραση είναι ιδιαίτερα εμφανής στα μέταλλα του χαλκού, του μολύβδου και του καδμίου και λιγότερο έντονη για τα άλλα μέταλλα. Ο λόγος αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης που γίνονται στην επιφάνεια επηρεάζονται από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του επιφανειακού φορτίου και των διαλυμένων ιόντων. Στην πραγματικότητα δεδομένου ότι το κάδμιο και ο μολύβδος έχουν μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, επομένως χαμηλότερη πυκνότητα φορτίου, επηρεάζονται περισσότερο από την πρωτονίωση των ομάδων της επιφάνειας οι οποίες καθορίζουν τη μείωση των θέσεων ρόφησης στο ορυκτό.

Η προσρόφηση του χαλκού, του μολύβδου και του καδμίου παρεμποδίζεται από το μηχανισμό ανταλλαγής κατιόντων, εφόσον σε αυτό το μηχανισμό κυριαρχεί η προσρόφηση των ιόντων χρωμίου, νικελίου, ψευδαργύρου και μαγγανίου. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες συμβάλλουν σε διαφορετική επίδραση για το κάθε μέταλλο σε διαφορετικά pH. Σε μελέτη με τα παραπάνω επτά μέταλλα και σε pH=3,5, η προσρόφηση στο ορυκτό αυξάνεται ολοένα και περισσότερο με την ακόλουθη σειρά (Abollino, 2003):

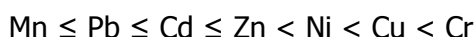


4.7.2.2 Επίδραση υποκαταστατών

Το έδαφος περιέχει γενικά εκτός από βαρέα μέταλλα και διάφορες οργανικές ουσίες. Για αυτό το λόγο είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε τη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων με την παρουσία των οργανικών υποκαταστατών στην προσρόφηση από τον μοντμοριλονίτη, ο οποίος χρησιμοποιείται συχνά για να κατακρατήσει τους ρύπους. Χρησιμοποιώντας ξανά τη μέθοδο συνεχόμενων στηλών, η ταυτόχρονη προσρόφηση του Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Ni και Zn με την παρουσία των υποκαταστατών, αξιολογήθηκε ότι έχει διαφορετικές σταθερές συμπλοκοποίησης. Οι συγκεντρώσεις των υποκαταστατών επιλέχθηκαν έτσι ώστε να είναι καθ' υπέρβαση με αυτή των μετάλλων και τα πειράματα εκτελούνται σε pH=5,5 για να εξασφαλιστεί ο σχηματισμός Me – συμπλέγματα υποκαταστατών και για την ελαχιστοποίηση ενός είδους υδροξειδίων.

Οι σταθερές ισορροπίας δεν είναι όλες γνωστές από τη βιβλιογραφία. Από τα αποτελέσματα, γίνεται εμφανές ότι η παρουσία των υποκαταστατών οι οποίοι έχουν υψηλές σταθερές συμπλοκοποίησης, όπως το EDTA και NTA, παρεμποδίζει σημαντικά την προσρόφηση όλων των μετάλλων στο ορυκτό. Στην πραγματικότητα τα ποσοστά προσρόφησης κυμαίνονται μεταξύ 0,1 % για τα σύμπλοκα Ni-NTA και 36 % για τα σύμπλοκα Mn-NTA. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι η προσρόφηση των ελεύθερων ιόντων μετάλλων στηρίζεται σε σχέση με εκείνη του συμπλόκου Me-NTA/EDTA. Αυτό γίνεται πιθανόν εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους των συμπλόκων τα οποία παρεμποδίζουν την εισοδό τους στα φύλλα του μοντμοριλονίτη. Εξετάζοντας τέσσερα δικαρβοξυλικά οξέα (γλουταρικό οξύ, οξαλικό οξύ, μαλονικό οξύ) τα οποία έχουν σταδιακά μεγαλύτερες αλυσίδες υδρογονανθράκων, μπορεί να γίνει εμφανές ότι η προσρόφηση των ιόντων μετάλλων γενικά αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας των υδρογονανθράκων αυτών των οξέων και με τη μείωση των σταθερών συμπλοκοποίησης. Συγκεκριμένα τα σύμπλοκα που χαρακτηρίζονται από δακτύλιους των πέντε και έξι ατόμων είναι περισσότερο σταθερά από αυτά που αποτελούνται από περισσότερα από έξι άτομα. Η συμπεριφορά ωστόσο του μολύβδου και του καδμίου είναι διαφορετική επειδή η προσρόφηση τους στο ορυκτό μειώνεται με την παρουσία του γλουταρικού οξέος. Αυτό λογικά συμβαίνει επειδή αυτά τα ιόντα έχουν μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, πιο σταθερή δομή και μεγαλύτερα σύμπλοκα με τους υποκαταστατές με μεγαλύτερη αλυσίδα υδρογονανθράκων.

Όλα τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η επιρροή των υποκαταστατών στην προσρόφηση των μελετηθέντων μετάλλων από τον Na-μοντμοριλονίτη, αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά :



έτσι ώστε τα μέταλλα να προσροφούνται με αυξανόμενο βαθμό κατά την αντίθετη σειρά. Ως εκ τούτου είναι εμφανές ότι η σχέση των μεταλλικών ιόντων στον Na-μοντμοριλονίτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό όχι μόνο από το pH αλλά και από την παρουσία των υποκαταστατών στο διάλυμα.

Γενικά η παρουσία οργανικών ή ανόργανων υποκαταστατών μπορεί να φέρει είτε την ενισχυμένη, είτε την κατασταλμένη είτε την απρόσβλητη προσρόφηση των ιόντων μετάλλων στα μεταλλεύματα αργίλου, ανάλογα με χαρακτηριστικά του υποκαταστάτη, του μεταλλεύματος αργίλου καθώς και του ιόντος του εξεταζόμενου μετάλλου (Abollino, 2003).

4.7.3 Σύγκριση μοντμοριλλονίτη-βερμικουλίτη

Ο μοντμοριλλονίτης και ο βερμικουλίτης μπορούν να προσροφήσουν ιόντα βαρέων μετάλλων μέσω δύο μηχανισμών. Έρευνες για την απολύμανση αποβλήτων αποχέτευσης έδειξαν ότι μεταξύ των δύο μεταλλευμάτων αργίλου :

- ✚ Ο βερμικουλίτης είναι καταλληλότερο ορυκτό από τον μοντμοριλλονίτη όσον αφορά την επεξεργασία των αποβλήτων αποχέτευσης σε υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων μετάλλων.
- ✚ Ο μοντμοριλλονίτης είναι καταλληλότερος από τον βερμικουλίτη σε χαμηλές τιμές pH, στην περίπτωση υψηλών ιοντικών δυνάμεων.
- ✚ Η επιλογή μεταξύ των δύο αυτών ορυκτών δεν πρέπει να γίνει βάση την παρουσία των οργανικών υποκαταστατών στα απόβλητα αποχέτευσης.

Επίσης, η συμπεριφορά των δύο μεταλλευμάτων αργίλου ως προς την επίδραση του pH και της ιοντικής δύναμης ήταν διαφορετικά, με τον μοντμοριλλονίτη να επηρεάζεται λιγότερο από τον ανταγωνισμό των ιόντων νατρίου και να έχει την υψηλότερη συγγένεια για τα ιόντα μετάλλων σε χαμηλό pH σε σχέση με το βερμικουλίτη. Το τελευταίο μέταλλευμα αργίλου είχε πολύ υψηλότερες συνολικές ικανότητες για τα ερευνημένα ιόντα μετάλλων από τον μοντμοριλλονίτη (Abollino, 2008).

4.8 Βιβλιογραφική ανασκόπηση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων

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

Οι Molinari et al. 2008 διερεύνησαν την απομάκρυνση (επιλεκτικός διαχωρισμός) του Cu(II) και Ni(II) από υδατικό διάλυμα μέσω της συνδυασμένης διεργασίας συμπλοκοποίησης-υπερδιήθησης. Χρησιμοποίησαν πολυεθυλεναμίνη ως μέσο συμπλοκοποίησης. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι οι βέλτιστες συνθήκες

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

Οι Geckler and Volchek, 1996; Juang and Chiou, 2001; Molinari et al., 2004a, βρήκαν ότι η τεχνική της συμπλοκοποίησης – υπερδιήθησης αποτελεί μία αποτελεσματική τεχνική για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα σε σύγκριση με τεχνικές που βασίζονται στη χημική κατακρήμνιση (ιζηματοποίηση) ή ιοντοεναλλαγή.

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

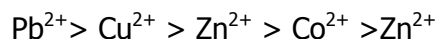
Οι Veli και Alyüz 2007, διερεύνησαν την προσρόφηση του χαλκού και ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα σε συστήματα διαλείποντος έργου (batch) χρησιμοποιώντας μπεντονίτη (τύπου Cankiri), ένα αργυλοπυριτικό ορυκτό. Η απομάκρυνση του μετάλλου διερευνήθηκε με βάση τις ακόλουθες παραμέτρους: τιμή του pH, συγκέντρωση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

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

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

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

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



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

Οι Bereket et al. 1997, διερεύνησαν την απομάκρυνση Pb(II), Cd(II), Cu(II) και Zn(II) από υδατικά διαλύματα με την προσρόφηση σε μπεντονίτη. Προκειμένου να βρεθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 20, 35, και 50°C. Για όλα τα μέταλλα, η μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε 20°C. Ο ρυθμός με τον οποίο επιτεύχθηκε ισορροπία προσρόφησης για όλα τα ιόντα των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά : Zn(II)>Cu(II)>Cd(II)>Pb(II). Υψηλότερες απομακρύνσεις για όλα τα κατιόντα των μετάλλων παρατηρήθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι μέγιστες απομακρύνσεις (82.2%) για το Pb(II), (71.1%) για το Cd(II), (55.5%) για το Cu(II), και (33.9%) για το Zn(II) σημειώθηκαν στους 20 °C. Παρατηρήθηκε μια μείωση της προσρόφησης των ιόντων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στην αυξανόμενη τάση των προσροφούμενων ιόντων να εκροφώνται από την επιφάνεια του ορυκτού στο διάλυμα με την αύξηση της θερμοκρασίας.

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

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

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

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

Οι Blöcher et al. 2003, μελέτησαν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα Cu, Ni, Zn, από υδατικά διαλύματα με μια υβριδική διαδικασία επίπλευσης - διήθησης μεμβρανών. Η δυνατότητα πραγματοποίησης αυτής της υβριδικής μεθόδου αποδείχθηκε χρησιμοποιώντας κονιοποιημένους συνθετικούς ζεόλιθους ως προσροφητικά υλικά. Οι σταθερές ροές μέχρι $80 \text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ επιτεύχθηκαν με τις κεραμικές πολυδιαυλικές μεμβράνες επίπεδων-φύλλων που εφαρμόστηκαν σε χαμηλή διαμεμβρανική πίεση (<100 mbar). Η διαδικασία εφαρμόστηκε σε εργαστηριακή κλίμακα για να μεταχειρισθεί λύματα από βιομηχανία ηλεκτρονικών. Όλα τα τοξικά μέταλλα, χαλκός, νικέλιο και ψευδάργυρος, από ένα εργοστάσιο παραγωγής φύλλων χαλκού, μειώθηκαν από τις αρχικές συγκεντρώσεις 474, 3.3 και 167 mg/l αντίστοιχα, σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 0.05 mg l^{-1} ικανοποιώντας τα όρια που τίθενται για απόρριψη.

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

Η διαδικασία αποτελείται από τα ακόλουθα τρία στάδια:

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

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

Οι Erdem et al. 2004, διερεύνησαν την προσροφητική ικανότητα των φυσικών ζεόλιθων (κλινοπιλόλιθων) για τα μέταλλα Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , προκειμένου να εφαρμοστούν στην απομάκρυνση μετάλλων από τα υγρά απόβλητα φινιριστηρίου. Χρησιμοποιήθηκαν batch συστήματα και τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία 30 °C, με συγκεντρώσεις μετάλλων από 100 έως 400 mg/l κρατώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 6.9 το ποσοστό προσρόφησης για τα μέταλλα Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , και Mn^{2+} μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στα υδατικά διαλύματα. Η σειρά εκλεξιμότητας του ζεόλιθου για τα βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν είναι η ακόλουθη : $Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$. Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων αποδίδεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς της διαδικασίας ιοντοεναλλαγής καθώς επίσης και στη διαδικασία προσρόφησης. Τα μέγιστα επίπεδα ιοντοεναλλαγής του ορυκτού με τα μέταλλα που επιτεύχθηκαν ήταν τα ακόλουθα: Cu^{2+} 66.10%, Co^{2+} 77.96%, Zn^{2+} 45.96%, και Mn^{2+} 19.84%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ

5.1 Συνοπτική περιγραφή

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

Αρχικά μελετήθηκαν οι απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων Zn(II), Ni(II) και του πολυστοιχειακού (διαλύμα που περιλαμβάνει και τα τέσσερα μέταλλα) από υγρά αστικά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα εμπλουτίστηκαν με διαλύματα των υπο εξέταση μετάλλων ώστε το τελικό απόβλητο να περιέχει 320 mg/l από το κάθε μέταλλο. Το pH ρυθμίστηκε στις τιμές 4,6,8 και 9. Η απομάκρυνση μετάλλων διερευνήθηκε επίσης με την προσθήκη θειικών (SO_4^{-2}), φωσφορικών (PO_4^{-3}) και ορυκτών, του μπετονίτη και του βερμικουλίτη, αλλά και χωρίς την προσθήκη ορυκτών. Το pH ρυθμίστηκε στο 3, 6 και 9.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι ισόθερμες και οι κινητικές προσρόφησης, σε σταθερό pH για τις απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων καθώς και την προσροφητική ικανότητα τριών ορυκτών, του ζεόλιθου, του μπετονίτη και του βερμικουλίτη από τα υγρά απόβλητα.

Επιπλέον εξετάστηκε η διεργασία δύο σταδίων για σύστημα που εφαρμόζει πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα και ορυκτό (βερμικουλίτη, μπετονίτη, ή ζεόλιθο) ως μέσο προσρόφησης για την απομάκρυνση του μετάλλου από το διήθημα των πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων.

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

Τέλος μελετήθηκε η απομάκρυνση των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα με την προσθήκη θειικών (SO_4^{-2}), ανθρακικών (CO_3^{-2}), φωσφορικών (PO_4^{-3}) και χλωριόντων (Cl^-) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η αρχική συγκέντρωση των υπό εξέταση μετάλλων ρυθμίστηκε να είναι ίση με 320 mg/l και το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε για την πρώτη σειρά πειραμάτων να είναι ίσο με 6, ενώ για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της αύξησης του pH (από 2 έως 9) τόσο χωρίς, όσο και με την προσθήκη θειικών (SO_4^{-2}) και ανθρακικών (CO_3^{-2}) σε σταθερή συγκέντρωση 200mg/l.

5.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τη διενέργεια των πειραματικών αναλύσεων βρίσκονται στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Πιο αναλυτικά για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιούνται τα παρακάτω όργανα, συσκευές και υλικά :

- ✚ Ορυκτά : ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης και ο βερμικουλίτης που χρησιμοποιούνται για τη διενέργεια του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας είναι ορυκτά με υψηλή προσροφητική και ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Η διαμετρός τους είναι μικρότερη των 180 μm.
- ✚ Διάφορες εργαστηριακές συσκευές : συσκευή διήθησης υπο κενό, σιφώνια, πιπέτες, ογκομετρικές φιάλες, κωνικές φιάλες, χωνί, διηθητικό χαρτί, δοκιμαστικοί σωλήνες, μεμβράνες μικροδιήθησης, μαγνητάκια, αντιδραστήρες διαλείποντος έργου
- ✚ Αναδευτήρας
- ✚ Κόσκινο : το κόσκινο Retsch χρησιμοποιείται προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία των ορυκτών
- ✚ Όργανα μέτρησης : αισθητήρας μέτρησης pH και αγωγιμότητας, αναλυτικοί ζυγοί, ένας ηλεκτρονικός και ένας αναλυτικός
- ✚ Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS) : χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των ιόντων μετάλλου Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) στο διηθημένο υγρό
- ✚ Φωτόμετρο της MERCK : χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων κάποιων συστατικών του λύματος όπως θειικών, νιτρικών, φωσφορικών, φωσφόρου, φαινολών, νιτρωδών, χλωριόντων, αμμωνιακών, χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και άλλων ενώσεων
- ✚ Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τα ιόντα μετάλλων που εξετάζονται προήλθαν από τις εξής ενώσεις :

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

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

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

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

5.3 Μέθοδος ταυτοποίησης υγρών αποβλήτων

Για τα πειράματα τα οποία περιέχουν λύματα, αρχικά χρειάζεται να γίνει ταυτοποίησή τους για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης κάποιων ενώσεων που υπάρχουν στα λύματα .

5.3.1 Μετρήσεις στο φωτόμετρο

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φωσφορικών (PO_4^{-3}), του φωσφόρου (P), των αμμωνιακών ($\text{NH}_4^{+}\text{-N}$), των νιτρικών ($\text{NO}_3^{-}\text{-N}$), των νιτρωδών ($\text{NO}_2^{-}\text{-N}$), των θειικών (SO_4^{-2}), των χλωριόντων (Cl^-), των φαινολών ($\text{C}_6\text{O}_5\text{OH}$) και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται φωτόμετρο της MERCK. Πιο αναλυτικά :

- Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων, η οδηγία εργασίας βασίζεται στην οδηγία Phosphate Test της MERCK με κωδικό 1.14848.0001 ή 1.14848.0002. Η μέθοδος αυτή επίσης στηρίζεται στις μεθόδους EPA 365.2+3 , US Standard Methods 4500-P E, ISO 6878/1 και EN 1189. Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm . Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στην περιοχή μέτρησης τιμών της μεθόδου.
- Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του φωσφόρου, χρησιμοποιείται το test kit της Merck Phosphate Cell Test με κωδικό 1.14543.0001. Χρησιμοποιείται αδιάθικτο δείγμα. Το pH του δείγματος πρέπει να είναι μεταξύ 0-10. Εάν το δείγμα δεν είναι στο επιθυμητό pH τότε γίνεται ρύθμιση του pH με σταγόνες H_2SO_4 ή NaOH . Πραγματοποιείται κατάλληλη αραιώση ώστε η τελική συγκέντρωση ολικού φωσφόρου του δείγματος να είναι μέσα στα επιθυμητά όρια. Να σημειωθεί ότι για τον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου απαιτείται χώνευση του δείγματος για 30 min στους 120 °C.
- Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου, η οδηγία εργασίας βασίζεται στην οδηγία Spectroquant Ammonium Test της MERCK με κωδικό 1.14752.0001 ή 1.14752.0002 και 1.00683.0001. Η μέθοδος αυτή επίσης στηρίζεται στις μεθόδους EPA 350.1 , APHA 4500-NH₃D και ISO 7150/1. Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm . Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στο range τιμών της μεθόδου.
- Για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων, η οδηγία εργασίας βασίζεται στην οδηγία Spectroquant Nitrate Test της MERCK με κωδικό 1.09713.0001 ή 1.09713.0002 και Nitrate Test in seawater της MERCK με κωδικό 1.14942.0001. Η μέθοδος αυτή επίσης στηρίζεται στην μέθοδο ISO 7890/1. Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm . Το διήθημα συλλέγεται

και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στην περιοχή μέτρησης τιμών της μεθόδου.

- Για τον προσδιορισμό των νιτρωδών ιόντων, η οδηγία εργασίας βασίζεται στην οδηγία Spectroquant Nitrite Test της MERCK. Η μέθοδος αυτή επίσης στηρίζεται στις μεθόδους EPA 354.1, US Standard Methods 4500-NO₂⁻ B και EN 26 777. Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στην περιοχή μέτρησης τιμών της μεθόδου.
- Για τον προσδιορισμό των θειϊκών ιόντων, η οδηγία εργασίας βασίζεται στην οδηγία Spectroquant Sulfate Cell Test της MERCK με κωδικό 1.14548.0001. Η μέθοδος αυτή επίσης στηρίζεται στις μεθόδους EPA 375.4 και US Standard Methods 4500- SO₄²⁻ E. Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στο range τιμών της μεθόδου.
- Για τον προσδιορισμό των φαινολών, η οδηγία εργασίας βασίζεται στην οδηγία Spectroquant Phenol Test της MERCK με κωδικό 1.00856.0001. Η μέθοδος αυτή επίσης στηρίζεται στις μεθόδους EPA 420.1 , US Standard Methods 5530 και ISO 6439. Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0,45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στο range τιμών της μεθόδου.
- Για τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, χρησιμοποιούνται των έτοιμων αντιδραστηρίων Spectroquant της Merck (COD cell Test). Ως COD ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξειδωση όλων των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σ' ένα δείγμα με προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου. Τα φιαλίδια αναδεύονται και τοποθετούνται στον θερμοαντιδραστήρα για χώνευση στους 148°C για 2 ώρες.

5.3.2 Μέτρηση pH

Η οδηγία εργασίας βασίζεται στο Standard Methods, 20th edition (part 4500, 2510), καθώς και στις οδηγίες χρήσης του οργάνου .

Το pH αποτελεί μέτρηση της δραστηριότητας των υδρογονοϊόντων και εκφράζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης τους σε δεδομένη θερμοκρασία. Είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την ανάλυση και επεξεργασία των αποβλήτων.

Το pHμετρο αποτελείται από ποτενσιόμετρο, γυάλινο ηλεκτρόδιο, ηλεκτρόδιο αναφοράς και μια συσκευή εξισορρόπησης της θερμοκρασίας. Μέσω του ποτενσιομέτρου, σχηματίζεται κύκλωμα με την εμβάπτιση των ηλεκτροδίων στο διάλυμα ελέγχου.

Αρχικά ρυθμίζεται το πεχάμετρο χρησιμοποιώντας ρυθμιστικά διαλύματα με pH 4, 7, 10 (δημιουργία καμπύλης αναφοράς). Ακολούθως βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο δείγμα και μετρείται η ένδειξη στην κλίμακα του pHμετρου. Κατόπιν πλένεται το ηλεκτρόδιο με απεσταγμένο νερό και επαναλαμβάνεται η μέτρηση του δείγματος.

5.3.3 Μέτρηση TOC – TC – IC

Η οδηγία εργασίας αυτή περιγράφει τον τρόπο μέτρησης του οργανικού άνθρακα σε υδατικά διαλύματα και στερεά δείγματα με τη χρήση Total Organic Analyzer (TOC-V). Το όργανο είναι ενσωματωμένο με την μονάδα στερεών δειγμάτων (SSM-5000A) της Shimadzu. Η Οδηγία Εργασίας πραγματοποιήθηκε με βάση το εγχειρίδιο του κατασκευαστή (manual του οργάνου).

Με τη μέτρηση της τιμής του ολικού οργανικού άνθρακα προσδιορίζεται η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την οξείδωση των ανθρακούχων ουσιών που περιέχονται στο δείγμα. Ο προσδιορισμός αυτής της παραμέτρου είναι σημαντικός όταν πρόκειται για απόβλητα που περιέχουν σημαντικές ποσότητες ανθρακούχων ενώσεων.

Ορισμοί:

1. TC = Total Carbon: Ολικός άνθρακας
2. TOC = Total Organic Carbon: Ολικός Οργανικός Άνθρακας
3. IC (ή TIC) = (Total) Inorganic Carbon: (Ολικός) Ανόργανος Άνθρακας

$$TC = TOC + IC$$

Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η μέθοδος προσδιορισμού του ολικού οργανικού άνθρακα.

α) Αρχή προσδιορισμού Ολικού Άνθρακα (TC)

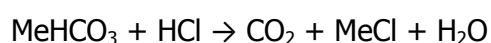
Το δείγμα εισάγεται απ'ευθείας στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται στους 720°C) στον σωλήνα

καύσης και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

β) Αρχή προσδιορισμού Ανόργανου (IC) Άνθρακα

Ο ανόργανος άνθρακας αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα και στα όποια ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα.

Οξινίζοντας το δείγμα με υδροχλωρικό οξύ (HCl 2N) σε pH χαμηλότερο από 3, όλα τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Κατόπιν διαβιβάζεται από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε και το διοξείδιο του άνθρακα που υπήρχε διαλυμένο, οδηγούνται σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει το δείγμα) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου το διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται.

γ) Αρχή προσδιορισμού Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Στη μέθοδο αυτή ο TOC υπολογίζεται ως η διαφορά του TC από τον IC, οι οποίοι προσδιορίζονται ξεχωριστά, όπως παραπάνω αναφέρεται. Συνίσταται για δείγματα που περιέχουν $\text{IC} \leq \frac{1}{2} \text{TC}$.

5.3.4 Μέτρηση TN

Η οδηγία εργασίας αυτή περιγράφει τον τρόπο μέτρησης του ολικού αζώτου (TN). Η μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση του ολικού αζώτου (TN) σε υδατικά δείγματα με Total Organic Analyzer (TOC-V) με την μονάδα TNM-1 της Shimadzu. Η οδηγία εργασίας βασίζεται στις οδηγίες του κατασκευαστή (manual του οργάνου).

Η μέθοδος TNM-1, σύμφωνη με την διαδικασία American Society for Test Method's (ASTM) D5176, βασίζεται στην ανάφλεξη-οξειδωση (combustion oxidation) του δείγματος και ανίχνευση διοξειδίου του αζώτου με χημειοφωταύγεια (chemiluminescence). Τα δείγματα που περιέχουν άζωτο εισάγονται στο πλούσιο με οξυγόνο, αναφλεγόμενο σωλήνα με καταλύτη πλατίνας (Pt) στους 720 °C. Το δεμένο άζωτο μετατρέπεται σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) το οποίο επιπλέον οξειδώνεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂) με παρουσία όζοντος και εκ υστέρων ανιχνεύεται στον ανιχνευτή χημειοφωταύγειας.

Nitrogen compounds + O₂ → NO

NO + O₃ → NO₂ + O₂ + *hν*

5.3.5 Μέτρηση TSS – VSS

Η οδηγία εργασίας αυτή περιγράφει τον τρόπο μέτρησης των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS), των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (VSS) και των Διαλυτών Αιωρούμενων Στερεών (DSS). Η οδηγία εργασίας βασίζεται στο Standard Methods, 20th edition (part 2540).

1) Ολικά Αιωρούμενα Στερεά σε υγρό, Total Suspended Solids TSS: Είναι το στερεό υπόλειμμα μετά από εξάτμιση στους 103-105°C ± 2°C και ζύγισμα.

Εκτέλεση προσδιορισμού

- (1) Το φίλτρο GF/C τοποθετείται στο φούρνο για τη μέτρηση των VSS και αφήνεται για 20 λεπτά στους 550°C.
- (2) Το φίλτρο τοποθετείται σε ξηραντήρα για τουλάχιστον 20 λεπτά
- (3) Πραγματοποιείται ζύγιση του φίλτρου στο ζυγό KERN (Ζύγιση A, mg)
- (4) Πραγματοποιείται διήθηση γνωστού όγκου δείγματος V (ml)
- (5) Το φίλτρο τοποθετείται στο φούρνο ξήρανσης στους 103-105 °C ± 2°C για 1 ώρα
- (6) Το φίλτρο τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 λεπτά και έπειτα ζυγίζεται (Ζύγιση B mg).

Υπολογισμοί

Οι τιμές των αιωρούμενων στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο :

$$TSS \text{ (mg/l)} = \frac{(B - A) \times 1000}{V}$$

V ml δείγματος

όπου : B = βάρος φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103-105°C σε mg

A = αρχικό βάρος φίλτρου σε mg

2) Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά σε Υγρό (Volatile Suspended Solids VSS).

Προσδιορίζονται με καύση του στερεού υπολείμματος στους 550°C± 10°C. Κατά την καύση οξειδώνονται πρακτικά όλες οι οργανικές ουσίες, επομένως η απώλεια βάρους η οποία προσδιορίζει τα πτητικά στερεά αποτελεί μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα λύματα ή βιομηχανικά απόβλητα, αν και κατά την καύση απομακρύνονται και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά

Εκτέλεση προσδιορισμού

- (1) Το φίλτρο GF/C που έχει υποστεί διήθηση και έχει ξηραθεί στους 103-105°C τοποθετείται στο φούρνο των πτητικών (VSS) για 20 λεπτά στους 550°C.
- (2) Το φίλτρο GF/C τοποθετείται στον ξηραντήρα για τουλάχιστον 20 λεπτά
- (3) Ζυγίζεται το φίλτρο (Ζύγιση Γ mg)

Υπολογισμοί

Οι τιμές των πτητικών αιωρούμενων στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο :

$$VSS (mg/l) = \frac{(B - \Gamma) \times 1000}{V}$$

V ml δείγματος

όπου : Γ = βάρος φίλτρου μετά τους 550°C σε mg

B = βάρος φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103-105°C σε mg

5.4 Πειραματική διαδικασία

Για την εκτέλεση κάποιων πειραμάτων της παρούσας εργασίας ήταν αναγκαία η συλλογή αστικών υγρών αποβλήτων, από δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, από την εγκατάσταση του ΚΕΡΕΦΥΤ (Κέντρο Έρευνας και Εφαρμοσμένης Υγειονομικής Τεχνολογίας) στη Μεταμόρφωση Αττικής. Πριν τη διεκπαιρέωση των πειραμάτων που απαιτούν λύματα, πραγματοποιείται ταυτοποίησή τους με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των συστατικών τους.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων, χρειάζεται να παρασκευαστούν διαλύματα των μετάλλων του Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) και του πολυστοιχειακού, συγκέντρωσης 10.000 ppm με τον ακόλουθο τρόπο :

- Για διάλυμα Ni 10.000 ppm χρειάζονται 49,545 g τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και διαλύονται μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό
- Για διάλυμα Zn 10.000 ppm χρειάζονται 45,4950 g τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και διαλύονται μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό
- Για διάλυμα Cu 10.000 ppm χρειάζονται 38,02 g τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και διαλύονται μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό
- Για διάλυμα Pb 10.000 ppm χρειάζονται 15,9850 g τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και διαλύονται μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό
- Για διάλυμα πολυστοιχειακού 10.000 ppm χρειάζονται 49,545 g Ni, 45,4950 g Zn, 38,02 g Cu και 15,985 g Pb τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και διαλύονται μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό

Επίσης για την προσθήκη, είτε σε υδατικά διαλύματα είτε σε υγρά απόβλητα, κάποιων ενώσεων, χρειάζεται να παρασκευασθούν διαλύματα Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}$, Na_2SO_4 και NaCl συγκέντρωσης 10.000 ppm με τον ακόλουθο τρόπο :

- Ποσότητα Na_2CO_3 ίση με 20.3713 g τοποθετείται στον φούρνο των 105°C για 1 h για την απομάκρυνση της υγρασίας και στη συνέχεια στον ξηραντήρα για 15 min. Η ποσότητα αυτή του Na_2CO_3 τοποθετείται σε μία ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και συμπληρώνεται με απιονισμένο μέχρι την χαραγή με σκοπό την κατασκευή διαλύματος Na_2CO_3 συγκέντρωσης 10000 ppm
- Ποσότητα Na_3PO_4 ίση με 40.025 g τοποθετείται στον φούρνο των 105°C για 1 h για την απομάκρυνση της υγρασίας και στη συνέχεια στον ξηραντήρα για 15 min. Η ποσότητα αυτή του $\text{Na}_3\text{O}_4\text{P}$ τοποθετείται σε μία ογκομετρική φιάλη

των 1000 ml και συμπληρώνεται με απιονισμένο μέχρι την χαραγή με σκοπό την κατασκευή διαλύματος Na_3PO_4 συγκέντρωσης 10000 ppm

- Ποσότητα Na_2SO_4 ίση με 14.7863 g τοποθετείται στον φούρνο των 105°C για 1 h για την απομάκρυνση της υγρασίας και στη συνέχεια στον ξηραντήρα για 15 min. Η ποσότητα αυτή του Na_2SO_4 τοποθετείται σε μία ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και συμπληρώνεται με απιονισμένο μέχρι την χαραγή με σκοπό την κατασκευή διαλύματος Na_2SO_4 συγκέντρωσης 10000ppm
- Ποσότητα NaCl ίση με 16.485 g τοποθετείται στον φούρνο των 105°C για 1 h για την απομάκρυνση της υγρασίας και στη συνέχεια στον ξηραντήρα για 15 min. Η ποσότητα αυτή του NaCl τοποθετείται σε μία ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και συμπληρώνεται με απιονισμένο μέχρι την χαραγή με σκοπό την κατασκευή διαλύματος NaCl συγκέντρωσης 10000 ppm

5.4.1 Επίδραση της συγκέντρωσης των CO_3^{-2} σε pH=6, στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης των ανθρακικών (CO_3^{-2}) και του pH στην τιμή 6, στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου, του νικελίου και του πολυστοιχειακού (PS) κατασκευάζονται 7 διαλύματα για κάθε μέταλλο, μεταξύ των οποίων και το τυφλό.

Έτσι για κάθε μέταλλο συγκεντρώνονται έξι ογκομετρικές φιάλες των 500 ml μέσα στις οποίες τοποθετείται διάλυμα Na_2CO_3 , συγκέντρωσης των 50 mg/l, 100 mg/l, 200 mg/l, 300 mg/l, 500 mg/l και 1000 mg/l αντίστοιχα σε κάθε μία. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε κάποια ml της ένωσης Na_2CO_3 . Έτσι τα 50 mg/l αντιστοιχούν σε 2,5 ml, τα 100 mg/l αντιστοιχούν σε 5 ml, τα 200 mg/l σε 10 ml, τα 300 mg/l σε 15 ml, τα 500 mg/l σε 25 ml και τέλος τα 1000 mg/l αντιστοιχούν σε 50 ml. Στη συνέχεια σε κάθε μία από τις ογκομετρικές φιάλες προστίθεται ποσότητα από το διάλυμα του εκάστοτε μετάλλου σταθερής αρχικής συγκέντρωσης 320 mg/l ή 16 ml. Η κάθε φιάλη συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Επίσης για κάθε μέταλλο κατασκευάζεται και ένα τυφλό δείγμα σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml το οποίο περιέχει συγκέντρωση μετάλλου 320 mg/l ή 16ml και απιονισμένο νερό. Αυτό γίνεται για να διαπιστωθεί η απομάκρυνση του κάθε μετάλλου μόνο υπό την επίδραση του pH σε τιμή 6. Έπειτα κάθε ογκομετρική φιάλη των 500 ml αδειάζεται σε ποτήρια ζέσεως (αντιδραστήρες διαλείποντος έργου) και ρυθμίζεται το pH στο 6 με χρήση οξέος (HNO_3) ή βάσεως (NaOH). Τέλος κάθε ένα από τα έξι δείγματα και το τυφλό, για κάθε μέταλλο, διηθείται σε συσκευή διήθησης υπο κενό με τη βοήθεια μεμβρανών με μέγεθος πόρων 45 μm . Τα διηθήματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες όπου με τη σωστή αραιώση μετράται η ποσότητα των ιόντων του κάθε

μετάλλου που υπάρχουν στο διήθημα με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ή αλλιώς την AAS.

5.4.2 Επίδραση της συγκέντρωσης των SO_4^{-2} σε pH=6, στην απομάκρυνση Zn(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα

Σκοπός του πειράματος είναι η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των θειϊκών (SO_4^{-2}), σε υδατικά διαλύματα, στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου και του πολυστοιχειακού (PS). Ταυτόχρονα εξετάζεται και η επίδραση του pH στην τιμή 6, για την απομάκρυνση των μετάλλων.

Για κάθε μέταλλο συλλέγονται έξι ογκομετρικές φιάλες των 500 ml μέσα στις οποίες τοποθετείται διάλυμα Na_2SO_4 , συγκέντρωσης των 50 mg/l, 100 mg/l, 200 mg/l, 300 mg/l, 400 mg/l και 500 mg/l αντίστοιχα σε κάθε μία. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε κάποια ml της ένωσης Na_2SO_4 . Έτσι τα 50 mg/l αντιστοιχούν σε 2,5 ml, τα 100 mg/l αντιστοιχούν σε 5 ml, τα 200 mg/l σε 10 ml, τα 300 mg/l σε 15 ml, τα 400 mg/l σε 20 ml και τα 500 mg/l αντιστοιχούν σε 25 ml. Στη συνέχεια σε κάθε μία από τις ογκομετρικές φιάλες προστίθεται διάλυμα του εκάστοτε μετάλλου, αρχικής σταθερής συγκέντρωσης 320 mg/l η οποία αντιστοιχεί σε 16 ml. Η κάθε φιάλη συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Επίσης για κάθε μέταλλο κατασκευάζεται και ένα τυφλό δείγμα σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml το οποίο περιέχει συγκέντρωση μετάλλου 320 mg/l ή 16ml και απιονισμένο νερό. Αυτό πραγματοποιείται για τον προσδιορισμό της απομάκρυνσης του κάθε μετάλλου μόνο υπό την επίδραση του pH στην τιμή 6, χωρίς δηλαδή την προσθήκη θειϊκών. Έπειτα κάθε ογκομετρική φιάλη των 500 ml αδειάζεται σε ποτήρια ζέσεως και ρυθμίζεται το pH στο 6, με την προσθήκη οξέος (HNO_3) ή βάσεως (NaOH). Τέλος κάθε ένα από τα έξι δείγματα και το τυφλό, για κάθε μέταλλο, διηθείται σε συσκευή διήθησης υπό κενό με τη βοήθεια μεμβρανών με μέγεθος πόρων 45 μm. Τα διηθήματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες όπου με τη σωστή αραίωση μετράται η συγκέντρωση των ιόντων του κάθε μετάλλου στο διήθημα με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ή αλλιώς την AAS.

5.4.3 Επίδραση της συγκέντρωσης των PO_4^{-3} σε pH=6, στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των φωσφορικών (PO_4^{-3}) καθώς και του pH στην τιμή 6, στην απομάκρυνση μετάλλων σε υδατικά διαλύματα ακολουθήθηκε η παρακάτω πειραματική διαδικασία.

Για κάθε μέταλλο παρασκευάζονται επτά διαλύματα σε ογκομετρικές φιάλες των 500 ml. Σε κάθε ογκομετρική αρχικά τοποθετείται διάλυμα $\text{Na}_3\text{O}_4\text{P}$, συγκέντρωσης των 3 mg/l, 5 mg/l, 7 mg/l, 10 mg/l, 15 mg/l 20 mg/l και 30 mg/l αντίστοιχα σε κάθε μία. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε κάποια ml της ένωσης $\text{Na}_3\text{O}_4\text{P}$. Έτσι τα 3 mg/l αντιστοιχούν σε 0,15 ml, τα 5 mg/l αντιστοιχούν σε 0,25 ml, τα 7 mg/l σε

0,35 ml, τα 10 mg/l σε 0,5 ml, τα 15 mg/l σε 0,75 ml, τα 20 mg/l σε 1 και τέλος τα 30 mg/l αντιστοιχούν σε 1,5 ml. Στη συνέχεια σε κάθε μία από τις ογκομετρικές φιάλες προστίθεται διάλυμα του εκάστοτε μετάλλου, αρχικής σταθερής συγκέντρωσης 320 mg/l. Η κάθε φιάλη συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Επίσης για κάθε μέταλλο παρασκευάζεται και ένα τυφλό δείγμα σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml το οποίο περιέχει συγκέντρωση μετάλλου 320 mg/l ή 16ml και απιονισμένο νερό. Αυτό γίνεται για να προσδιοριστεί η απομάκρυνση του κάθε μετάλλου μόνο υπο την επίδραση του pH στην τιμή 6. Έπειτα κάθε ογκομετρική φιάλη των 500 ml αδειάζεται σε ποτήρια ζέσεως και ρυθμίζεται το pH στο 6 με την προσθήκη οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH). Τέλος κάθε ένα από τα επτά δείγματα και το τυφλό, για κάθε μέταλλο, διηθείται σε συσκευή διήθησης υπο κενό με τη βοήθεια μεμβρανών με μέγεθος πόρων 45 μm. Τα διηθήματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες όπου με τη σωστή αραιώση μετράται η συγκέντρωση των ιόντων του κάθε μετάλλου στο διήθημα με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ή αλλιώς την AAS.

5.4.4 Επίδραση Cl⁻ στην απομάκρυνση Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα

Σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός της απομάκρυνσης του νικελίου και του πολυστοιχειακού (PS) για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριόντων (Cl⁻) και για pH=6.

Για το λόγο αυτό, συγκεντρώνονται έξι ογκομετρικές φιάλες των 500 ml για κάθε μέταλλο μέσα στις οποίες τοποθετείται αρχικά διάλυμα NaCl, συγκέντρωσης των 50 mg/l, 100 mg/l, 200 mg/l, 500 mg/l, 1000 mg/l και 2000 mg/l αντίστοιχα σε κάθε μία. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε κάποια ml της ένωσης NaCl. Έτσι τα 50 mg/l αντιστοιχούν σε 2,5 ml, τα 100 mg/l αντιστοιχούν σε 5 ml, τα 200 mg/l σε 10 ml, τα 500 mg/l σε 25 ml, τα 1000 mg/l σε 50 ml και τέλος τα 2000 mg/l αντιστοιχούν σε 100 ml. Στη συνέχεια σε κάθε μία από τις ογκομετρικές φιάλες προστίθεται διάλυμα του εκάστοτε μετάλλου, αρχικής σταθερής συγκέντρωσης 320 mg/l. Η κάθε φιάλη συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Επίσης για κάθε μέταλλο παρασκευάζεται και ένα τυφλό δείγμα σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml το οποίο περιέχει συγκέντρωση μετάλλου 320 mg/l ή 16ml και απιονισμένο νερό. Αυτό γίνεται για να διαπιστωθεί η απομάκρυνση του κάθε μετάλλου μόνο υπο την επίδραση του pH σε τιμή 6. Έπειτα κάθε ογκομετρική φιάλη των 500 ml αδειάζεται σε ποτήρια ζέσεως και ρυθμίζεται το pH στο 6, με χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH). Τέλος κάθε ένα από τα έξι δείγματα και το τυφλό, για κάθε μέταλλο, διηθείται σε συσκευή διήθησης υπο κενό με τη βοήθεια μεμβρανών με μέγεθος πόρων 45 μm. Τα διηθήματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες όπου με τη σωστή αραιώση μετράται η συγκέντρωση των ιόντων του κάθε μετάλλου στο διήθημα με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ή αλλιώς την AAS.

5.4.5 Επίδραση των CO_3^{-2} και των SO_4^{-2} και του pH στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα

Σε προηγούμενα πειράματα εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των θειϊκών και των ανθρακικών σε $\text{pH}=6$ στην απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Στόχος αυτού του πειράματος είναι η όσον το δυνατόν μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων με την προσθήκη θειϊκών ή ανθρακικών σε συγκέντρωση 200 mg/l και με την ρύθμιση σε διαφορετικά pH τα οποία κυμαίνονται από 2 έως 9. Η επιλογή της «βέλτιστης» τιμής για τη ρύθμιση του pH των υδατικών διαλυμάτων αποτελεί γεγονός υψίστης σημασίας καθότι η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι σημαντική. Συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση των ανθρακικών και του pH στην απομάκρυνση ψευδαργύρου και πολυστοιχειακού όπως επίσης και η επίδραση των θειϊκών και του pH στην απομάκρυνση ψευδαργύρου, νικελίου και πολυστοιχειακού από υδατικά διαλύματα.

Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιούνται για κάθε μέταλλο οκτώ ογκομετρικές φιάλες των 100 ml στις οποίες αρχικά τοποθετείται μέταλλο αρχικής σταθερής συγκέντρωσης 320 mg/l, ή αλλιώς ποσότητα των 3,2 ml. Στη συνέχεια προστίθεται διάλυμα Na_2CO_3 σταθερής συγκέντρωσης 200 mg/l όπου αντιστοιχεί σε 2 ml της ένωσης. Κάθε ογκομετρική φιάλη συμπληρώνεται στη συνέχεια μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό και ρυθμίζεται το pH από 2 έως 9 σε κάθε μία αντίστοιχα με τη χρήση οξέος (HNO_3) ή βάσεως (NaOH). Να σημειωθεί ότι σε ορισμένα διαλύματα το pH δεν αγγίζει αρκετά υψηλή τιμή. Έπειτα σε κάθε ένα από τα δείγματα πραγματοποιείται διήθηση υπο κενό με τη βοήθεια μεμβρανών με μέγεθος πόρων 45 μm. Τα δείγματα, μετά την τοποθέτησή τους σε δοκιμαστικούς σωλήνες, αραιώνονται κατάλληλα προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των ιόντων των μετάλλων στο διήθημα με τη βοήθεια του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.

Το ίδιο ακριβώς πείραμα επαναλαμβάνεται με τη διαφορά ότι αντί για την προσθήκη ανθρακικών, γίνεται προσθήκη θειϊκών (SO_4^{-2}) συγκέντρωσης 200 mg/l τα οποία προέρχονται από διάλυμα Na_2SO_4 συγκέντρωσης 10.000 ppm.

5.4.6 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα

Στόχος του πειράματος είναι η μελέτη της επίδρασης μόνο του pH, χωρίς την προσθήκη δηλαδή CO_3^{-2} ή SO_4^{-2} στην απομάκρυνση των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα. Ο λόγος της διεξαγωγής αυτού του πειράματος είναι η σύγκριση των αποτελεσμάτων με εκείνα που προκύπτουν από αντίστοιχο πείραμα στο οποίο γίνεται όμως και προσθήκη είτε ανθρακικών είτε θειϊκών σε συγκέντρωση 200 mg/l.

Για την εκτέλεσή του χρησιμοποιούνται οκτώ ογκομετρικές φιάλες των 100 ml για κάθε μέταλλο. Σε κάθε φιάλη τοποθετείται αρχικά μέταλλο αρχικής σταθερής συγκέντρωσης 320 mg/l, δηλαδή ποσότητα ίση με 3,2 ml. Το υπόλοιπο συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Το pH ρυθμίζεται από 2 έως 9, με τη χρήση οξέος (HNO_3) ή βάσεως (NaOH). Στη συνέχεια τα δείγματα

διηθούνται στη συσκευή διήθησης υπο κενό με τη χρήση μεμβρανών που έχουν μέγεθος πόρων 45 μm. Τα διηθήματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες και με κατάλληλη αραιώση μετρούνται με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων των μετάλλων που υπάρχουν στο διήθημα.

5.4.7 Επίδραση pH στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού από υγρά απόβλητα

Σκοπός του πειράματος είναι η εύρεση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των δύο μετάλλων και του πολυστοιχειακού από υγρά απόβλητα με τη ρύθμιση του pH σε ένα εύρος τιμών. Αρχικά πραγματοποιείται ταυτοποίηση του λύματος.

Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιούνται τέσσερις ογκομετρικές φιάλες των 100 ml για κάθε μέταλλο. Σε κάθε ογκομετρική προστίθεται αρχικά ποσότητα μετάλλου αρχικής σταθερής συγκέντρωσης 320 mg/l (ppm) που ισοδυναμεί με 3,2 ml. Στη συνέχεια συμπληρώνεται η ογκομετρική με λύμα μέχρι τη χαραγή. Αμέσως μετά τα διαλύματα αδειάζονται σε ποτήρια ζέσεως και ρυθμίζεται το pH στις τιμές 4, 6, 8 και 9 με τη χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH). Τα διαλύματα διηθούνται σε συσκευή διήθησης υπό κενό με χρήση μεμβρανών με μέγεθος πόρων 45 μm. Τα διηθήματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες και μετράται η απομάκρυνση του κάθε μετάλλου στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

5.4.8 Επίδραση της συγκέντρωσης των SO₄⁻², του pH και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση Zn(II) και Ni(II) από υγρά απόβλητα

Το πείραμα χωρίζεται σε δύο μέρη κάθε ένα από τα οποία έχει τρία στάδια. Αρχικά πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση του λύματος για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων κάποιων ενώσεων που υπάρχουν στο λύμα και παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διεξαγωγή του πειράματος.

Α' Μέρος

Σκοπός του πρώτου μέρους του πειράματος είναι η μελέτη της επίδρασης τόσο της συγκέντρωσης των θειικών όσο και του pH στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου και του νικελίου σε διαλύματα που περιέχουν υγρά απόβλητα.

1^ο Στάδιο

Από την ταυτοποίηση του λύματος βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα του σε θειικά είναι ίση με 35 mg/l. Το πρώτο στάδιο του πρώτου μέρους βασίζεται στην ήδη υπάρχουσα περιεκτικότητα του λύματος σε θειικά. Έτσι παρασκευάζεται διάλυμα συνολικού όγκου 300 ml το οποίο περιέχει το μέταλλο σε συγκέντρωση 320 mg/l και το λύμα. Συγκεκριμένα προστίθεται ποσότητα μετάλλου ίση με 9,6 ml και η υπόλοιπη ποσότητα, μέχρι τα 300 ml, συμπληρώνεται με λύμα. Αυτό επαναλαμβάνεται έξι

φορές. Τρεις για το νικέλιο και άλλες τρεις για τον ψευδάργυρο. Για το κάθε μέταλλο ρυθμίζεται το pH στο 3, 6 και 9 με τη χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH) και τα δείγματα διηθούνται στη συσκευή διήθησης υπο κενό με τη βοήθεια μεμβρανών με μέγεθος πόρων 45 μm. Τα διηθήματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες και ύστερα από κατάλληλη αραιώση μετράται η συγκέντρωση των ιόντων των μετάλλων που υπάρχουν στο διήθημα στο φασματοφωτόμετρο της ατομικής απορρόφησης.

2° Στάδιο

Το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται προσθέτωντας ποσότητα θειικών (SO₄⁻²) τέτοια ώστε η τελική συγκέντρωση τους στο διάλυμα να είναι ίση με 300 mg/l. Να σημειωθεί ότι η ποσότητα των θειικών που προστίθεται, προέρχεται από διάλυμα Na₂SO₄ συγκέντρωσης 10.000 ppm. Το διάλυμα που κατασκευάζεται περιέχει ποσότητα μετάλλου αρχικής σταθερής συγκέντρωσης 320 mg/l, ποσότητα θειικών συνολικής συγκέντρωσης 300 mg/l και λύμα. Συγκεκριμένα περιέχει 9,86 ml μετάλλου, 8,2 ml SO₄⁻² και 300 ml λύμα. Ο τελικός επομένως όγκος του διαλύματος είναι (300+8,2+9,86) 318,06 ml. Αυτό επαναλαμβάνεται έξι φορές. Τρεις για το νικέλιο και άλλες τρεις για τον ψευδάργυρο. Για το κάθε μέταλλο ρυθμίζεται το pH στο 3, 6 και 9 με τη χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH) και τα διαλύματα διηθούνται στη συσκευή διήθησης υπο κενό με τη βοήθεια μεμβρανών με μέγεθος πόρων 45 μm. Τα διηθήματα συλλέγονται και αραιώνονται κατάλληλα προκειμένου να μετρηθεί η συγκέντρωση του μετάλλου που έχει παραμείνει στο διήθημα με το φασματοφωτόμετρο της ατομικής απορρόφησης.

3° Στάδιο

Το τρίτο στάδιο είναι παρόμοιο με το δεύτερο μόνο που αυτή τη φορά η τελική συγκέντρωση των θειικών πρέπει να είναι ίση με 1000 mg/l. Έτσι αναγκαία είναι η προσθήκη θειικών, από διάλυμα Na₂SO₄ συγκέντρωσης 10.000 ppm, η ποσότητα της οποίας υπολογίζεται ίση με 32,2 ml SO₄⁻². Η ποσότητα του μετάλλου που προστίθεται είναι ίση με 10,63 ml. Το υπόλοιπο 300 ml συμπληρώνονται με λύμα. Ο τελικός όγκος του διαλύματος είναι ίσος με 342,83 ml. Αυτό επαναλαμβάνεται έξι φορές, τρεις για κάθε μέταλλο. Για το κάθε μέταλλο ρυθμίζεται το pH στο 3, 6 και 9 με τη χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH) και τα διαλύματα διηθούνται στη συσκευή διήθησης υπο κενό με τη βοήθεια μεμβρανών με μέγεθος πόρων 45 μm. Τα διηθήματα συλλέγονται, αραιώνονται και μετρώνται στο φασματοφωτόμετρο της ατομικής απορρόφησης.

Β' Μέρος

Το δεύτερο μέρος του πειράματος είναι ακριβώς το ίδιο με τα πρώτα με τη διαφορά ότι γίνεται προσθήκη ορυκτού για να διαπιστωθεί η απομάκρυνση των μετάλλων υπο την επίδραση και του ορυκτού. Η προσθήκη των ορυκτών στο υγρό απόβλητο

γίνεται υπό μορφή πούδρας. Συγκεκριμένα για το Ni χρησιμοποιείται βερμικουλίτης και για το Zn χρησιμοποιείται μπετονίτης. Η συγκέντρωση του ορυκτού είναι 10 g/l.

Στο πρώτο στάδιο, χωρίς την περαιτέρω προσθήκη θειϊκών, προστίθονται 3 g μπετονίτη για τον ψευδάργυρο και 3 g βερμικουλίτη για το νικέλιο εφόσον ο τελικός όγκος των διαλυμάτων είναι 300 ml. Για το δεύτερο στάδιο, όπου η συγκέντρωση των θειϊκών είναι ίση με 300 mg/l και ο τελικός όγκος του διαλύματος είναι 318,06 ml, γίνεται προσθήκη 3,1806 g ορυκτού ενώ για το τρίτο στάδιο στο οποίο ο όγκος των θειϊκών είναι 1000 mg/l και ο τελικός όγκος του διαλύματος ίσος με 342,86 ml, γίνεται προσθήκη 3,4286 g ορυκτού. Για κάθε μέταλλο ρυθμίζεται το pH στο 3, 6 και στο 9 με τη χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH) και ακολουθεί ανάδευση των διαλυμάτων για 2 ώρες στα 250 rpm. Αμέσως μετά την ανάδευση, τα διαλύματα διηθούνται σε συσκευή διήθησης υπό κενό με μεμβράνες που έχουν μέγεθος πόρων 45 μm. Τέλος αραιώνονται κατάλληλα και μετράται η απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων μέσω του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.

5.4.9 Επίδραση της συγκέντρωσης των PO₄⁻³, του pH και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση του Cu(II) και Pb(II) από υγρά απόβλητα

Σκοπός του πειράματος είναι η διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης των φωσφορικών, της τιμής του pH καθώς και της χρήσης μπετονίτη, στην απομάκρυνση του χαλκού και του μολύβδου από τα υγρά απόβλητα. Το πείραμα χωρίζεται σε δύο μέρη, κάθε ένα από τα οποία έχει τρία στάδια με βάση τη συγκέντρωση των φωσφορικών.

Α' Μέρος

1^ο Στάδιο

Αρχικά πραγματοποιείται ταυτοποίηση του λύματος στην οποία προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του λύματος σε κάποιες ενώσεις ανάμεσα στις οποίες και των φωσφορικών ιόντων. Το πρώτο στάδιο του πειράματος βασίζεται στην αρχική περιεκτικότητα του λύματος σε φωσφορικά, των οποίων η ποσότητα είναι ίση με 11,55 mg/l. Έτσι παρασκευάζονται τρία διαλύματα για κάθε μέταλλο (Cu, Pb) τελικού όγκου 300 ml. Το κάθε διάλυμα περιέχει μέταλλο σε συγκέντρωση 320 mg/l ή 9,6 ml και λύμα σε ποσότητα 290,4 ml. Ακολουθεί ρύθμιση του pH το πρώτο σε pH=3, το δεύτερο σε pH=6 και το τρίτο σε pH=9 με χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH). Τα διαλύματα στη συνέχεια διηθούνται σε συσκευή διήθησης υπό κενό με μεμβράνες που έχουν μέγεθος πόρων 45 μm. Η περιεκτικότητα των διηθημάτων στα ενδιαφέροντα μέταλλα προσδιορίζεται με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

2° Στάδιο

Στο δεύτερο στάδιο του πειράματος γίνεται εμπλουτισμός του λύματος με διάλυμα $\text{Na}_3\text{O}_4\text{P}$ συγκέντρωσης 10.000 ppm έτσι ώστε η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων να ανέλθει σε 20 mg/l. Παρασκευάζονται επομένως τρία διαλύματα για κάθε μέταλλο με 0,256 ml φωσφορικών ιόντων, μέταλλο σε συγκέντρωση 320 mg/l ή αλλιώς 9,608 ml και 290,392 ml λύματος. Ακολουθεί ρύθμιση του pH στο 3 για το πρώτο διάλυμα, στο 6 για το δεύτερο και στο 9 για το τρίτο με χρήση οξέος (HNO_3) ή βάσεως (NaOH). Τα διαλύματα, διηθούνται με μεμβράνες που έχουν μέγεθος πόρων 45 μm και τα διηθήματα μετρώνται στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους σε ιόντα χαλκού και μολύβδου.

3° Στάδιο

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται στο τρίτο μέρος είναι παρόμοια με εκείνη του δεύτερου μέρους με τη διαφορά ότι η τελική συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στα διαλύματα που παρασκευάζονται, τρία για κάθε μέταλλο, είναι ίση με 40 mg/l. Έτσι τα διαλύματα αποτελούνται από μέταλλο σε συγκέντρωση 320 mg/l ή 9,627 ml, από περίσσεια φωσφορικών ιόντων σε ποσότητα ίση με 0,858 ml και από 290,373 ml λύματος. Ακολουθεί ρύθμιση του pH στο 3 για το πρώτο διάλυμα, στο 6 για το δεύτερο και στο 9 για το τρίτο με χρήση οξέος (HNO_3) ή βάσεως (NaOH). Τα διαλύματα, διηθούνται σε συσκευή διήθησης υπό κενό με μεμβράνες που έχουν μέγεθος πόρων 45 μm. Τα διηθήματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες και μετρώνται στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους σε ιόντα χαλκού και μολύβδου.

B' Μέρος

Το δεύτερο μέρος του πειράματος είναι ακριβώς το ίδιο με τα πρώτα, με τη διαφορά ότι γίνεται προσθήκη ορυκτού και συγκεκριμένα μπετονίτη για να διαπιστωθεί η απομάκρυνση των μετάλλων υπο την επίδραση και του ορυκτού. Η προσθήκη των ορυκτών στο υγρό απόβλητο γίνεται υπό μορφή πούδρας.

Στο πρώτο στάδιο, χωρίς την περαιτέρω προσθήκη φωσφορικών, προστίθονται 3 g μπετονίτη για κάθε μέταλλο, εφόσον ο τελικός όγκος των διαλυμάτων είναι 300 ml. Για το δεύτερο στάδιο, όπου η συγκέντρωση των φωσφορικών είναι ίση με 20 mg/l και ο τελικός όγκος του διαλύματος είναι 300,256 ml, γίνεται προσθήκη 3,0026 g ορυκτού ενώ για το τρίτο στάδιο στο οποίο ο όγκος των φωσφορικών είναι 40 mg/l και ο τελικός όγκος του διαλύματος ίσος με 300,858 ml, γίνεται προσθήκη 3,0086 g ορυκτού. Για κάθε μέταλλο ρυθμίζεται το pH στο 3, 6 και στο 9 με τη χρήση οξέος (HNO_3) ή βάσεως (NaOH) και ακολουθεί ανάδευση των διαλυμάτων για 2 ώρες στα 250 rpm. Αμέσως μετά την ανάδευση, τα διαλύματα διηθούνται σε συσκευή διήθησης υπό κενό με μεμβράνες που έχουν μέγεθος πόρων 45 μm. Τέλος αραιώνονται κατάλληλα και μετράται η απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων μέσω του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.

5.4.10 Απομάκρυνση μετάλλων από ορυκτά σε διεργασία 2 σταδίων (two stage process)

Η διεργασία δύο σταδίων, εξετάζεται για σύστημα που εφαρμόζει πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα και ορυκτό (βερμικουλίτη, μπετονίτη, ή ζεόλιθο) ως μέσο προσρόφησης για την απομάκρυνση του μετάλλου από το διήθημα των πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων. Κατά το πρώτο στάδιο σταθερή συγκέντρωση περισσοτέρων του ενός (πολυσυστατικό σύστημα) μετάλλου προστίθεται σε 3.5 l πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων γνωστής αρχικής σύστασης, το pH ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή 6 με χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH) και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για 30 min στα 800 rpm για να πραγματοποιηθεί ομογενοποίηση του μίγματος. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος για 1 ώρα στο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης, το διήθημα συλλέγεται και προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει σε αυτό με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης. Η συγκέντρωση του μετάλλου που ανιχνεύεται στην εκροή του συστήματος που συλλέγεται από το πρώτο στάδιο της διεργασίας αποτελεί τη διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στο ορυκτό κατά το δεύτερο στάδιο της διεργασίας. Κατά το δεύτερο στάδιο, σταθερή συγκέντρωση ορυκτού προστίθεται στο διήθημα των πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων (3.5 l) που συλλέγεται από το πρώτο στάδιο, το pH ρυθμίζεται κατάλληλα στην επιθυμητή τιμή και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για 2 ώρες στα 800 rpm για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της προσρόφησης. Μετά την ολοκλήρωση της ανάδευσης το μίγμα διηθείται διαμέσου των UF μεμβρανών, το διήθημα συλλέγεται και προσδιορίζεται το περιεχόμενό του σε μέταλλο. Κατά το πρώτο στάδιο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης του μετάλλου σε μορφή υδροξειδίων, καθώς και λόγω σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων μεταξύ του μεταλλικού ιόντος και συγκεκριμένων ουσιών που περιέχονται στα πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα στη δεδομένη τιμή του pH που εξετάζεται. Κατά το δεύτερο στάδιο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται από το διήθημα των πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων αποκλειστικά λόγω της προσρόφησης στο ορυκτό. Η συνολική απόδοση του συστήματος υπολογίζεται από τη συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται και από τα δύο στάδια της διεργασίας και συγκρίνεται με την απόδοση του συστήματος, στο οποίο η προσθήκη του ορυκτού γίνεται απευθείας στα πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα που περιέχουν το μέταλλο (1 στάδιο).

5.5 Ισόθερμες και Κινητικές προσρόφησης

5.5.1 Πειραματική διαδικασία ισοθέρμων προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης καθιερώθηκαν όταν το ποσό του μετάλλου που προσροφάται επάνω στο προσροφητικό είναι ίσο με το ποσό που εκροφάται. Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι καθοριστικής σημασίας για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς και της βελτιστοποίησης της χρήσης προσροφητικού.

Οι μελέτες για τις ισόθερμες ρόφησης διεξάγονται για σύστημα υγρών αποβλήτων + ορυκτών. Πραγματοποιούνται 6 εργαστηριακές ημέρες.

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα μετάλλου 10.000 mg/l το οποίο στην συνέχεια αναμειγνύεται κατάλληλα με υγρά απόβλητα ώστε να ληφθούν διαλύματα των 100 ml τα οποία έχουν τις ακόλουθες αρχικές συγκεντρώσεις τόσο του ψευδαργύρου, όσο και του νικελίου και του πολυστοιχειακού : 10mg/l, 50mg/l, 100mg/l, 200mg/l, 320mg/l, 400mg/l και 500mg/l. Στην συνέχεια προστίθεται ορυκτό με συγκέντρωση 10 g/l (1 g) και ρυθμίζεται το pH στην τιμή 6 με χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH). Τα διαλύματα αποθηκεύονται και παραμένουν σε συνθήκες περιβάλλοντος για 7 ημέρες. Στην συνέχεια ακολουθεί διήθηση των διαλυμάτων σε συσκευή διήθησης υπό κενό με μεμβράνες που έχουν μέγεθος πόρων 45 μm, και με χρήση του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης (AAS) μετριέται η συγκέντρωση του μετάλλου.

Τα ορυκτά τα οποία προστίθενται στα υγρά απόβλητα είναι ο μπετονίτης, ο βερμικουλίτης και ο ζεόλιθος ξεχωριστά. Επίσης ως μέταλλα χρησιμοποιούνται ο ψευδάργυρος Zn(II) ,το νικέλιο Ni(II) και το Πολυστοιχειακό PS.

Συνοπτικά οι 6 εργαστηριακές ημέρες και οι λειτουργικές συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η διεξαγωγή αυτών παρατίθενται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Λειτουργικές συνθήκες των ισοθέρων ρόφησης με υγρά απόβλητα

Υγρά απόβλητα-με ορυκτό	Υγρά απόβλητα-χωρίς ορυκτό
1η Εργαστηριακή ημέρα	4η Εργαστηριακή ημέρα
Ορυκτό:Μπετονιτης-Ζεολιθος-Βερμικουλίτης	Ορυκτό: -
Κοκκομετρία:<180 μm	Κοκκομετρία: -
Συγκέντρωση:10 g/l	Συγκέντρωση: -
Ιόντα προς απομάκρυνση:Ni	Ιόντα προς απομάκρυνση:Ni
Αρχικές Συγκεντρώσεις:10,50,100,200,320,400,500mg/l	Αρχικές Συγκεντρώσεις:10,50,100,200,320,400,500mg/l
Περιβάλλον:Υγρά απόβλητα,δ/μα Ni	Περιβάλλον:Υγρά απόβλητα,δ/μα Ni
Θερμοκρασία:25 °C	Θερμοκρασία:25 °C
TMP:-30 kPa	TMP:-30 kPa
pH:6	pH:6
2η Εργαστηριακή ημέρα	5η Εργαστηριακή ημέρα

Ορυκτό:Μπετονιτης-Ζεολιθος-Βερμικουλίτης	Ορυκτό: -
Κοκκομετρία:<180 μm	Κοκκομετρία: -
Συγκέντρωση:10 g/l	Συγκέντρωση: -
Ιόντα προς απομάκρυνση: Zn	Ιόντα προς απομάκρυνση:Zn
Αρχικές Συγκεντρώσεις:10,50,100,200,320,400,500mg/l	Αρχικές Συγκεντρώσεις:10,50,100,200,320,400,500mg/l
Περιβάλλον:Υγρά απόβλητα,δ/μα Zn	Περιβάλλον:Υγρά απόβλητα,δ/μα Zn
Θερμοκρασία:25 °C	Θερμοκρασία:25 °C
TMP:-30 kPa	TMP:-30 kPa
pH:6	pH:6
3η Εργαστηριακή ημέρα	6η Εργαστηριακή ημέρα
Ορυκτό:Μπετονιτης-Ζεολιθος-Βερμικουλίτης	Ορυκτό: -
Κοκκομετρία:<180 μm	Κοκκομετρία: -
Συγκέντρωση:10 g/l	Συγκέντρωση: -
Ιόντα προς απομάκρυνση:Cu,Pb,Ni,Zn	Ιόντα προς απομάκρυνση:Cu,Pb,Ni,Zn
Αρχικές Συγκεντρώσεις:10,50,100,200,320,400,500mg/l	Αρχικές Συγκεντρώσεις:10,50,100,200,320,400,500mg/l
Περιβάλλον:Υγρά απόβλητα,δ/μα PS	Περιβάλλον:Υγρά απόβλητα,δ/μα PS
Θερμοκρασία:25 °C	Θερμοκρασία:25 °C
TMP:-30 kPa	TMP:-30 kPa
pH:6	pH:6

5.5.2 Πειραματική διαδικασία κινητικών προσρόφησης

Σκοπός αυτών των πειραμάτων είναι ο προσδιορισμός του «βέλτιστου» χρόνου επαφής του μίγματος λύματος εμπλουτισμένου με Zn(II) , Ni(II) και PS κατά τη διάρκεια της ανάδευσης που λαμβάνει χώρα πριν από κάθε πείραμα διήθησης λύματος στην οποία προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα ορυκτού. Ως βέλτιστος χρόνος επαφής θεωρείται εκείνος ο χρόνος στον οποίο έχει ολοκληρωθεί κατά το μεγαλύτερο μέρος της η διεργασία της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης του

μετάλλου στο ορυκτό. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό του χρόνου επαφής του μίγματος του εμπλουτισμένου με μέταλλα λύματος με το ορυκτό είναι η ακόλουθη:

Ορυκτό σε συγκέντρωση 10 g/l προστίθεται σε υάλινη φιάλη των 1000 ml που περιέχει 500 ml υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με σταθερή συγκέντρωση (320 mg/l) μετάλλου προσρόφησης και πραγματοποιείται κατάλληλη ρύθμιση του pH σε σταθερή τιμή στο 6 με χρήση οξέος (HNO₃) ή βάσεως (NaOH). Ακολουθεί ισχυρή μηχανική ανάδευση του μίγματος στα 800 rpm. Σημειώνεται ότι καθ' όλη τη διάρκεια της ανάδευσης πραγματοποιείται έλεγχος της θερμοκρασίας και του pH του μίγματος ώστε να εξασφαλιστεί η διατήρηση σταθερών συνθηκών (pH = 6, T = 25°C) ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται μέτρηση και καταγραφή της αγωγιμότητας, ώστε να ελέγχεται η πορεία της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής. Η ελάχιστη χρονική διάρκεια μελέτης της κινητικής της διεργασίας είναι 180 λεπτά, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις όπου παρατηρείται συνέχιση της εξέλιξης του φαινομένου και μετά τα 180 λεπτά, το σύστημα αφήνεται σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Δείγματα (1 ml) από την υγρή φάση προσρόφησης λαμβάνονται σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, διηθούνται διαμέσου MF μεμβρανών και ακολουθεί ανίχνευση της συγκέντρωσης του μετάλλου, με την AAS, που παραμένει στην υγρή φάση.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα κατά τη διάρκεια της ανάδευσης υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

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

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

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

Μέταλλα= Zn(II), Ni(II), PS

Η ποσότητα Q (mg/g) των μετάλλων που προσροφώνται ανά g του προστιθέμενου στα υγρά απόβλητα ορυκτού προσδιορίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$Q = \left(\frac{C_{\text{αρχικό}} - C_{\text{τελικό}}}{w} \right) \times I$$

όπου

C_{αρχικό}= η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων που προστίθεται στα υγρά απόβλητα (320 ppm)

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

I= ο συνολικός όγκος του διαλύματος

w= ποσότητα του ορυκτού που προστίθεται στα υγρά απόβλητα σε g

5.5.3 Θεωρία Κινητικών ρόφησης και Ισόθερμων προσρόφησης

5.5.3.1 Κινητικές Ρόφησης

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

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

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

Τα μοντέλα των κινητικών που χρησιμοποιούνται είναι:

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

5.5.3.1.1 Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης

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

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

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

5.5.3.1.2 Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

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

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

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

5.5.3.1.3 Μοντέλο Elovich

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

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

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

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

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

5.5.3.2 Ισόθερμες Προσρόφησης

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

5.5.3.2.1 Ισόθερμη Langmuir

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

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Η οποία γραμμικοποιείται ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (7)$$

όπου C_e είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στην ισορροπία στο διάλυμα (mg / l), q_e είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στην απορρόφηση (mg / g), q_m είναι η μέγιστη ποσότητα του μετάλλου που απορροφείται (mg / g) και K_L (l / mg) είναι η σταθερά Langmuir. Οι παράμετροι του μοντέλου q_m και K_L καθορίζονται από την τετμημένη

Ce / qe με τεταγμένη Ce. Στο μοντέλο υπάρχει η υπόθεση ότι η μονοστρωματική προσρόφηση λαμβάνει χώρα και το σύνολο των διαθέσιμων θέσεων ρόφησης είναι ομοιογενείς.

Επιπλέον, το μοντέλο δεν θεωρεί καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων που προσροφώνται με τις γειτονικές περιοχές τους (Febrianto et al., 2008). Όλες οι περιοχές προσρόφησης θεωρούνται ότι είναι πανομοιότυπες και ισοδύναμα δραστήριες, ενώ η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και δεν εξαρτάται από το επίπεδο κατοχής των περιοχών προσρόφησης (Gimbert et al., 2008). Ο αδιάστατος συντελεστής RL του μοντέλου δίνεται από την σχέση (Hall et al., 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

όπου C₀ είναι η αρχική συγκέντρωση του εξεταζόμενου μετάλλου. Ανάλογα με τις τιμές του RL η καμπύλη της ισόθερμης μπορεί να είναι γραμμική (RL = 1), αρνητική (RL > 1), ευνοϊκή (0 < RL < 1) και αμετάκλητη (RL = 0).

5.5.3.2.2 Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμος Freundlich χρησιμοποιείται για την προσρόφηση σε ετερογενής επιφάνειες και για να περιγράψει πολυστρωματική προσρόφηση. Αυτό υποθέτει ότι η διανομή ενέργειας στην περιοχή ρόφησης ελαττώνεται με γεωμετρική πρόοδο και είναι ίση με (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

και αν η σχέση γραμμικοποιηθεί θα γίνει:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

όπου K_F είναι μια σταθερά για την προσροφητική ικανότητα και n είναι μια σταθερά συγγένειας. Όταν n > 1, η προσρόφηση είναι φυσική, για n < 1, η διεργασία της προσρόφησης είναι χημική και για n = 1 η προσρόφηση είναι γραμμική. Οι παράμετροι του μοντέλου K_F και n καθορίζονται από τη γραμμική σχέση του ln q_e έναντι ln C_e.

5.5.3.2.3 Μοντέλο Dubinin - Radushkevich

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

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (11)$$

Και αν η σχέση γραμμικοποιηθεί θα γίνει:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (12)$$

όπου

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (13)$$

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

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (14)$$

Οι παράμετροι β και q_m καθορίζονται από το πλοτάρισμα του $\ln q_e$ έναντι ε^2 .

5.5.3.3 Σφάλμα Ανάλυσης

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

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{(q_e - q_{e \text{ mod}})^2}{q_{e \text{ mod}}} \right) \quad (15)$$

όπου q_e είναι η μετρηθείσα ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία και $q_{e \text{ mod}}$ είναι η ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία που υπολογίζεται από το μοντέλο. Η εξίσωση (15) χρησιμοποιήθηκε για να καθορισθεί η απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο έκτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καθώς και σχολιασμοί για τα πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

6.1 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

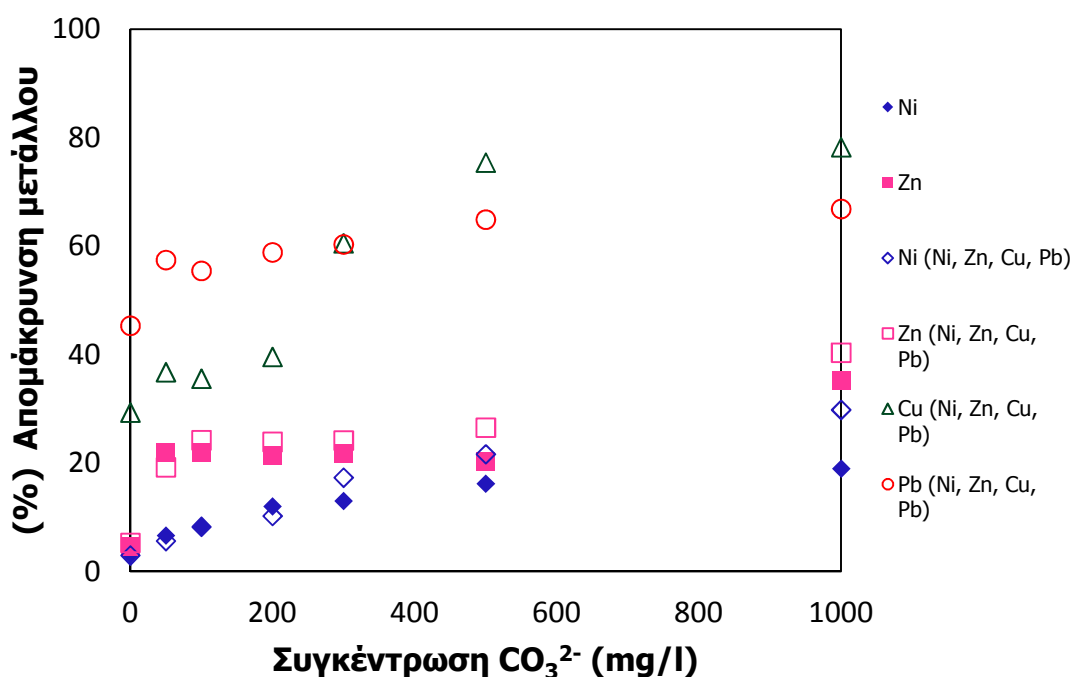
Τα αρχικά χαρακτηριστικά των αστικών υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της απομάκρυνσης των μετάλλων φαίνονται στον πίνακα 6.1. Οι τιμές των παραμέτρων του Πίνακα προκύπτουν πριν τον εμπλουτισμό των υγρών αποβλήτων με μέταλλα. Οι παράμετροι που μπορεί να επιδρούν στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι τα TSS, το COD, IC, P_{οργανικό} (mg/l), Cl⁻ (mg/l), NH₄-N (mg/l), N_{οργανικό}(mg/l), PO₄ - P (mg/l) και SO₄²⁻ (mg/l).

Πίνακας 6.1 : Χαρακτηριστικά υγρών αστικών αποβλήτων

Παράμετρος	(Διακύμανση)
pH	(7.0 – 7.4)
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1.531 (25°C)
TSS (mg/l)	(203 – 456)
VSS (mg/l)	(159 – 342)
COD (mg/l)	(464 – 802)
TOC (mg/l)	(84 – 189)
IC (mg/l)	(130 – 248)
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	(31 – 46)
Cl ⁻ (mg/l)	(128 – 172)
NH ₄ -N (mg/l)	(56.3 – 75.2)
N _{οργανικό} (mg/l)	(12.3 – 28.1)
PO ₄ - P (mg/l)	(8.17 – 15.42)
P _{οργανικό} (mg/l)	(2.48 – 3.94)
Φαινόλες (mg/l)	0.91

6.2 Επίδραση συγκέντρωσης CO_3^{2-} και PO_4^{3-} στην απομάκρυνση Zn(II) , Ni(II) και πολυστοιχειακού απο υδατικά διαλύματα

Η επίδραση της συγκέντρωσης των ανθρακικών στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου, του νικελίου και του πολυστοιχειακού, εξετάστηκε από τη διήθηση υδατικών διαλυμάτων εμπλουτισμένων με CO_3^{2-} σε συγκεντρώσεις 0 - 1000 mg/l μέσω μεμβρανών (0,45 μm) σε σταθερό $\text{pH}=6$. Στο γράφημα 6.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.

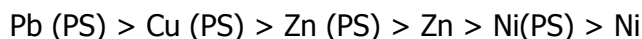


Σχήμα 6.1 : % απομάκρυνση Zn, Ni και πολυστοιχειακού διαλύματος υπό την επίδραση της συγκέντρωσης των CO_3^{2-}

Από το παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των ανθρακικών, οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων λόγω συμπλοκοποίησης. Τα σύμπλοκα που δημιουργούνται μεταξύ της ένωσης και των μετάλλων, κατακρατώνται από τη μεμβράνη και δεν περνάνε στο διήθημα. Το πρώτο σημείο του διαγράμματος είναι η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται χωρίς την προσθήκη ουσιών. Φαίνεται λοιπόν η προσθήκη των ανθρακικών να συνεισφέρει στην απομάκρυνση των μετάλλων.

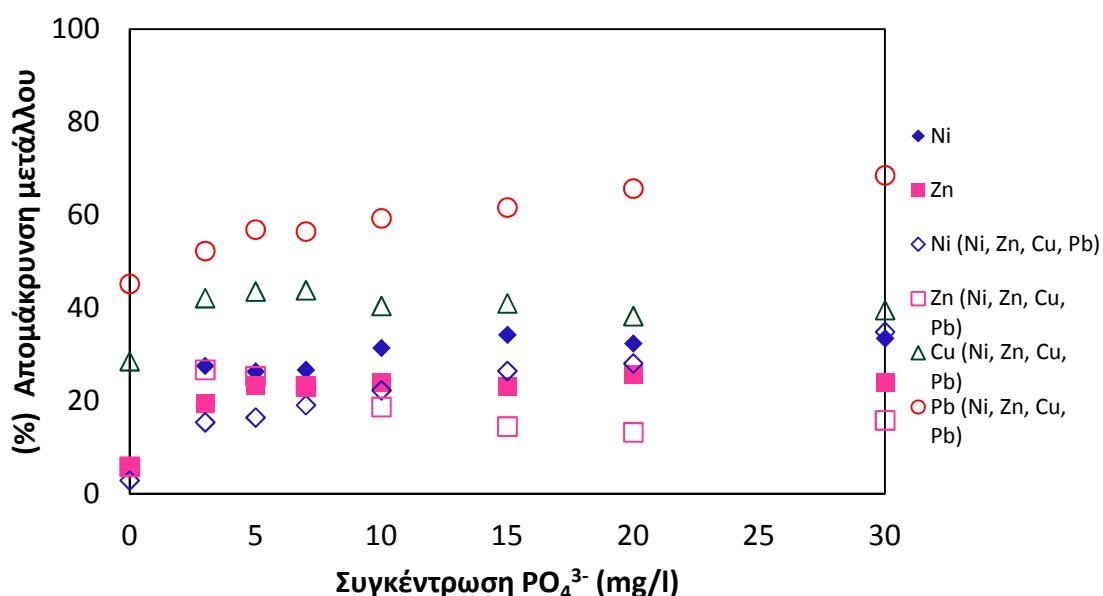
Ακόμη παρατηρείται ότι ο μόλυβδος σε πολυστοιχειακό σύστημα, απομακρύνεται στις περισσότερες συγκεντρώσεις των ανθρακικών, εξαιρώντας τις δύο τελευταίες, πιο αποτελεσματικά από όλα τα άλλα μέταλλα. Ακολουθεί ο χαλκός σε πολυστοιχειακό του οποίου η απομάκρυνση αυξάνεται αρκετά για συγκεντρώσεις ανθρακικών μεγαλύτερες από 300 mg/l. Συγκεκριμένα για συγκέντρωση ανθρακικών

ιση με 1000 mg/l, η απομάκρυνση του Cu είναι 78,27 %. Η απομάκρυνση των μετάλλων αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά :



Το νικέλιο, σε μονοστοιχειακό σύστημα, φαίνεται να είναι τελευταίο στην προτίμηση των ανθρακικών για δημιουργία συμπλόκων καθώς απομακρύνεται σε μικρότερα ποσοστά σε σχέση με τα άλλα μέταλλα. Επιπλέον παρατηρείται ότι ο ψευδάργυρος σε πολυστοιχειακό απομακρύνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά από τον ψευδάργυρο σε μονοστοιχειακό σύστημα. Το ίδιο συμβαίνει και με το νικέλιο. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη συγκαταβύθιση του ψευδαργύρου και του νικελίου με τα υπόλοιπα μέταλλα που υπάρχουν στο πολυστοιχειακό σύστημα.

Στη συνέχεια, στο σχήμα 6.2 παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Zn, του Ni και του πολυστοιχειακού, από υδατικά διαλύματα, υπό την επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων PO_4^{3-} (0-30 mg/l) σε σταθερό pH=6.



Σχήμα 6.2 : % απομάκρυνση Zn, Ni και πολυστοιχειακού διαλύματος υπό την επίδραση της συγκέντρωσης των PO_4^{3-}

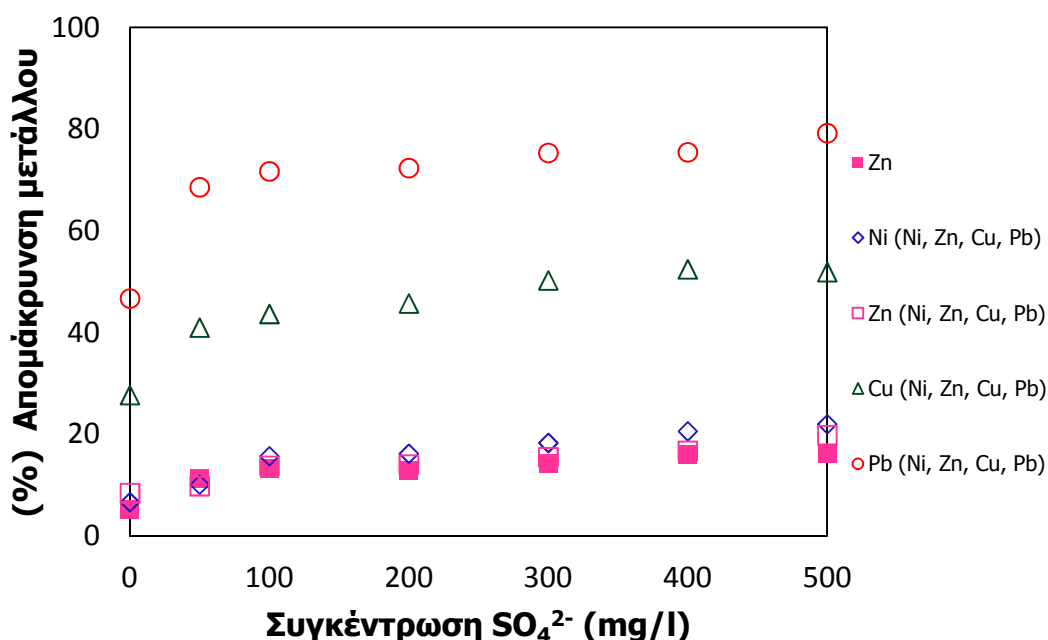
Το πρώτο σημείο του σχήματος αποτελεί ένδειξη του ποσοστού απομάκρυνσης των μετάλλων χωρίς την προσθήκη PO_4^{3-} . Φαίνεται η προσθήκη της ουσίας να ευνοεί την απομάκρυνση για όλα τα μέταλλα λόγω συμπλοκοποίησης. Παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών, αυξάνεται και η απομάκρυνση των μετάλλων σε ποσοστά όμως που δεν κρίνονται ιδιαίτερα σημαντικά. Γενικά από το σχήμα 6.2 φαίνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών να μην επιδρά σημαντικά στην απομάκρυνση των μετάλλων.

Τόσο για τον Pb(II) όσο και για τον Cu(II), σε πολυστοιχειακό σύστημα, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι υψηλά σε σχέση με τα ποσοστά απομάκρυνσης των άλλων μετάλλων. Συγκεκριμένα η απομάκρυνση του μολύβδου αυξάνεται με την αύξηση των ανθρακικών ενώ η απομάκρυνση του χαλκού φαίνεται να μειώνεται για συγκεντρώσεις ανθρακικών μεγαλύτερες από 10mg/l.

Επίσης παρατηρείται ότι ο ψευδάργυρος και το νικέλιο σε μονοστοιχειακό σύστημα, απομακρύνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τον ψευδάργυρο και το νικέλιο αντίστοιχα σε πολυστοιχειακό σύστημα. Αυτό οφείλεται στην ανταγωνιστικότητα που επικρατεί αναμέσα στα μέταλλα που υπάρχουν στο πολυστοιχειακό για το ποιο από αυτά θα καταφέρει να σχηματίσει περισσότερα σύμπλοκα με την ένωση.

6.3 Επίδραση συγκέντρωσης SO_4^{2-} και Cl^- στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού απο υδατικά διαλύματα

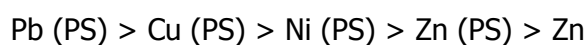
Η επίδραση της συγκέντρωσης των θειϊκών στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου και του πολυστοιχειακού, εξετάστηκε από τη διήθηση υδατικών διαλυμάτων εμπλουτισμένων με SO_4^{2-} σε συγκεντρώσεις 0 - 500 mg/l μέσω μεμβρανών (0,45 μm) σε σταθερό pH=6. Στο γράφημα 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.



Σχήμα 6.3 : % απομάκρυνση Zn και πολυστοιχειακού διαλύματος υπό την επίδραση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-}

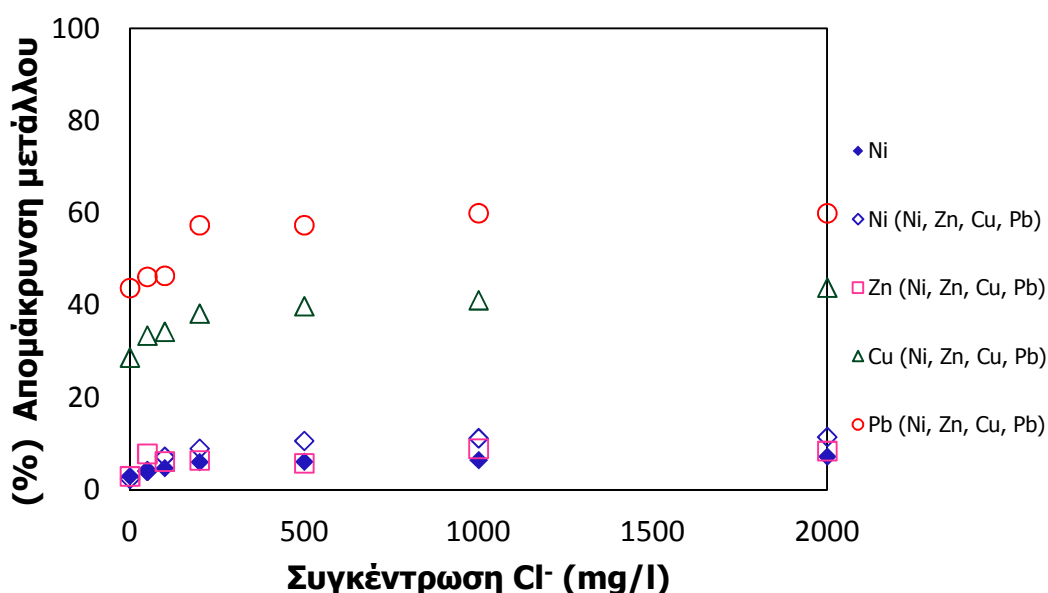
Όπως και για τις δύο προηγούμενες ενώσεις, παρατηρείται ότι η προσθήκη των θειϊκών, ευνοεί την απομάκρυνση των μετάλλων. Παρατηρείται ακόμη αύξηση της

ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων με την αύξηση της συγκέντρωσης των SO_4^{-2} . Επίσης ο Pb σε πολυστοιχειακό σύστημα, απομακρύνεται σε πολύ μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τα άλλα μέταλλα. Η σειρά απομάκρυνσης αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά :



Παρατηρείται ότι ο ψευδάργυρος απομακρύνεται σε λίγο μεγαλύτερα ποσοστά σε πολυστοιχειακό παρά σε μονοστοιχειακό σύστημα. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη συγκαταβύθιση του ψευδαργύρου με τα άλλα μέταλλα του πολυστοιχειακού.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση του νικελίου και του πολυστοιχειακού υπό την επίδραση των χλωριόντων για συγκεντώσεις από 0 - 2000 mg/l, σε υδατικά διαλύματα και σε pH=6.



Σχήμα 6.4 : % απομάκρυνση Ni και πολυστοιχειακού διαλύματος υπό την επίδραση της συγκέντρωσης των Cl^-

Το πρώτο σημείο του διαγράμματος απεικονίζει την ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων χωρίς την προσθήκη της ένωσης. Εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη των χλωριόντων επιτυγχάνει αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων, γεγονός το οποίο φαίνεται περισσότερο για συγκεντρώσεις $\text{Cl}^- \geq 500$ mg/l. Επιπλέον παρατηρείται ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης των Cl^- , αυξάνεται σε μικρά ποσοστά και η απομάκρυνση των μετάλλων λόγω συμπλοκοποίησης.

Ο μόλυβδος σε πολυστοιχειακό σύστημα φαίνεται και πάλι να απομακρύνεται περισσότερο από τα άλλα μέταλλα. Η σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων αυξάνεται :

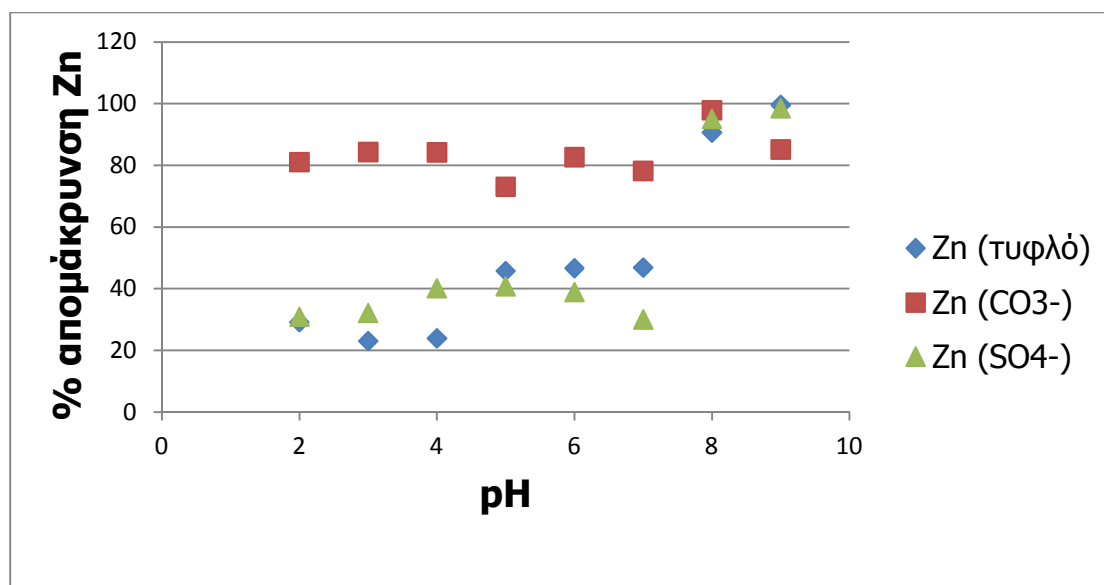


Το νικέλιο και ο ψευδάργυρος απομακρύνονται και πάλι σε μικρότερα ποσοστά από τον χαλκό και το μόλυβδο στο πολυστοιχειακό σύστημα. Ακόμη εξάγεται το συμπέρασμα ότι το νικέλιο σε πολυστοιχειακό, απομακρύνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά απ'ότι σε μονοστοιχειακό λόγω της συγκαταβύθισης του νικελίου μαζί με τα άλλα μέταλλα του πολυστοιχειακού.

Γενικά η προσθήκη και των τεσσάρων ενώσεων (CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^-) ευνοεί την απομάκρυνση των μετάλλων καθώς δημιουργούνται σύμπλοκα, τα οποία είναι αδιάλυτα, ανάμεσα στις ενώσεις και στα μέταλλα με αποτέλεσμα να κατακρατώνται από τις μεμβράνες και να μην περνάνε στο διήθημα. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση για τον ψευδάργυρο (Zn) παρατηρείται στην προσθήκη ανθρακικών ενώ για το νικέλιο (Ni) παρατηρείται στην προσθήκη φωσφορικών. Μικρότερη απομάκρυνση παρατηρείται ωστόσο με την προσθήκη χλωριόντων, γεγονός που δείχνει την προτίμηση των μετάλλων να ενωθούν με τις άλλες ενώσεις έναντι των χλωριόντων.

6.4 Επίδραση των CO_3^{-2} , των SO_4^{-2} και του pH στην απομάκρυνση Zn(II), Ni(II) και πολυστοιχειακού σε υδατικά διαλύματα

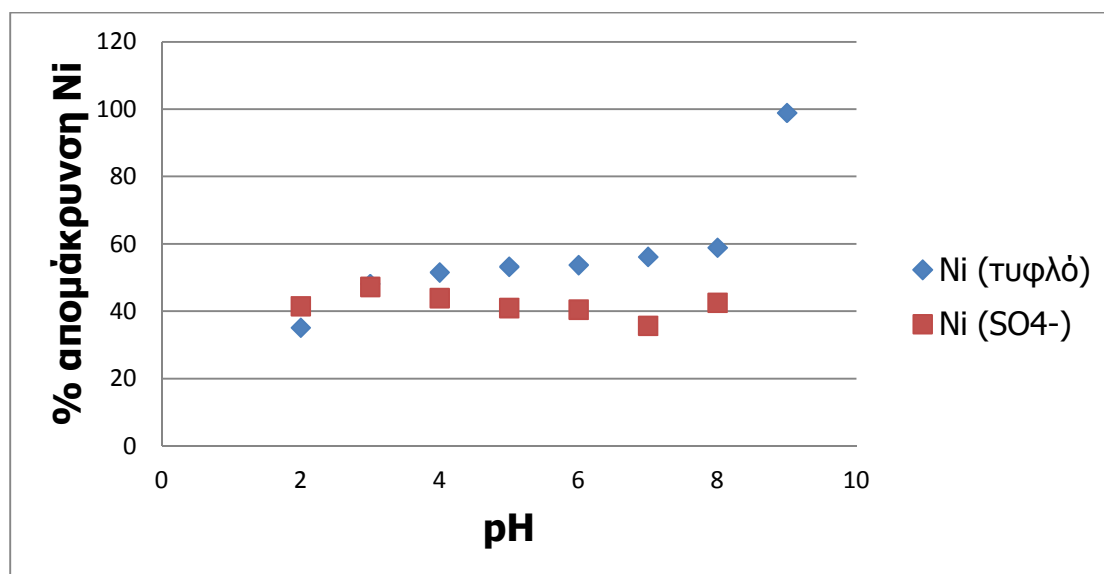
Η προσθήκη ανθρακικών ή θειικών σε συγκέντρωση 200 mg/l σε υδατικά διαλύματα καθώς και η μεταβολή του pH από 2 έως 9, μελετάται προκειμένου να προσδιοριστεί η απομάκρυνση του Zn. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.5 : Επίδραση του pH στην απομάκρυνση του Zn από υδατικά διαλύματα

Από το διάγραμμα 6.5 παρατηρείται ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του ψευδαργύρου. Επίσης παρατηρείται ότι η προσθήκη των ανθρακικών, επιτυγχάνει πολύ μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου σε σχέση με τα τυφλά δείγματα. Το ίδιο συμβαίνει και με την προσθήκη θειικών, εξαιρώντας κάποια σημεία (pH=5, pH=6 και pH=7). Η συνεισφορά των ανθρακικών είναι μεγαλύτερη από αυτή των θειικών. Επίσης παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το pH παρατηρείται μείωση της συνεισφοράς της προσθήκης ανθρακικών και θειικών για την αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του ψευδαργύρου, καθώς οι απομακρύνσεις για τα τυφλά δείγματα προσεγγίζουν κατά πολύ εκείνες στις οποίες έχουν προστεθεί οι ενώσεις.

Ακολουθεί το διάγραμμα 6.6 το οποίο παρουσιάζει την ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου σε συνάρτηση με το pH από υδατικά διαλύματα, ύστερα από την προσθήκη θειικών σε συγκέντρωση 200mg/l.

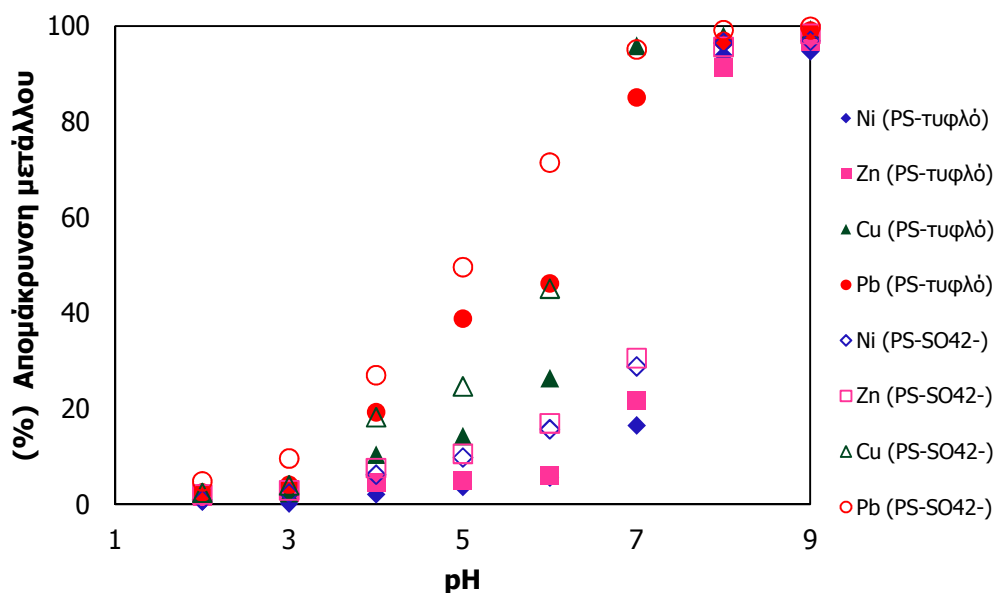


Σχήμα 6.6 : Επίδραση του pH στην απομάκρυνση του Ni από υδατικά διαλύματα

Από το διάγραμμα 6.6 φαίνεται ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση, σχετικά μικρή, της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του νικελίου. Επίσης παρατηρείται ότι η προσθήκη των θειικών, επιτυγχάνει μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου σε σχέση με τα τυφλά δείγματα μόνο για την περίπτωση που η τιμή του pH είναι ίση με δύο. Για τις υπόλοιπες τιμές του pH οι απομακρύνσεις του νικελίου είναι μεγαλύτερες στην περίπτωση των τυφλών δειγμάτων. Οδηγούμαστε επομένως στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη των θειικών δεν ενισχύει την ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου από υδατικά διαλύματα.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται διάγραμμα το οποίο απεικονίζει τις ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων του πολυστοιχειακού τόσο σε τυφλά διαλύματα όσο

και σε διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί θειϊκά, υπο την επίδραση του pH το οποίο κυμαίνεται από 2 έως 9.

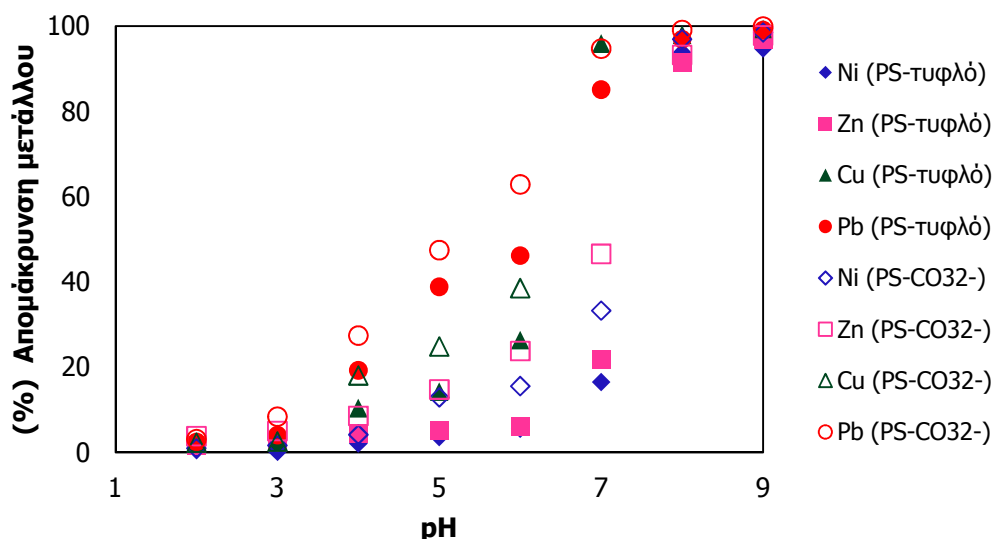


Σχήμα 6.7 : Επίδραση pH και SO_4^{2-} στην απομάκρυνση μετάλλων πολυστοιχειακού συστήματος από υδατικά διαλύματα

Παρατηρείται ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων. Ακόμη φαίνεται ότι η προσθήκη των θειϊκών, επιτυγχάνει μεγαλύτερες απομακρύνσεις για όλα τα μέταλλα σε σχέση με τα τυφλά διαλύματα στα οποία δεν έχει προστεθεί ένωση. Ωστόσο όσο αυξάνεται το pH η συνεισφορά των SO_4^{2-} στην απομάκρυνση των μετάλλων μειώνεται καθώς οι απομακρύνσεις είναι ήδη υψηλές λόγω καταβύθισης. Επομένως, μόνο αν το σύστημα λειτουργεί σε χαμηλά pH είναι σημαντική η προσθήκη θειϊκών για μεγαλύτερη απομάκρυνση μετάλλων.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι τόσο στα τυφλά διαλύματα όσο και σε εκείνα στα οποία έχουν προστεθεί τα ανιόντα, ο μόλυβδος έρχεται πρώτος σε ποσοστά απομάκρυνσης σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα του πολυστοιχειακού. Ακολουθεί ο χαλκός ενώ σε μικρότερα ποσοστά απομακρύνονται ο ψευδάργυρος και το νικέλιο.

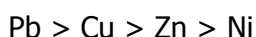
Στο σχήμα 6.8 παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις των μετάλλων του πολυστοιχειακού σε τυφλά διαλύματα καθώς και σε διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί ανθρακικά ανιόντα, υπό την επίδραση του pH.



Σχήμα 6.8 : Επίδραση pH και CO_3^{2-} στην απομάκρυνση μετάλλων πολυστοιχειακού συστήματος από υδατικά διαλύματα

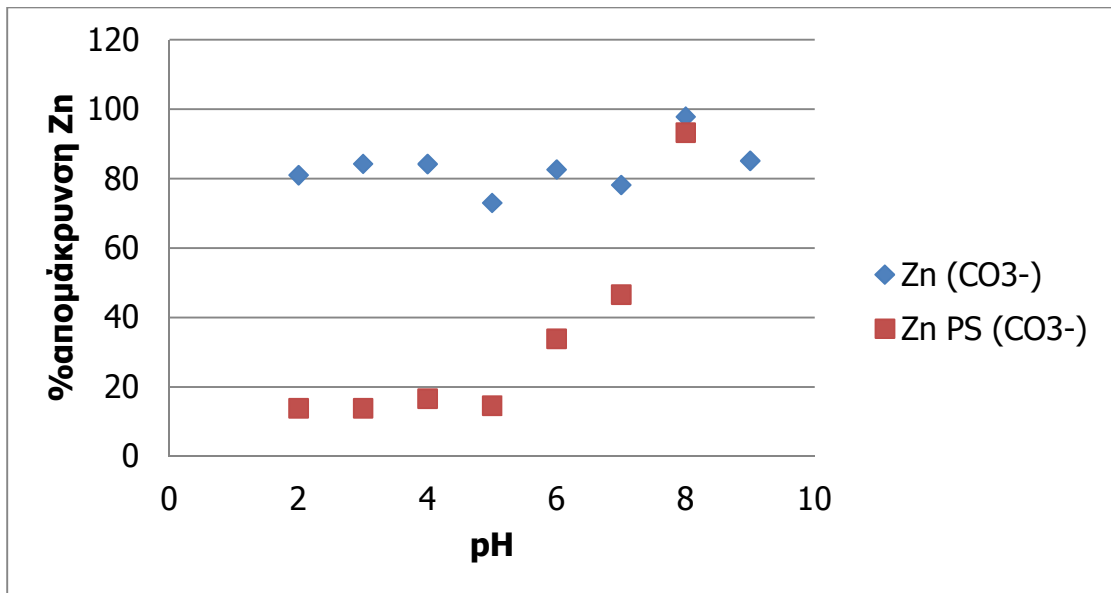
Από το σχήμα 6.8 φαίνεται ότι με την αύξηση του pH, αυξάνονται και οι απομακρύνσεις των μετάλλων. Επομένως, καλό είναι το σύστημα να λειτουργεί σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερα pH. Ακόμη παρατηρείται ότι η προσθήκη ανθρακικών επιτυγχάνει μεγαλύτερες απομακρύνσεις μετάλλων. Ωστόσο καθώς αυξάνεται το pH και συγκεκριμένα για $\text{pH} \geq 7$, η συνεισφορά των ανθρακικών ανιόντων για την απομάκρυνση των μετάλλων μειώνεται καθώς ούτως ή άλλως οι απομακρύνσεις των μετάλλων είναι υψηλές λόγω καταβύθισης.

Η σειρά με την οποία απομακρύνονται τα μέταλλα του πολυστοιχειακού συστήματος τόσο για τα τυφλά όσο και για τα διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί αναθρακικά, είναι η ακόλουθη :

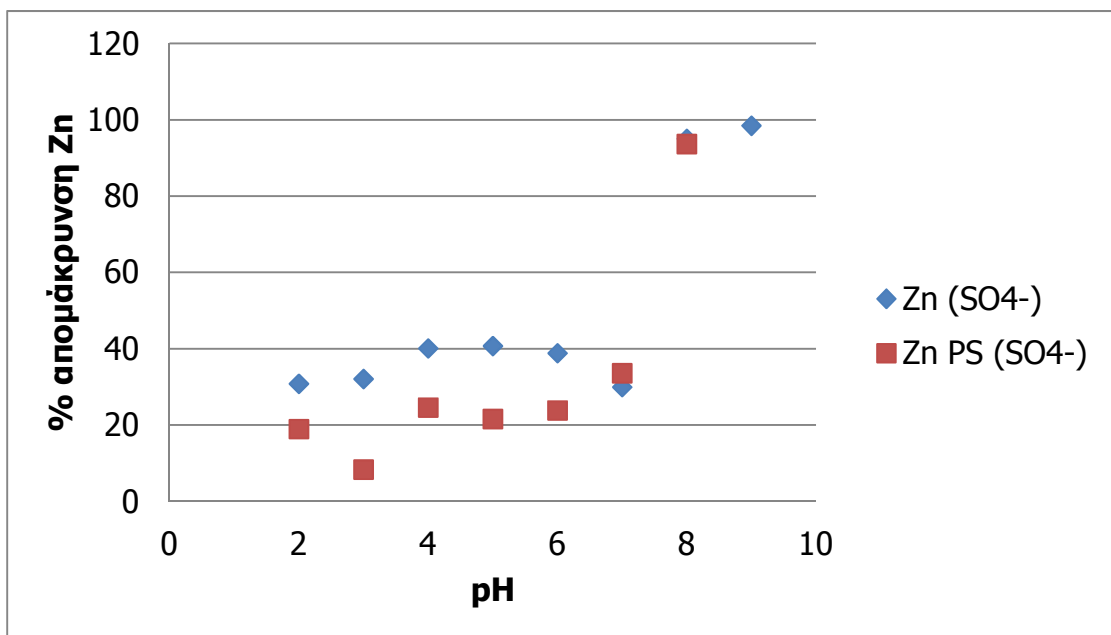


Επιπλέον από τη σύγκριση των διαγραμμάτων 6.7 και 6.8, εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο χαλκός, ο μόλυβδος και το νικέλιο απομακρύνονται σε μεγαλύτερα ποσοστά με την προσθήκη θειικών αντί ανθρακικών ανιόντων. Ωστόσο ο ψευδάργυρος για $\text{pH} \leq 7$ φαίνεται να απομακρύνεται περισσότερο με την προσθήκη ανθρακικών ανιόντων.

Τα διαγράμματα 6.9 και 6.10 που παρατίθενται παρακάτω, παρουσιάζουν τις απομακρύνσεις του ψευδαργύρου σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα, υπό την επίδραση του pH, από υδατικά διαλύματα που περιέχουν θειικά και ανθρακικά ανιόντα αντίστοιχα, προκειμένου να συγκριθούν.



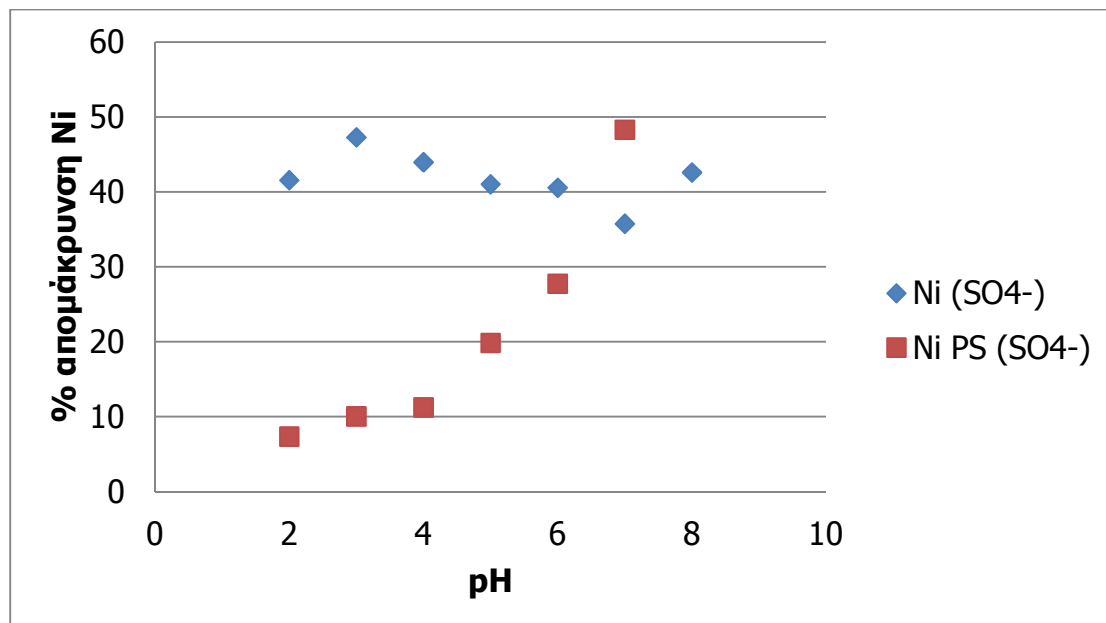
Σχήμα 6.9 : % απομάκρυνση Zn από μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα με την προσθήκη CO₃⁻², υπό την επίδραση του pH



Σχήμα 6.10 : % απομάκρυνση Zn από μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα με την προσθήκη SO₄⁻², υπό την επίδραση του pH

Από τα δύο παραπάνω σχήματα παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του ψευδαργύρου, σε διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί ανθρακικά και θειικά ανιόντα, είναι μεγαλύτερη σε μονοστοιχειακό αντί σε πολυστοιχειακό σύστημα. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ανταγωνισμού ανάμεσα στα μέταλλα του πολυστοιχειακού.

Τέλος παρατίθεται και το διάγραμμα της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του νικελίου συναρτήσει του pH υπό την προσθήκη θειϊκών ανιόντων σε μονοστοιχειακό σύστημα συγκριτικά με πολυστοιχειακό σύστημα σε υδατικά διαλύματα.



Σχήμα 6.11 : % απομάκρυνση Ni από μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα με την προσθήκη SO_4^{2-} , υπό την επίδραση του pH

Όπως και στην περίπτωση του ψευδαργύρου, έτσι και τώρα με το νικέλιο φαίνεται ότι σε διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί θειϊκά ανιόντα, η απομάκρυνση είναι μεγαλύτερη σε μονοστοιχειακό αντί σε πολυστοιχειακό σύστημα. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ανταγωνισμού ανάμεσα στα μέταλλα του πολυστοιχειακού.

6.5 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από πολυστοιχειακό και μονοστοιχειακό διάλυμα, σε υγρά απόβλητα

Στους παρακάτω πίνακες 6.2 και 6.3 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις τους αντίστοιχα, που παραμένουν στο διήθημα των μεμβρανών, που έχουν μέγεθος πόρων 0.45 μm, κατόπιν διήθησης υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με μέταλλα σε πολυστοιχειακό σύστημα (320 mg/l από το κάθε μέταλλο) για διαφορετικά pH.

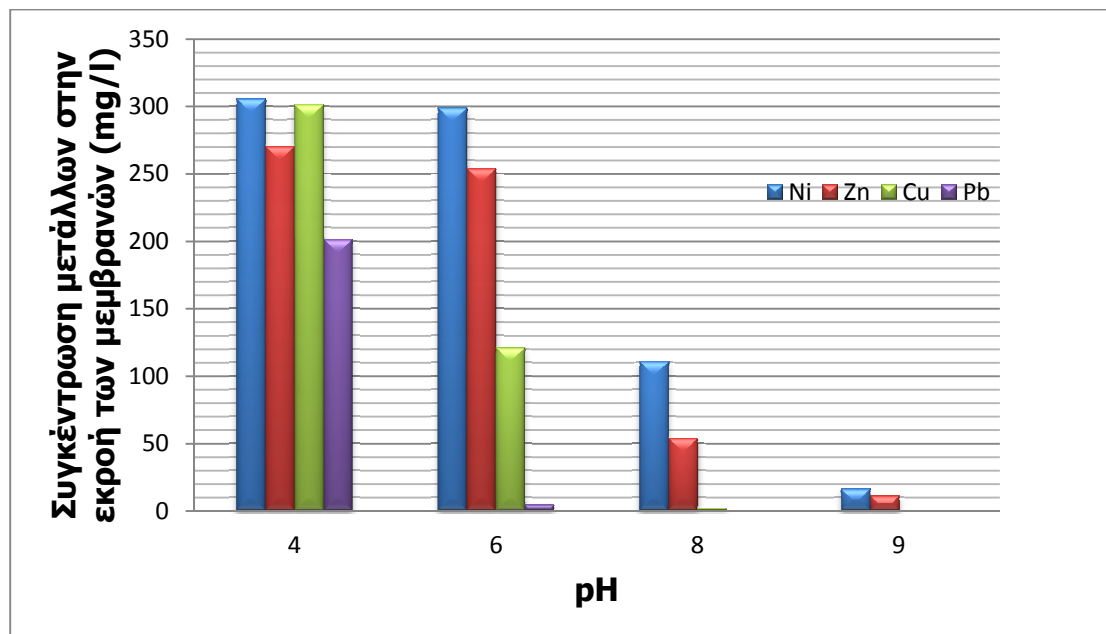
Πίνακας 6.2 : Συγκέντρωση μετάλλου που παραμένει στο διήθημα υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με μέταλλα σε πολυστοιχειακό σύστημα

Συγκέντρωση μετάλλων στην εκροή				
pH	Ni	Cu	Pb	Zn
4	305.40	301.20	201.05	270.00
6	298.70	120.75	4.36	253.60
8	110.46	1.78	0.30	53.70
9	16.04	0.24	0.00	11.02

Πίνακας 6.3 : % απομάκρυνση μετάλλων σε πολυστοιχειακό σύστημα από υγρά απόβλητα

% απομάκρυνση μετάλλων				
pH	Ni	Cu	Pb	Zn
4	4.56	5.88	37.17	15.63
6	6.66	62.27	98.64	20.75
8	65.48	99.44	99.91	83.22
9	94.99	99.93	100.00	96.56

Με βάση τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα, κατασκευάζεται γράφημα στο οποίο απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης, που παραμένει στο διήθημα, των μετάλλων του πολυστοιχειακού όταν το pH μεταβάλλεται.



Σχήμα 6.12 : Μεταβολή της συγκέντρωσης των μετάλλων πολυστοιχειακού διαλύματος, στην εκροή των μεμβρανών υπό την επίδραση του pH

Από τους παραπάνω πίνακες αλλά κυρίως από το γράφημα παρατηρείται ότι ο Pb απομακρύνεται σε όλα τα pH πιο αποτελεσματικά από όλα τα μέταλλα σε όλο το εύρος των pH που εξετάζονται, γιατί η συγκέντρωσή του στο διήθημα είναι μικρότερη από αυτή των υπόλοιπων μετάλλων. Η σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων σε pH=4, είναι η ακόλουθη :

$$\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$$

ενώ για τις υπόλοιπες τιμές του pH, η σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων είναι η ακόλουθη :

$$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$$

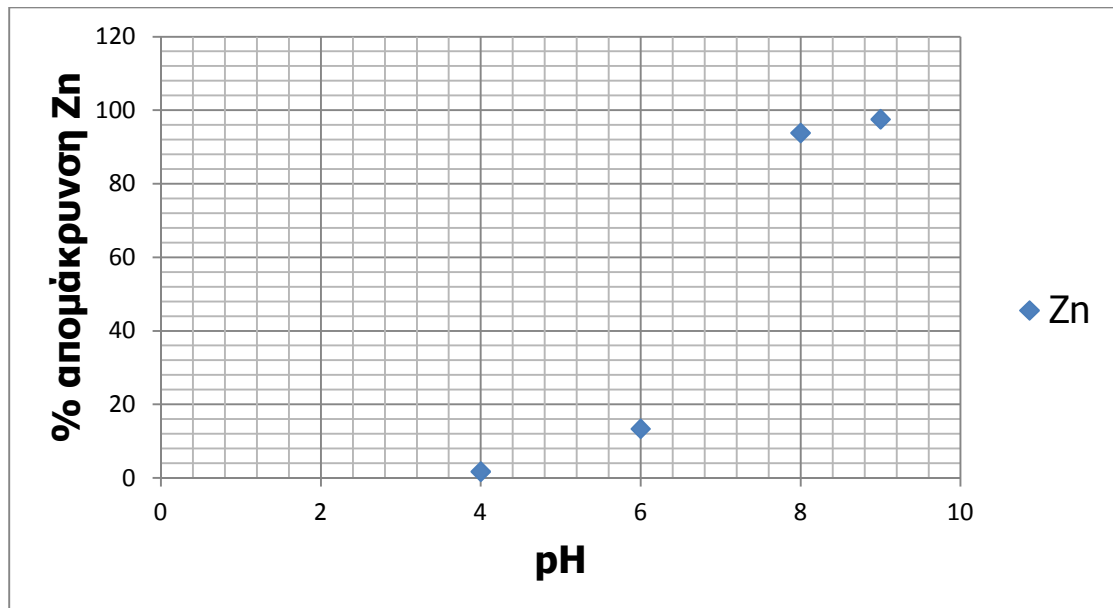
Όσο αυξάνεται το pH τόσο μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων παρατηρείται, όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.2. Για παράδειγμα, σε pH = 9 η συγκέντρωση των μετάλλων στο διήθημα είναι πολύ μικρή και η ποσοστιαία απομάκρυνση πολύ μεγάλη. Στο Pb για pH=9 η συγκέντρωση στην έξοδο είναι μηδενική. Πολύ μεγάλες απομακρύνσεις παρατηρούνται και για τον χαλκό. Σε αλκαλικό περιβάλλον ευνοείται η κατακρήμνιση/συμπλοκοποίηση των μετάλλων για αυτό παρατηρούνται και μεγάλες

απομακρύνσεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται σε αδιάλυτη μορφή (που βρίσκονται δηλαδή σε μορφή ιζημάτων/συμπλόκων), κατακρατούνται από τις μεμβράνες (0.45 μm) κατά τη διάρκεια της διήθησης. Σε όξινο περιβάλλον παρατηρείται μικρή απομάκρυνση για όλα τα μέταλλα λόγω μικρής κατακρήμνισης / συμπλοκοποίησης με αποτέλεσμα τα μέταλλα να βρίσκονται κυρίως σε διαλυτή μορφή στα υγρά απόβλητα και να μην μπορούν να κατακρατηθούν από τη μεμβράνη διήθησης (0.45 μm). Ο Zn και το Ni π.χ. σε pH = 6 έχουν σχετικά μικρή ποσοστιαία απομάκρυνση και η συγκέντρωση των μετάλλων που μένει στην έξοδο των μεμβρανών είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του Pb και του Cu. Άρα είναι καλύτερο να λειτουργεί το σύστημα σε μεγαλύτερο pH γιατί ευνοείται η απομάκρυνση των μετάλλων, ιδιαίτερα του Ni και του Zn που απομακρύνονται δυσκολότερα σε σχέση με τον Cu και το Pb, με αποτέλεσμα να υπάρχει μικρότερη συγκέντρωση αυτών στην τελική εκροή.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται πίνακας και το αντίστοιχο γράφημα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν για την επίδραση του pH στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου, σε μονοστοιχειακό διάλυμα, από τα υγρά απόβλητα.

Πίνακας 6.4: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση του Zn από υγρά απόβλητα λόγω της διήθησης αυτών διαμέσου μεμβρανών μεγέθους πόρων 0.45 μm

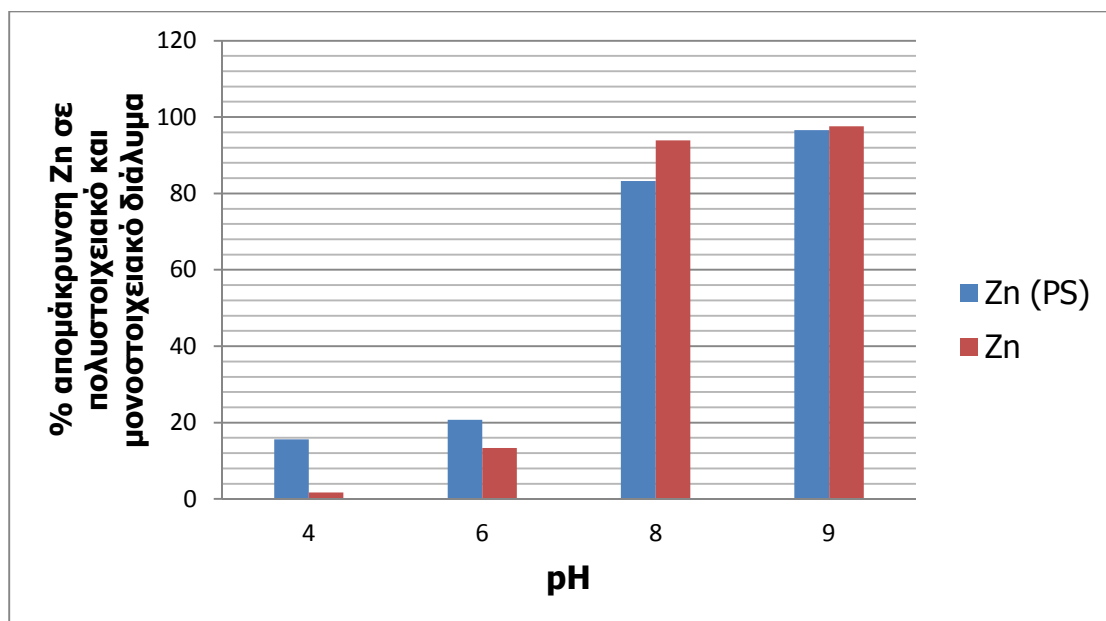
pH	Συγκέντρωση Zn στο διήθημα των μεμβρανών (mg/l)	(%) Απομάκρυνση Zn
4	314.40	1.75
6	277.20	13.38
8	19.65	93.86
9	7.80	97.56



Σχήμα 6.13 : Μεταβολή της % απομάκρυνσης του Zn στα υγρά απόβλητα, υπό την επίδραση του pH

Παρατηρείται ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Zn. Σε $\text{pH} \geq 8$ παρατηρείται απομάκρυνση μεγαλύτερη του 90% του μετάλλου. Σε μεγαλύτερα pH ευνοείται η κατακρήμνιση και η συμπλοκοποίηση του μετάλλου με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Ωστόσο και σε όξινο περιβάλλον επιτυγχάνονται απομακρύνσεις καθώς ένα μέρος του μετάλλου προσροφάται στα στερεά και κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων και δημιουργεί σύμπλοκα με κάποιες ουσίες των υγρών αποβλήτων (όπως π.χ. χουμικά οξέα). Η απόδοση του συστήματος εξαρτάται από τη σύσταση των υγρών αποβλήτων. Το μέρος του μετάλλου που βρίσκεται σε δεσμευμένη μορφή στα υγρά απόβλητα (αδιάλυτη μορφή) κατακρατείται από τις μεμβράνες του συστήματος και έτσι δεν περνάει στο διήθημα.

Στο παρακάτω διάγραμμα 6.14 συγκρίνεται το ποσοστό απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από τα υγρά απόβλητα σε μονοστοιχειακό διάλυμα με το ποσοστό απομάκρυνσης σε πολυστοιχειακό διάλυμα.



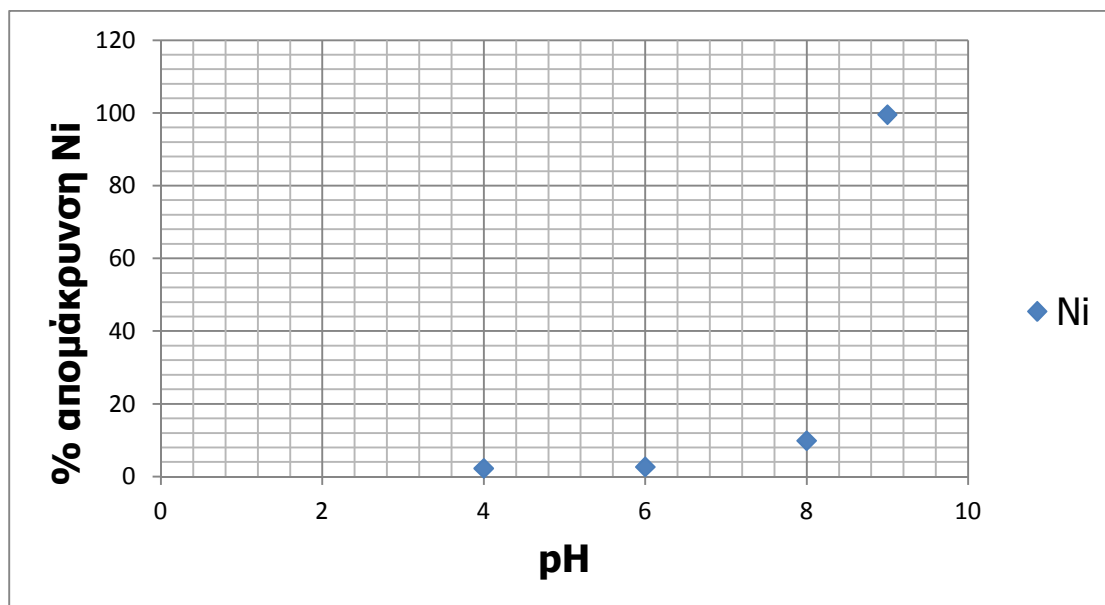
Σχήμα 6.14 : % απομάκρυνσης Zn για μονοστοιχειακό και για πολυστοιχειακό διάλυμα υγρών αποβλήτων

Γενικά σε μονοστοιχειακό σύστημα επιτυγχάνονται μεγαλύτερες απομακρύνσεις μετάλλου από ότι σε πολυστοιχειακό, στο οποίο υπάρχει ανταγωνισμός λόγω της παρουσίας των άλλων μετάλλων. Ωστόσο, δεν ισχύει πάντα αυτό, καθώς όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.14 για pH=4 και pH=6 υπάρχει μεγαλύτερη απομάκρυνση στο πολυστοιχειακό από ότι στο μονοστοιχειακό. Αυτό μπορεί να οφείλεται πρώτον στη διαφορετική σύσταση των υγρών αποβλήτων που μπορεί στην περίπτωση της παρουσίας του Zn σε πολυστοιχειακό διάλυμα να ευνοεί την απομάκρυνσή του και δεύτερον σε πιθανή συγκαταβύθιση του Zn με τα υπόλοιπα μέταλλα που υπάρχουν στο πολυστοιχειακό. Η συγκαταβύθιση του Zn λόγω της παρουσίας των υπολοίπων μετάλλων αυξάνει την απομάκρυνση του μετάλλου.

Ακολουθεί ο πίνακας 6.4 και το διάγραμμα 6.15 με τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση του νικελίου σε μονοστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 6.4 : Επίδραση του pH στην απομάκρυνση του Ni από υγρά απόβλητα λόγω της διήθησης αυτών διαμέσου μεμβρανών μεγέθους πόρων 0.45 μm

pH	Συγκέντρωση Ni στο διήθημα των μεμβρανών (mg/l)	(%) απομάκρυνση Ni
4	312.60	2.31
6	311.30	2.72
8	288.30	9.91
9	1.34	99.58



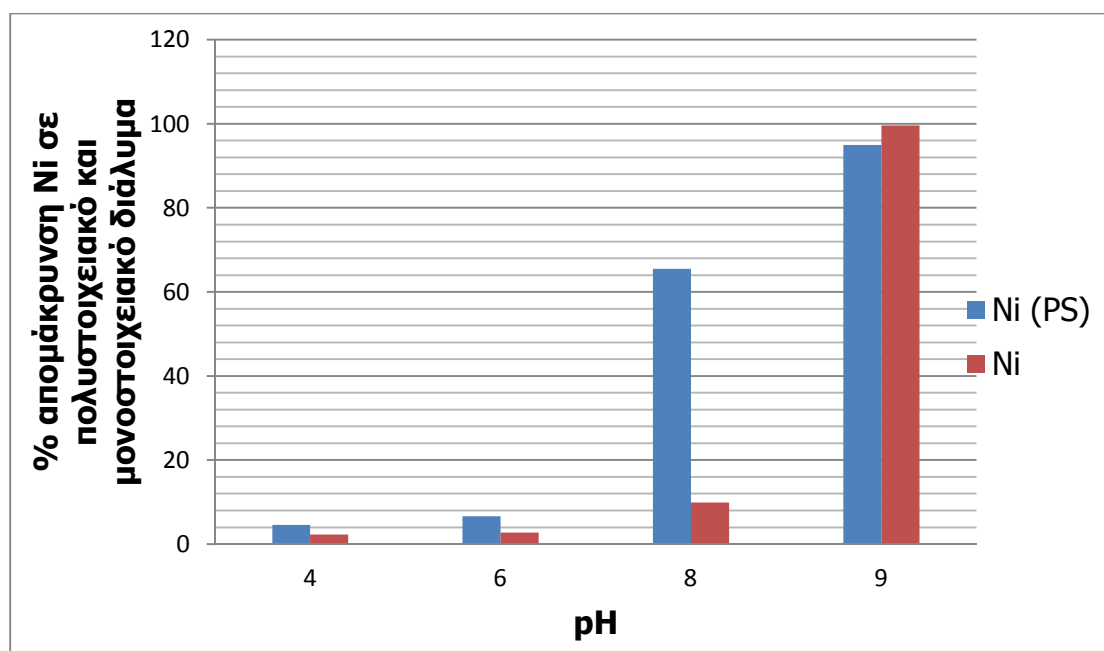
Σχήμα 6.15 : Μεταβολή της % απομάκρυνσης του Ni στα υγρά απόβλητα, υπό την επίδραση του pH

Παρατηρείται ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της εκατοστιαίας απομάκρυνσης του νικελίου. Γενικά οι απομακρύνσεις του νικελίου δεν είναι πολύ υψηλές σε χαμηλά pH, ενώ για $\text{pH} \geq 9$ οι απομακρύνσεις αγγίζουν το 100%, γεγονός που οδηγεί στο

συμπέρασμα ότι το pH επιδρά ιδιαίτερα στην απομάκρυνση του Ni από τα υγρά απόβλητα, όταν κυμαίνεται σε αλκαλικές τιμές.

Επιπλέον, από τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι το νικέλιο, σε μονοστοιχειακό σύστημα, απομακρύνεται σε πολύ μικρότερα ποσοστά σε σχέση με τον ψευδάργυρο για pH=6 και pH=8. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι ο ψευδάργυρος σχηματίζει περισσότερα σύμπλοκα με τις ενώσεις που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα σε σχέση με το νικέλιο. Τα σύμπλοκα που δημιουργούνται, λόγω μεγαλύτερου μεγέθους, κατακρατώνται στη μεμβράνη και δεν περνάνε στο διήθημα. Ωστόσο για pH=9 παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο, το νικέλιο απομακρύνεται περισσότερο από τον ψευδάργυρο αλλά όχι σε σημαντικά ποσοστά.

Στο παρακάτω σχήμα 6.16 δίνονται οι απομακρύνσεις του νικελίου σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα προκειμένου να συγκριθούν.

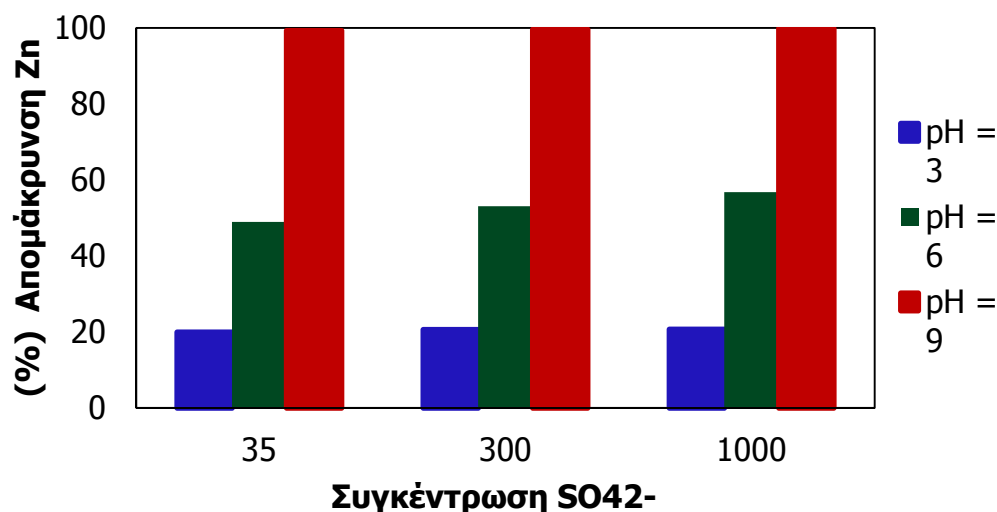


Σχήμα 6.16 : % απομάκρυνσης Ni για μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό διάλυμα υγρών αποβλήτων

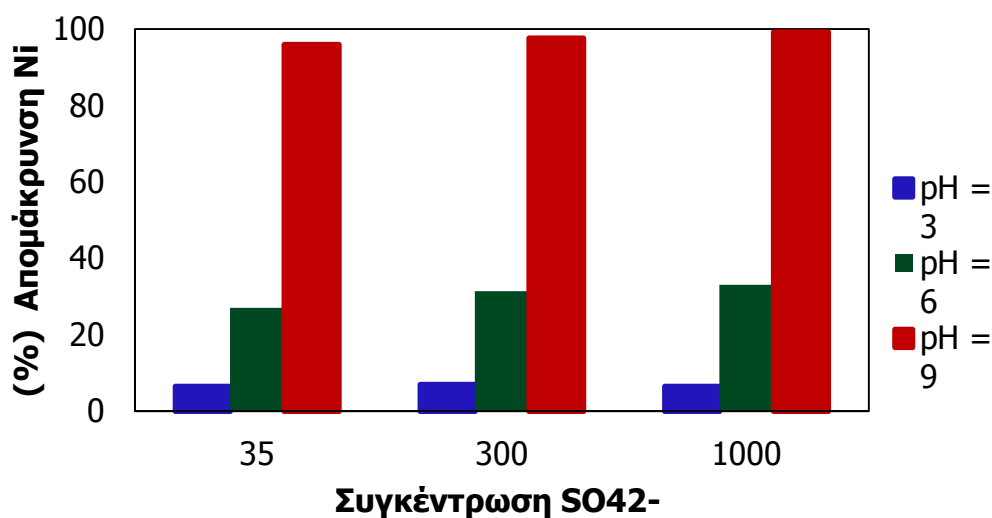
Γενικά σε μονοστοιχειακό σύστημα επιτυγχάνονται μεγαλύτερες απομακρύνσεις μετάλλου από ότι σε πολυστοιχειακό, στο οποίο υπάρχει ανταγωνισμός λόγω της παρουσίας των άλλων μετάλλων. Ωστόσο, δεν ισχύει πάντα αυτό, καθώς όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.16 για pH=4, pH=6 και pH=8 υπάρχει μεγαλύτερη απομάκρυνση στο πολυστοιχειακό από ότι στο μονοστοιχειακό. Αυτό μπορεί να οφείλεται πρώτον στη διαφορετική σύσταση των υγρών αποβλήτων που μπορεί στην περίπτωση της παρουσίας του Ni σε πολυστοιχειακό διάλυμα να ευνοεί την απομάκρυνσή του και δεύτερον σε πιθανή συγκαταβύθιση του Ni με τα υπόλοιπα μέταλλα που υπάρχουν στο πολυστοιχειακό με αποτέλεσμα να αυξάνει την απομάκρυνση του μετάλλου.

6.6 Επίδραση της συγκέντρωσης των SO_4^{-2} , του pH και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση Ni(II) και Zn(II) από υγρά απόβλητα

Στα σχήματα 6.17 και 6.18 παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του Zn και του Ni από υγρά απόβλητα με τη μεταβολή της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων (SO_4^{-2}) για pH=3, pH=6 και pH=9, χωρίς την προσθήκη ορυκτού.



Σχήμα 6.17 : % απομάκρυνση Zn για διαφορετικά pH, υπό την επίδραση της συγκέντρωσης των SO_4^{-2}



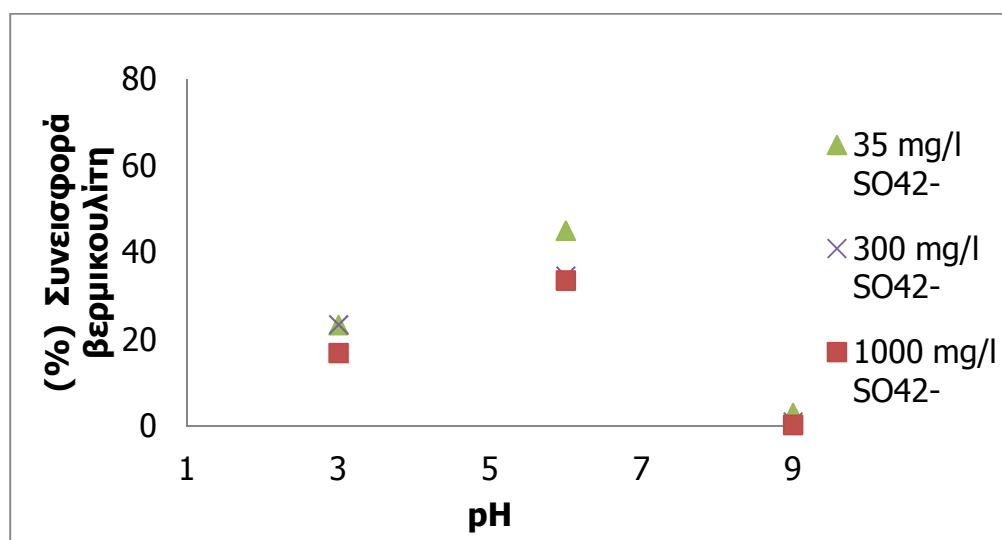
Σχήμα 6.18 : % απομάκρυνση Ni για διαφορετικά pH, υπό την επίδραση της συγκέντρωσης των SO_4^{-2}

Από τα δύο παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι η αύξηση του pH για σταθερή συγκέντρωση θειικών, οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του ψευδαργύρου και του νικελίου. Συγκεκριμένα για το Ni, φαίνεται να υπάρχουν σημαντικές

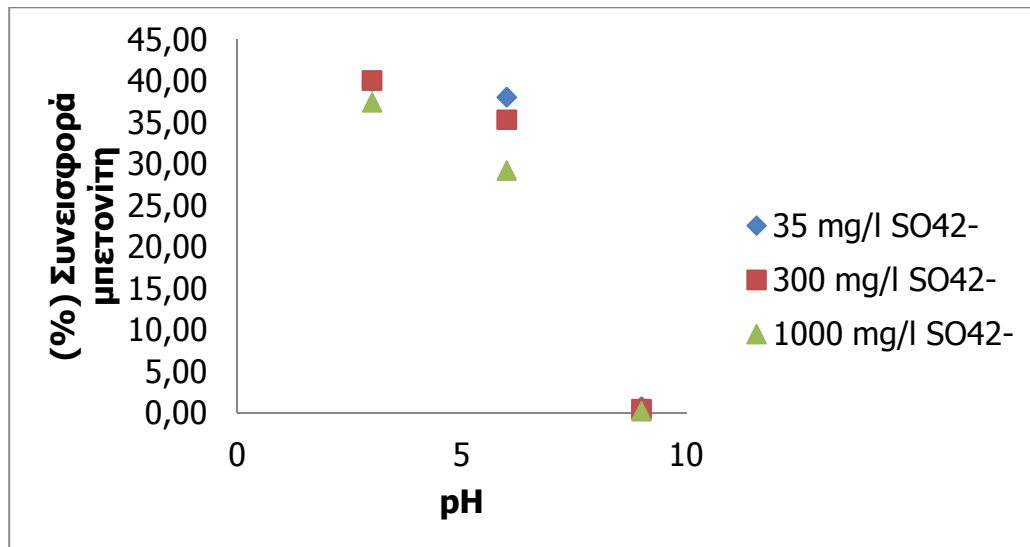
απομακρύνσεις για pH=9, ενώ για pH=3 η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης θειϊκών φαίνεται να μην επηρεάζει την απομάκρυνση του μετάλλου από το σύστημα.

Παρότι η παρουσία θειϊκών ανιόντων στα υδατικά διαλύματα και η αύξηση της συγκέντρωσης αυτών, συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Ni, δεν παρατηρείται το ίδιο σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Συγκεκριμένα η αύξηση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-} στα υγρά απόβλητα φαίνεται ότι δεν επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση του νικελίου. Η αύξηση της συγκέντρωσης των θειϊκών ιόντων από 35 mg/l σε 1000 mg/l, συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Ni κατά 6 %. Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και για τον ψευδάργυρο για τον οποίο η συνεισφορά των SO_4^{2-} δε συμβάλλει σε σημαντική αύξηση της απομάκρυνσής του καθώς σχηματίζονται διαλυτά σύμπλοκα. Συγκεκριμένα η αύξηση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-} από 35 mg/l σε 1000 mg/l συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Zn μόλις κατά 8%

Το ίδιο πείραμα επαναλαμβάνεται και με την προσθήκη ορυκτού σε συγκέντρωση 10 g/l. Συγκεκριμένα για το Zn προστίθεται μπετονίτης ενώ για το Ni προστίθεται βερμικουλίτης. Η συνεισφορά των δύο ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων παρουσιάζεται στα σχήματα που ακολουθούν.



Σχήμα 6.19 : Συνεισφορά βερμικουλίτη στην απομάκρυνση Ni



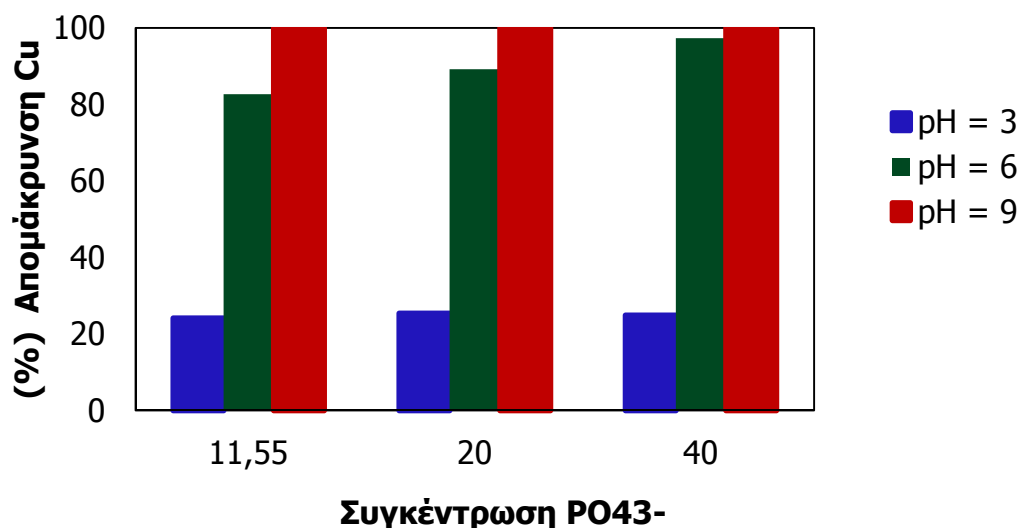
Σχήμα 6.20 : Συνεισφορά μπετονίτη στην απομάκρυνση Zn

Από το σχήμα 6.19 φαίνεται ότι με την αύξηση του pH από το 3 στο 6, επιτυγχάνεται αύξηση της συνεισφοράς του βερμικουλίτη στην απομάκρυνση του νικελίου. Ωστόσο η αύξηση του pH στη τιμή 9, οδηγεί σε μείωση της συνεισφοράς του ορυκτού. Σε pH=9 παρατηρείται σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του μετάλλου λόγω κατακρύμνισης και λόγω αυτού η προσθήκη του ορυκτού δεν συμβάλλει στην απομάκρυνση του μετάλλου. Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι η συνεισφορά του βερμικουλίτη για συγκέντρωση $\text{SO}_4^{2-} = 1000 \text{ mg/l}$ και για pH=3 είναι ίση με 16,88 % ενώ για την ίδια συγκέντρωση θειϊκών και για pH=9, η συνεισφορά του ορυκτού μειώνεται στο 0,35 %. Επίσης παρατηρείται ότι η δράση του ορυκτού παρεμποδίζεται παρουσία θειϊκών ιόντων σε μεγαλύτερη συγκέντρωση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ποσοστιαία συνεισφορά του βερμικουλίτη μειώνεται από 45 σε 34 % καθώς η συγκέντρωση των SO_4^{2-} αυξάνεται από 35 σε 1000 mg/l, για pH=6. Αυτό οφείλεται πιθανά στο σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων μεταξύ του νικελίου και των θειϊκών ανιόντων.

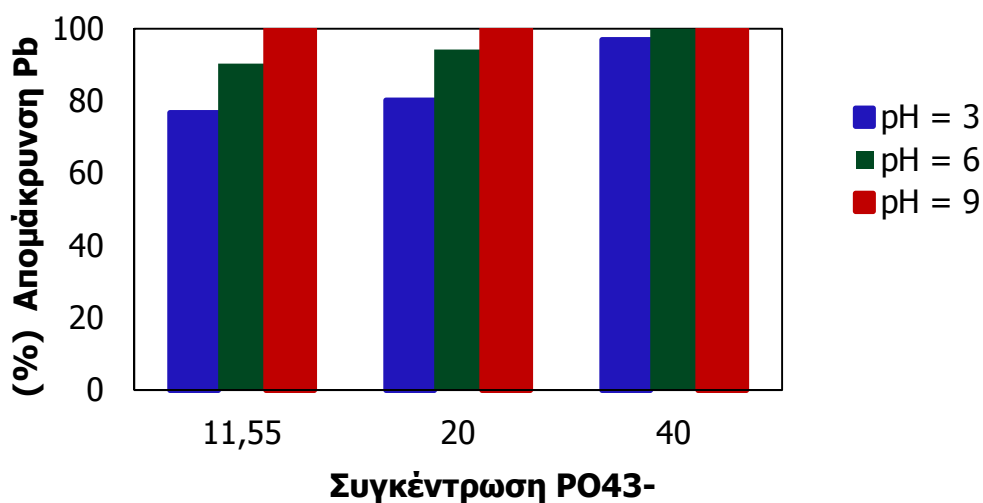
Από το σχήμα 6.20 παρατηρείται ότι η αύξηση του pH, οδηγεί σε μείωση της συνεισφοράς του μπετονίτη στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου από τα υγρά απόβλητα. Επιπλέον η αύξηση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-} φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά τη συνεισφορά του μπετονίτη. Για παράδειγμα η αύξηση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-} , για pH=6, από 35 σε 1000 mg/l οδηγεί σε μείωση της συνεισφοράς του μπετονίτη από 38 σε 29 %.

6.7 Επίδραση της συγκέντρωσης των PO_4^{-3} , του pH και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση του Cu(II) και Pb(II) από υγρά απόβλητα

Η απομάκρυνση του Cu και του Pb από υγρά απόβλητα για διαφορετικές τιμές pH και χωρίς τη χρήση ορυκτού, μελετήθηκε υπό την επίδραση της συγκέντρωσης των φωσφορικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 6.21 : % απομάκρυνση Cu για διαφορετικά pH, υπό την επίδραση της συγκέντρωσης των PO_4^{-3}



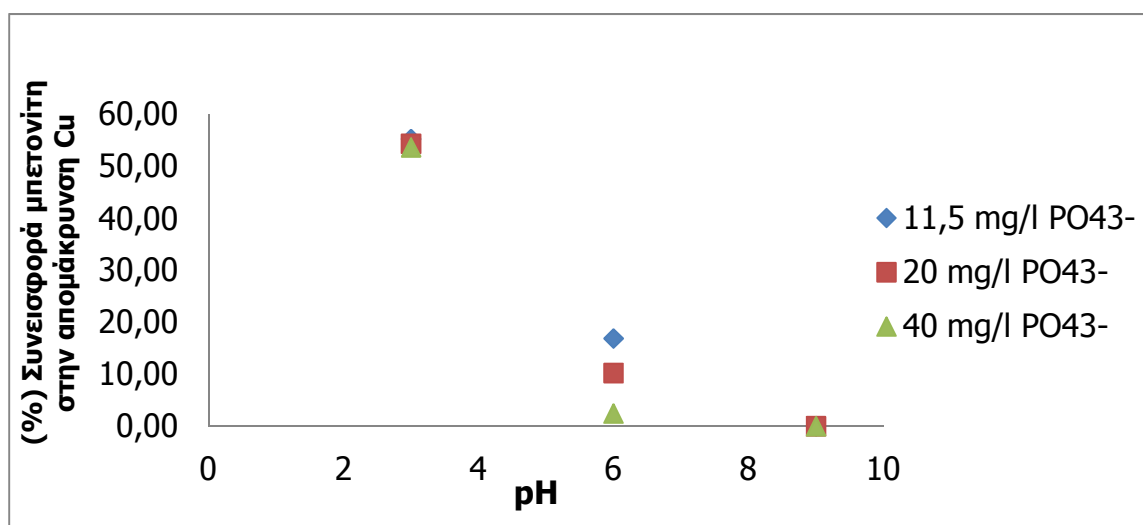
Σχήμα 6.22 : % απομάκρυνση Pb για διαφορετικά pH, υπό την επίδραση της συγκέντρωσης των PO_4^{-3}

Παρατηρείται ότι για σταθερή συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, η αύξηση του pH αυξάνει την απομάκρυνση του χαλκού και του μολύβδου από τα υγρά απόβλητα. Ακόμη παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του χαλκού και στις τρεις συγκεντρώσεις των PO_4^{-3} (11,5, 20, 40 mg/l) για pH=3 και για pH=6 είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τις αντίστοιχες απομακρύνσεις του μολύβδου.

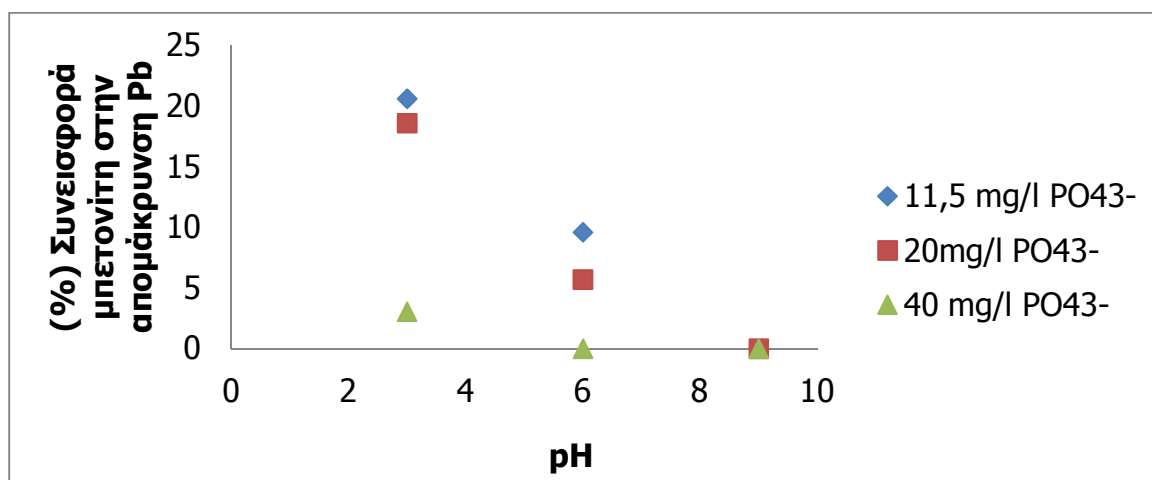
Η παρουσία των φωσφορικών ανιόντων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων, φαίνεται να μην επιδρά σημαντικά για pH=3 και για pH=9 στην απομάκρυνση του χαλκού.

Ωστόσο για pH=6 η μεταβολή της συγκέντρωσης των PO_4^{3-} από 11,5 σε 20 mg/l οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης του Cu από 83 σε 97 %. Για την απομάκρυνση του Pb από τα υγρά απόβλητα παρατηρείται μία αύξηση της τάξης του 20 % για pH=3 και μία αύξηση 10 % για pH=6 με την αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών από 11,5 σε 40 mg/l.

Το ίδιο πείραμα επαναλαμβάνεται, αυτή τη φορά με την προσθήκη ορυκτού και συγκεκριμένα μπετονίτη, σε συγκέντρωση 10 g/l. Τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζουν τη συνεισφορά του μπετονίτη στην απομάκρυνση του χαλκού και του μολύβδου αντίστοιχα από τα υγρά απόβλητα, με την επίδραση του pH.



Σχήμα 6.23 : Συνεισφορά μπετονίτη στην απομάκρυνση Cu



Σχήμα 6.24 : Συνεισφορά μπετονίτη στην απομάκρυνση Pb

Από τα σχήματα 6.23 και 6.24 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε μείωση της συνεισφοράς του μπετονίτη στην απομάκρυνση του Cu και του Pb από τα υγρά απόβλητα. Συγκεκριμένα για pH=9 η συνεισφορά του ορυκτού στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι μηδενική και για τις τρεις συγκεντρώσεις των φωσφορικών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι απομακρύνσεις των μετάλλων είναι ήδη υψηλές λόγω καταβύθισης, με αποτέλεσμα η προσθήκη του ορυκτού να μην επιφέρει επιπλέον απομάκρυνση. Επίσης παρατηρείται ότι και για τα δύο μέταλλα, μεγαλύτερη συνεισφορά υπάρχει για τη χαμηλότερη συγκέντρωση των φωσφορικών (11,5 mg/l). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για τον Pb η συνεισφορά του μπετονίτη για pH=6 και για συγκέντρωση $PO_4^{-3} = 11,5 \text{ mg/l}$ είναι ίση με 9,59 % ενώ για το ίδιο pH και συγκέντρωση $PO_4^{-3} = 40 \text{ mg/l}$ γίνεται μηδενική. Αυτό οφείλεται πιθανά στο σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων (Cu, Pb) και των φωσφορικών ανιόντων.

Ακόμη, η συνεισφορά του μπετονίτη στην απομάκρυνση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συνεισφορά του μπετονίτη στην απομάκρυνση του μόλυβδου. Για παράδειγμα σε pH=3 και για συγκέντρωση $PO_4^{-3} = 11,5 \text{ mg/l}$, η συνεισφορά του μπετονίτη για τον χαλκό είναι ίση με 55,3 % ενώ για το μόλυβδο 20,6 %. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο Pb δημιουργεί πολύ περισσότερα σύμπλοκα με τα φωσφορικά ανιόντα σε σχέση με τον Cu, με αποτέλεσμα η διαθέσιμη ποσότητα του Pb για να προσροφηθεί από το ορυκτό να είναι φανερά μικρότερη σε σχέση με εκείνη του Cu.

6.8 Απομάκρυνση μετάλλων από ορυκτά σε διεργασία δύο σταδίων

Στους πίνακες 6.5 και 6.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που παραμένουν στο διήθημα και οι εκατοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων αντίστοιχα κατόπιν διήθησης των υγρών αποβλήτων, τα οποία είναι εμπλουτισμένα με Cu, Ni, Zn και Pb (320 mg/l από κάθε μέταλλο) σε pH=6 και την προσθήκη ορυκτού σε συγκέντρωση 10 g/l.

Πίνακας 6.5 : Συγκέντρωση μετάλλων που παραμένουν στο διήθημα

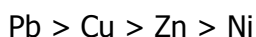
Σύστημα	Σενάριο 1: Απευθείας προσθήκη ορυκτού στα υγρά απόβλητα				Σενάριο 2: Προσθήκη ορυκτών στο διήθημα των μεμβρανών			
	Ni(II)	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)
Διήθηση	246	220	13.01	2.61	246	220	13.01	2.61
10 g/l μπετονίτης-διήθηση	194	138	7.02	0.12	177	117	4.72	n.d. ^a
10 g/l ζεόλιθος-διήθηση	230	203	8.42	0.70	227	193	5.01	0.29
10 g/l βερμικουλίτης-διήθηση	170	165	10.10	1.39	153	155	9.09	0.96

Πίνακας 6.6 : % απομάκρυνση μετάλλων

Σύστημα	Σενάριο 1: Απευθείας προσθήκη ορυκτού στα υγρά απόβλητα				Σενάριο 2: Προσθήκη ορυκτών στο διήθημα των μεμβρανών			
	Ni(II)	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)
Διήθηση	23,13	31,25	95,93	99,18	23,13	31,25	95,93	99,18
10 g/l μπετονίτης-διήθηση	39,38	56,88	97,81	99,96	44,69	63,44	98,53	>99,9 %
10 g/l ζεόλιθος-διήθηση	28,13	36,56	97,37	99,78	29,06	39,69	98,43	99,91
10 g/l βερμικουλίτης-διήθηση	46,88	48,44	96,84	99,57	52,19	51,56	97,16	99,70

Αρχικά πραγματοποιείται διήθηση των υγρών αποβλήτων διαμέσου μεμβρανών με μέγεθος πόρων 0.45 μm και στην πρώτη σειρά του Πίνακα 6.5 φαίνεται η συγκέντρωση κάθε μετάλλου που ανιχνεύεται στο διήθημα των μεμβρανών (αυτό που δεν κατακρατείται από τις μεμβράνες). Σε κάθε περίπτωση η συνολική απομάκρυνση του Pb και του Cu είναι μεγαλύτερη από αυτή του Ni και του Zn. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και από τα αποτελέσματα που φαίνονται στον πίνακα 6.6 με τις απομακρύνσεις του χαλκού και του μολύβδου να πλησιάζουν στο 100 %. Το γεγονός αυτό δείχνει την τάση των δύο πρώτων μετάλλων να σχηματίζουν

σύμπλοκα/ιζήματα με ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα (υποκαταστάτες ή αλλιώς ligands) και να προσροφώνται στα στερεά σωματίδια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία σημαντικού μέρους του Pb και του Cu σε αδιάλυτη μορφή με αποτέλεσμα να κατακρατείται από τη μεμβράνη κατά τη διήθηση των υγρών αποβλήτων. Η σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων αποκλειστικά λόγω διήθησης είναι η ακόλουθη :



Ακόμη τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο Zn, ο Pb και ο Cu προσροφώνται περισσότερο στον μπετονίτη απ'ότι στα άλλα δύο ορυκτά. Εξαιρέση αποτελεί το Ni το οποίο προσροφάται σε μεγαλύτερα ποσοστά από το βερμικουλίτη.

Στο σενάριο 1, η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στα υγρά απόβλητα και στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση διαμέσου των μεμβρανών. Στο σενάριο 2 πραγματοποιείται διήθηση των υγρών αποβλήτων από τις μεμβράνες και στο διήθημα που λαμβάνεται προστίθονται 10 g/l ορυκτό και μετά ακολουθεί διήθηση. Σε κάθε στάδιο το pH ρυθμίζεται στο 6 (μετά την προσθήκη του ορυκτού). Παρατηρείται ότι η απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη στο σενάριο 2 και παραμένει μικρότερη συγκέντρωση μετάλλων στο διήθημα. Αυτό συμβαίνει διότι όταν τα ορυκτά προστίθενται απευθείας στα υγρά απόβλητα (σενάριο 1), περιέχονται μέσα στα υγρά απόβλητα διάφορες ουσίες και τα κατιόντα (π.χ. Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺), που ανταγωνίζονται με το προς απομάκρυνση μέταλλο για να δεσμεύσουν τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης του ορυκτού. Οι συγκεντρώσεις των ανταγωνιστικών ουσιών ωστόσο είναι μικρότερες στο διήθημα των υγρών (σενάριο 2) αποβλήτων, καθότι μέρος τους κατακρατάται από τις μεμβράνες. Επίσης, στο σενάριο 1, οι αδιάλυτες ουσίες που δημιουργούνται μπορεί να δεσμευτούν στην επιφάνεια των ορυκτών με αποτέλεσμα την επιτάχυνση του κορεσμού των ενεργών θέσεων προσρόφησης και επομένως την έμφραξη των πόρων και την παρεμπόδιση της διάχυσης των κατιόντων σε αυτούς. Στο σενάριο 2 δεν θα παρατηρηθεί κάτι αντίστοιχο, διότι οτιδήποτε αδιάλυτο σύμπλοκο έχει σχηματιστεί μεταξύ του μετάλλου και των ουσιών που εμπεριέχονται στα υγρά απόβλητα, θα κατακρατείται από τις μεμβράνες και δεν θα περνάει στο διήθημα στο οποίο στη συνέχεια προστίθεται το ορυκτό.

Γενικά, το σενάριο 2 είναι πιο απόδοτικό από το σενάριο 1 και οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων. Επομένως η δράση των ορυκτών για την προσρόφηση των μετάλλων ευνοείται στο σύστημα 2.

6.9 Ισόθερμες Προσρόφησης

6.9.1 Ισόθερμες προσρόφησης Zn

Σε αυτά τα πειράματα τρία μοντέλα, δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich και Dubinin - Radushkevich) συγκρίθηκαν με τα πειραματικά δεδομένα. Στον πίνακα 6.7 παρουσιάζονται οι συντελεστές που προκύπτουν από την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας στα τρία μοντέλα. Συγκεκριμένα δίνονται οι συντελεστές για την προσρόφηση Zn στα ορυκτά (μπετονίτη, ζεόλιθο, βερμικουλίτη) σε μονοστοιχειακό σύστημα σε $pH=6$.

Πίνακας 6.7 : Συντελεστές ισόθερμων προσρόφησης Zn σε ορυκτά σε μονοστοιχειακό σύστημα (Μ.Σ) υγρών αποβλήτων

Μέταλλο	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)				
			q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R _L	R ²	χ ²	K _F	n	R ²	χ ²	q _m	β	E (kJ/mol)	R ²	χ ²
Zn(pH=6)	Μ.Σ	Βερμικουλίτης	15.43	0.0421	0.05-0.75	0.9975	0.24	0.71	1.52	0.9901	0.82	141.33	4.56×10 ⁻³	10.47	0.9978	0.26
Zn(pH=6)	Μ.Σ	Μπετονίτης	20.12	0.0377	0.06-0.75	0.9973	0.14	0.77	1.39	0.988	1.04	239.54	4.94×10 ⁻³	10.06	0.9963	0.33
Zn(pH=6)	Μ.Σ	Ζεόλιθος	7.70	0.0465	0.04-0.70	0.9953	0.25	0.48	1.81	0.9847	0.55	47.29	3.99×10 ⁻³	11.20	0.9944	0.22

Από τον παραπάνω πίνακα με τη σύγκριση των συντελεστών R^2 των εξισώσεων Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R) παρατηρείται ποια από τις τρεις περιγράφει καλύτερα το σύστημα προσρόφησης του ψευδαργύρου στα τρία ορυκτά (ζεολίθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη). Το μοντέλο Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη R^2 ($> 0,99$) και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 ($< 0,3$) σε σύγκριση με τα άλλα μοντέλα. Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών, δεδομένου ότι το πρότυπο αυτό προϋποθέτει ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής.

Το q_m (mg/g) δείχνει την μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ορυκτού. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερο είναι το q_m , τόσο μεγαλύτερη είναι η προσροφητική του ικανότητα για δεδομένο μέταλλο. Συγκεκριμένα για τον ψευδάργυρο όπως φαίνεται στον πίνακα 6.7, το q_m του μπεντονίτη είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του βερμικουλίτη, που σημαίνει ότι ο μπεντονίτης είναι πιο αποδοτικός για να δεσμεύσει (προσροφήσει) το Zn στις συγκεκριμένες συνθήκες. Λαμβάνοντας επομένως υπόψη τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξίσωση Langmuir, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι για τον ψευδάργυρο η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού, αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά :

q_m μπεντονίτη $>$ q_m βερμικουλίτη $>$ q_m ζεολίθου

Επιπλέον, είναι δυνατό να εξακριβωθεί αν η διεργασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή ή δυσμενής. Στην περίπτωση του μοντέλου Langmuir αυτό διαπιστώθηκε από τον καθορισμό του παράγοντα διαχωρισμού R_L που δίνεται από εξίσωση :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Όπως φαίνεται στον πίνακα 6.7, οι τιμές R_L κυμαίνονται μεταξύ $0 < R_L < 1$ επιβεβαιώνοντας την ευνοϊκή προσρόφηση. Στην περίπτωση του μοντέλου Freundlich, η τιμή του n χρησιμοποιείται για να καθοριστεί αν η διαδικασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.7 η τιμή του n είναι μεγαλύτερη από 1, και αναφέρεται σε ευνοϊκούς όρους.

Επίσης η τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση του D-R κυμαίνεται από 8 – 16 kJ/mol, γεγονός που δείχνει ότι η προσρόφηση του ψευδαργύρου στα ορυκτά πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή.

6.9.2 Ισόθερμες προσρόφησης Ni

Σε αυτά τα πειράματα τρία μοντέλα, δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich, και Dubinin - Radushkevich) συγκρίθηκαν με τα πειραματικά δεδομένα. Θεωρήθηκε γραμμική μορφή των μοντέλων και χρησιμοποιήθηκε γραμμική παλινδρόμηση για τον καθορισμό των σταθερών για το κάθε μοντέλο.

Στον πίνακα 6.8 παρουσιάζονται οι συντελεστές που προκύπτουν για την προσρόφηση του Ni στα ορυκτά (μπετονίτη, ζεόλιθο, βερμικουλίτη) σε μονοστοιχειακό σύστημα σε pH=6, από την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας στις εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R).

Πίνακας 6.8 : Συντελεστές ισόθερμων προσρόφησης Ni σε ορυκτά σε μονοστοιχειακό σύστημα (Μ.Σ) υγρών αποβλήτων

Μέταλλο	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)				
			q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F	n	R^2	χ^2	q_m	β	E (kJ/mol)	R^2	χ^2
Ni (pH=6)	Μ.Σ	Βερμικουλίτης	18.73	0.0195	0.10-0.55	0.9928	0.20	0.46	1.41	0.9758	2.15	68.91	6.71×10^{-3}	8.63	0.9929	1.14
Ni (pH=6)	Μ.Σ	Μπετονίτης	16.08	0.0076	0.22-0.95	0.9953	0.03	0.17	1.27	0.9890	0.59	50.26	7.55×10^{-3}	8.14	0.9922	0.52
Ni (pH=6)	Μ.Σ	Ζεόλιθος	12.72	0.0038	0.35-0.97	0.9936	0.01	0.06	1.18	0.9932	0.26	33.30	7.86×10^{-3}	8.02	0.9932	0.29

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το q_m δείχνει τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ορυκτού για ένα μέταλλο. Έτσι, συγκρίνοντας τα q_m των τριών ορυκτών που προκύπτουν για το νικέλιο, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά :

q_m βερμικουλίτη > q_m μπετονίτη > q_m ζεόλιθου

Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι ο βερμικουλίτης είναι πιο αποδοτικός σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά στην προσρόφηση του νικελίου σε υγρά απόβλητα.

Ακόμη από τον παραπάνω πίνακα με τη σύγκριση των συντελεστών R^2 των εξισώσεων Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R) παρατηρείται ποια από τις τρεις περιγράφει καλύτερα το σύστημα προσρόφησης του νικελίου στα τρία ορυκτά (ζεόλιθο, μπετονίτη και βερμικουλίτη). Το μοντέλο Langmuir περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας, εφόσον είχε την υψηλότερη R^2 (> 0,99) και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 (<0,2) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μοντέλα. Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών, δεδομένου ότι το πρότυπο αυτό προϋποθέτει ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής.

Επιπλέον στην περίπτωση του μοντέλου Langmuir από τον καθορισμό του παράγοντα διαχωρισμού R_L που δίνεται από εξίσωση :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

διαπιστώθηκε, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.8, ότι οι τιμές R_L ήταν της τάξεως 0-1 επιβεβαιώνοντας έτσι την ευνοϊκή προσρόφηση. Στην περίπτωση του μοντέλου Freundlich, η τιμή του n χρησιμοποιείται για να καθοριστεί αν η διαδικασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή ή δυσμενής. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.8 η τιμή του n είναι μεγαλύτερη από 1, και αναφέρεται σε ευνοϊκούς όρους.

Επίσης από την τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση του D-R, φαίνεται ότι η προσρόφηση του νικελίου στα τρία ορυκτά πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή.

6.9.3 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε πολυστοιχειακό διαλύμα

Σε αυτά τα πειράματα τρία μοντέλα, δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich, και Dubinin - Radushkevich) συγκρίθηκαν με τα πειραματικά δεδομένα. Θεωρήθηκε γραμμική μορφή των μοντέλων και χρησιμοποιήθηκε γραμμική παλινδρόμηση για τον καθορισμό των σταθερών για το κάθε μοντέλο.

Στον πίνακα 6.9 παρουσιάζονται οι συντελεστές που προκύπτουν για την προσρόφηση του κάθε μετάλλου στα ορυκτά (μπετονίτη, ζεόλιθο, βερμικουλίτη) σε πολυστοιχειακό σύστημα σε pH=6, από την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας στις εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R).

Πίνακας 6.9 : Συντελεστές ισόθερμων προσρόφησης Ni, Zn, Cu, Pb σε ορυκτά σε πολυστοιχειακό σύστημα (Π.Σ) υγρών αποβλήτων

Μέταλλο	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)				
			q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R _L	R ²	χ ²	K _F	n	R ²	χ ²	q _m	β (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²	χ ²
Ni (pH=6)	Π.Σ	Βερμικουλίτης	11.75	0.0109	0.20-0.95	0.9950	0.047	0.21	1.42	0.9782	0.79	36.62	7.60E-03	8.11	0.9962	0.175
Zn (pH=6)	Π.Σ	Βερμικουλίτης	8.19	0.0217	0.13-0.92	0.9894	0.118	0.24	1.52	0.9523	1.67	30.31	6.85E-03	8.54	0.9825	0.759
Cu (pH=6)	Π.Σ	Βερμικουλίτης	6.83	0.0976	0.10-0.82	0.9895	0.117	0.59	1.46	0.9504	1.19	46.71	5.88E-03	9.22	0.9758	0.639
Pb (pH=6)	Π.Σ	Βερμικουλίτης	4.12	0.0325	0.24-0.99	0.9908	0.023	0.11	1.20	0.9859	0.54	34.90	6.13E-03	9.03	0.9966	0.152
Ni (pH=6)	Π.Σ	Μπετονίτης	8.08	0.0127	0.17-0.94	0.9886	0.130	0.18	1.51	0.9595	0.92	24.94	7.32E-03	8.27	0.9856	0.362
Zn (pH=6)	Π.Σ	Μπετονίτης	10.30	0.0281	0.10-0.90	0.9899	0.361	0.38	1.58	0.9465	2.72	37.81	6.44E-03	8.81	0.9773	1.360
Cu (pH=6)	Π.Σ	Μπετονίτης	12.80	0.1020	0.09-0.81	0.9923	0.025	1.08	1.26	0.987	0.51	118.74	6.25E-03	8.95	0.9972	0.155
Pb (pH=6)	Π.Σ	Μπετονίτης	12.55	0.1504	0.03-0.75	0.9884	1.236	1.33	1.67	0.9096	9.24	89.16	4.54E-03	10.50	0.9466	0.362
Ni (pH=6)	Π.Σ	Ζεόλιθος	3.09	0.0072	0.27-0.97	0.9939	0.009	0.04	1.41	0.983	0.16	8.64	8.08E-03	7.87	0.9962	0.037
Zn (pH=6)	Π.Σ	Ζεόλιθος	3.44	0.0125	0.20-0.78	0.9844	0.063	0.08	1.51	0.9596	0.44	10.98	7.22E-03	8.32	0.9841	0.190
Cu (pH=6)	Π.Σ	Ζεόλιθος	7.82	0.0675	0.14-0.86	0.9896	0.042	0.51	1.38	0.9814	0.54	49.84	6.16E-03	9.01	0.9945	0.203
Pb (pH=6)	Π.Σ	Ζεόλιθος	9.51	0.1210	0.04-0.79	0.9939	0.202	0.92	1.78	0.9482	3.57	51.80	4.36E-03	10.71	0.9767	1.718

Από τον πίνακα 6.9, με τη σύγκριση των συντελεστών R^2 των εξισώσεων Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R) παρατηρείται ότι το μοντέλο Langmuir περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας, εφόσον είχε την υψηλότερη R^2 ($> 0,98$) και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μοντέλα. Έτσι ο Zn και το Ni τόσο σε μονοστοιχειακό όσο και σε πολυστοιχειακό διάλυμα ακολουθούν το μοντέλο Langmuir. Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών, δεδομένου ότι το πρότυπο αυτό προϋποθέτει ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής.

Το q_m (mg/g) από την εξίσωση Langmuir δείχνει την μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ορυκτού. Δηλαδή όσο μεγαλύτερο είναι, τόσο μεγαλύτερη είναι η προσροφητική του ικανότητα για δεδομένο μέταλλο. Συγκεκριμένα από τα αποτελέσματα που φαίνονται στον πίνακα 6.9, εξάγεται το συμπέρασμα ότι για το νικέλιο σε πολυσυστατικό διάλυμα, πιο αποδοτικό σαν ορυκτό είναι ο βερμικουλίτης καθώς τα q_m αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά :

q_m βερμικουλίτη $>$ q_m μπετονίτη $>$ q_m ζεόλιθου

ενώ για τον ψευδάργυρο σε πολυσυστατικό σύστημα, πιο αποδοτικό σαν ορυκτό αποδεικνύεται ο μπετονίτης καθώς τα q_m αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά :

q_m μπετονίτη $>$ q_m βερμικουλίτη $>$ q_m ζεόλιθου

Επίσης για τον χαλκό και το μόλυβδο εξάγεται το συμπέρασμα ότι καλύτερη προσροφητική ικανότητα έχει ο μπετονίτης και αμέσως μετά ο ζεόλιθος.

Στον πίνακα 6.10 παρατίθεται μία σύγκριση των τιμών q_m για τον ψευδάργυρο και το νικέλιο τόσο σε μονοσυστατικό όσο και σε πολυσυστατικό σύστημα :

Πίνακας 6.10: Σύγκριση q_m για Zn και Ni στο Πολυστοιχειακό και στο Μονοστοιχειακό διάλυμα

	Zn	Zn (PS)	Ni	Ni (PS)
<i>Βερμικουλίτης</i>	15.43	8.19	18.73	11.75
<i>Μπετονίτης</i>	20.12	10.30	16.08	8.08
<i>Ζεόλιθος</i>	7.70	3.44	12.72	3.09

Όπως παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα οι τιμές του q_m στην περίπτωση του μονοστοιχειακού διαλύματος είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του πολυστοιχειακού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο πολυστοιχειακό διάλυμα, πάνω στα ορυκτά, προσροφώνται και τα άλλα μέταλλα όπως ο μόλυβδος και ο χαλκός ενώ στην περίπτωση του μονοστοιχειακού δεν υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των

μετάλλων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση για το κάθε μέταλλο συγκριτικά με την προσρόφηση που επιτυγχάνεται όταν κάθε μέταλλο βρίσκεται μόνο του στο διάλυμα, απουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Ακόμη εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο βερμικουλίτης και ο ζεόλιθος δείχνουν ιδιαίτερη προτίμηση στο νικέλιο σε σύγκριση με τον ψευδάργυρο για μονοστοιχειακά διαλύματα σε υγρά απόβλητα και σε pH=6 ενώ ο μπετονίτης προτιμά τον ψευδάργυρο. Αυτό προκύπτει από τη σύγκριση των q_m για δεδομένο ορυκτό ανάμεσα στα δύο μέταλλα σε μονοστοιχειακό σύστημα.

Επιπλέον από τις τιμές των q_m της εξίσωσης Langmuir για δεδομένο ορυκτό, διακρίνεται ποιο μέταλλο προσροφάται περισσότερο. Έτσι για τον βερμικουλίτη η προσρόφηση των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά :

$Ni > Zn > Cu > Pb$

Η σειρά αυτή δείχνει ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του βερμικουλίτη είναι μεγαλύτερη για το Ni και μικρότερη για το Pb.

Αντίστοιχα για τον μπετονίτη η προσρόφηση των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά :

$Cu > Pb > Zn > Ni$

ενώ η προσρόφηση των μετάλλων στο ζεόλιθο ακολουθεί τη σειρά :

$Pb > Cu > Zn > Ni$

Επιπλέον στην περίπτωση του μοντέλου Langmuir από τον καθορισμό του παράγοντα διαχωρισμού R_L που δίνεται από εξίσωση :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

διαπιστώθηκε, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.9, ότι οι τιμές R_L ήταν της τάξεως 0-1 επιβεβαιώνοντας έτσι την ευνοϊκή προσρόφηση. Στην περίπτωση του μοντέλου Freundlich, η τιμή του n χρησιμοποιείται για να καθοριστεί αν η διαδικασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.9 η τιμή του n είναι μεγαλύτερη από 1, και αναφέρεται σε ευνοϊκές συνθήκες.

Επίσης από την τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση του D-R, φαίνεται ότι η προσρόφηση του κάθε μετάλλου ξεχωριστά στα τρία ορυκτά πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή εφόσον οι τιμές κυμαίνονται από 8 – 16 kJ/mol.

6.10 Κινητικές Προσρόφησης

6.10.1 Κινητικές προσρόφησης Zn

Σε αυτή την ενότητα εξετάζονται οι κινητικές του συστήματος για τρία ορυκτά (μπετονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) σε επαφή με υγρά απόβλητα, για αρχική συγκέντρωση Zn (II) 320 mg / l, σε pH = 6.

Στον πίνακα 6.11 που παρατίθεται παρακάτω παρουσιάζονται οι συντελεστές από την εφαρμογή των εξισώσεων των κινητικών μοντέλων πρώτης, δεύτερης τάξης και Elovich.

Πίνακας 6.11 : Συντελεστές που προκύπτουν από την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα κινητικής πρώτης, δεύτερης τάξης και Elovich για την προσρόφηση του Zn σε μονοστοιχειακό σύστημα (Μ.Σ) υγρών αποβλήτων

Μέταλλο	Σύστημα	Ορυκτό	Πειραματικές τιμές		Ψευδο-πρώτης τάξης			Ψευδο-δεύτερης τάξης				Elovich		
			q_e	t_{eq} (min)	R^2	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	q_e (mg/g)	h_0 (mg/g/min)	R^2	α (mg/g/min)	β' (g/mg)
Zn (pH=6)	Μ.Σ	Βερμικουλίτης	10.23	220	0.9196	0.0173	3.66	0.9997	0.01210	10.47	1.33	0.8894	8.05	0.66
Zn (pH=6)	Μ.Σ	Μπετονίτης	11.92	180	0.9105	0.0179	3.36	0.9998	0.01483	12.12	2.18	0.8228	22.53	0.64
Zn (pH=6)	Μ.Σ	Ζεόλιθος	6.93	220	0.9014	0.0132	2.55	0.9995	0.01440	7.04	0.71	0.9239	3.62	0.93

Συγκρίνοντας τους συντελεστές R^2 του κάθε μοντέλου για δεδομένο ορυκτό κάθε φορά, εξάγεται συμπέρασμα για την κινητική που ακολουθεί το σύστημα. Η προσρόφηση του ψευδαργύρου και στα τρία ορυκτά ακολουθεί κινητική ψευδο - δεύτερης τάξης καθώς το R^2 είναι πολύ υψηλό σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα ($R^2 > 0,99$). Αυτό επιβεβαιώνεται και με τη σύγκριση του q_e που προκύπτει πειραματικά με εκείνα που προβλέπουν τα μοντέλα. Το q_e δείχνει τη συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό στην ισορροπία, δηλαδή σε χρόνο $t=t_{eq}$. Οι πειραματικές τιμές του q_e για την προσρόφηση του ψευδαργύρου και στα τρία ορυκτά βρίσκονται πιο κοντά με τις τιμές που προβλέπει το μοντέλο ψευδο - δεύτερης τάξης γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το σύστημα ακολουθεί αυτή την κινητική.

Ακόμη, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του q_e τόσο μεγαλύτερη συγκέντρωση μετάλλου μπορεί να προσροφήσει το ορυκτό. Έτσι με βάση τα αποτελέσματα που φαίνονται στον πίνακα 6.11 εξάγεται το συμπέρασμα ότι το σύστημα προσρόφησης του ψευδαργύρου σε υγρά απόβλητα και σε $pH=6$ είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση του μπετονίτη σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά καθώς :

$$q_e \text{ μπετονίτη} > q_e \text{ βερμικουλίτη} > q_e \text{ ζεόλιθου}$$

Επιπλέον το t_{eq} είναι ο χρόνος ισορροπίας δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το σύστημά σε ισορροπία. Όταν το σύστημα φτάνει σε ισορροπία, το ορυκτό δεν μπορεί πλέον να προσροφήσει άλλη ποσότητα μετάλλου. Όσο πιο μικρό είναι το t_{eq} τόσο καλύτερα, γιατί στο σύστημα η προσρόφηση ολοκληρώνεται πιο γρήγορα γεγονός που κρίνεται απαραίτητο όταν το σύστημα εφαρμόζεται σε βιομηχανική (πραγματική) κλίμακα. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.11, εξάγεται το συμπέρασμα ότι στο σύστημα προσρόφησης του ψευδαργύρου από τον μπετονίτη επέρχεται πιο γρήγορα σε ισορροπία σε σχέση με το ζεόλιθο και το βερμικουλίτη καθώς

$$t_{eq} \text{ μπετονίτη} < t_{eq} \text{ ζεόλιθου} = t_{eq} \text{ βερμικουλίτη}$$

Επίσης τα k_1 , k_2 αποτελούν ένδειξη του ρυθμού προσρόφησης του μετάλλου στο ορυκτό. Όσο μεγαλύτερες τιμές έχουν, τόσο πιο γρήγορα διενεργείται η διαδικασία της προσρόφησης. Μεγάλες τιμές του k αποτελούν ένδειξη γρήγορης διεργασίας κάτι το οποίο είναι επιθυμητό. Εφόσον το σύστημα προσρόφησης του ψευδαργύρου από ορυκτά σε υγρά απόβλητα και σε $pH=6$ ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, από τη σύγκριση των K_2 προκύπτει ότι :

$$k_2 \text{ μπετονίτη} > k_2 \text{ ζεόλιθου} > k_2 \text{ βερμικουλίτη}$$

γεγονός που υποδεικνύει ότι το φαινόμενο της προσρόφησης του ψευδαργύρου, εξελίσσεται πιο γρήγορα χρησιμοποιώντας σαν ορυκτό τον μπετονίτη παρά τον ζεόλιθο ή τον βερμικουλίτη.

6.10.2 Κινητικές προσρόφησης Ni

Σε αυτό το υποκεφάλαιο εξετάζονται οι κινητικές του συστήματος για τα ορυκτά σε επαφή με υγρά απόβλητα, για αρχική συγκέντρωση Ni (II) 320 mg / l, σε pH = 6.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συγκρίνονται με το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης καθώς και τις εξισώσεις Elovich για τα υγρά απόβλητα και για όλα τα υπό εξέταση ορυκτά. Στον πίνακα 6.12 που παρατίθεται παρακάτω παρουσιάζονται οι συντελεστές από την εφαρμογή των εξισώσεων των κινητικών μοντέλων.

Πίνακας 6.12 : Συντελεστές που προκύπτουν από την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα κινητικής πρώτης, δεύτερης τάξης και Elovich για την προσρόφηση του Ni σε μονοστοιχειακό σύστημα (Μ.Σ) υγρών αποβλήτων

Μέταλλο	Σύστημα	Ορυκτό	Πειραματικές τιμές		Ψευδο-πρώτης τάξης			Ψευδο-δεύτερης τάξης				Elovich		
			q_e	t_{eq} (min)	R^2	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	q_e (mg/g)	h_0 (mg/g/min)	R^2	a (mg/g/min)	β' (g/mg)
Ni (pH=6)	Μ.Σ	Βερμικουλίτης	12.70	180	0.9127	0.0168	15.77	0.9998	0.0140	12.87	2.32	0.8861	41.88	0.66
Ni(pH=6)	Μ.Σ	Μπετονίτης	7.97	200	0.9409	0.0152	9.88	0.9992	0.0105	8.19	0.71	0.9416	3.49	0.78
Ni(pH=6)	Μ.Σ	Ζεόλιθος	5.01	200	0.9110	0.0133	6.50	0.9996	0.0211	5.09	0.55	0.9276	3.16	1.32

Συγκρίνοντας τους συντελεστές R^2 του κάθε μοντέλου για δεδομένο ορυκτό κάθε φορά, εξάγεται συμπέρασμα για την κινητική που ακολουθεί το σύστημα. Η προσρόφηση του νικελίου και στα τρία ορυκτά ακολουθεί κινητική ψευδο - δεύτερης τάξης καθώς το R^2 είναι πολύ υψηλό σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα ($R^2 > 0,99$). Ακόμη οι πειραματικές τιμές του q_e για την προσρόφηση του νικελίου και στα τρία ορυκτά βρίσκονται πιο κοντά με τις τιμές που προβλέπει το μοντέλο ψευδο - δεύτερης τάξης γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το σύστημα ακολουθεί αυτή την κινητική.

Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του q_e τόσο μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου μπορεί να προσροφήσει το ορυκτό. Έτσι με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.12 εξάγεται το συμπέρασμα ότι το σύστημα προσρόφησης του νικελίου σε υγρά απόβλητα και σε $pH=6$ είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση του βερμικουλίτη σε σχέση με τον ζεόλιθο και τον μπετονίτη καθώς :

$$q_e \text{ βερμικουλίτη} > q_e \text{ μπετονίτη} > q_e \text{ ζεόλιθου}$$

Ένας άλλος παράγοντας που είναι επίσης σημαντικός για τη μελέτη των κινητικών προσρόφησης είναι ο χρόνος στον οποίο το σύστημα φτάνει στην ισορροπία, t_{eq} . Όταν το σύστημα φτάνει σε ισορροπία, το ορυκτό δεν μπορεί πλέον να προσροφήσει άλλη ποσότητα μετάλλου. Επιθυμητό είναι οι τιμές του t_{eq} να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες καθώς έτσι στο σύστημα, η προσρόφηση ολοκληρώνεται πιο γρήγορα γεγονός που κρίνεται απαραίτητο όταν το σύστημα εφαρμόζεται σε βιομηχανική (πραγματική) κλίμακα. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.12, προκύπτει ότι ο βερμικουλίτης επέρχονται σε ισορροπία γρήγορα (μέσα σε 180 λεπτά), ενώ το ποσοστό προσρόφησης του νικελίου στον ζεόλιθο και τον μπετονίτη έχει βραδύτερη επίτευξη ισορροπίας. Οι χρόνοι ισορροπίας αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά για το νικέλιο :

$$t_{eq} \text{ βερμικουλίτη} < t_{eq} \text{ μπετονίτη} = t_{eq} \text{ ζεόλιθου}$$

Επίσης τα k_1 , k_2 αποτελούν ένδειξη του ρυθμού προσρόφησης του μετάλλου στο ορυκτό. Μεγάλες τιμές του k αποτελούν ένδειξη γρήγορης διεργασίας κάτι το οποίο είναι επιθυμητό. Εφόσον το σύστημα προσρόφησης του νικελίου από ορυκτά σε υγρά απόβλητα και σε $pH=6$ ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, από τη σύγκριση των k_2 προκύπτει ότι :

$$k_2 \text{ ζεόλιθου} > k_2 \text{ βερμικουλίτη} > k_2 \text{ μπετονίτη}$$

γεγονός που υποδεικνύει ότι η προσρόφηση του νικελίου, εξελίσσεται πιο γρήγορα χρησιμοποιώντας σαν ορυκτό το η παρά τον ζεόλιθο.

Στον παρακάτω πίνακα 6.13 παρουσιάζεται μία σύγκριση των παραμέτρων q_e , t_{eq} και k_2 ανάμεσα στον ψευδάργυρο και το νικέλιο για μονοστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 6.13 : Σύγκριση q_e , t_{eq} και k_2 ανάμεσα σε Zn και Ni

	$q_{e,Zn}$	$q_{e,Ni}$	$t_{eq,Zn}$	$t_{eq,Ni}$	$k_{2,Zn}$	$k_{2,Ni}$
Βερμικουλίτης	10.23	12.70	220	180	0.01210	0.0140
Μπετονίτης	11.92	7.97	180	200	0.01483	0.0105
Ζεόλιθος	6.93	5.01	220	200	0.01440	0.0211

Από τον πίνακα 6.13 προκύπτει ότι ο ψευδάργυρος προσροφάται σε μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με το νικέλιο από τον μπετονίτη και τον ζεόλιθο ενώ στην περίπτωση του βερμικουλίτη ισχύει το αντίθετο. Ωστόσο ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει σε ισορροπία η προσρόφηση του ψευδαργύρου είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με εκείνον που χρειάζεται το νικέλιο για τον βερμικουλίτη και το ζεόλιθο και μικρότερος για τον μπετονίτη. Τέλος ο ρυθμός προσρόφησης του νικελίου είναι μεγαλύτερος από εκείνον του ψευδαργύρου στην περίπτωση του βερμικουλίτη και του ζεόλιθου ενώ για τον μπετονίτη ισχύει το αντίθετο.

6.10.3 Κινητικές προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε πολυστοιχειακό διάλυμα

Σε αυτή την ενότητα μελετώνται οι κινητικές του συστήματος για τρία ορυκτά (μπετονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) σε επαφή με υγρά απόβλητα, για αρχική συγκέντρωση πολυστοιχειακού διαλύματος 320 mg / l, σε pH = 6.

Στον πίνακα 6.14 παρουσιάζονται οι συντελεστές από την εφαρμογή των κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης καθώς και τις εξισώσεις Elovich .

Πίνακας 6.14: Συντελεστές των μοντέλων κινητικής πρώτης, δεύτερης τάξης και Elovich για την προσρόφηση των μετάλλων σε πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων.

Μέταλλο	Σύστημα	Ορυκτό	Πειραματικές τιμές		Ψευδο-πρώτης τάξης			Ψευδο-δεύτερης τάξης				Elovich		
			q_e	t_{eq} (min)	R^2	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	q_e (mg/g)	h_0 (mg/g/min)	R^2	α (mg/g/min)	β' (g/mg)
Ni (pH=6)	Π.Σ	Βερμικουλίτης	7.59	140	0.8257	0.1874	7.08	0.9997	0.0246	7.72	1.46	0.885	0.885	31.73
Zn (pH=6)	Π.Σ	Βερμικουλίτης	6.94	140	0.9803	0.1779	6.05	0.9999	0.0181	7.15	0.93	0.9042	1.0411	5.49
Cu (pH=6)	Π.Σ	Βερμικουλίτης	0.76	50	0.9476	0.1171	0.67	0.999	0.0063	3.48	0.08	0.9272	0.1112	0.55
Pb (pH=6)	Π.Σ	Βερμικουλίτης	0.39	30	0.9575	0.024	0.42	0.9984	0.1648	0.40	0.03	0.9726	0.0656	0.12
Ni (pH=6)	Π.Σ	Μπετονίτης	5.50	150	0.8742	0.1438	5.02	0.9993	0.0095	5.60	0.73	0.8944	0.712	9.30
Zn (pH=6)	Π.Σ	Μπετονίτης	8.54	160	0.9050	0.1538	7.44	0.9993	0.2582	8.78	0.92	0.9452	1.2344	7.00
Cu (pH=6)	Π.Σ	Μπετονίτης	1.82	90	0.9101	0.1465	1.51	0.9985	0.5917	1.89	0.14	0.9849	0.2829	0.85
Pb (pH=6)	Π.Σ	Μπετονίτης	0.48	25	0.8943	0.1409	0.42	0.9984	0.0014	0.49	0.05	0.971	0.0666	0.43
Ni (pH=6)	Π.Σ	Ζεόλιθος	1.90	160	0.9165	0.1084	1.54	0.9971	0.0328	1.95	0.12	0.9635	0.3153	0.56
Zn (pH=6)	Π.Σ	Ζεόλιθος	2.15	170	0.8070	0.1168	1.67	0.9932	0.0239	2.21	0.12	0.9867	0.3492	0.60
Cu (pH=6)	Π.Σ	Ζεόλιθος	0.88	110	0.8431	0.1064	0.72	0.9929	0.0656	0.90	0.05	0.989	0.128	0.42
Pb (pH=6)	Π.Σ	Ζεόλιθος	0.44	30	0.9433	0.0168	0.53	0.9993	0.2371	0.45	0.05	0.9651	0.0603	0.46

Συγκρίνοντας τους συντελεστές R^2 του κάθε μοντέλου για δεδομένο ορυκτό κάθε φορά, εξάγεται συμπέρασμα για την κινητική που ακολουθεί το σύστημα. Η προσρόφηση και των τεσσάρων μετάλλων στο πολυστοιχειακό σύστημα και για τα τρία ορυκτά (βερμικουλίτης, μπετονίτη, ζεόλιθος) ακολουθεί κινητική ψευδο - δευτέρης τάξης καθώς το R^2 είναι πολύ υψηλό σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα ($R^2 > 0,99$). Το q_e δείχνει πως εξελίσσεται η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά με το χρόνο. Συγκρίνοντας τις πειραματικές τιμές του q_e για την προσρόφηση των μετάλλων του πολυστοιχειακού και στα τρία ορυκτά με εκείνες που προβλέπουν τα μοντέλα κινητικών, διαπιστώνεται ότι βρίσκονται πιο κοντά με τις τιμές που προβλέπει το μοντέλο ψευδο - δευτέρης τάξης γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το σύστημα ακολουθεί αυτή την κινητική.

Η τιμή του q_e αποτελεί ένδειξη για την ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό. Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου μπορεί να προσροφήσει το ορυκτό. Έτσι με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.14 εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος προσροφώνται σε μεγαλύτερη ποσότητα από το μπετονίτη. Το νικέλιο από την άλλη πλευρά παρουσιάζει ιδιαίτερη προτίμηση στο βερμικουλίτη. Η σειρά με την οποία αυξάνεται η ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται από τα ορυκτά, συνδέεται άμεσα με τα q_e και είναι η ακόλουθη :

Για Cu, Pb : q_e μπετονίτη > q_e ζεόλιθου > q_e βερμικουλίτη

Για Ni : q_e βερμικουλίτη > q_e μπετονίτη > q_e ζεόλιθου

Για Zn : q_e μπετονίτη > q_e βερμικουλίτη > q_e ζεόλιθου

Γενικά φαίνεται ότι πιο αποδοτικά σαν ορυκτά είναι ο μπετονίτης και ο βερμικουλίτης σε σχέση με το ζεόλιθο. Επίσης, συγκρίνοντας τις τιμές των q_e των μετάλλων για ένα συγκεκριμένο ορυκτό, διαπιστώνεται ποιο μέταλλο προσροφάται περισσότερο σε σχέση με τα άλλα. Έτσι, παρατηρείται ότι μεγαλύτερη απορρόφηση και στα τρία ορυκτά έχουν ο ψευδάργυρος και το νικέλιο ενώ ο χαλκός και ο μόλυβδος προσροφώνται σε πολύ μικρότερες ποσότητες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μεγάλο μέρος του Pb και του Cu δημιουργεί σύμπλοκα/ ιζήματα με ουσίες που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά να είναι μικρή και να μην μπορεί να προκύψει μεγάλο q_e . Παρότι η αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου που προστίθεται στο σύστημα είναι 320 mg/l, ένα μέρος των μετάλλων συμπλοκοποιείται/καταβυθίζεται με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση να είναι μικρότερη. Το πόσο μικρότερη είναι, καθορίζεται από την τάση των μετάλλων να δημιουργούν σύμπλοκα/ιζήματα. Φαίνεται λοιπόν ότι ο Cu και ο Pb έχουν μεγαλύτερη τάση να σχηματίζουν ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα και η διαθέσιμη συγκέντρωσή τους για προσρόφηση στα ορυκτά να είναι μικρότερη από αυτή του Ni και του Zn.

Στον πίνακα 6.15 γίνεται μία σύγκριση των τιμών του q_e του ψευδαργύρου και του νικελίου σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα.

Πίνακας 6.15 : Σύγκριση a_e για Zn, Ni σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων

	Zn	Zn (PS)	Ni	Ni (PS)
Βερμικουλίτης	10.23	6.94	12.70	7.59
Μπετονίτης	11.92	8.54	7.97	5.50
Ζεόλιθος	6.93	2.15	5.01	1.90

Παρατηρείται ότι τόσο ο ψευδάργυρος όσο και το νικέλιο προσροφάται περισσότερο και από τα τρία ορυκτά σε μονοστοιχειακό σύστημα παρά σε πολυστοιχειακό.

Για την μελέτη των κινητικών προσρόφησης, προσδιορίζεται και ο χρόνος ισορροπίας t_{eq} . Επιθυμητό είναι οι τιμές του t_{eq} να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες καθώς έτσι στο σύστημα, η προσρόφηση ολοκληρώνεται πιο γρήγορα γεγονός που κρίνεται απαραίτητο όταν το σύστημα εφαρμόζεται σε βιομηχανική (πραγματική) κλίμακα. Από τη σύγκριση του t_{eq} , παρατηρείται ότι ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει η ισορροπία στην προσρόφηση του μολύβδου στα ορυκτά, είναι μικρότερος από εκείνον που χρειάζεται για τα υπόλοιπα μέταλλα. Ακολουθεί ο χαλκός ενώ περισσότερο χρόνο χρειάζονται ο ψευδάργυρος και το νικέλιο. Η σειρά με την οποία αυξάνεται ο χρόνος ισορροπίας για τα μέταλλα και για τα τρία ορυκτά είναι η ακόλουθη :

$$t_{eq,Pb} < t_{eq,Cu} < t_{eq,Ni} < t_{eq,Zn}$$

Επίσης διεξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση των μετάλλων στον βερμικουλίτη φτάνει πιο γρήγορα σε ισορροπία σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά.

Στον πίνακα 6.16 παρουσιάζονται οι τιμές των t_{eq} του ψευδαργύρου και του νικελίου τόσο σε μονοστοιχειακό όσο και σε πολυστοιχειακό σύστημα.

Πίνακας 6.16 : Σύγκριση t_{eq} για Zn και Ni σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων

	Zn	Zn (PS)	Ni	Ni (PS)
Βερμικουλίτης	220	140	180	140
Μπετονίτης	180	160	200	150
Ζεόλιθος	220	170	200	160

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η προσρόφηση του ψευδαργύρου και του νικελίου σε πολυστοιχειακό σύστημα, επέρχεται πιο γρήγορα σε ισορροπία σε σχέση με το μονοστοιχειακό σύστημα.

Τέλος, εφόσον το σύστημα προσρόφησης των μετάλλων σε πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων, ακολουθεί κινητική δευτέρας τάξης, μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για το ρυθμό της προσρόφησης από τους συντελεστές k_2 . Ο συντελεστής αυτός αποτελεί ένδειξη του ρυθμού προσρόφησης. Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει, τόσο πιο γρήγορα διενεργείται η προσρόφηση στα ορυκτά. Έτσι από τον πίνακα 6.16 ο ρυθμός προσρόφησης σε πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά :

Για βερμικουλίτη : $k_{2,Pb} > k_{2,Ni} > k_{2,Zn} > k_{2,Cu}$

Για μπετονίτη : $k_{2,Cu} > k_{2,Zn} > k_{2,Ni} > k_{2,Pb}$

Για ζεόλιθο : $k_{2,Pb} > k_{2,Cu} > k_{2,Ni} > k_{2,Zn}$

Ακόμη παρατηρείται ότι ο ρυθμός προσρόφησης για το Ni και το Pb είναι μεγαλύτερος όταν χρησιμοποιείται σαν ορυκτό ο ζεόλιθος ενώ για το Zn και το Cu όταν χρησιμοποιείται μπετονίτης.

Στον παρακάτω πίνακα 6.17 παρουσιάζονται οι συντελεστές k_2 του ψευδαργύρου και του νικελίου για μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα και πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ τους.

Πίνακας 6.17 : Σύγκριση k_2 για Zn και Ni σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων

	Zn	Zn (PS)	Ni	Ni(PS)
Βερμικουλίτης	0.01210	0.0181	0.0140	0.0246
Μπετονίτης	0.01483	0.2582	0.0105	0.0095
Ζεόλιθος	0.01440	0.0239	0.0211	0.0328

Από τον πίνακα 6.17 διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός προσρόφησης του Zn και στα τρία ορυκτά είναι πιο γρήγορος σε πολυστοιχειακό απ' ότι σε μονοστοιχειακό σύστημα. Το ίδιο συμβαίνει και στο νικέλιο με εξαίρεση το μπετονίτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που εξάγονται βάσει των αποτελεσμάτων που παρατίθενται στο έκτο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίδραση συγκέντρωσης CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} και Cl^- στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα

- Γενικά η προσθήκη και των τεσσάρων ενώσεων (CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^-) ευνοεί την απομάκρυνση των μετάλλων καθώς δημιουργούνται σύμπλοκα, τα οποία είναι αδιάλυτα, ανάμεσα στις ενώσεις και στα μέταλλα με αποτέλεσμα να κατακρατώνται από τις μεμβράνες και να μην περνάνε στο διήθημα. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση για τον ψευδάργυρο (Zn) παρατηρείται στην προσθήκη ανθρακικών ενώ για το νικέλιο παρατηρείται στην προσθήκη φωσφορικών. Μικρότερη απομάκρυνση παρατηρείται ωστόσο με την προσθήκη χλωριόντων, γεγονός που δείχνει την προτίμηση των μετάλλων να ενωθούν με τις άλλες ενώσεις έναντι των χλωριόντων. Τέλος, παρατηρείται η τάση των μετάλλων να απομακρύνονται σε μεγαλύτερα ποσοστά όταν βρίσκονται σε πολυστοιχειακό περιβάλλον.

Επίδραση CO_3^{-2} , SO_4^{-2} και pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα

- Η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων του Μ.Σ και του Π.Σ. Όσο αυξάνεται το pH παρατηρείται μείωση της συνεισφοράς της προσθήκης ανθρακικών και θειικών στην περαιτέρω απομάκρυνση των μετάλλων καθώς οι απομακρύνσεις είναι ήδη υψηλές λόγω καταβύθισης.
- Παρατηρείται για το νικέλιο ότι η προσθήκη των θειικών, επιτυγχάνει μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου σε σχέση με τα τυφλά δείγματα μόνο για την περίπτωση που η τιμή του pH είναι ίση με δύο. Για τις υπόλοιπες τιμές του pH οι απομακρύνσεις του νικελίου είναι μεγαλύτερες στην περίπτωση των τυφλών δειγμάτων.
- Για τον ψευδάργυρο η προσθήκη των ανθρακικών, επιτυγχάνει πολύ μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου σε σχέση με τα τυφλά δείγματα. Το ίδιο συμβαίνει και με την προσθήκη θειικών, εξαιρώντας κάποια σημεία (pH=5, pH=6 και pH=7). Η συνεισφορά των ανθρακικών είναι μεγαλύτερη από αυτή των θειικών.

- Ο μόλυβδος έρχεται πρώτος σε ποσοστά απομάκρυνσης σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα του πολυστοιχειακού. Ακολουθεί ο χαλκός ενώ σε μικρότερα ποσοστά απομακρύνονται ο ψευδάργυρος και το νικέλιο.
- Ο χαλκός, ο μόλυβδος και το νικέλιο σε πολυστοιχειακό σύστημα, απομακρύνονται σε μεγαλύτερα ποσοστά με την προσθήκη θειικών αντί ανθρακικών ανιόντων. Ωστόσο ο ψευδάργυρος για $pH \leq 7$ φαίνεται να απομακρύνεται περισσότερο με την προσθήκη ανθρακικών ανιόντων.
- Παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του ψευδαργύρου, σε διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί ανθρακικά και θειικά ανιόντα, είναι μεγαλύτερη σε μονοστοιχειακό αντί σε πολυστοιχειακό σύστημα. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ανταγωνισμού ανάμεσα στα μέταλλα του πολυστοιχειακού.
- Το νικέλιο ακολουθώντας την ίδια πορεία με τον ψευδάργυρο φαίνεται ότι σε διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί θειικά ανιόντα, η απομάκρυνση του είναι μεγαλύτερη σε μονοστοιχειακό αντί σε πολυστοιχειακό σύστημα. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ανταγωνισμού ανάμεσα στα μέταλλα του πολυστοιχειακού.

Επίδραση pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα

- Ο Zn, σε πολυστοιχειακό σύστημα, απομακρύνεται σε όλο το εύρος των pH που εξετάζονται αρκετά αποτελεσματικά. Ο Pb απομακρύνεται πιο αποτελεσματικά από όλα τα μέταλλα ενώ το Ni απομακρύνεται λιγότερο.
- Όσο αυξάνεται το pH, τόσο μεγαλύτερες απομακρύνσεις παρατηρούνται καθώς σε αλκαλικό περιβάλλον ευνοείται η κατακρήμνιση/συμπλοκοποίηση.
- Οι απομακρύνσεις του ψευδαργύρου σε μονοστοιχειακό σύστημα αυξάνονται με την αύξηση pH.
- Το νικέλιο, σε μονοστοιχειακό σύστημα, απομακρύνεται σε πολύ μικρότερα ποσοστά σε σχέση με το ψευδάργυρο για $pH \leq 8$. Ωστόσο για $pH > 9$ παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο, το νικέλιο απομακρύνεται περισσότερο από το ψευδάργυρο.
- Γενικά τα μέταλλα όταν βρίσκονται σε μονοστοιχειακό σύστημα, απομακρύνονται σε μεγαλύτερα ποσοστά από ότι όταν βρίσκονται σε πολυστοιχειακό σύστημα. Ωστόσο για $pH=4$, $pH=6$ και $pH=8$ για το Ni και για

pH=4, pH=6 για τον Zn, ισχύει το αντίθετο φαινόμενο. Αυτό οφείλεται είτε στη διαφορετική σύσταση των υγρών αποβλήτων, είτε σε πιθανή συγκαταβίθιση με τα άλλα μέταλλα του πολυστοιχειακού.

Επίδραση της συγκέντρωσης των SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , του pH και της εφαρμογής ορυκτού στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα

- Η αύξηση του pH για σταθερή συγκέντρωση θειϊκών και φωσφορικών, οδηγεί σε μεγαλύτερες απομακρύνσεις.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης των ενώσεων φαίνεται να μην επιδρά σημαντικά στην απομάκρυνση των μετάλλων καθώς σχηματίζονται διαλυτά σύμπλοκα.
- Η αύξηση του pH σε πολύ αλκαλικές τιμές οδηγεί σε μείωση της συνεισφοράς του ορυκτού στην απομάκρυνση των μετάλλων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι απομακρύνσεις των μετάλλων είναι ήδη υψηλές λόγω καταβύθισης, με αποτέλεσμα η προσθήκη του ορυκτού να μην επιφέρει επιπλέον απομάκρυνση.
- Η δράση του ορυκτού παρεμποδίζεται, παρουσία τόσο θειϊκών όσο και φωσφορικών ιόντων σε μεγαλύτερη συγκέντρωση.
- Η συνεισφορά του μπετονίτη στην απομάκρυνση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συνεισφορά του μπετονίτη στην απομάκρυνση του μολύβδου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο Pb δημιουργεί πολύ περισσότερα σύμπλοκα με τα φωσφορικά ανιόντα σε σχέση με τον Cu, με αποτέλεσμα η διαθέσιμη ποσότητα του Pb για να προσροφηθεί από το ορυκτό να είναι μικρότερη σε σχέση με εκείνη του Cu.

Διεργασία δύο σταδίων

Κατά τη διεργασία δύο σταδίων :

- Η συνολική απομάκρυνση του Pb και του Cu είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη του Zn και του Ni. Το γεγονός αυτό δείχνει την τάση των δύο πρώτων μετάλλων να σχηματίζουν σύμπλοκα/ιζήματα με ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα και να προσροφώνται στα στερεά σωματίδια.
- Ο Zn, ο Pb και ο Cu προσροφώνται περισσότερο στον μπετονίτη από ότι στα άλλα δύο ορυκτά. Εξαιρέση αποτελεί το Ni το οποίο προσροφάται σε μεγαλύτερα ποσοστά από το βερμικουλίτη.
- Το δεύτερο στάδιο είναι πιο απόδοτικό από το πρώτο και οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων, λόγω απουσίας ανταγωνιστικών

ιόντων. Επομένως η δράση των ορυκτών για την προσρόφηση των μετάλλων ευνοείται στο δεύτερο στάδιο.

Ισόθερμες Προσρόφησης

Απο τα πειράματα ισορροπίας στα υγρά απόβλητα, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Για τα μονοστοιχειακά διαλύματα Zn, Ni καθώς επίσης και για το πολυστοιχειακό διάλυμα, για τα τρία ορυκτά (ζεολίθο, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) η γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir ήταν το καλύτερο μοντέλο για την προσρόφηση, εφόσον είχε την υψηλότερη τιμή R^2 και το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 . Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονοστρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών, δεδομένου ότι το πρότυπο αυτό προϋποθέτει ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής.
- Ο καθορισμός του παράγοντα διαχωρισμού R_L στην περίπτωση του μοντέλου Langmuir, ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ $0 < R_L < 1$ επιβεβαιώνει την ευνοϊκή προσρόφηση για τα μέταλλα τόσο του μονοστοιχειακού όσο και του πολυστοιχειακού διαλύματος.
- Η προσρόφηση των μετάλλων του μονοστοιχειακού αλλά και του πολυστοιχειακού συστήματος των υγρών αποβλήτων, στα ορυκτά πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή, συμπέρασμα το οποίο εξάγεται από την τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) η οποία κυμαίνεται από 8 – 16 kJ/mol.
- Από τη σύγκριση των q_m προκύπτει ότι ο μπεντονίτης είναι πιο αποδοτικός στην προσρόφηση του ψευδαργύρου και ο βερμικουλίτης στην προσρόφηση του μολύβδου σε μονοστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων και λιγότερο αποδοτικός είναι ο ζεόλιθος.
- Σε πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων, καλύτερη προσροφητική ικανότητα για τον Cu, το Pb και το Zn έχει ο μπεντονίτης ενώ για το Ni ο βερμικουλίτης. Επίσης, ο Pb και ο Cu απομακρύνονται σε μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τα άλλα δύο μέταλλα, όταν χρησιμοποιούνται σαν ορυκτά ο μπεντονίτης και ο ζεόλιθος, ενώ όταν χρησιμοποιείται βερμικουλίτης απομακρύνεται περισσότερο το Ni.
- Το q_m μειώνεται όταν τα μέταλλα είναι σε πολυσυστατικό περιβάλλον, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων. Μεγαλύτερες διαφορές παρατηρούνται ωστόσο για το μολύβδο.

Κινητικές Προσρόφησης

- Από τις κινητικές προσρόφησης στα υγρά απόβλητα, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα :Οι κινητικές προσρόφησης είναι αρκετά γρήγορες.
- Η προσρόφηση των μετάλλων του μονοστοιχειακού και του πολυστοιχειακού συστήματος υγρών αποβλήτων και στα τρία ορυκτά ακολουθεί κινητική ψευδο - δευτέρης τάξης όπως αποδεικνύεται από την υψηλή τιμή του R^2 ($R^2 > 0,99$) και από τη σύγκριση του q_e που προκύπτει πειραματικά με εκείνα που προβλέπουν τα μοντέλα.
- Το σύστημα προσρόφησης του ψευδαργύρου σε μονοστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση του μπετονίτη σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά ενώ του νικελίου στην περίπτωση του βερμικουλίτη.Επίσης σε πολυστοιχειακό σύστημα για όλα τα μέταλλα, με εξαίρεση το Ni στο οποίο είναι πιο αποδοτικός ο βερμικουλίτης , είναι πιο αποδοτικός ο μπετονίτης .
- Μεγαλύτερη απορρόφηση, για πολυσυστατικό σύστημα, και στα τρία ορυκτά έχουν ο ψευδάργυρος και το νικέλιο ενώ ο χαλκός και ο μόλυβδος προσροφώνται σε πολύ μικρότερες ποσότητες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μεγάλο μέρος του Pb και του Cu δημιουργεί σύμπλοκα/ ιζήματα με ουσίες που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά να είναι μικρή και να μην μπορεί να προκύψει μεγάλο q_e .
- Το σύστημα προσρόφησης του ψευδαργύρου σε μονοστοιχειακό σύστημα, από τον μπετονίτη επέρχεται πιο γρήγορα σε ισορροπία σε σχέση με το ζεόλιθο και το βερμικουλίτη. Σε αντίθεση το φαινόμενο της προσρόφησης του νικελίου, εξελίσσεται πιο γρήγορα χρησιμοποιώντας σαν ορυκτό το ζεόλιθο παρά το μπετονίτη ή τον βερμικουλίτη όπως προκύπτει από τη σύγκριση των συντελεστών k_2 .
- Το σύστημα προσρόφησης του ψευδαργύρου σε μονοστοιχειακό σύστημα, από το μπετονίτη επέρχεται σε ισορροπία μέσα σε 180 λεπτά (3 ώρες), ενώ το ποσοστό προσρόφησης του ψευδαργύρου στο βερμικουλίτη και στον ζεόλιθο έχει βραδύτερη επίτευξη ισορροπίας κατά 40 λεπτά. Το σύστημα προσρόφησης του νικελίου σε μονοστοιχειακό σύστημα, από το βερμικουλίτη επέρχεται σε ισορροπία επίσης μέσα σε 180 λεπτά (3 ώρες)
- Στο μονοσυστατικό σύστημα προσρόφησης προκύπτει ότι ο ψευδάργυρος προσροφάται σε μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με το νικέλιο από τον μπετονίτη και τον ζεόλιθο ενώ στην περίπτωση του βερμικουλίτη ισχύει το αντίθετο. Ωστόσο ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει σε ισορροπία η προσρόφηση του ψευδαργύρου είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με εκείνον που χρειάζεται το νικέλιο για τον βερμικουλίτη και το ζεόλιθο και μικρότερος για τον μπετονίτη. Τέλος ο ρυθμός προσρόφησης του νικελίου είναι μεγαλύτερος

από εκείνον του ψευδαργύρου στην περίπτωση του βερμικουλίτη και του ζεόλιθου ενώ για τον μπετονίτη ισχύει το αντίθετο.

- Από τη σύγκριση του t_{eq} στο πολυστοιχειακό διάλυμα, παρατηρείται ότι ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει η ισορροπία στην προσρόφηση του μολύβδου στα ορυκτά, είναι μικρότερος από εκείνον που χρειάζεται για τα υπόλοιπα μέταλλα. Ακολουθεί ο χαλκός ενώ περισσότερο χρόνο χρειάζονται ο ψευδάργυρος και το νικέλιο. Επίσης διεξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση των μετάλλων στον βερμικουλίτη φτάνει πιο γρήγορα σε ισορροπία σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά.
- Ο ρυθμός προσρόφησης σε πολυστοιχειακό σύστημα υγρών αποβλήτων αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά :
 - Για βερμικουλίτη : $k_{2,Pb} > k_{2,Ni} > k_{2,Zn} > k_{2,Cu}$
 - Για μπετονίτη : $k_{2,Cu} > k_{2,Zn} > k_{2,Ni} > k_{2,Pb}$
 - Για ζεόλιθο : $k_{2,Pb} > k_{2,Cu} > k_{2,Ni} > k_{2,Zn}$
- Ακόμη παρατηρείται ότι ο ρυθμός προσρόφησης για το Ni και το Pb είναι μεγαλύτερος όταν χρησιμοποιείται σαν ορυκτό ο ζεόλιθος ενώ για το Zn και το Cu όταν χρησιμοποιείται μπετονίτης.
- Ο ψευδάργυρος και το νικέλιο προσροφούνται περισσότερο και από τα τρία ορυκτά σε μονοστοιχειακό σύστημα παρά σε πολυστοιχειακό. Επίσης, η προσρόφηση του Zn και του Ni σε πολυστοιχειακό σύστημα επέρχεται πιο γρήγορα σε ισορροπία σε σχέση με το μονοστοιχειακό σύστημα. Τέλος, διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός προσρόφησης του Zn και στα τρία ορυκτά είναι πιο γρήγορος σε πολυστοιχειακό απ' ό τι σε μονοστοιχειακό σύστημα. Το ίδιο συμβαίνει και στο νικέλιο με εξαίρεση το μπετονίτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Andreadakis A., Gavalaki E., Mamais D., Tzimas A.,(2003), Wastewater Reuse Criteria in Greece. *Global Nest: the Int. J.* Vol. 5, No 1, pp 9-14
- Inglezakis V.J., M.M. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2 (2004) 570-576
- Inglezakis V.J., M.A. Stylianou, D. Gkantzou, M.D. Loizidou, Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents *Desalination* 210 (1-3) (2007) 248-256
- Stylianou M.A., V.J. Inglezakis, K.J. Moustakas, S.P. Malamis, M.D. Loizidou, Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, *Desalination* 215 (2007) 133-142
- Stylianou Marinos A., Michalis P. Hadjiconstantinou, Vasilis J. Inglezakis, Konstantinos G. Moustakas, Maria D. Loizidou, Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 575–581
- Papadopoulos A., D. Fatta, K. Parperis, A. Mentzis, K.-J. Haralambous, M. Loizidou, Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods, *Separation and Purification Technology* 39 (2004) 181–188
- Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Μπεντονίτης. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ
- Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Ζεόλιθος. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ
- Τσιραμπίδης Α., (2004) Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Υψηροσία δημοσιευμάτων Α.Π.Θ.
- Lazaridis N.K., Blöcher C., Dorda J., Matis K.A., (2003), A hybrid MF process based on flotation. *Journal of Membrane Science*, 228, 83–88.
- Αγγελάκης Α. Ν., Παρανυχιάκης Ν. Β., (2005), Επαναχρησιμοποίηση Επεξεργασμένων Αστικών Υγρών Απόβλητων: Ανάγκη Θέσπισης Κριτηρίων.
- Ανδρεαδάκης Α., (2007), Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος με τίτλο: Παραγωγή πόσιμου και ανακτημένου νερού. ΔΠΜΣ στην Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων. Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
- Γκέκας Β., Φρατζεσκάκη Ν., Κατσιβέλα Ε., (2002) Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών Επικίνδυνων Αποβλήτων , Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ
- Γκίκας Π., (2003), Ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση λυμάτων

- Γλύκα, Ε., (2003), Η Εφαρμογή των μεμβρανών στην επεξεργασία νερού και επαναχρησιμοποίηση λυμάτων, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα
- Δημήτριος Β. Βαγενάς, Αγρίνιο (2003), Διαχείριση υγρών αποβλήτων
- ΕΚ (1998), Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, 98/83/ΕΚ της 3ης Νοεμβρίου 1998
- Κ.Υ.ΑΥ2/2600/2001, (2001), Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998.
- Λαμπροπούλου Δ., Λασπάκη Σ., (2008) Αργιλικά ορυκτά και πετρώματα. Ιδιότητες - Χρήσεις - Οικονομικά Στοιχεία
- Μαλαμής Σ. Α., (2005), Διερεύνηση της χρήσης μεμβρανών στην δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων, ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδάτινων Πόρων»
- Π.Υ.Σ.2/2001, (2001) Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976.
- Diamadopoulos E., Benedek A., (1984), The Precipitation of Phosphorous From Wastewater Through pH Variation in The Presence and Absence of Coagulants, Water Research, Vol 18, No 9, pp 1175-1179
- Charerntanyarak L., Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, Water Sci. Technol. 39 (10/11) (1999) 135–138.
- Bereket G., Arog A.Z. and Ozel M.Z., (1996), Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. Journal of Colloid and Interface Science
- O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti (2008), Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite
- O. Abollino, M. Acetob, M. Malandrino, C. Sarzaninia, E. Mentastia,*(2003), Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances
- FAO (1992). "Wastewater Treatment and Use in Agriculture, M.B. Westcot". FAO Water Report 10. FAO. Rome.
- FAO (1994). "Water Quality for Agriculture, R.S. Ayers & D.W. Westcot". FAO Irrigation and Drainage Paper. Rome.
- Bessbousse H., T. Rhlalou , J.-F. Verchère , L. Lebrun , Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing

membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix, *Journal of Membrane Science* 307 (2008) 249–259

- Bhattacharyya D., Hestekin J.A., Brushaber P., Cullen L., Bachas L.G., Sikdar S.K., (1998), Novel poly-glutamic acid functionalized microfiltration membranes for sorption of heavy metals at high capacity, *Journal of Membrane Science*, Vol.141(1), pp.121-135
- Blöcher C., J. Dorda, V. Mavrov, H. Chmiel, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, Hybrid flotation-membrane filtration processes for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Res.* 37 (2003) 4018–4026.
- Bouwer, H. (2000). "Integrated Water Management: Emerging Issues and Challenges." *Agricultural Water Management*
- Bradl H. B., *Heavy Metals in the Environment*, Volume 6, Elsevier Academic Press, 2005
- Casas Jose, Jose Sordo, *Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*, Elsevier, 2006
- Chou L.-J., Zheng Y., (2006), Technical Report, Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, Fredericton, Canada.
- Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V., Manem J., (1999), Characterisation and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated-sludge system in the treatment of wastewater containing high-molecular-weight compounds, *Water Environ. Res.*, 71, 64–70
- Daigger G.T., Poland, (2005), *Membrane Bio-Reactors (MBRs) – The Future of Wastewater Technology, Science and Economy Aspects*
- ATDSR, *Case Studies in Environmental Medicine (CSEM), Lead Toxicity*
- ATDSR, *Toxicological Profile for Nickel*, 2005
- ATSDR, *Toxicological Profile for Copper*, 2004
- ATSDR, *Toxicological Profile for Lead*, 2007
- Gunder, B., (2001), *The Membrane-coupled Activated Sludge Process in Municipal Wastewater Treatment*, Technomic Publishing Co., Lancaster PA
- Doyle F.M., Z.D. Liu, The effect of triethylenetetraamine (trien) on the ion flotation of Cu^{2+} and Ni^{2+} , *J. Coll. Int. Sci.* 258 (2003) 396–403.
- EPA US (2004). *Guidelines for Water Reuse*. EPA/625/R-04/108, U.S Agency for Inter. Development, Washington, DC, USA.
- EPA US, (2003), *National Drinking Water Standards. Safe Drinking Water Act*

- EPA, Technical Factsheet on: Nickel
- H.F. van der Roest, D.P. Lawrence, A.G.N. van Bentem, (2002), Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment: STOWA Report, Utrecht
- Hammer M., (1986), Water and Wastewater Technology, second edition
- Huang X., Gui P. & Qian Y., (2001), Effect of Sludge Retention Time on Microbial Behaviour in a Submerged Membrane Bioreactor, Process Biochemistry, Vol. 36, pp. 1001-1006
- Humphrey, J.M. & Keller II, G.E., (1997), Separation Process Technology: Performance, Selection, Scaleup, McGraw-Hill, New York
- International Copper Study Group (ICSG), The World Copper factbook, 2007
- International Lead and Zinc Study Group (2006), Lead and Zinc Statistics. Monthly Bulletin, Vol.46, No2
- International Lead and Zinc Study Group (ILZSG): End Uses of Lead
- IPCS, Environmental Health Criteria (EHC) 108, Nickel, 1991
- IPCS, Environmental Health Criteria (EHC) 200, Copper, Geneva, 1998
- IPCS, Environmental Health Criteria 3, Lead
- Jandová J., Maixner J., Grygar T. ,(2002), Reprocessing of zinc galvanic waste sludge by selective precipitation, Ceramics-Silikáty, Vol. 46 , pp. 52-55
- Juang R.S., R.C. Shiau, Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration, J. Membr. Sci. 165 (2000) 159–167.
- Judd S., (2004), A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment, Water Science and Technology, Vol. 49, No 2, pp. 229-235
- Kadirvelu K., K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, Bioresource Technology 76 (2001) 63±65
- Keane M.A., The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers, Coll. Surf. A 138 (1998) 11–20.
- Keskinler, B., Yildiz, E., Erhan, E., Dogru, M., Bayhan, Y.K., Akay, G., (2004), Cross-flow microfiltration of low concentration-nonliving yeast suspensions, J. Membr. Sci., 233, 59-69.
- Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C. R., Perry R., (1994), Natural zeolite utilization in pollution control: A review of applications to metals' effluents. J. Chem. Technol. Biotechnol. 59:2 , p. 121.

- Kim J.S., Zhang L., Keane M.A., (2001), Removal of iron from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite, *Sep. Sci. Technol.* 37: 1509–1525.
- Konishi S., Kyoichi S., Furusaki S., Sugo T., (1996), Binary metal-ion sorption during permeation through chelating porous membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 111(1), pp.1-6
- Nah In Wook, Kyung-Yub Hwang , Choong Jeon , Hong Bok Choi, Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite, *Minerals Engineering* 19 (2006) 1452–1455
- Naiya Tarun Kumar, Ashim Kumar Bhattacharya, Sudip Kumar Das, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009) 14–26
- Kryvoruchko A., L. Yurlova, B. Kornilovich, Purification of water containing heavy metal by chelating-enhanced ultrafiltration, *Desalination* 144 (2002) 243–248.
- Langella A., Pansini M., Cappelletti P., Gerraro B., Gennaro M., Collela C., (2000), NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous Mesoporous Mater* 37:3 , p. 337
- Le - Clech P., Chen V., Fane T., (2006), Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *Journal of membrane Science*, 284, 17-53
- Lesjean B. and Huisjes E.H., (2007), IWA 4th International Membrane Technologies Conference, 15 - 17 May 2007, Harrogate, UK
- Li X.-Y., Wang X.-M., (2006), Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.*, 278, 151–161
- Li Y.J., X.P. Zeng, Y.F. Liu, S.S. Yan, Z.H. Hu, Ya-Ming, Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 91–95.
- Liu R., Chen L., Wen X. & Qian Y., (2004), Operational Performance of a Submerged Membrane Bioreactor for Reclamation of Bath Wastewater, *Process Biochemistry*, In Press
- Liu Yong, Dan Xiao, Hui Li, Kinetics and Thermodynamics of Lead (II) Adsorption on Vermiculite, *Separation Science and Technology*, 42: 185–202, 2007
- Masse, A., Sperandio, M. & Cabassaud C., (2006) Comparison of Sludge Characteristics and Performance of a Submerged Membrane Bioreactor and

an Activated Sludge Process at High Solids Retention Time, *Water Research*, Vol. 40, pp. 2405 – 2415

- Mavrov V., T. Erwe, C. Blöcher, H. Chmiel, Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, *Desalination* 157 (2003) 97–104.
- Melin T., Jefferson B., Bixio D., Thoeye C., De Wilde W., De Koning J., van der Graaf J. & Wintgens T., (2006), *Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment and Reuse*, *Desalination*, Vol. 187, pp. 271-282
- Metcalf & Eddy, Inc., (2003), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4thed., McGraw-Hill Companies, Inc., New York
- Mohammad A.W., R. Othaman, N. Hilal, Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating, *Desalination* 168 (2004) 241–252.
- Molinari Raffaele, Teresa Poerio, Pietro Argurio Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation–ultrafiltration process, *Chemosphere* 70 (2008) 341–348
- Mondale K. D., Carland R. M., Aplan F. F., (1995), The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Minerals Eng.* 8:4-5 , p. 535.
- U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Lead [Advance Release]
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009, Nickel
- Naseem R., S. S. Tahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, PII: S0043-1354(01)00130-0
- New Water Caribbean Inc., (2007), *Zenon Wastewater Treatment & Reclamation Systems*
- Nickel Institute: Nickel and its Uses
- Babel S., T.A. Kurniawan T.A., (2003), Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.97(1-3), pp. 219–243
- Bae T.H., Han S.S. & Tak, T.M., (2003), Membrane Sequencing Batch Reactor System for the Treatment of Dairy Industry Wastewater, Vol. 39, pp. 221-231
- Baker R.W., (2000), *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York

- Noble, R.D. & Stern, S.A., (1995), Membrane Separations Technology: Principles and Applications, Membrane Science and Technology Series, 2, Elsevier Science B.V., Amsterdam, the Netherlands
- Ozaki H., K. Sharma, W. Saktaywin, Performance of an ultra-lowpressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, Desalination 144 (2002) 287–294.
- Petsev, D.N., Starov, V.M., Ivanov, I.B., (1993), Concentrated dispersions of charged colloidal particles: sedimentation, ultrafiltration and diffusion, Colloid Surf. A: Physiochem. Eng. Asp., 81, 65-81
- Pollice, a., Laera, G, (2005), Effects of Complete Sludge Retention on Biomass Build-up in a Membrane Bioreactor, Water Science and Technology, Vol. 52, No 10 – 11, pp. 369 – 375
- Qdais H.A., H. Moussa, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, Desalination 164 (2004) 105–110.
- Qin J.J., M.N. Wai, M.H. Oo, F.S. Wong, A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating, J. Membr. Sci. 208 (2002) 213–221.
- Qiu Wei, Ying Zheng. (2008). "Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash." Chemical Engineering Journal
- Rubio J., F. Tessele, Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation, Min. Eng. 10 (7) (1997) 671–679
- Schnoor J. L., (2003) Περιβαλλοντικά Μοντέλα – Τύχη και Μεταφορά Ρύπων σε Αέρα, Νερό και Έδαφος, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ
- Seader, J.D & Henley, E.J., (1998), Separation Process Principles, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Sengupta S., SenGupta A.K., (1997), Heavy metal separation from sludge using chelating ion exchangers with nontraditional morphology, Reactive and Functional Polymers, Vol.35(1-2), pp.111-134
- Shawabkeh R., Al-Harashsheh A., Hami M., Khlaifat A., (2004), Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater, Fuel 83: 981–985.
- Shawabkeh R.A., Rockstraw D.A., Bhada R.K., (2002), Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells, Carbon, Vol. 40(5), pp.781-786

- Stephenson T., Judd, S., Jefferson, B. & Brindle, K., (2000), Membrane Bioreactors for Wastewater treatment, IWA Publishing, London, UK
- Till S. & Mallia H., (2001), Membrane Bioreactors: Wastewater treatment applications to achieve high quality effluent, Water Industry group – Fisher Stewart, 64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, Bendigo
- FNB, IOM, (2002), Dietary reference intakes of vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Washington
- Tsalakanidou I., (2006), Potential of Reactive Filter Materials for Small-Scale Wastewater Treatment in Greece
- Tünay O., N.I. Kabdasli, Hydroxide precipitation of complexed metals, Water Res. 28 (10) (1994) 2117–2124.
- U.S. Geological Survey ,(2008),2006 Minerals Yearbook, Clay and Shale, Robert L. Virta
- U.S. Geological Survey ,(2008),2006 Minerals Yearbook, Vermiculite, Michael J. Potter
- U.S. Geological Survey ,(2008),2006 Minerals Yearbook, Zinc, Amy C. Tolcin
- U.S. Geological Survey ,(2008),2007 Minerals Yearbook, Zeolites (Advance Release), Robert L. Virta
- U.S. Geological Survey, 2006 Minerals Yearbook, Nickel [Advance Release]
- U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Copper [Advance Release]
- Ujang Z., G.K. Anderson, Application of low-pressure reverse osmosis membrane for Zn²⁺ and Cu²⁺ removal from wastewater, Water Sci. Technol. 34 (9) (1996) 247–253.
- Van der Roest, H.F., Lawrence, D.P. & Van Bentem A.G.N., (2002), Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment, IWA Publishing, London, UK
- Veli Sevil, Bilge Alyüz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 226–233
- Verbych S., M. Bryk, M. Zaichenko, Water treatment by enhanced ultrafiltration, Desalination 198 (2006) 295–302
- WHO, (1989), Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture: Report of a WHO Scientific Group. WHO Technical Report Series. Geneva.

- WHO, (2001), Environmental Health Criteria, Zinc. Geneva
- WHO, (2003), Zinc in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
- WHO, (2006), Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
- WHO, FAO, IAEA, (1996), Trace elements in human health and nutrition. Geneva
- WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, Third edition, Geneva, 2008
- WHO/SDE/WSH/03.04/09, Lead in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality
- WHO/SDE/WSH/03.04/88, Copper in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality
- WHO/SDE/WSH/07.08/55, Nickel in Drinking-water, 2007
- Wingenfelder Ulla, Carsten Hansen, Gerhard Furrer, and Rainer Schulin , Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites, Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 4606-4613
- Wintgens, T., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K. & Engelhardt N, (2003), Modelling of a Membrane Bioreactor System for Municipal Wastewater Treatment, Journal of Membrane Science, Vol. 216, pp.55-65
- www.webelements.com
- Yurlova L., A. Kryvoruchko, B. Kornilovich, Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, Desalination 144 (2002) 255–260.
- Zamboulis D., S.I. Pataroudi, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, The application of sorptive flotation for the removal of metal ions, Desalination 162 (2004) 159–168.
- Zamzow M. J., Eichbaum B. R., Sandgren K. R., Shanks D. E., (1990), Removal of heavy metal and other cations from wastewater using zeolites. Sep. Sci. Technol. 25: 1555-1569.
- Zamzow M. J., Murphy J. E., (1992), Removal of metal cations from water using zeolites. Separation Science and Technology 27:14 , p. 1969.
- Zeman, L.J. & Zydney, A.L., (1996), Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications, Marcel Dekker, Inc., New York
- Biškup B., Subotic B., (2004), Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, Sep. Purif. Technol. 37 17–31.

- Blanchard G., Maunaye M., Martin G., (1984), Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolite. *Water Res.* 18:1501-1507.